

УДК 541.64:539.199:547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ
ПОДВИЖНОСТИ В ОЛИГООРГАНОСИЛОКСАНАХ

*И. А. Лавыгин, И. И. Скороходов, М. В. Соболевский,
Д. В. Назарова, М. Б. Лотарев, О. Н. Кудинова,
Г. В. Воропаева*

В интервале температур 20–60° измерены поверхностное натяжение, вязкость и плотность двух типов олигоорганосилоксанов, содержащих, наряду с диметилсилоксановыми, силацикlopентилсилоксановые и метил-перфторпропилбутироксисилоксановые звенья в цепи молекулы. С увеличением содержания гетерозвеньев возрастают величины указанных выше свойств и энергия межмолекулярного взаимодействия олигомеров. Проанализировано влияние длины цепи молекулы и заместителей различной химической природы на характер изменения межмолекулярных взаимодействий и внутримолекулярную подвижность олигомерных молекул.

Спиралеобразная конформация, которую принимают молекулы полидиметилсилоксанов (ПДМС), благодаря легкости вращения атомов и групп атомов вокруг связей Si—O и Si—C приводит к почти полной внутримолекулярной компенсации диполей связей Si^{1+} — $\text{O}^{\delta-}$ силоксановой цепи, так что уровень межмолекулярного взаимодействия в этих веществах определяется лишь неспецифическими дисперсионными силами. Замена в ПДМС части метильных радикалов на радикалы иной природы, как правило, должна ограничивать свободу вращения атомов и групп атомов вокруг связей Si—O и Si—C и приводить к увеличению жесткости силоксановых цепей, что в свою очередь должно препятствовать реализации спиралеобразных конформаций. В результате в таких полидиорганосилоксанах следует ожидать возрастания вероятности межмолекулярной компенсации диполей силоксановых связей и, как следствие этого, увеличения энергии межмолекулярного взаимодействия. Другими источниками, повышающими уровень межмолекулярного взаимодействия в полидиорганосилоксанах по сравнению с ПДМС, могут являться различные специфические межмолекулярные взаимодействия, обусловленные присутствием в их составе ароматических систем, полярных групп и т. д. Конкретное сочетание всех этих факторов в конечном счете и определяет тот комплекс физических свойств, которым обладает тот или иной полидиорганосилоксан.

Из изложенного следует, что для придания большей целенаправленности исследованиям по созданию полидиорганосилоксанов с заданными физическими свойствами желательно иметь подробную информацию о влиянии тех или иных заместителей на характер межмолекулярных взаимодействий в полидиорганосилоксанах, а также располагать сравнительно простым и удобным методом оценки характера межмолекулярных взаимодействий в них.

Нам кажется, что этой цели может служить исследование поверхностного натяжения полидиорганосилоксанов, так как, зная эту величину,

можно оценить как величину энергии межмолекулярного взаимодействия в веществе, так и степень внутримолекулярной подвижности.

Первая величина может быть оценена из соотношения, связывающего энергию межмолекулярного взаимодействия с поверхностным натяжением и мольным объемом [1, 2]

$$E_\sigma = 6k\sigma V_m^{2/3} N_A^{1/3}, \quad (1)$$

где σ — поверхностное натяжение, V_m — мольный объем повторяющегося звена полимерной цепи, N_A — число Авогадро, k — структурный множитель, по величине близкий к единице.

Под повторяющимся звеном полимерной цепи в данном случае следует понимать усредненное звено, молекулярная масса которого может быть найдена по формуле: $\bar{M}_{av} = \sum m_i n_i / \sum n_i$, где m_i и n_i молекулярная масса и число звеньев различного вида, включая концевые группы, соответственно.

Оценка степени внутримолекулярной подвижности может быть проведена по величине поверхностной энтропии S_σ

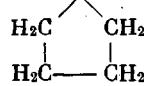
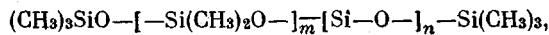
$$S_\sigma = -N_A \frac{d\varphi}{dT} \quad (2)$$

(φ — свободная поверхностная энергия, отнесенная к одному повторяющемуся звену полимерной цепи), так как ее величина в значительной мере определяется глубиной конформационных изменений молекулы при выходе из объема на поверхность раздела фаз. Поэтому можно ожидать, что по мере уменьшения внутримолекулярной подвижности конформация молекул на поверхности будет все меньше отличаться от таковой в объеме и это должно сопровождаться соответствующим уменьшением величины поверхностной энтропии [3, 4].

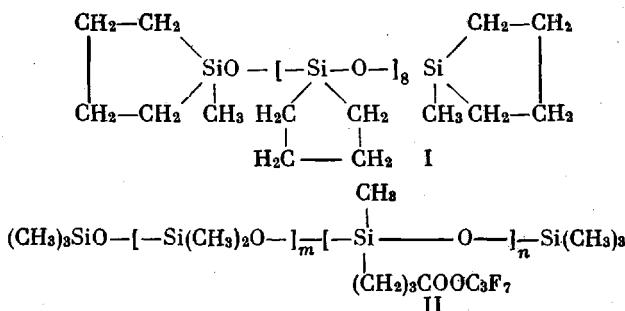
Величину φ можно найти по формуле: $\varphi = \omega b$, где ω — площадь, занимаемая повторяющимся звеном на поверхности раздела фаз. Предполагая, что звенья на поверхности образуют гранецентрированную кубическую решетку, ω в свою очередь можно определить из соотношения [5]: $\omega = k(V_m/N_A)^{2/3}$.

Несмотря на определенную условность расчетов по формулам (1) и (2), можно надеяться, что получаемая таким образом информация окажется полезной при рассмотрении общих вопросов взаимной связи между химической природой и свойствами полидиорганосилоксанов.

В данной работе изложенный подход был испытан на примере ПДМС различной степени полимеризации и двух типов полиорганосилоксанов, содержащих наряду с диметилсилоксанными звеньями иной химической природы. Общие формулы олигомеров могут быть представлены следующим образом:



где $m+n=23$



В первом случае часть атомов кремния силоксановой цепи входит в состав гетероциклического соединения — силацикlopентана, образуя жестко связанный систему; во втором — часть метильных групп заменена на перфторпропилбутироксигруппы, в составе которых имеются полярные группировки.

Поверхностное натяжение олигомеров измеряли методом максимального давления в газовом пузырьке по методике [6], плотность d — пикнометрически. В исследованном интервале температур ($20\text{--}60^\circ$) обе эти величины оказались линейными функциями температуры.

Таблица 1

Свойства полидиметилсиликсанов

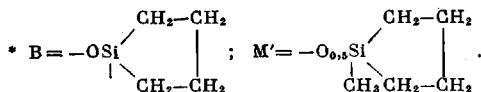
Соединение *	Вязкость при 20° , сст	$M_{\text{зв}}$	d_4^{20} , г/см 3	σ , эрг/см 2	E_σ , ккал/моль	S_σ , ккал/моль·град
M_2	0,66	81,1	0,7640 [7]	15,48 [7]	4,20	2,74
M_2D_2	1,6	77,6	0,8536 [8]	17,60 [8]	4,31	2,28
M_2D_{15}	—	74,9	0,9428 [8]	19,87 [8]	4,46	1,90
ПДМС	35	74,7	0,9557 [8]	20,00 [8]	4,43	1,73
»	10^6	74,1	0,9742 [9]	20,40 [9]	4,34	1,44

* $M = -O_{0,5}Si(CH_3)_3$; $D = -OSi(CH_3)_2$.

Таблица 2

Свойства олигосилиацикlopентилсиликсанов

Олигомер, №	Шифр олигомера *	$M_{\text{зв}}$	d_4^{20} , г/см 3	η_{20° , спз	σ , эрг/см 2	E_v , ккал/моль	E_σ , ккал/моль	S , ккал/моль·град
1	MD ₂₃ M	74,7	0,9617	38,9	20,86	3,7	4,68	—
2	MD ₁₈ B ₅ M	79,9	0,9881	53,3 [15]	24,88	4,5 [15]	5,01	1,72
3	MD ₁₃ B ₁₀ M	84,4	1,0322	104,8 [15]	22,12	5,4 [15]	5,06	1,66
4	MD ₈ M	75,5	0,925	6,2	19,35	3,3	4,43	—
5	MB ₈ M	96,2	1,0760	247,7 [15]	21,69	7,2 [15]	5,26	2,23
6	M'D ₈ M'	80,6	0,946 **	28,6	22,2 **	3,4	5,29 **	—
7	M'B ₈ M'	103,8	1,970	141,3 [15]	25,41	6,38 [15]	6,37	2,55



** Рассчитано, исходя из правила аддитивности мольного объема и методом сравнительного расчета физико-химических свойств [12].

В табл. 1 представлены величины плотности и поверхностного натяжения ПДМС, взятые из литературы и рассчитанные на их основе по формулам (1) и (2) величины E_σ и S_σ . Как видно из этих данных, величина межмолекулярного взаимодействия моля диметилсиликсановых звеньев практически не зависит от длины цепи молекулы и составляет в среднем 4,37 ккал/моль; величина же поверхностной энтропии закономерно уменьшается с увеличением степени полимеризации, что отражает понижение подвижности молекул в поверхностном слое и внутримолекулярной подвижности соответственно. Отсюда можно заключить, что с увеличением степени полимеризации конформации молекул ПДМС, находящихся на поверхности и в объеме, становятся близки между собой. К такому же выводу пришел Огарев с сотр. [10], который показал, что молекулы ПДМС и в поверхностных слоях сохраняют спиралеобразную конформацию, присущую им в объемной фазе.

В табл. 2 представлены измеренные и рассчитанные по формулам (1) и (2) характеристики олигомеров типа I и для сравнения приведены ха-

рактеристики докозаметилдекасилоксана, взятые из работы [11] *. Видно, что олигомеры с силацикlopентилсилоксанными звеньями имеют более высокие значения характеристик, чем соответствующие им ПДМС (ср. олигомеры 1—3, 4—5).

По мере увеличения содержания гетероциклических звеньев в цепи величины вязкости, плотности, поверхностного натяжения возрастают и

Таблица 3

Свойства олигометилперфторпропилбутироксисилоксанов

Олигомер, №	Шифр олигоме- ра *	$\bar{M}_{\text{зв}}$	d_{40}^{20} , г/см ³	η_{20}^{40} , сПз	σ , арг/см ²	E_v ** ккал/моль	E_a , ккал/моль	S_a , кал/моль- град
1	MD ₄ M	76,5	0,8910	2,6	18,45	2,89	4,35	—
2	MA ₄ M	236,5	1,3260	147,4	21,43	9,61	9,23	2,09
3	MD ₆ M	75,9	0,9130	4,0	18,82	3,10	4,36	—
4	MD ₄ A ₂ M	135,9	1,1453	29,3	20,82	5,95	6,09	2,78
5	MD ₃ A ₃ M	165,9	1,2517	56,9	20,97	6,87	6,64	2,77
6	MA ₆ M	255,9	1,3645	236,8	21,89	10,07	8,69	3,66
7	MD ₈ M	75,5	0,925	6,2	19,35	3,27	4,42	—
8	MD ₂ A ₆ M	219,6	1,3202	121,0	21,77	8,70	7,99	3,17
9	MA ₈ M ***	267,5	1,3871	325,8	20,55	10,33	8,80	—
10	M''A ₈ M''	316,8	1,4276	420,8	23,83	10,53	10,59	3,89



* $A = -\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{Si}-\text{O}-}} -$; $M'' = -\overset{\text{O}_{0,6}}{\underset{|}{\text{Si}}}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_3$.



** В интервале температур 20—30°.

*** Рассчитано по методике [12]; значения свойств MD_nM взяты из работ [8, 11, 13].

соответственно повышаются значения E_a , рассчитанной по формуле (1). В то же время, величина S_a несколько снижается (ср. олигомеры 1—3).

Уменьшение поверхностной энтропии с увеличением содержания силацикlopентилсилоксанных звеньев в цепи свидетельствует о том, что наложение гетероциклических звеньев в молекуле приводит к заторможенности конформационных превращений, к ужесточению структуры молекулы.

При замещении концевых триметилсилоксигрупп на силацикlopентилсилоксигруппы наблюдается, наряду с возрастанием плотности, вязкости, поверхностного натяжения, энергии межмолекулярного взаимодействия, и возрастание поверхностной энтропии (ср. олигомеры 4 и 6, 5 и 7). Это можно объяснить нарушением симметрии концевых групп, что приводит к увеличению числа возможных различных положений молекулы на поверхности раздела фаз. Наблюдаемый результат становится очевидным, если принять во внимание превалирующее влияние концевых групп при формировании поверхностного слоя олигомера.

Свойства олигомеров типа II представлены в табл. 3, из которой видно, что введение метилперфторпропилбутироксисилоксанных звеньев в молекулу олигомера, как и в предыдущем случае, приводит к увеличению плотности, вязкости, поверхностного натяжения, энергии активации вязкого течения. И в данном случае, по мере увеличения концентрации метилперфторпропилбутироксисилоксанных звеньев соответственно характеру изменения физических свойств увеличивается и энергия межмолекулярного взаимодействия, оцениваемая по формуле (1). Интересно отметить, что изменение E_a хорошо коррелирует с изменением энергии активации вязкого течения E_v . Эти величины в данном ряду олигомеров связаны ли-

* Величина S_a , как и в случае олигомера 6, не могла быть рассчитана ввиду отсутствия данных по температурному коэффициенту поверхностного натяжения.

нейным соотношением $E_v = 1,613E_\sigma - 3,90$, откуда можно рассчитать E_v по измеренной величине E_σ с ошибкой, не превышающей 1,5%.

Повышение уровня межмолекулярного взаимодействия в олигомерах типа II по сравнению с ПДМС обусловлено, прежде всего, взаимодействием полярных сложноэфирных группировок, а также, по-видимому, возможностью координации атомов фтора с атомами кремния соседних молекул. Возможность подобной внутримолекулярной координации показана в работе [14]. Таким образом, увеличение содержания метилперфторпропилбутироксисилоксановых звеньев должно приводить к росту числа лабильных межмолекулярных связей, к развитию в олигомерах так называемой флуктуационной сетки, частота которой определяет как величину энергии межмолекулярного взаимодействия, так и плотность упаковки молекул.

Значение поверхностной энтропии в рассматриваемом ряду олигомеров оказалось в среднем несколько выше, чем в предыдущем случае, причем заметна прямая зависимость S_v от содержания метилперфторпропилбутироксисилоксановых звеньев. Интересно отметить, что в этом случае, в отличие от ПДМС, S_v повышается с увеличением длины цепи. Особенно большое значение S_v наблюдается в случае олигомера 10 с концевыми *трист-(γ -трифторпропил)силоксигруппами* (табл. 3).

Следует отметить резкое снижение поверхностного натяжения в присутствии малых (до 0,2 мол. долей) количеств диметилсилоксановых звеньев, из чего можно заключить, что последние являются поверхностно-активными по отношению к метилперфторпропилбутироксисилоксановым звеньям. Это в свою очередь приводит к ориентации молекул олигомеров в поверхностном слое метильными группами наружу и вносит определенный элемент упорядоченности в структуру поверхностного слоя.

Повышенные значения поверхностной энтропии в данном случае обусловлены, по-видимому, значительным увеличением свободного объема молекулы в поверхностном слое (по сравнению с таковым в объеме) и изменением конформационного состояния молекулы олигомера при ее выходе из объема в поверхностный слой. При этом, чем больше содержание метилперфторпропилбутироксисилоксановых звеньев в молекуле олигомера, тем значительнее должно быть изменение конформации молекулы при ее выходе на поверхность раздела фаз. Следует отметить, что наличие отмеченной выше ориентации молекул в поверхностном слое не может, вероятно, компенсировать увеличение поверхностной энтропии, связанное с уменьшением плотности упаковки молекул в этом слое. Изменение конформации, вызванное стремлением полярных группировок ориентироваться в поверхностном слое по направлению к объемной фазе, протекает довольно легко ввиду относительно высокой подвижности перфторпропилбутироксигруппы по сравнению с силациклогептановой группой. Первая, очевидно, оказывает меньшее влияние на жесткость силоксановой цепи молекулы.

Из изложенного выше следует, что замещение диметилсилоксановых звеньев на силациклогептилсилоксановые приводит к заторможенности вращения вокруг силоксановой связи и к возрастанию жесткости цепи молекулы. Это, очевидно, является основной причиной роста вязкости и энергии активации вязкого течения в ряду олигомеров типа I. В случае же олигомеров типа II увеличение межмолекулярного взаимодействия вызывается развитием флуктуационной сетки в жидкости в результате лабильных связей между полярными группировками соседних молекул.

Таким образом, можно утверждать, что предлагаемый метод анализа поверхностных свойств кремнийорганических олигомеров может быть полезным при рассмотрении общих вопросов взаимной связи между химической природой и свойствами полиорганосилоксанов, так как дает возможность более определенно судить о тех факторах, которые обуславливают комплекс их физических свойств.

Поступила в редакцию
23 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. З. Голик, П. Ф. Чолпан, Укр. физич. ж., 7, 554, 1962.
2. E. A. Mason, Amer. J. Phys., 34, 1193, 1966.
3. H. K. Адам, Физика и химия поверхности, Гостехиздат, 1947.
4. R.-J. Roe, J. Colloid. Interf. Sci., 31, 228, 1969.
5. Э. А. Мельвин-Хьюз, Физическая химия, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 811.
6. O. K. Quayle, K. A. Smart, J. Amer. Chem. Soc., 66, 935, 1944.
7. P. Mills, A. Mackenzie, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2672, 1954.
8. H. W. Fox, P. W. Taylor, W. A. Zisman, Industr. and Engng Chem., 39, 1401, 1947.
9. R.-J. Roe, J. Phys. Chem., 72, 2013, 1968.
10. В. А. Огарев, В. М. Рудой, В. В. Арсланов, Коллоидн. ж., 36, 415, 1974.
11. D. F. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc., 68, 691, 1946.
12. М. Х. Карапетянц, Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, Изд-во АН СССР, 1962.
13. C. B. Hurd, J. Amer. Chem. Soc., 68, 364, 1946.
14. В. Н. Бочкарёв, В. Д. Шелудяков, А. Н. Поливанов, В. В. Щербинин, В. Ф. Миронов, Ж. общ. химии, 43, 621, 1973.
15. М. В. Соболевский, М. Б. Логарев, Д. В. Назарова, Е. А. Чернышев, Н. Ф. Квасновская, Пласт. массы, 1972, № 8, 9.