

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРОЕНИЯ  
ЖИДКИХ 1, *n*-ГЕКСАМЕТИЛ-  
(ПОЛИФЕНИЛАМИНОМЕТИЛМЕТИЛ)СИЛОКСАНОВ**

*Г. Е. Голубков, К. А. Андрианов*

Имеется ряд работ, в которых описаны электрические свойства полиграносилоксанов, не содержащих полярных групп в радикале, а также с введенным в фенильный радикал атомом хлора [1—3]. Интересно изучить влияние на свойства полиграносилоксанов различных групп, содержащих в органическом радикале аминный азот.

В этом случае можно ожидать значительного роста диэлектрической проницаемости и дипольных моментов, по сравнению с известными полидиметилсилоксанами и полифенилметилсилоксанами.

В предлагаемой работе были изучены свойства линейных соединений, которые на концах цепи молекул содержали триметилсилильные группы, а у других атомов кремния—фениламинометильные, *o*-хлорфениламинометильные, этилфениламинометильные и дизтиламинометильные группы.

Были изучены следующие соединения: I. 1,3-гексаметил-2-фениламинометил-2-метилтрисилоксан; II. 1,4-гексаметил-2,3-ди(фениламинометил)-2,3-диметилтетрасилоксан; III. 1,5-гексаметил-2,3,4-три(фениламинометил)-2,3,4-триметилпентасилоксан; IV. 1,3-гексаметил-2-(*o*-хлорфениламинометил)-2-метилтрисилоксан; V. 1,4-гексаметил-2,3-ди(*o*-хлорфениламинометил)-2,3-диметилтетрасилоксан; VI. 1,3-гексаметил-2-этилфениламинометил-2-метилтрисилоксан; VII. 1,4-гексаметил-2,3-ди (этилфениламинометил)-2-диметилтетрасилоксан; VIII. 1,5-гексаметил-2,3,4-три(этилфениламинометил)-2,3,4-триметилпентасилоксан; IX. 1,3-гексаметил-2-(дизтиламинометил)-2-метилтрисилоксан; X. 1,4-гексаметил-2,3-ди(дизтиламинометил)-2,3-диметилтетрасилоксан; XI. 1,3-гексаметил-2-фенил-2-метилтрисилоксан.

Последнее соединение было взято для сравнения, как содержащее фенильный радикал, непосредственно связанный с атомом кремния без аминометильной группы. Указанные индивидуальные соединения получены по описанной в литературе методике [3, 4] и представляли собой жидкые вещества, свойства которых приведены в табл. 1.

Электрические характеристики измерялись при помощи звукового моста типа МЛЕ-1 и куметра. Определяли диэлектрическую проницаемость, тангенс угла потерь и их изменение с изменением температуры. Как электрод использовали цилиндрический сосуд; вторым электродом служил диск, параллельный плоскости дна сосуда, укрепленный и изолированный от цилиндра кварцевой пластиной. Расстояние между дном и вторым электродом составляло  $\sim 0,1$  м.м., что позволило использовать для измерения 0,5—0,7 г жидкости. Сосуд предварительно калибровали при помощи эталонных жидкостей: криоскопического бензола, толуола, четыреххлористого углерода.

В некоторых случаях электрометром определяли температурный ход проводимости жидкостей и изменение ее при стекловании, а величину диэлектрической проницаемости — при постоянном токе.

Таблица 1  
Общие свойства 1, *n*-гексаметилсилоксанов

Соединение №	Т. кип.		Молекулярный объем, см <sup>3</sup>	Плотность $d_4^{20}$ г/см <sup>3</sup>	$n_D^{20}$	Вязкость, сантиметры при 20°	Относ. дисперсия	Ориентационная поляризация, см <sup>3</sup>
	°С	м.м.						
I	136—140	4	347,0	0,9439	1,4705	5,0	29,90	76,2
II	218—219	5	480,5	1,028	1,5080	54,0	29,76	127,0
III	281—283	5	614,3	1,073	1,5183	335,0	31,85	172,5
IV	147—150	3	362,4	1,002	1,4782	4,86	30,80	84,4
V	208—215	1	511,5	1,097	1,5034	22,5	31,96	131,0
VI	141—144	4	376,3	0,9416	1,4867	5,31	31,41	79,8
VII	230—235	3	540,5	1,015	1,5161	40,3	33,92	132,0
VIII	275—284	1	685,5	1,083	1,5481	764,8	36,19	182,0
IX	68—71	3	360,5	0,8561	1,4119	2,7	21,29	30,4
X	115—130	3	508,4	0,8909	1,4158	8,4	20,86	37,6
XI			329,4	0,9180	1,4483	2,26	24,10	19,1

Коэффициент преломления и относительную дисперсию измеряли рефрактометром марки ИРФ-22.

1, *n*-Гексаметил(полифениламинометилметил)силоксаны. Величина диэлектрической проницаемости 1, *n*-гексаметил(полифениламинометилметил)силоксанов при 20°, в состоянии стеклования, а также максимальное ее значение растут с увеличением фениламинометильных групп в молекуле при переходе от соединения I к III (табл. 2).

Таблица 2  
Электрические свойства 1, *n*-гексаметилсилоксанов

Соединение №	Диэлектрическая проницаемость при 1000 Гц			Темпера-тура для $\epsilon_{max}$	Ширина области релаксации, С	Крутизна $\Delta\epsilon/\Delta T^1$	Дипольный момент по Онзагеру $10^{18}$
	при 20°	максимальная	в твердом состоянии				
I	4,00	5,10	2,70	—75	25	0,50	2,09
II	4,85	5,65	2,90	—25	27	0,17	2,81
III	5,20	6,10	3,15	—22	32	0,26	3,33
IV	4,20	5,50	2,80	—85	25	0,33	2,33
V	4,70	6,25	3,00	—75	23	0,30	2,84
VI	4,00	5,40	2,70	—86	25	0,40	2,14
VII	4,60	5,40	2,70	—52	28	0,20	2,81
VIII	5,06	5,55	3,00	—26	36	0,18	3,32
IX	2,50	2,93	2,40	—124	18	0,054	1,23
X	2,47	3,20	2,55	—110	23	0,033	1,40
XI	2,44	2,76	2,48	—102	20	0,022	1,00

<sup>1</sup> Крутизна подъема диэлектрической проницаемости от температуры характеризует скорость развития ориентационных явлений в жидкости. Ее определяли из наклона касательной к кривой  $\epsilon = \phi(t)$  в точке, где  $\operatorname{tg} \delta$  имеет максимальное значение.

Из таблицы видно, что с ростом молекулы крутизна изменения диэлектрической проницаемости от температуры уменьшается. Это же можно проследить по остроте пик кривых  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры (рис. 1), где дана зависимость  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры для 1,5-гексаметил-2, 3, 4-три(фениламинометил)-2, 3, 4-триметилпентасилоксана. Ход кривых для остальных соединений аналогичен данной кривой. Зависимости  $\lg \rho$  от температуры для указанного соединения приведены на рис. 2.

Изменение крутизны кривой диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь происходит, по-видимому, вследствие того, что частичками, участвующими в колебаниях электрического поля, являются не

только отдельные молекулы, но и их ассоциаты. Поэтому жидкость, содержащая две фениламинометильные группы, образует более разнообразные ассоциаты, чем жидкость с одной такой группой. Различие ассоциатов ведет к появлению нескольких отличающихся временем релаксации, что и определяет меньшую крутизну температурного хода кривой.

Для кристаллизующихся жидкостей крутизна изменения кривой диэлектрической проницаемости

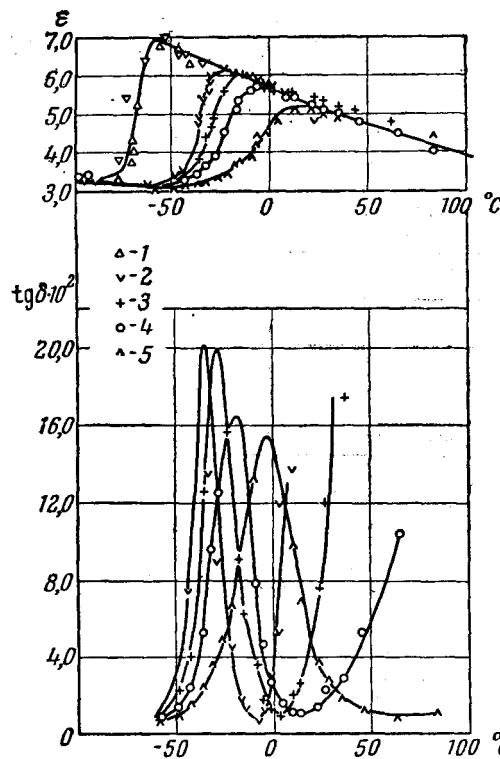


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  1,5-гексаметил-2,3,4-трифениламинометил-2,3,4-триметилпентасилоксана:

1 — 0; 2 — 1000; 3 —  $1 \cdot 10^4$ ; 4 —  $5 \cdot 10^4$ ; 5 —  $1,5 \cdot 10^6$  гц

Рис. 2. Зависимость  $\lg \rho$  от  $1/T$  для 1,5-гексаметил-2,3,4-трифениламинометил-2,3,4-триметилпентасилоксана

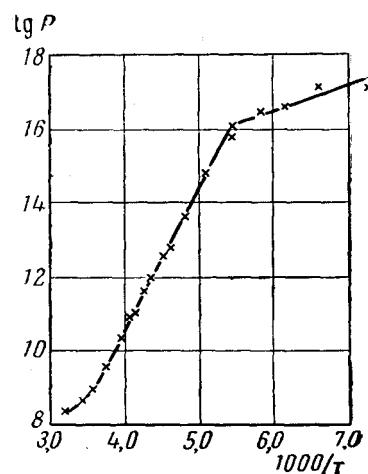


Рис. 2

сти в момент кристаллизации очень велика, так как  $\epsilon$  меняется скачкообразно и одновременно для всех частот. Это отмечалось для гексаметилдисилоксана [6], октаметилциклотрасилоксана [5], а также наблюдалось нами при измерении  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon$  для тетратриметилсилокситана  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{Ti}$ .

В предельном случае следует ожидать более слабого изменения  $\epsilon$  с температурой для полимеров, у которых может быть большое число разнообразных сегментов, участвующих в колебаниях электрического поля. Это видно на примере зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости для полифенилметилсилоксана со слабо разветвленной структурой молекул и полифенилдиметилсилоксана с резко выраженной разветвленной «спиральной» структурой (рис. 3).

Абсолютные максимальные величины  $\operatorname{tg} \delta$  у 1,5-гексаметилполифениламинометилметилсилоксанов составляют соответственно 0,22; 0,14 и 0,20, а минимальные перед началом роста за счет потерь проводимости соответственно 0,002, 0,008 и 0,006. Такое большое значение тангенса угла потерь в максимуме объясняется большой величиной дипольного момента, так как известно, что максимальное значение  $\operatorname{tg} \delta$  пропорционально квадрату дипольного момента и концентрации диполей.

Проводя измерения  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon$  в диапазоне частот от  $10^3$  до  $1,5 \cdot 10^6$  гц, можно установить область температур, при которых наблюдаются релак-

сационные явления. Ширина этой области с ростом величины молекулы увеличивается и сдвигается в сторону высоких температур (табл. 2).

Рост коэффициента преломления у жидких полимеров, несмотря на снижение числа молекул в единице объема при удлинении цепи, объясняется ростом поляризуемости молекул. Относительно высокое значение

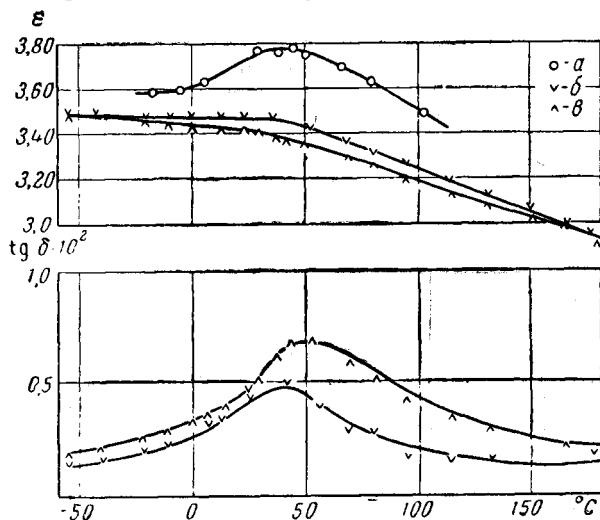


Рис. 3. Зависимость  $\varepsilon$  и  $\text{tg } \delta$  полиметилфенилсилоxанов от температуры: вверху — слабо разветвленная; внизу — спиральная структура  
a — 200; б — 200; в —  $1,5 \cdot 10^6 \text{ г/моль}$

$n_D$  объясняется наличием фенильных радикалов. Об этом же свидетельствует большая величина дисперсии, определенной по методу Иоффе [7—9].

Дипольные моменты у жидких полимеров растут при переходе от I к III, причем дипольный момент 1,4-гексаметил-2,3-ди(фениламинометил)-2,3-диметилтетрасилоксана увеличивается на  $0,72 D$  по сравнению с I, а у 1,5-гексаметил-2,3,4-три(фениламинометил)-2,3,4-триметилпентасилоксана — на  $0,52 D$  по отношению к II, т. е. менее, чем у II по сравнению с I.

В ряде работ указывается на нелинейный ход кривых  $\lg \rho$ ,  $\lg \tau$ ,  $\lg \eta$  от  $1/T$  для широкого температурного диапазона и на неправомочность трактовки наклона касательных к этим кривым как величины энергии активации [9—10]. Однако в достаточно малом диапазоне температур ход этих кривых близок к линейному и по наклону касательных можно рассчитать величины энергии активации, дающие возможность судить о трудности протекания релаксационных процессов у различных жидких полимеров.

Энергии активации, найденные по времени релаксации, составляют 24,2; 33,7; 28,5 ккал/моль при температурах соответственно — 80—55, 38—11° и —36—4°. Энергия активации, найденная из зависимости  $\lg \rho$  от  $1/T$  в том же диапазоне температур для соединения I равна 18,35, для II — 31,0 и для III — 28,4 ккал/моль, т. е. близка к значениям, найденным из кривых времени релаксации. Кривая  $\lg \rho$  от  $1/T$  имеет подъем в области температур, близких к температуре стеклования. Однако для стеклообразного состояния наклон кривой к оси  $1/T$  (рис. 2) значительно меньше, что для жидкого состояния.

1-n-Гексаметил (полихлофениламинометилметил)силоxаны. В отличие от первой группы 1,n-гексаметилполихлорфениламинометилсилоxаны, т. е. соединения IV и V, содержат в фенильном радикале атом хлора в орто-положении.

Введение хлора в фенильный радикал приводит к повышению значения диэлектрической проницаемости соединения IV по сравнению с I (табл.2), к сдвигу области релаксации в сторону низких температур на  $13-14^\circ$ , к незначительному уменьшению крутизны подъема диэлектрической проницаемости в области релаксации. Поляризуемость жидкости IV, дисперсия и дипольный момент выше, чем у I. Энергия активации, найденная из зависимости времени релаксации от  $1/T$  выше, чем у I, и составляет 27,6 ккал/моль. Увеличение степени полимеризации (соединение V) приводит к закономерному росту дипольного момента и других характеристик по сравнению с соединением IV. Сравнение V с II указывает на большую близость их характеристик, чем у IV с I.

*1, n-Гексаметил(полиэтилфениламинометилметил) силоксаны.* Как видно из табл. 2, электрические характеристики соединений этой группы возрастают с ростом величины молекулы, подобно тому как это имеет место у соединений первой группы. Энергия активации этих соединений, определяемая из  $\lg \tau$  от  $1/T$ , ниже, чем у первой группы. Замещение водорода у атома азота на этильный радикал приводит к тому, что температурная область проявления релаксационных явлений 1, *n*-гексаметил(полиэтилфениламинометилметил) силоксанов лежит при более низкой температуре, чем у 1, *n*-гексаметил(полифениламинометилметил) силоксанов. Остальные характеристики очень близки к 1-й группе, особенно дипольные моменты, величины которых почти совпадают. Следует лишь отметить большое значение относительной дисперсии и ее рост с ростом длины молекулы. Это говорит о значительном перемещении полосы поглощения этих соединений в близкую ультрафиолетовую область.

*1-n-Гексаметил(полидиэтиламинометилметил) силоксаны.* У этих соединений вместо фенильного радикала с аминогруппой связан этильный радикал. Отсутствие фенильного ядра резко снижает величины диэлектрической проницаемости, коэффициента преломления, поляризуемости, плотности, ориентационной части удельной и общей поляризации. Это ясно из сравнения этих соединений с 1, *n*-гексаметил(полиэтилфениламинометилметил) силоксанами (соединения VI—VIII). Область проявления релаксационных свойств значительно сдвинута в сторону низких температур, чем у соединений VI—VIII, а ширина ее меньше. Крутизна изменения диэлектрической проницаемости в области релаксации на порядок ниже. Значения  $\tan \delta$  в максимуме не превышают 0,05, а в минимумах порядка 0,0002. Область малых значений  $\tan \delta$  очень широка. Заметное возрастание его у жидкости X наблюдается только при температурах выше  $150^\circ$ . Отношение максимального  $\tan \delta$  соединения IX к максимальному  $\tan \delta$  для соединений I; IV; VI и X к II; V; VII составляет примерно 3,5—4,0, т. е. равно отношению квадратов дипольных моментов этих соединений. Энергии активации, найденные из зависимости  $\lg \tau$  от  $1/T$ , составляют соответственно 17,1 и 15,5 ккал/моль. Рост величины молекулы вызывает перемещение области релаксации в сторону более высоких температур на  $15-20^\circ$ , крутизна роста в области максимальных значений  $\tan \delta$  уменьшается от IX к X. Вследствие отсутствия фенильного радикала дисперсия значительно ниже и близка к дисперсии гексаметилдисилоксана, равной 20,8. Малое значение имеют вязкость и энергия активации вязкого течения, а дипольные моменты составляют 1,23 и 1,40 D.

Для выяснения влияния фениламинометильной группы представляет определенный интерес сравнение электрических свойств, 1,3-гексаметил-2-фенил-2-метилтрисилоксана XI, у которого вместо фениламинометильного радикала, соединенного с кремнием, имеется фенильный радикал. Сравнивая это соединение с I, можно видеть, что XI имеет меньший коэффициент преломления, меньшую поляризуемость, плотность, дисперсию, меньший дипольный момент, диэлектрическую проницаемость, меньшую

крутизну изменения  $\epsilon$ . Однако область релаксации для соединения XI лежит ниже, чем для I, и она уже, чем у I, составляя 20 против  $25^\circ$ . Значение  $\operatorname{tg}\delta$  в максимуме небольшое — порядка 0,04. Возрастание же  $\operatorname{tg}\delta$  в области потерь проводимости начинается примерно при  $20^\circ$ , т. е. значительно раньше, чем у соединения IX. Продолжая сравнения с соединением IX, можно указать, что поляризуемость IX несколько больше, чем у XI, большие дипольный момент, большее значение приобретает диэлектрическая проницаемость в максимуме, дисперсия же соединения IX ниже вследствие отсутствия сопряженных связей, присущих фенильному радикалу соединения XI.

### Выводы

1. Введение фениламинометильного радикала резко повышает диэлектрическую проницаемость и дипольный момент соединений.
2. С ростом длины молекулы диэлектрическая проницаемость и дипольный момент возрастают. Время релаксации при той же температуре увеличивается. Шире становится область релаксации.
3. Все рассмотренные жидкости при охлаждении переходят в аморфное стеклообразное состояние постепенно, без скачкообразного изменения электрических характеристик, свойственного кристаллизующимся жидкостям.
4. Отсутствие фенильного радикала в соединениях IX и X при наличии полярного диэтиламинометильного радикала сдвигает область релаксации в сторону низких температур.
5. Удельное сопротивление жидкостей при охлаждении увеличивается так, что  $\lg \rho$  от  $1/T$  при понижении температуры вплоть до момента стеклования растет не по линейной зависимости, а более быстро. В застеклованном состоянии изменение  $\lg \rho$  от  $1/T$  линейное, но угол наклона к оси  $1/T$  становится меньше, чем для жидкого состояния.
6. Дипольные моменты 1, *n*-гексаметил(полиэтилфениламинометилметил)силоxанов значительно выше, чем дипольные моменты 1, *n*-гексаметил(полидиэтиламинометилметил)силоxанов и 1,3-гексаметил-2-фенил-2-метилтрисилоxана, а области релаксационных явлений для цепей одинаковой длины лежат соответственно при более высоких температурах.
7. С ростом числа повторяющихся органосилоxанных звеньев увеличение диэлектрической проницаемости и дипольного момента замедляется.

Электротехнический институт  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
24 XII 1957

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, Кремнийорганические соединения. Госхимиздат, М., 1952.
2. К. А. А н д р и а н о в, Г. Е. Г о л у б к о в, Ж. техн. физ., 26, 1690, 1956.
3. К. А. А н д р и а н о в, В. А. О д и н е ц, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1957, 684.
4. К. А. А н д р и а н о в, Л. М. В о л к о в а, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 8, 1958, 941.
5. T. D. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6313, 1953.
6. R. S. Holland, Ch. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc., 77, 208, 1955.
7. Б. В. Иоффе, Журн. общ. химии, 16, 1121, 1946.
8. Б. В. Иоффе, Журн. анализ. химии, 4, 183, 237, 1949.
9. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 276.
10. Н. И. Шишкин, Ж. техн. физ., 26, 1461, 1956.
11. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, ГИТТЛ, М., 1949, стр. 91.

### A STUDY OF THE ELECTRICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF LIQUID L,P-HEXAMETHYL (POLYPHENYLAMINOMETHYL) SILOXANES

G. E. Golubkov, K. A. Andrianov

S u m m a r y

A study has been made of polyorganosiloxanes containing nitrogen in the organic radical. The compounds possess large dipole moments and dielectric constants. The incorporation of a phenyl radical shifts the relation region in the direction of higher temperatures.