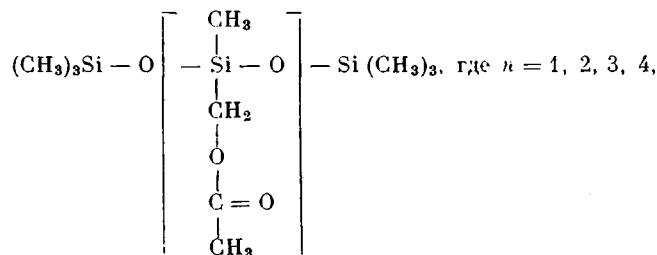


СТРУКТУРА 1, n-ГЕКСАМЕТИЛАЦЕТОКСИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ И ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

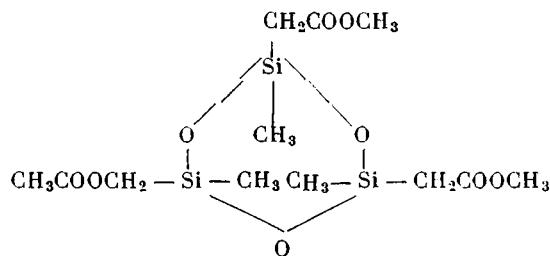
К. А. Андрианов, Г. Е. Голубков

Ранее [1, 2] уже сообщалось об электрических свойствах низкомолекулярных полиорганосилоксанов, содержащих полярные группы у атома кремния.

В данном сообщении рассматривается изменение электрических свойств у 1, n-гексаметилацетоксиметилметилсилоксанов в зависимости от структуры и степени полимеризации соединений этого класса. Эти соединения вызывают особый интерес потому, что они содержат сложноэфирную группу $\text{CH}_3\text{COOCH}_2$ у атома кремния. При этом были исследованы соединения линейной структуры



а также циклический тример: триацетоксиметилтриметилциклотрисилоксан



Методика исследования и получения изложены ранее [1, 2, 3]. Исследование температурно-частотной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь линейных 1, n-гексаметилацетоксиметилметилсилоксанов и триацетоксиметилтриметилциклотрисилоксана показало, что присоединение ацетоксиметильного радикала к атому кремния ведет к резкому повышению полярности молекулы. Это видно из сравнения величины дипольных моментов и диэлектрической проницаемости 1,4-гексаметил-2,3-диацетоксиметил-2,3-диметилтетрасилоксана и декаметилтетрасилоксана, дипольные моменты которых 3,38 и 1,30 D, а диэлектрическая проницаемость 5,1 и 2,44 соответственно. Диэлектрическая проницаемость и рассчитанный из нее дипольный момент [4] у линейных 1, n-гексаметилацетоксиметилметилсилоксанов увеличиваются с увеличением молекулярного веса (табл. 1).

Таблица 1

Физические свойства 1, *n*-гексаметилметилсиликсанов

Наименование свойств	1, <i>n</i> -гексаметилацетоксиметилметилсиликсаны. Число зеинов <i>n</i> равно:				Циклический тример	Тетрагека- метилсиликсан	Октаакетилик- толитриметилси- локсан
	1	2	3	4			
Плотность d_4^{20}	0,9274	1,0109	1,0706	1,1320	1,1830	0,8907	0,9560
Коэффициент преломления n_D^20	1,4134	1,4253	1,4241	1,4434	1,4649	1,3947	1,3969
Молекулярный вес	284,0	409,0	560,0	702,0	386,0	458,0	297,0
Рефракция найденная	76,63	103,37	133,01	167,87	89,90	123,40	74,3
Рефракция вычислена	77,84	106,91	134,59	164,51	89,22	123,67	74,78
Диэлектрическая проницаемость при 20° , ϵ_0^{20}	5,50	5,40	5,65	6,40	8,60	2,52	2,40
Диэлектрическая проницаемость максимальная	9,50	8,20	8,40	8,60	12,20	3,35	—
Диэлектрическая проницаемость в твердом состоянии	2,84	2,80	3,20	3,40	3,50	2,76	2,571
Температура $^\circ\text{C}$ максимального значения $\text{tg}\delta$; частота 10^3 Гц	—123	—119	—104	—84	—80	—154	—
Дипольный момент $\cdot 10^{18} \text{ esu}$	2,71	3,38	3,59	3,77	3,34	1,58	—

¹ Разница для различного кристаллического состояния. Остальные данные для аморфного состояния. Частота 10^3 Гц .

Обращает на себя внимание, что триацетоксиметилтритриметилсиликсан имеет наиболее высокое значение диэлектрической проницаемости.

Область максимального значения тангенса угла диэлектрических потерь с ростом числа атомов кремния в молекуле сдвигается в сторону повышения температуры; при этом наиболее высокая температура, отвечающая $\text{tg } \delta_{\max}$, наблюдается у циклического тримера. Это подтверждено данными рис. 1.

Сравнение температуры максимального значения тангенса угла потерь у исследованных соединений с соединениями такой же структуры, но содержащими другие группы у атома кремния (табл. 2), показывает, что отсутствие фенильной группы определяет низкое значение температуры, отвечающей $\text{tg } \delta_{\max}$.

Так для 1,3-гексаметил-2-фенил-2-метилтриметилсиликсана эта температура равна -108° , для 1,3-гексаметилен-2-фенил-2-этилтриметилсиликсана -104° .

Сравнение 1, *n*-гексаметилацетоксиметилметилсиликсанов с подобными им 1, *n*-гексаметилполихлорфенилэтилсиликсанами или 1, *n*-гексаметилполифениламинометилметилсиликсанами [2, 3], показывает, что для первых она опять же ниже.

Однако наличие полярной метилацетатной группы ведет к повышению температурной области релаксационных явлений по сравнению с декаметилтетрасилюксаном или тетрадекаметилгексасилюксаном, для которых эти температуры равны -155 и -151° .

Абсолютные значения диэлектрической проницаемости и максимальные значения тангенса угла потерь выше чем у 1, n-гексаметилполихлорфенилэтилсилоксанов и 1, n-гексаметилполифениламинометилметилсилоксанов.

Для выяснения влияния метилацетатного радикала в циклических соединениях исследован триацетоксиметилтриметилциклотрисилоксан, содержащий три полярных метилацетатных радикала. Его можно сравнить, например, с октаметилциклотетрасилоксаном, у которого не наблюдается релаксационных явлений в электрическом поле, как по нашим измерениям, так и по измерениям других авторов [5]. Наличие dipольной поляризации для триацетоксиметилтриметилциклотрисилоксана указывает на то, что ответственными за это являются ацетатные группы.

Изменение ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ 1, n-гексаметилацетоксиметилметилсилоксанов в зависимости от величины молекулы.

Кривые 1, 2, 3, 4 — для $n = 1, 2, 3, 4$ соответственно; 5 — для циклического тримера. Частота 1000 Гц.

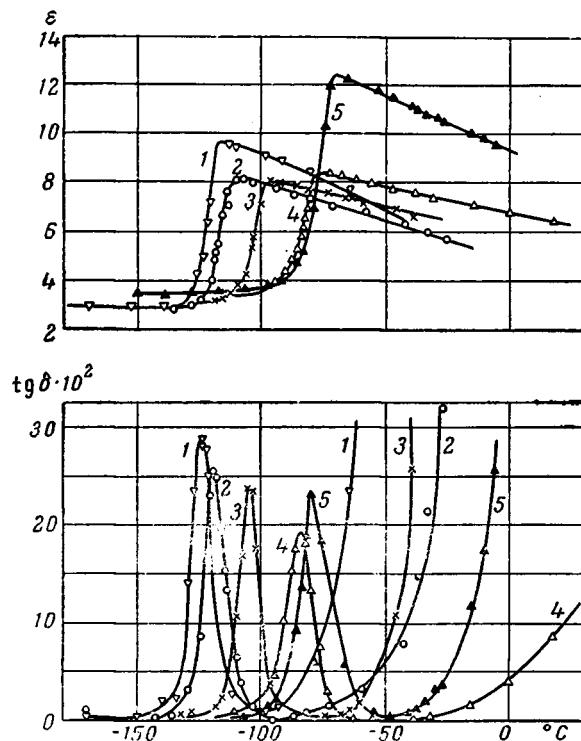


Таблица 2

Сравнение электрических свойств соединений
(Частота 1000 Гц)

Наименование соединений	Температура $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, °C	Диэлектрическая проницаемость при 20°	Максимальное значение $\operatorname{tg} \delta \cdot 10^2$
1,3-Гексаметил-2-фенил-2-метилтрисилоксан	-108	2,44	3,6
1,3-Гексаметил-2-фенил-2-этилтрисилоксан	-104	2,62	3,2
1,3-Гексаметил-2-хлорфенил-2-этилтрисилоксан	-70	3,56	7,9
1,3-Гексаметил-2-фениламино-метил-2-метилтрисилоксан	-80	4,0	22
Декаметилтетрасилоксан	-154	2,44	4,5
1,3-Гексаметил-2-диэтиламино-метил-2-метилтрисилоксан	-139	2,50	5,2
1,3-Гексаметил-2-ацетоксиметил-2-метилтрисилоксан	-123	5,50	28
Триацетоксиметилтриметилциклотрисилоксан	-80	8,60	23

Дипольные моменты силоксанных связей в шестичленном цикле, вероятно, взаимно компенсированы, однако определенный нами для триациетоксиметилтриметилциклотрисилоксана дипольный момент равен $3,34 D$.

Если допустить все силоксанные связи лежащими в одной плоскости, что определит наибольший угол у атома кислорода в 131° , т. е. наименее напряженный, при угле у атома кремния в 109° , то следует предположить, что метилацетатные группы лежат с одной стороны этого шестиугольника, а метильные — с другой. При этом дипольные моменты метилацетатных групп, если их принять равными $1,67 D$, как это было установлено для метилового эфира уксусной кислоты [6], образуют с плоскостью силоксанного шестиугольника, как показали наши расчеты, угол, равный примерно 42° .

Выводы

1. Исследовано влияние сложноэфирной ацетометильной группы на физические свойства линейных $1,n$ -гексаметилацетоксиметилметилсилоxанов и циклического триациетоксиметилтриметилциклотрисилоксана и установлено, что дипольные моменты и диэлектрическая проницаемость увеличиваются с ростом числа атомов кремния в молекуле.

2. Величины диэлектрической проницаемости и дипольные моменты у $1,n$ -гексаметилацетоксиметилметилсилоxанов выше, чем у соединений подобной структуры, содержащих вместо ацетатной группы фенильную, хлорфенильную и фениламинометильную.

3. Триациетоксиметилциклотрисилоксан имеет наиболее высокую диэлектрическую проницаемость и высокий дипольный момент; это указывает на асимметричное расположение ацетоксиметильных групп в цикле.

Всесоюзный электротехнический
институт

Поступила в редакцию
18 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов,¹ Г. Е. Голубков, Ж. физ. химии, 31, 2488, 1957.
2. Г. Е. Голубков, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., 1, 1273, 1959.
3. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 450.
4. О. Onsager, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1986, 1936.
5. G. D. Hoffman, J. Amer. Chem. Soc., 73, 6313, 1953.
6. С. Ф. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул, ОНТИ, М., 1937.

THE STRUCTURE OF $1,n$ -HEXAMETHYLACETOXYMETHYLMETHYLSILOXANES AND THEIR PHYSICAL PROPERTIES

K. A. Andrianov, G. E. Golubkov

Summary

The effect of the acetomethyl ester group on the physical properties of linear $1,n$ -hexamethylacetoxymethylmethylosiloxanes and of the cyclic triacetoxymethyltrimethylcyclotrisiloxane has been investigated and it has been found that the dipole moments and the dielectric constant increase with increasing number of silicon atoms in the molecule.

The values of the dielectric constant and of the dipole moments of $1, n$ -hexamethylacetoxymethylmethylosiloxanes are above those of compounds with similar structure containing a phenyl, chlorophenyl or phenylaminomethyl group in place of the acetate group.

Triacetoxymethylcyclotrisiloxanes possess the highest values of the dielectric constants and high dipole moments, indicating an asymmetric location of the acetoxymethyl groups in the cycle.