

УДК 678.01:53+678.84

**О СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ ЛИНЕЙНЫХ И РАЗВЕТВЛЕННЫХ  
ПОЛИХЕЛАТОТИТАНОДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ**

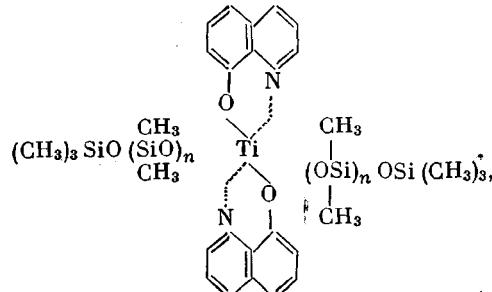
*К. А. Андрианов, И. А. Лавыгин*

Повышенный интерес, проявляемый в настоящее время к поискам новых методов синтеза и изучению свойств полиэлементооргансилоксанов, объясняется тем, что, вводя в главную цепь молекулы полиорганосилоксанов атомы различных элементов, таких как алюминий, титан, бор, олово и др., можно в широких пределах варьировать свойства получаемых полимеров.

В данной работе описаны физико-химические свойства жидких полихелатотитаносилоксанов линейной и разветвленной структуры в сравнении с линейными полидиметилсилоксанами (ПМС), свойства которых достаточно подробно освещены в литературе. Особенный интерес вызвало изучение зависимости вязкости от температуры, поскольку внимание исследователей привлек низкий температурный коэффициент вязкости полиорганосилоксанов — факт, имеющий большой теоретический и практический интерес.

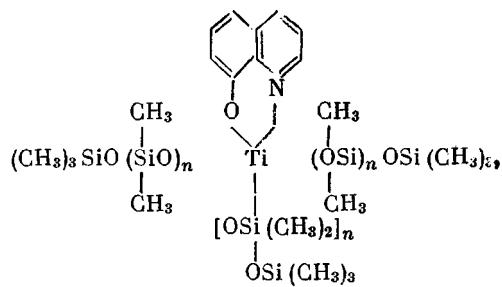
Хердом [1] изучены физико-химические свойства низкомолекулярных линейных и циклических ПМС. Хантер с сотр. [2] исследовали ряд жидких ПМС с концевыми триметилсилильными группами с молекулярным весом до 26000. В работе Гордона [3] рассмотрена зависимость вязкости ПМС от скорости сдвига. Следует отметить работы Уилкока [4] и Берри [5], в которых исследованы физико-химические, в том числе и вязкостные свойства ПМС, а также обзор по этому вопросу Уоррика, Хантера и Берри [6]. Всеми исследователями отмечается прямая зависимость вязкости от молекулярного веса, в то время как удельный вес, показатель преломления, энергия активации вязкого течения возрастают до определенных значений молекулярных весов, после которых остаются практически постоянными.

В предлагаемой работе исследовано два полимергомологических ряда полихелатотитаносилоксановых олигомеров: а) линейной структуры, общей формулы



где  $n = 15, 60, 98, 170, 350$ ;

б) разветвленной структуры



где  $n = 10, 15, 98, 136, 170$ .

Для замещения «лишних» валентностей у титана был выбран 8-оксихинолин, который, как указывалось авторами [7, 8], образует с титаном термически и гидролитически устойчивое внутрикомплексное соединение.

Для сравнения нами были изучены свойства пяти образцов линейных ПМС с концевыми триметилсилильными группами с молекулярным весом 1410, 2800, 12130, 13900, 53950. Молекулярные веса были определены вискозиметрически в толуольном растворе с применением констант  $K = 2,15 \cdot 10^{-4}$  и  $\alpha = 0,65$  [9].

Нами найдено, что для полихелатотитаносилоксанов, как и для ПМС, характерна обратная линейная зависимость удельного веса от температуры (рис. 1, а и б). Измерения удельного веса проводили в пикнометрах ёмкостью от 0,5 до 2 мл в интервале температур от 20 до 70°. Колебания температуры в этом случае не превышали 0,05°.

Из рис. 2, где представлена зависимость удельного веса при 20° от молекулярного веса, видно, что для ПМС удельный вес в области низких значений молекулярных весов возрастает. Для полихелатотитаносилоксановых

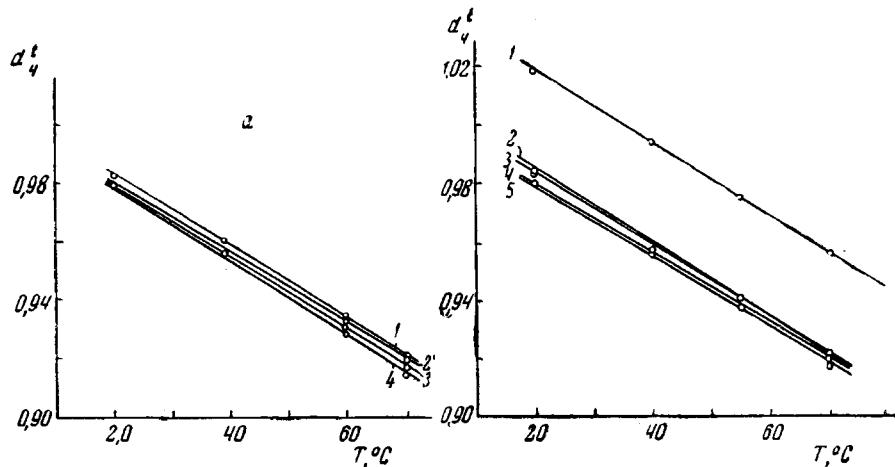


Рис. 1. Зависимость удельного веса от температуры: а — для разветвленных, б — для линейных олигомеров:

а: 1 —  $n = 15$ ; 2 —  $n = 98$ ; 3 —  $n = 136$ ; 4 —  $n = 170$ ; б: 1 —  $n = 15$ ; 2 —  $n = 60$ ; 3 —  $n = 98$ ; 4 —  $n = 170$ ; 5 —  $n = 350$

олигомеров характерна обратная зависимость. В области молекулярных весов более 20 000 удельные веса всех исследуемых соединений асимптотически приближаются к одной и той же постоянной величине. Рост удельного веса с уменьшением молекулярного веса у полихелатотитаносилоксанов, вероятно, связан с влиянием полярных 8-оксихинолинтитанооксановых

групп. С увеличением концентрации последних увеличивается межмолекулярное взаимодействие и плотность упаковки молекул. Значительные ассоциативные силы в этом случае преодолевают разрыхляющее влияние разветвлений на плотность упаковки.

Величина температурного коэффициента удельного веса во всех исследованных рядах полимергомологов имеет тенденцию к понижению с ростом молекулярного веса.

Нами была изучена зависимость вязкости от температуры для указанных выше соединений и вычислена энергия активации вязкого течения — одна из важных констант, характеризующая величину межмолекулярного взаимодействия, от которой зависят такие свойства жидкостей, как вязкость, теплопроводность, коэффициент диффузии, упругость пара, теплота испарения и т. п.

На рис. 3, а и б даны кривые зависимости вязкости от температуры для линейных и разветвленных олигомеров в интервале температур от 0 до 160°. Из рисунка видно, что с увеличением молекулярного веса вязкость у обоих видов олигомеров возрастает. Влияние структуры исследуемых соединений на их вязкость

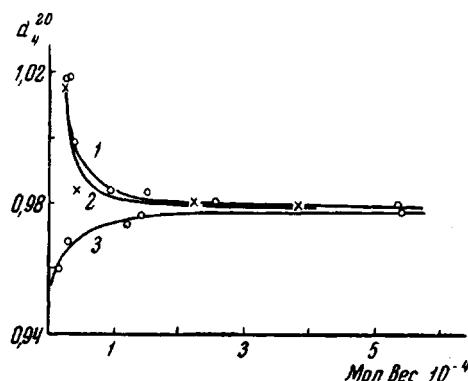


Рис. 2. Зависимость удельного веса ( $d_4^{20}$ ) от молекулярного веса:

1 — линейные олигомеры, 2 — разветвленные олигомеры, 3 — ПМС

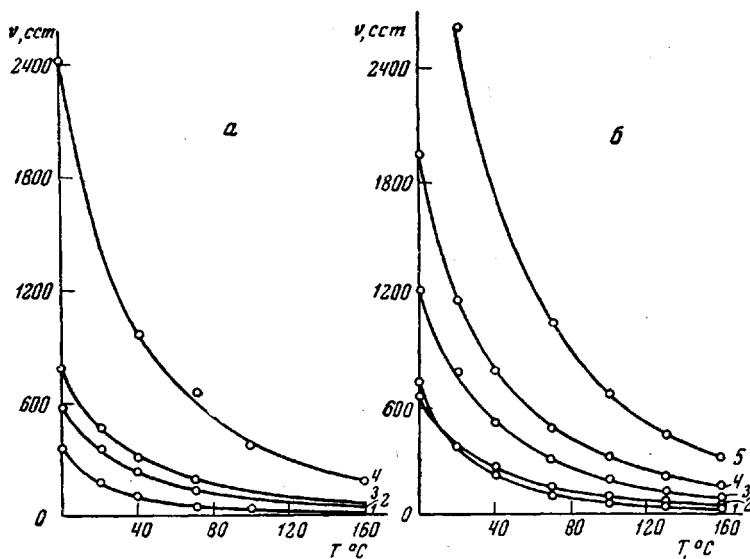


Рис. 3. Зависимость кинематической вязкости от температуры:  
а — для линейных, б — для разветвленных олигомеров:

а: 1 —  $n = 15$ ; 2 —  $n = 30$ ; 3 —  $n = 60$ ; 4 —  $n = 98$ ; 5 —  $n = 170$   
б: 1 —  $n = 15$ ; 2 —  $n = 30$ ; 3 —  $n = 60$ ; 4 —  $n = 98$ ; 5 —  $n = 170$

видно из рис. 4, где показана зависимость динамической вязкости от молекулярного веса. В области низких молекулярных весов (до 15 000) наиболее вязкими являются ПМС. У линейных полихелатотитаносилоксанов вязкость выше, и еще более высока она у разветвленных полихелатотитаносилоксанов. По-видимому, и в этом случае аномально высокую вязкость

можно объяснить межмолекулярным взаимодействием, возросшим под влиянием 8-оксихинолинитанооксановых групп. К этому можно добавить, что олигомер разветвленной структуры с коэффициентом полимеризации  $n = 10$  (молекулярный вес 2700) при комнатной температуре не течет.

В области высоких значений молекулярных весов (более 16 000) влияние 8-оксихинолинитанооксановых групп ослабевает, а проявляется влияние структуры исследуемых соединений на их вязкость. Действительно, при равном молекулярном весе вязкость разветвленных олигомеров ниже, чем линейных, в то время как вязкости линейных олигомеров и ПМС примерно одинаковы.

Было найдено, что логарифм вязкости линейно зависит от величины, обратной абсолютной температуре, как для разветвленных олигомеров, так и для линейных в диапазоне температур от 0 до 160°. Исключение составляет линейный олигомер с  $n = 15$ , у которого эта зависимость нарушается при температуре ниже 70°. Таким образом, в диапазоне от 70 до 160° все исследуемые олигомеры являются «нормальными» жидкостями. Для них оказалось возможным рассчитать энергию активации вязкого течения по формуле

$$\eta = Ae^{Q/RT},$$

где  $\eta$  — вязкость,  $A$  — величина, постоянная в исследуемом диапазоне температур,  $Q$  — энергия активации вязкого течения,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура.

Рис. 4. Зависимость динамической вязкости от молекулярного веса:  
1 — разветвленные олигомеры, 2 — линейные олигомеры, 3 — ПМС

Характер зависимости энергии активации вязкого течения от молекулярного веса (рис. 5) напоминает зависимость удельного веса от этого

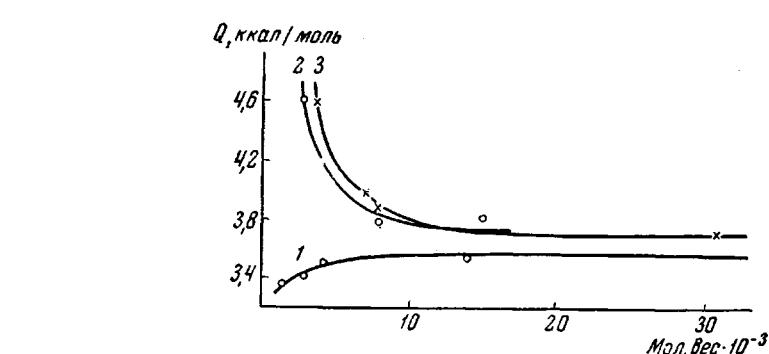


Рис. 5. Зависимость энергии активации вязкого течения от молекулярного веса.  
1 — ПМС, 2 — линейные олигомеры, 3 — разветвленные олигомеры

параметра. В области низких молекулярных весов энергия активации вязкого течения у ПМС растет, а у полихелатотитаносилоксановых олигомеров падает, причем у разветвленных олигомеров она несколько выше, чем

у линейных. С увеличением молекулярного веса величина энергии активации асимптотически приближается к постоянному значению.

Из рис. 5 также видно, что кажущаяся величина сегмента течения у ПМС лежит в области молекулярных весов порядка 6—7 тысяч, тогда как у полихелатотитаносилоксанов она смешена в сторону больших молекулярных весов (порядка 10—12 тысяч). Это обстоятельство указывает на то,

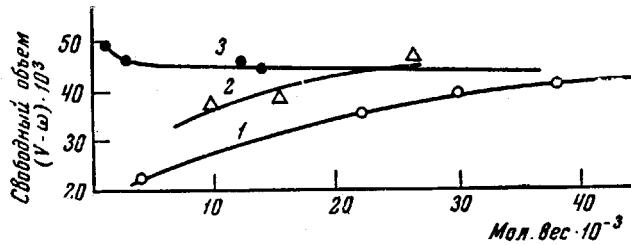


Рис. 6. Зависимость свободного объема от молекулярного веса:

1 — разветвленные олигомеры, 2 — линейные олигомеры,  
3 — ПМС

что 8-оксихиноловая группа при включении в силоксановую цепь увеличивает ее жесткость.

Зависимость между вязкостью и удельным объемом впервые была выражена Бачинским [10] в известном уравнении

$$\eta = \frac{C}{V - \omega},$$

где  $\eta$  — вязкость,  $C$  и  $\omega$  — постоянные величины,  $V$  — удельный объем. Величина  $\omega$  также называется предельным или фиксированным объемом и представляет собой некоторое промежуточное значение между удельным объемом жидкости  $V_{ж}$  и твердого вещества  $V_{тв}$ .

#### Физико-механические константы полихелатотитаносилоксанов и полидиметилсилоксанов

Средний коэффициент полимеризации	Мол. вес	$d_4^{20}$	Температурный коэффициент уд. веса, $b \cdot 10^3$	$n_D^{20}$	$C$	$\omega$
<b>Разветвленные полихелатотитаносилоксаны</b>						
10	2680	1,015	—	1,4287	—	—
15	3800	0,9832	1,2400	1,4204	9,996	0,995
98	22050	0,9801	1,2250	1,4084	28,392	0,985
136	30700	0,9793	1,2016	1,4070	48,810	0,982
170	38240	0,9790	—	1,4052	103,504	0,980
<b>Линейные полихелатотитаносилоксаны</b>						
15	2740	1,0179	1,256	1,4408	4,0986	0,965
60	9400	0,9837	1,266	1,4091	13,6753	0,980
98	15030	0,9831	1,240	1,4089	18,7759	0,978
170	25700	0,9799	1,206	1,4077	68,9762	0,974
350	52370	—	—	1,4050	—	—
<b>Полидиметилсилоксаны (ПМС)</b>						
1410	0,9601	1,2840	1,4011	1,2243	0,993	
2810	0,9681	1,2466	1,4025	2,1653	0,988	
12130	0,9733	1,2616	1,4032	13,8681	0,982	
13900	0,9762	1,2540	1,4035	19,4505	0,980	
53950	0,9780	1,1880	1,4038	4392,2706	0,966	

Из уравнения Бачинского следует, что  $V = \omega + C\phi$ , где  $\phi$  — текучесть. Для всех исследованных олигомеров и ПМС зависимость удельного объема от текучести линейна в области температур от 20 до 70°. Из таблицы видно, что константа закономерно возрастает с увеличением молекулярного веса в каждом полимерном ряду, а  $\omega$  убывает (последняя зависимость нарушена только в двух случаях: для линейного олигомера с  $n = 15$  и ПМС с молекулярным весом 53 950). Аналогичная зависимость этих величин наблюдалась Хердом [1] для низкомолекулярных ПМС.

Зависимость свободного объема ( $V - \omega$ ) от молекулярного веса (рис. 6) свидетельствует о сильном влиянии полярных 8-оксихинолинититанооксновых групп на плотность упаковки молекул. В самом деле, у разветвленных олигомеров свободный объем значительно меньше, чем у ПМС. У линейных олигомеров свободный объем несколько больше, чем у разветвленных, но меньше, чем у ПМС. Изменение свободного объема от молекулярного веса хорошо согласуется с изменением величины энергии активации вязкого течения.

### Выводы

1. Исследованы физико-химические свойства двух полимеромологических рядов полихелатотитаносилоксанов линейной и разветвленной структуры и проведено сравнение их свойств с линейными полидиметилсилоксантами. Показано, что введение в силоксановую цепь атомов титана, обрамленных 8-оксихинолиновой группой, значительно увеличивает межмолекулярное взаимодействие, что сказывается на физико-химических свойствах исследованных соединений.

2. Найдено, что удельный вес, энергия изменяется с температурой в области 20—70°.

3. Показано, что удельный вес, энергия активации вязкого течения и показатель преломления у полихелатотитаносилоксанов уменьшаются с ростом молекулярного веса, в отличие от ПМС, у которых наблюдается обратная зависимость. Свободный объем полихелатотитаносилоксанов в области низких значений молекулярных весов ниже, чем таковой у ПМС. С увеличением молекулярного веса различия в указанных свойствах уменьшаются.

4. Вязкость полихелатотитаносилоксанов и ПМС возрастает с увеличением молекулярного веса. В области молекулярных весов до 16000 вязкость полихелатотитаносилоксанов больше, чем у ПМС. При увеличении молекулярного веса вязкость разветвленных полихелатотитаносилоксанов становится меньше, чем линейных и ПМС.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
19 X 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. C. B. Hurd, J. Amer. Chem. Soc., 68, 364, 1946.
2. M. J. Hunter, E. L. Warrick, J. F. Hyde, C. C. Currie, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2284, 1946.
3. F. Gordon, J. Chem. Engng. Data, 6, 275, 1961.
4. D. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc., 68, 691, 1946.
5. A. J. Barry, J. Appl. Phys. 17, 1020, 1946.
6. E. L. Warrick, M. J. Hunter, A. F. Barry, Industr. and Engng., 44, 2196, 1952.
7. К. А. Андрианов, Ш. В. Пичадзе, Высокомолек. соед., 4, 1011, 1962.
8. Н. Н. Такимото, J. B. Rust, J. Organ. Chem., 26, 2467, 1961.
9. А. Я. Королев, К. А. Андрианов, Л. С. Утешевская, Т. Е. Введенская, Докл. АН СССР, 89, 65, 1953.
10. A. Batschinski, Z. phys. Chem., 84, 643, 1913.

**THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF LINEAR AND BRANCHED  
POLYCHELATETITANODIMETHYLSILOXANES**

*K. A. Andrianov, I. A. Lavygin*

**S u m m a r y**

The physicochemical properties of two polymerohomologous series of linear and branched polychelatetitanodimethylsiloxanes of the general formulas  $(C_9H_6NO)_2Ti[O(Si(CH_3)_2O)_nSi(CH_3)_3]_2$  and  $(C_9H_6NO)Ti[O(Si(CH_3)_2O)_nSi(CH_3)_3]_3$  have been investigated and compared with the properties of linear polydimethylsiloxanes. It has been shown that incorporation of titanium atoms surrounded by 8-hydroxyquinolinetitanoxane groupings into the siloxane chain considerably enhances the molecular interaction, which causes changes in the specific weight, viscosity, activation energy of viscous flow, etc.