

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1977

УДК 541.64 : 547.1'128

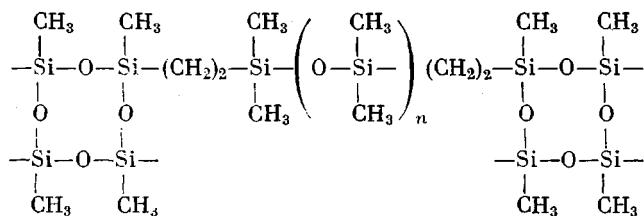
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНОВ С КОНЦЕВЫМИ ГЕНТАМИТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНИЛЭТИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

*К. А. Андрианов, И. А. Лавыгин, В. Е. Дицент,
В. М. Котов, Т. А. Пряхина, М. Н. Золотарева,
Н. А. Терентьева*

Изучены температурные зависимости плотности, вязкости, поверхностного натяжения и давления насыщенного пара ряда полидиметилсилооксанов с гентаметилциклотетрасилюксанилэтильными группами на концах цепи. На основании полученных данных рассчитаны энталпия и энтропия испарения, энергия активации вязкого течения и энергия межмолекулярного взаимодействия. Рассмотрено изменение указанных величин с увеличением расстояния между концевыми циклическими группировками.

Полидиметилсилооксаны с концевыми триметилсилильными группами (ПДМС) к настоящему времени исследованы с исчерпывающей полнотой [1–3]. В то же время известно, что замена концевых групп в ПДМС приводит к значительному изменению физико-химических и эксплуатационных свойств олигомеров, однако литературные данные по этому вопросу весьма незначительны [4].

В настоящей работе исследованы физико-химические свойства ряда новых кремнийорганических соединений, у которых на концах диметилсилооксановой цепи расположены гентаметилциклотетрасилюксанилэтильные группировки. Общую формулу этих соединений, имеющих структуру «гантели», можно представить следующим образом:



Соединения с $n=1, 3$ и 5 представляли собой индивидуальные вещества, чистота которых по данным хроматографического анализа составила $>99\%$. Соединения с $n=10, 23$ и 49 — олигомерные продукты.

Указанные соединения синтезировали реакцией гидридного присоединения диgidросилооксанов к гентаметилвинилциклотетрасилюксану в присутствии каталитических количеств H_2PtCl_6 при мольном отношении этих компонентов $1:2$. В настоящей работе измерена температурная зависимость плотности, вязкости, поверхностного натяжения и давления насыщенного пара.

Плотность определяли пикнометрически в интервале температур $20-60^\circ$, а поверхностное натяжение — методом максимального давления в газовом пузырьке по методике Квейла и Смарта [5] в интервале температур $20-80^\circ$. Вязкость измеряли в капилляре в вискозиметре в интервале температур $20-60^\circ$. Во всех случаях точ-

ность поддержания температуры была $\pm 0,05^\circ$. Температурную зависимость давления насыщенного пара измеряли по методике [6].

Результаты экспериментов показали, что плотность d и поверхностное натяжение σ являются линейными функциями температуры и могут быть описаны уравнениями вида

$$d = d_0 + at; \quad \sigma = \sigma_0 + bt,$$

где a и b – температурные коэффициенты плотности и поверхностного натяжения соответственно.

В табл. 1 представлены величины a и b и значения d , σ и кинематической вязкости ν при 20° . В исследуемом ряду соединений зависимость динамической вязкости η от температуры достаточно хорошо аппроксимируется линейной зависимостью в координатах $\lg \eta - 1/T$ (рисунок).

Для индивидуальных соединений исследуемого ряда зависимость давления насыщенного пара от температуры с достаточной степенью точности описывается уравнением вида

$$\lg P = A - B/T - C \lg T, \quad (1)$$

где T – температура, $^\circ\text{К}$; P – давление пара, torr ; A , B и C – постоянные.

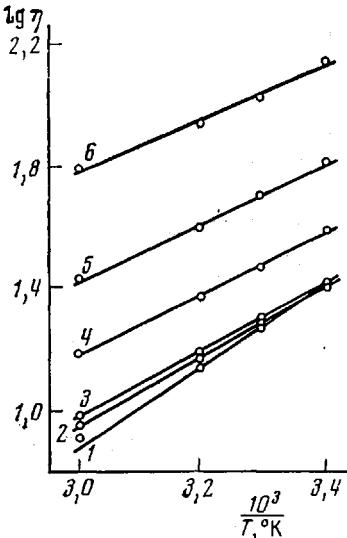
Рассчитанные по уравнению (1) температуры точки нормального кипения $T_{\text{н.т.к.}}$, теплоты испарения при 25° и нормальной точке кипения ($\Delta H_{\text{исп}}$)_{н.т.к.} и энтропии испарения в нормальной точке кипения ($\Delta S_{\text{исп}}$)_{н.т.к.} представлены в табл. 2.

Рассмотрение экспериментальных результатов показывает существенное влияние концевых гептаметилциклогексилоксанилэтильных группировок на физико-химические свойства исследуемых соединений.

Так, в отличие от ПДМС, где плотность и поверхностное натяжение увеличиваются с возрастанием n до определенного предела, в данном случае наблюдается понижение плотности при увеличении n от 1 до 3, после чего она становится практически постоянной. Величина же σ не зависит от n (табл. 1). В табл. 1 представлены также некоторые физико-химические свойства ПДМС, взятые из литературы [7, 8]. При сопоставлении величин свойств исследуемых соединений и ПДМС равной молекулярной массы видно, что плотность и поверхностное натяжение у первых выше. В этом, очевидно, проявляется природа концевых групп. С ростом длины цепи их влияние ослабляется и величины физических свойств приближаются к значениям, характерным для ПДМС. Так, средняя величина плотности при $n > 3$ составляет 0,9830, тогда как предельная величина плотности у ПДМС – 0,9742 $\text{г}/\text{см}^3$ [9]. Средняя величина σ у исследуемых соединений (при $n > 1$) составляет 21,6, а у ПДМС – 20,4 $\text{эрд}/\text{см}^2$ [9].

Следует отметить уменьшение величины b по мере возрастания расстояния между концевыми циклическими группировками, что свидетельствует об ограничении подвижности молекул в поверхностном слое. То же наблюдается и в ряду ПДМС и других полимергомологов [9, 10].

Влияние концевых гептаметилциклогексилоксанилэтильных группировок отчетливо проявляется при рассмотрении энергии активации вязкого течения исследуемых соединений и ПДМС. Величины энергии ак-



Зависимость вязкости от обратной температуры для полидиметилсиликсанов с концевыми гептаметилциклогексилоксанилэтильными группами: $n=1$ (1), 3 (2), 5 (3), 10 (4), 23 (5) и 49 (6)

тивации вязкого течения E_v , рассчитанные по наклонам аппроксимирующих прямых зависимости $\lg \eta - 1/T$ (рисунок) приведены в табл. 1, из которой видно, что по мере увеличения длины цепи молекулы E_v падает от 6,14 (при $n=1$) до 3,88 ккал/моль (при $n=49$). Как известно, величины E_v в ряду ПДМС, напротив, возрастают с увеличением степени полимеризации от 2,17 у гексаметилдисилоксана [11] до предельной величины 3,55 ккал/моль [12].

Таблица 1
Физические свойства полидиметилсилоксанов с концевыми гентаметилциклотетрасилоксаниэтильными группами

n	Мол. масса	d_4^{20} , g/cm^3	$a \cdot 10^4$, $g/cm^3 \cdot \text{град}$	σ_{20} , $\text{эр}^2/cm^2$	$b \cdot 10^2$, $\text{эр}^2/cm^2 \cdot \text{град}$	v_{20} , сст	E_v , ккал/моль
1	750	0,9902	9,92	22,35	8,17	26,91	6,14
ПДМС	750	0,925 [7]	—	19,35	—	—	3,27 [7]
3	900	0,9876	9,45	21,60	7,48	26,45	5,14
ПДМС	906	0,9314 [8]	—	19,56 [8]	—	—	—
5	1050	0,9832	8,54	21,61	7,33	27,03	4,95
10	1420	0,9830	8,56	21,41	6,86	39,44	4,51
ПДМС	1275	0,9428 [8]	—	19,87 [8]	—	—	—
23	2380	0,9813	8,17	21,68	6,85	66,23	4,38
49	4310	0,9832	8,51	22,20	6,93	141,20	3,88

Обратную зависимость E_v от n в исследуемом ряду соединений естественно объяснить ослаблением влияния концевых циклических структур, доля которых в молекуле падает.

Поскольку комплекс физико-химических свойств олигомеров в значительной степени определяется уровнем межмолекулярного взаимодействия, представляло значительный интерес проследить изменение этой величины в исследуемом ряду соединений.

В качестве одной из характеристик, отражающих величину межмолекулярного взаимодействия, рассмотрим энергию испарения 1 моля жидкости, которую можно определить из соотношения

$$\Delta E_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}} - RT, \quad (2)$$

где $H_{\text{исп}}$ — теплота испарения, рассчитанная по уравнению (1).

Рассчитанные по этим данным величины энергии испарения $E_{\text{исп}}$ приведены в табл. 2, из которой видно, что в исследуемом ряду соединений энергия испарения, как и теплота испарения, закономерно увеличивается с повышением n .

Для оценки энергии межмолекулярного взаимодействия 1 моля жидкости можно также воспользоваться известным соотношением, связывающим эту величину с поверхностным натяжением и мольным объемом [13, 14]:

$$E_s = 6K\sigma V^{\frac{n}{n+1}} N_A^{\frac{1}{n}}, \quad (3)$$

где E_s — мольная энергия межмолекулярного взаимодействия, V — мольный объем, N_A — число Авогадро, K — коэффициент. В зависимости от «типа упаковки» молекул в жидкости величина K лежит в пределах от 1,09 (для гексагональной плотноупакованной структуры) до 1,12 (для объемно-центрированной кубической) [15]. Приняв с некоторой погрешностью среднюю величину $K=1,1$, мы оценили по соотношению (3) величину E_s у исследуемых соединений с n от 1 до 10. Найденные величины E_s представлены в табл. 2. Как и $\Delta E_{\text{исп}}$, величина E_s увеличивается от 24,8 ($n=1$) до 36,4 ккал/моль ($n=10$). Обращает на себя внимание близость величин $E_{\text{исп}}$ и E_s , максимальное расхождение между которыми составляет 6,5%. Это подтверждает возможность применения соотноше-

ния (3) для расчета энергии межмолекулярного взаимодействия сложных молекул, не взирая на простоту модели жидкости и ряд допущений, принятых при выводе соотношения (3).

Согласно данным [7], энергия испарения ПДМС с 10 и 11 атомами кремния составляет 20,0 и 21,6 ккал/моль соответственно, что существенно ниже 23,3 ккал/моль у исследуемого соединения с $n=1$. Повышение энергии испарения по сравнению с ПДМС равной молекулярной массы естественно объяснить влиянием структуры соединения.

Таблица 2

Постоянные уравнения (1), энталпия, энтропия и энергия испарения полидиметилсилоксанов с концевыми гептаметилциклотрасилоксанилэтильными группами

n	A	B	C	$T_{\text{н.т.к.}}$ °C	$\Delta H_{\text{исп.}}$ ккал/моль		$(\Delta S_{\text{исп}})_{\text{н.т.к.}}$ ккал/моль·град	$\Delta E_{\text{исп.}}$ ккал/моль (25°)	E_a , ккал/моль
					при $T_{\text{н.т.к.}}$	при 25°			
1	46,6255	6889,1	12,8193	365	15,2	23,9	23,8	23,3	24,8
3	31,8746	5783,6	7,2165	401	16,8	28,9	24,0	28,4	27,1
5	65,5518	9043,7	16,3649	417	19,3	31,7	24,7	31,2	30,0*

* Для олигомера с $n=10$ $E = 36,4$ ккал/моль.

Резюмируя изложенное выше, можно прийти к выводу о значительном влиянии концевых гептаметилциклотрасилоксанилэтильных группировок на комплекс физико-химических свойств исследуемого ряда соединений при малых степенях полимеризации. Так, по сравнению с ПДМС равной молекулярной массы плотность, поверхностное натяжение, энергия активации вязкого течения, теплота и энергия испарения и межмолекулярного взаимодействия у исследованных соединений выше. Однако с увеличением расстояния между концевыми циклическими группировками свойства этих соединений все в большей мере определяются свойствами диметилсилоксановой цепи.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, 1955.
2. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
3. А. Барри, Х. Бек, Сб. Неорганические полимеры, «Мир», 1965.
4. H. J. Fletcher, M. J. Hunter, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2918, 1949.
5. O. K. Quayle, K. A. Smart, J. Amer. Chem. Soc., 66, 935, 1944.
6. И. И. Скорогодов, В. Е. Дицент, Н. А. Терентьева, М. Н. Золотарева, Ж. физ. химии, 45, 1588, 1971.
7. D. F. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc., 68, 691, 1946.
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. H. K. Адам, Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, 1947.
11. C. B. Hurd, J. Amer. Chem. Soc., 68, 364, 1946.
12. T. Kataoka, S. Veda, J. Polymer Sci., B4, 317, 1966.
13. А. З. Голик, П. Ф. Чолпан, Укр. физич. ж., 7, 554, 1962.
14. E. A. Mason, Amer. J. Phys., 34, 1193, 1966.
15. A. S. Skapski, J. Chem. Phys., 16, 386, 1948.