

УДК 541.64:539.2:547.1'128

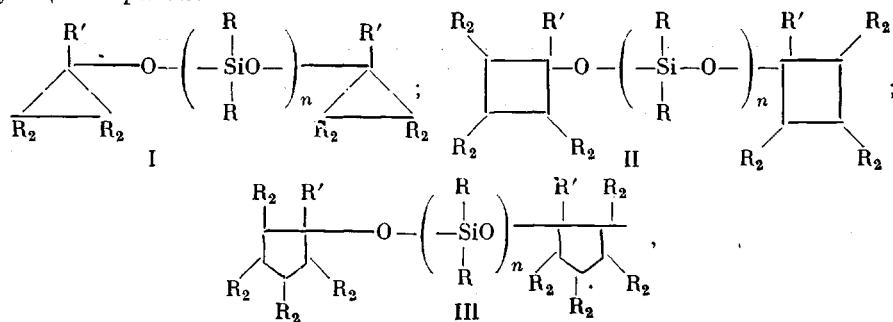
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА бис-[ОРГАНОЦИКЛОТРИ-
(ТЕТРА, ПЕНТА)СИЛОКСИ]-ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

*[Андранинов К. А., Виноградов Г. В., Дицент В. Е.,
Титкова Л. В., Макарова Н. Н., Черняевский А. И.,
Терентьев Н. А.]*

Исследованы температурные зависимости плотности, динамической, кинематической вязкостей, давления насыщенного пара; определены энергия активации вязкого течения, теплота и энергия испарения бис-[органоциклотри(тетра, пента)силоокси]-полидиметилсилооксанов в зависимости от длины полидиметилсилооксановой цепи и концевых органосилооксансовых групп.

Из литературных данных известно, что замена концевых групп в полидиметилсилооксанных олигомерах приводит к изменению комплекса физико-химических свойств [1, 2].

В данной работе рассмотрены физико-химические свойства бис-[органоциклотри(тетра, пента)силоокси]-полидиметилсилооксанов. Структуру таких гантелеподобных соединений схематически можно представить следующим образом: *



где $n=0, 2, 3, 4, 6$; $R=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{ClC}_6\text{H}_4$.

Указанные соединения — индивидуальные вещества, физико-химические свойства которых приведены в первом сообщении [3].

Исследованные температурные зависимости плотности гантелеподобных соединений в зависимости от длины полидиметилсилооксановой цепи как соединительного мостика и величины органосилооксансовых групп показали, что плотность с увеличением длины мостика уменьшается (рис. 1). Обнаружено, что в диапазоне температур от 10 до 125° плотность соединений структуры III больше, чем соединений структуры II при одинаковом суммарном числе диметилсилооксановых звеньев Σn , входящих в молекулу, и возрастает с уменьшением относительного количества диметилсилооксановых звеньев при $n=\text{const}$ в соединительном мостике

* Треугольник — органоциклотрисилооксан; четырехугольник — органоциклотетрасилооксан; пятиугольник — органоцикlopентасилооксан.

$d_1 > d_{II} > d_{III}$ в случае хлорфенильного заместителя у атома кремния в органосилесквиоксановом звене.

Изучение вязкости в широком диапазоне температур проводили в капиллярных вискозиметрах, а также в ротационном вискозиметре с коаксиальными цилиндрами, предназначенном для исследования маловязких жидкостей и изготовленном в СКБ Института нефтехимического синтеза АН ССР.

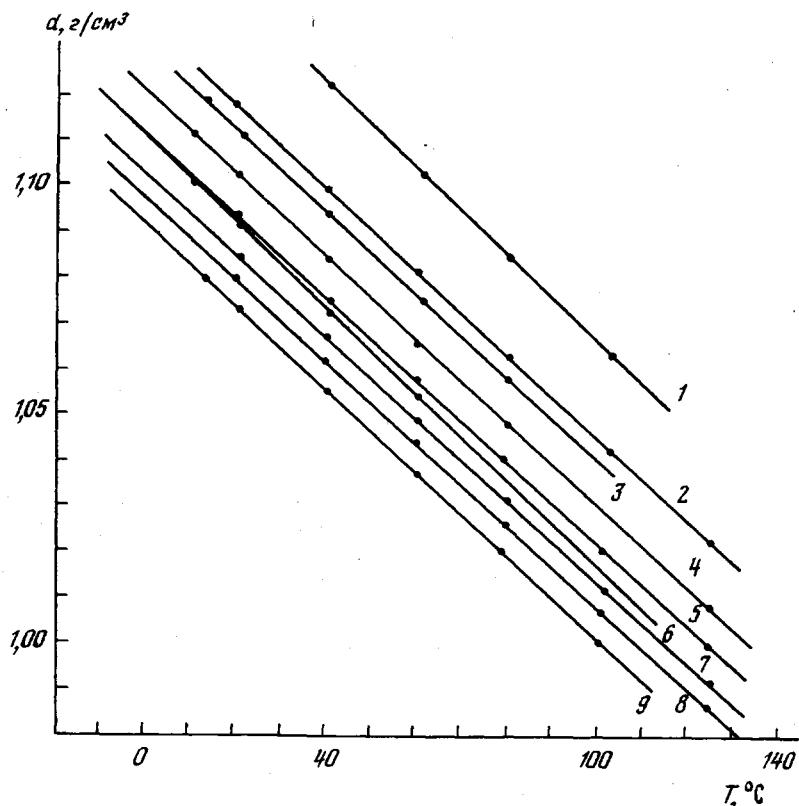


Рис. 1. Температурные зависимости плотности бис-[органсилоксана]-полидиметилсилоксанов ($R=C_6H_4Cl$) для структур II (1, 3, 4, 6, 9) при $n=0$ (1), 2 (3), 3 (4), 4 (6) и 6 (9); I при $n=3$ (2) и III (5, 7, 8) при $n=2$ (5), 3 (7) и 4 (8)

Минимальное время истечения в капиллярных вискозиметрах составляло ~ 60 сек., поэтому поправку на кинетическую энергию при расчете вязкости не вводили. Ошибка измерений обычно не превышала $\pm 5\%$. Точность терmostатирования в области низких температур от -20° до $+5^\circ$ составляла $\pm 0,5^\circ$, в области температур от 5° до 90° $\pm 0,01^\circ$.

На рис. 2 представлены температурные зависимости вязкости для ряда гантелейподобных соединений структуры II, имеющих в соединительном мостике 3 и 6 диметилсилоксановых звеньев и различные заместители в органосилесквиоксановых звеньях, входящих в концевые органосилоксатрасилоксаны ($R'=\text{CH}_3, C_6H_5, ClC_6H_4$). Из рисунка следует, что размеры и природа заместителей оказывают достаточно сильное влияние на вязкость соединения, что особенно отчетливо видно в области более низких температур. Столь сильные изменения вязкости при низких температурах вызваны ассоциативными силами, которые для соединений с хлорфенильным заместителем проявляются наиболее существенно. Введение ароматического кольца в качестве заместителя у атома кремния вносит

значительный вклад в изменение вязкости: наличие его уменьшает гибкость и подвижность молекул этого соединения, что приводит к возрастанию вязкости (рис. 2, кривые 2, 6), в то время как атом хлора в ароматическом кольце значительно меньше влияет на изменение вязкости (рис. 2, кривые 1, 2). Из сравнения кривых 1, 3 или 2, 4 следует, что с увеличением количества центральных диметилсилоксановых звеньев от 3 до 6 вязкость уменьшается. Рассчитанные значения энергии активации вязкого течения E_v , приведенные в табл. 1, показывают, что с ростом чис-

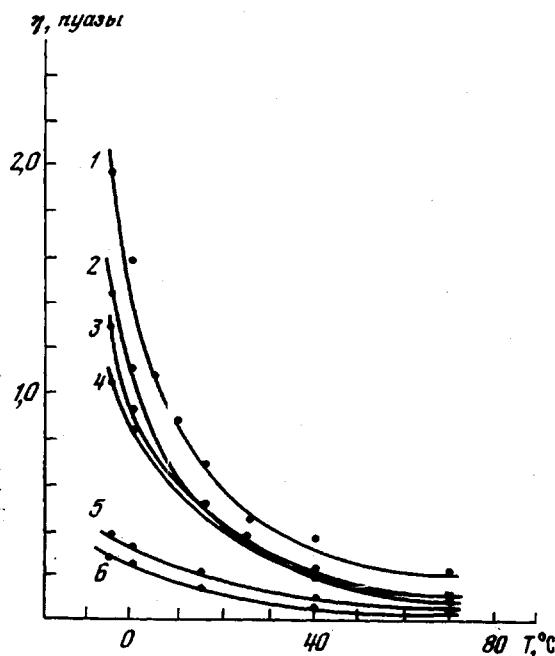


Рис. 2. Температурные зависимости вязкости бис-(органсилоксанов) для структуры II при $n=3$ (1, 2, 6) и $R=C_6H_4Cl$ (1), C_6H_5 (2), CH_3 (6), а также при $n=6$ (3, 4, 5) и $R=C_6H_4Cl$ (3), C_6H_5 (4) и CH_3 (5)

ла центральных диметилсилоксановых звеньев в гантелеподобных соединениях энергия активации уменьшается до определенного значения n в противоположность постоянному увеличению ее в ряду полидиметилсилоксановых олигомеров, блокированных trimетилсилоксигруппами [4]. Компенсирующее влияние полидиметилсилоксановых звеньев на значения вязкости особенно наглядно проявляется у гантелеподобных соединений с ароматическими заместителями в органосилесквиоксановом звене. Однако из найденных значений энергии активации вязкого течения следует, что дальнейшее возрастание числа диметилсилоксановых звеньев приводит к росту E_v (табл. 1, соединения 9–11).

При изучении температурной зависимости вязкости гантелеподобных соединений, имеющих постоянное число диметилсилоксановых звеньев в соединительном мостике и отличающихся размером органоциклосилоксана, т. е. числом диметилсилоксановых звеньев, входящих в циклосилоксановую группировку, оказалось, что при увеличении хлорфенильных радикалов на молекулу приблизительно на 13% для соединения I (табл. 1) по сравнению с соединением структуры III при $n=3$ вязкость при -20° для первого в 2 раза выше при значительно меньшей молекулярной массе.

Рассмотрение температурных зависимостей вязкости для соединений с одинаковым общим количеством диметилсилоксановых звеньев в молекулах для структур II и III $\Sigma n=10$ и 12 соответственно показало, что вязкость соединений структуры III выше вязкости соединений структуры II. Эти результаты можно объяснить тем, что переход диметилсилоксанового звена из линейной цепи в органоциклическую группировку ведет к уменьшению внутренних степеней свободы молекулы, которое

Таблица 1

**Физические свойства (плотность, вязкость, энергия активации вязкого течения)
бис-[органоциклогекси(тетра, пента)силокси]-полидиметилсилоксанов**

Соединение, №	Структура	Значение n	R'	d_4^{20} , г/см ³	η , $\frac{пуазы}{сст}$	E_B , ккал/моль
1	I	3	ClC ₆ H ₄	1,1179	<u>0,32</u> <u>28,60</u>	7,4
2	II	3	CH ₃	1,0197	<u>0,11</u> <u>10,78</u>	4,8
3	II	6	CH ₃	1,0133	<u>0,17</u> <u>16,77</u>	4,6
4	II	0	C ₆ H ₅	1,0867	—	
5	II	3	C ₆ H ₅	1,0642	<u>0,34</u> <u>31,90</u>	6,6
6 *	II	6	C ₆ H ₅	1,0466	<u>0,33</u> <u>31,50</u>	6,0
7	II	0	ClC ₆ H ₄	1,1400	<u>0,57</u> <u>50,00</u>	8,3
8	II	2	ClC ₆ H ₄	1,1107	<u>0,44</u> <u>39,60</u>	6,3
9	II	3	ClC ₆ H ₄	1,1020	<u>0,42</u> <u>38,10</u>	6,0
10	II	4	ClC ₆ H ₄	1,0907	<u>0,36</u> <u>33,00</u>	5,1
11 *	II	6	ClC ₆ H ₄	1,0722	<u>0,35</u> <u>32,60</u>	5,8
12	III	2	ClC ₆ H ₄	1,0940	<u>0,52</u> <u>47,50</u>	6,4
13	III	3	ClC ₆ H ₄	1,0847	<u>0,47</u> <u>43,30</u>	6,3
14 *	III	4	ClC ₆ H ₄	1,0804	<u>0,45</u> <u>41,65</u>	5,9

* Для соединений 6, 11, 14 не представилось возможным определить давление насыщенного пара в зависимости от температуры вследствие начала деструкции данных соединений при высоких температурах.

сопровождается изменением упаковки и повышением межмолекулярного взаимодействия молекул структуры III.

Исследование испаряемости гантелейподобных соединений структур II и III показало, что летучесть соединений с органоцикlopентасилоксановыми концевыми группами выше, чем с органоциклотетрасилоксановыми группами при 200 и 230°, имеющими одинаковое число диметилсилоксановых звеньев Σn и одинаковую молекулярную массу. Для всех соединений гантелейподобной структуры с увеличением количества диметилсилоксановых звеньев в соединительном мостике при одинаковых органоциклических концевых группах наблюдается снижение испаряемости (рис. 3).

Для соединений, представленных в табл. 2, изучена зависимость давления насыщенного пара от температуры. В исследованном интервале

температуру давление насыщенного пара может быть описано уравнениями типа

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

где T — температура, $^{\circ}\text{К}$, P — давление пара, tor , A , B , C — коэффициенты.

По уравнению (1) рассчитаны температуры точки нормального кипения $T_{\text{н.т.к.}}$, теплоты испарения при нормальной точке кипения $\Delta H_{\text{исп.н.т.к.}}$ и при 25° , энтропия испарения в нормальной точке кипения $\Delta S_{\text{исп.н.т.к.}}$ для соединений 2, 4, 7 (табл. 1).

Нам представлялось интересным сравнить теплоту и энергию испарения гантелеподобных соединений с полидиметилсилоксаном, блокиро-

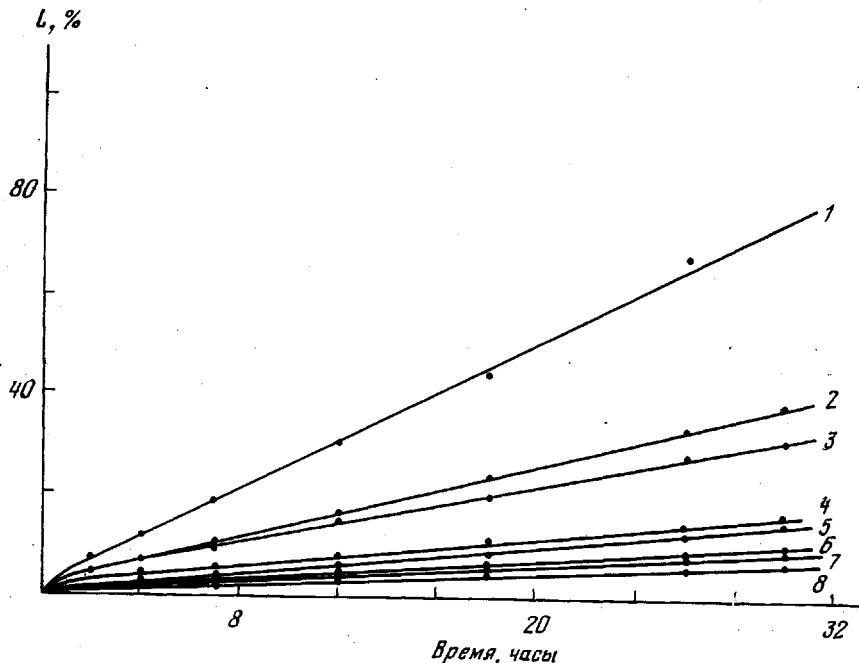


Рис. 3. Летучесть L бис-[оргanoциклотетра(пента)силокси]-полидиметилсилоксанов ($R=C_6H_5Cl$) при $T=200^{\circ}$ для структур II (1-5) при $n=0$ (1); 2 (2); 3 (3), 4 (4) и 6 (5) и III (6-8) при $n=2$ (6), 3 (7) и 4 (8)

ванным триметилсилоксигруппами, например с M_2D_9 (M — триметилсилоксигруппа). Для M_2D_9 энергия испарения, определенная ранее, составляла $\Delta E=21,6$ ккал/моль [4]. Бис-(гептаметилциклотетрасилокси)-гексаметилтрисилоксан (табл. 2, соединение 1) среди гантелеподобных соединений является наиболее близким по составу к M_2D_9 . Оба имеют одинаковое число диметилсилоксановых звеньев (D), равное девяти, но во втором соединении они на две третьих входят в органоциклотетрасилоксановую группировку и на одну треть в линейную цепь, а в первом — только в линейную цепь. Помимо указанного отличия эти соединения различаются еще двумя звеньями, в первом содержатся два M -звена, во втором два Т-звена, в связи с чем можно предположить, что в гантелеподобном соединении энергия испарения может быть меньше, так как в молекуле на четыре метильных группы меньше. Найденное значение энергии испарения для гантелеподобного соединения указывает на то, что вклад от концевых органоциклоксилоксановых группировок чрезвычайно мал (табл. 2). Энергия испарения одного моля жидкости определена по уравнению (2)

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

Учитывая тот факт, что вклад концевых органоцикlosилоксановых группировок в значения теплоты и энергии испарения может быть не аддитивен с ростом числа диметилсилоксановых звеньев в соединительном мостике, как это имело место при исследовании влияния концевых гентаметилциклотрасилоксанилэтильных групп в полидиметилсилоксанных олигомерах [2], поэтому мы сочли более целесообразным провести сопоставление значений $\Delta H_{\text{исп}}$ и $\Delta E_{\text{исп}}$ для гантелеподобных соединений, имеющих минимальное расстояние между органоциклотрасилоксановыми группировками, т. е. один атом кислорода или группу $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ как

Таблица 2
Постоянные уравнений (1) и (3), энтропия, энталпия и энергия испарения
бис-(органоциклотрасилокси)-оксидов и
бис-(органоциклотрасилокси)-полидиметилсилоксанов, имеющих структуру II

Соединение, №	Число (M ₂ SiO) n	R'	$\frac{A}{A'}$	$\frac{B}{B'}$	C	$T_{\text{н.т.к.}}$, °C	$\Delta H_{\text{исп.}}$, ккал/моль при	$T_{\text{н.т.к.}}$, 25°	$\Delta S_{\text{исп.}}$, ккал/моль·град	$\Delta E_{\text{исп.}}$, ккал/моль
							при			
1	3	CH ₃	48,30069	6659,23	-2,48478	351,4	14,56	22,66	23,3	21,96
2	0	C ₆ H ₅	11,20970	4184,24	-0,6181	361,1	18,37	18,78	28,96	18,06
3	0	ClC ₆ H ₄	25,30408	5265,44	-5,16943	398,8	17,20	21,04	25,60	20,24
4	3	ClC ₆ H ₄	9,20977	4476,31	-	434,1	-	-	28,96	19,62 *
5	4	ClC ₆ H ₄	-	-	-	437,5	-	-	21,76	20,89 *
			9,57105	4754,60	-					

* $\Delta E_{\text{исп}}$ рассчитана по уравнению (2), где $\Delta H_{\text{исп}}$ — средняя теплота испарения, равная 18,30; 20,48 и 21,76 ккал/моль для соединений 3, 4 и 5 соответственно.

соединительные мостики. В этих соединениях, по-видимому, должно максимально проявляться влияние концевых органоцикlosилоксановых и органоцикlosилоксанилэтильных групп. Условно этим соединениям в ряду полидиметилсилоксанных олигомеров соответствует M₂D₆. Найденные значения теплоты и энергии испарения для *бис*-(органоциклотрасилокси)-оксидов приведены в табл. 2 и 3, а для *бис*-(гентаметилциклотрасилокси)-этилена и *бис*-(гентаметилциклотрасилоксиэтilen)-диметилсилана эти значения получены экстраполяцией результатов, приведенных ранее [2] (табл. 3, соединения 4, 5).

Сопоставление этих данных показывает, что переход от полидиметилсилоксана, блокированного триметилсилоксигруппами, к гантелеподобным органосилоксанным соединениям сопровождается лишь незначительным возрастанием энергии испарения, и вклад этиленового мостика приблизительно равен вкладу двух фенильных заместителей у атома кремния в органосилесквиоксановом звене.

Давление насыщенного пара от температуры для соединений 4, 5 (табл. 2) определено по уравнению (3)

$$\lg P = A' - B'/T, \quad (3)$$

где T — температуры точки нормального кипения, °К; A' и B' — коэффициенты уравнения.

Таким образом, найденные значения теплот и энергий испарения указывают на малый вклад концевых органоциклотрасилоксанных групп

Таблица 3

Энергии испарения для гантелеподобных органосилоксановых и органокарбосилоксановых соединений

Соединение, №	Формула	$\Delta E_{\text{исп.}}$, ккал/моль
1	M_2D_6	16,8 [4]
2	$R_2 \begin{array}{c} \\ C_6H_5 \end{array} O \begin{array}{c} \\ C_6H_5 \end{array} R_2$ $R_2 \quad R_2 \quad R_2 \quad R_2$	18,1
3	$R_2 \begin{array}{c} \\ ClC_6H_4 \end{array} O \begin{array}{c} \\ C_6H_4Cl \end{array} R_2$ $R_2 \quad R_2 \quad R_2 \quad R_2$	20,3
4	$R_2 \begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array} -CH_2 -CH_2 \begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array} R_2$ $R_2 \quad R_2 \quad R_2 \quad R_2$	18,5
5	$R_2 \begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array} -CH_2 -CH_2 \begin{array}{c} \\ Si(CH_3)_2 \end{array} -CH_2 \begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array} R_2$ $R_2 \quad R_2 \quad R_2 \quad R_2$	21,0

при метильном обрамлении у всех атомов кремния. Введение ароматических заместителей в гантелеподобные соединения приводит к возрастанию энергии межмолекулярного взаимодействия. Полученные результаты по возрастанию энергии испарения за счет замены метильных заместителей на ароматические хорошо согласуются с увеличением значений энергии активации вязкого течения для этих же соединений (табл. 1).

Суммируя результаты физико-химических исследований свойств ряда *bis*-[органоциклотри(тетра, пента)силокси]-полидиметилсилоанов, выявлено, что вклад концевых органоциклических группировок является незначительным, но с увеличением размера органоциклического он возрастает, а с увеличением расстояния между концевыми группами — уменьшается. Следует отметить существенное влияние ароматических заместителей на увеличение энергии активации вязкого течения, теплоты и энергии испарения и плотности исследованных соединений.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 IV 1978

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. H. J. Fletcher, M. J. Hunter, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2918, 1949.
2. К. А. Андрианов, И. А. Лавыгин, В. Е. Дицент, В. М. Котов, Т. А. Пряхина, М. Н. Золоторева, Н. А. Терентьев, Высокомолек. соед., A19, 76, 1977.
3. К. А. Андрианов, А. И. Черняевский, Н. Н. Макарова, Изв. АН СССР, серия химич., 1979.
4. D. F. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc., 68, 691, 1946.

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF *bis*-[ORGANOCYCLOTRI-(TETRA, PENTA) SILOXY]-POLYDIMETHYL SILOXANES

**Andrianov K. A., Vinogradov G. V., Ditsent V. E., Titkova L. V.,
Makarova N. N., Chernyavsky A. I., Terentieva N. A.**

Summary

Temperature relationships of density, dynamical and kinematic viscosities, saturated vapour pressure are investigated; activation energy of viscous flow, heat and energy of the evaporation of *bis*-[organocyclotri(tetra, penta)siloxy]-polydimethyl siloxanes are determined depending on a length of polydimethyl siloxane chain and terminal organocyclosiloxane groups.