

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 128.
2. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, «Мир», 1974, стр. 236.
3. А.Л. Ал. Бердин, С.А. Вольфсон, Н.С. Ениколопян, Кинетика полимеризационных процессов, «Химия», 1978, стр. 178.
4. А.Ю. Шаулов, Тезисы III Всесоюзной конференции по диффузионным явлениям в полимерах, Рига, 1977.
5. А.Ю. Шаулов, А.В. Шапиро, А.Г. Склярова, А.М. Вассерман, А.Л. Бучаченко, Г.Р. Розанцев, Н.С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A16, 2680, 1974.
6. А. Норт, В кн. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров, «Мир», 1977, стр. 162.
7. Ю.Э. Кирш, Н.Р. Павлова, В.А. Кабанов, Докл. АН СССР, 218, 863, 1974.
8. Ю.Я. Готлиб, Н.Р. Павлова, Ю.Э. Кирш, В.А. Кабанов, Высокомолек. соед., A19, 1150, 1977.
9. А.М. Вассерман, Т.А. Александрова, Ю.Э. Кирш, Высокомолек. соед., A22, № 2, 1980.
10. I. Hughes, A. M. North, Trans. Faraday Soc., 60, 960, 1964.
11. В.А. Агасандян, Э.А. Гросман, Х.С. Багдасарьян, А.Л. Литманович, В.Я. Штерн, Высокомолек. соед., 8, 1580, 1966.
12. Г.Г. Пименов, А.Г. Стежко, Н.М. Азанчев, В.Д. Скирда, Высокомолек. соед., B20, 180, 1978

УДК 541.64:547.1'128:539.2

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ОЛИГОДИМЕТИЛДИФЕНИЛСИЛОКСАНОВ

Лавыгин И.А., Скорогодов И.И., Лейтан О.В.,
Зайцева Л.Я., Прибылко А.М., Телегина Н.П.

Варьируя химическую природу радикала у атома кремния, можно в широких пределах изменять комплекс физико-химических свойств олигодиметилсилооксанов. Однако в отличие от полидиметилсилооксанов свойства олигооргансилооксанов с другими заместителями у кремния, в частности с фенильными группами, исследованы недостаточно.

В настоящей работе изучена зависимость физических свойств олигодиметилдифенилсилооксанов от содержания дифенилсилооксовых звеньев и длины цепи молекулы.

Исследовали α -, ω -триметилсилоксидиметилдифенилсилооксовые олигомеры общей формулы $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, у которых распределение диметилсилооксовых D и дифенилсилооксовых D''-звеньев в молекуле было статистическим.

Исследованные олигомеры были получены перегруппировкой диметил- и дифенилциклосилооксанов с гексаметилдисилооксаном под действием активного катализатора. Уточнение состава олигомеров проводили методом реакционной хроматографии.

Условные формулы олигомеров приведены в таблице, из которой видно, что у олигомеров 1–5 увеличивается содержание звеньев типа D'' в молекуле при постоянной длине цепи (14 атомов кремния), а у олигомеров 2, 6–9 – возрастает длина цепи при постоянном содержании D''-звеньев (36–39 вес. %).

Показатель преломления n_D олигомеров определяли на рефрактометре ИРФ-22, плотность ρ – пикнометрически, поверхностное натяжение σ – методом висящей капли с последующим расчетом σ с помощью таблиц Фордхема [1], вязкость – в капиллярном вискосизметре ВПЖ-2, а температуру стекловления T_c – термомеханическим методом.

Постоянные уравнений (1)–(3), температуры стеклования T_c , вязкость η , энергия активации вязкого течения E_ν и межмолекулярного взаимодействия E_σ , мольная поверхностная энтропия ΔS_σ α,ω -тристрилсиликсидиметилдифенилсиликсанов

Олиго-мер №	Условная формула *	ρ_{20}^{20} г/см ³	$a \cdot 10^4$	$a_1 \cdot 10^8$	$d_l \cdot 10^4$, град ⁻¹	n_D^{20}	$b \cdot 10^4$	$\frac{\sigma_{20}}{c \cdot m^2}$	$c \cdot 10^2$	T_c , °C	η_{20} , см ² /засыпка	E_ν , ккал/моль	E_σ , ккал/моль	ΔS_σ , ккал/моль·град
1	MD _{10,5} D _{1,5} ''M	1,0142	8,110	7,711	9,12	1,4536	3,74	20,72	6,80	-101	69,90	4,40	4,93	2,29
2	MD _{9,5} D _{2,5} ''M	1,0444	7,821	8,679	8,46	1,4803	3,59	20,85	3,51	-82	182,6	5,12	5,19	1,05
3	MD ₉ D ₃ ''M	1,0548	7,763	4,131	8,34	1,4912	3,74	21,55	6,42	-73	251,8	5,26	5,49	2,30
4	MD ₈ D ₄ ''M	1,0769	7,369	6,626	7,66	1,5110	3,74	22,49	4,82	-62	716,5	5,30	5,98	1,73
5	MD _{7,5} D _{4,5} ''M	1,0865	7,060	-20,49	7,88	1,5199	3,88	22,39	3,54	-53	1232	5,76	6,07	1,45
6	MD _{13,5} D _{3,5} ''M	1,0440	7,456	-5,574	7,63	1,4784	3,66	21,0	5,33	-82	214,9	5,55 **	5,24	1,52
7	MD ₁₆ D ₄ ''M	1,0493	7,690	11,89	8,13	1,4836	3,71	21,55	5,12	-	281,3	5,31	5,35	1,73
8	MD ₂₅ D ₆ ''M	1,0504	7,788	15,49	8,15	1,4812	3,70	22,00	5,08	-82	387,3	5,40	5,45	1,68
9	MD ₂₇ D ₇ ''M	1,0551	7,441	-3,172	7,50	1,4830	3,87	22,2	5,68	-77	624,2	5,95 **	5,53	1,95

* M=—O_{0,5}Si(CH₃)₃; D=—OSi(CH₃)₂; D''=—OSi(C₆H₅)₂.

** В интервале температур 50–100°.

Зависимости n_D , ρ и σ от температуры были аппроксимированы следующими уравнениями (в скобках изученные интервалы температур, $^{\circ}\text{C}$):

$$n_D^t = n_D^{20} - b(t-20) \quad (10-40) \quad (1)$$

$$\rho_t^t = \rho_{t=20}^{20} - a_1(t-20) + a_2(t-20)^2 \quad (-40-+200) \quad (2)$$

$$\sigma_t^t = \sigma_{t=20}^{20} - c(t-20) \quad (20-80) \quad (3)$$

Коэффициенты уравнений (1) – (3), вычисленные методом наименьших квадратов, приведены в таблице. Средняя относительная погрешность расчета по этим уравнениям составляет соответственно 0,03; 0,04 и 0,3%.

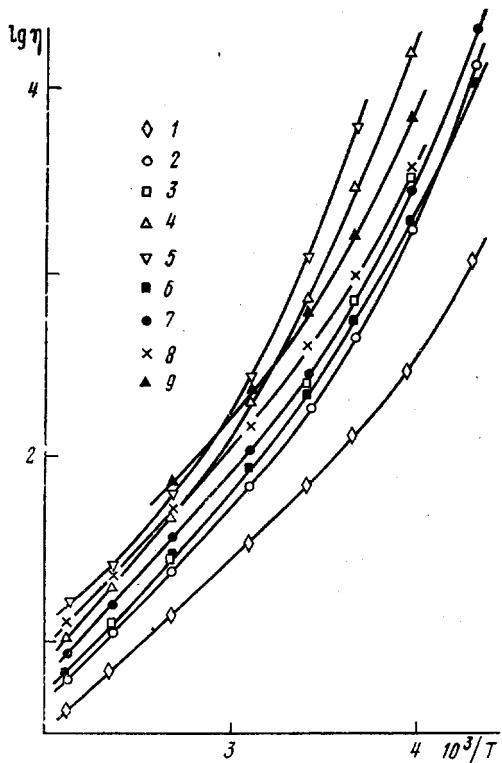


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость логарифма вязкости от величины обратной абсолютной температуры (здесь и далее номера кривых и экспериментальных точек соответствуют номерам олигомеров в таблице)

Рис. 2. Зависимость показателя преломления n_D , плотности ρ и поверхностного натяжения σ от числа атомов кремния в молекуле олигомера n_{Si}

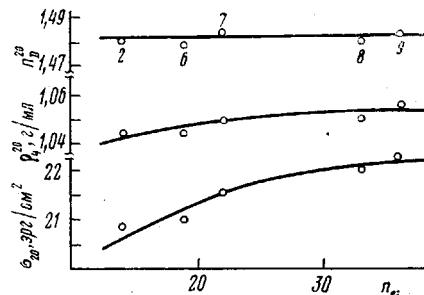


Рис. 2

В таблице приведены значения вязкости олигомеров η при 20° . Зависимость вязкости от температуры, как следует из рис. 1, не описывается уравнением Френкеля в исследованном интервале температур. Рассчитанные по этому уравнению (для интервала температур $100-200^{\circ}$) величины энергии активации вязкого течения E_v находятся в пределах 4,4–6 ккал/моль (таблица).

Температуры стеклования олигомеров лежат в пределах от -101 до -53° (таблица).

По экспериментальным значениям плотности и поверхностного натяжения была рассчитана энергия межмолекулярного взаимодействия олигомеров E_s по формуле: $E_s = 6k\sigma(\bar{M}/\rho)^{1/2}N^{1/2}$, где k – коэффициент, учитывающий тип симметрического расположения звеньев на поверхности раздела фаз, по величине близкий к 1 [2], \bar{M} – молекулярная масса усредненного повторяющегося звена олигомера [3].

С увеличением длины цепи олигомеров от 14 до 36 атомов кремния (рис. 2) показатель преломления остается постоянным, по-видимому, уже достигнув своего предельного значения в данном полимерномологическом ряду. То же можно сказать и о температуре стеклования. В отличие от

этих характеристик ρ и σ слабо, а η значительно увеличиваются по мере удлинения цепи молекулы.

Увеличение содержания D''-звеньев в молекуле приводит к возрастанию величин всех изученных физических свойств (см. таблицу, олигомеры 1–5). Как следует из рис. 3, на котором кроме результатов настоящего исследования представлены данные работы [4], в исследованной области

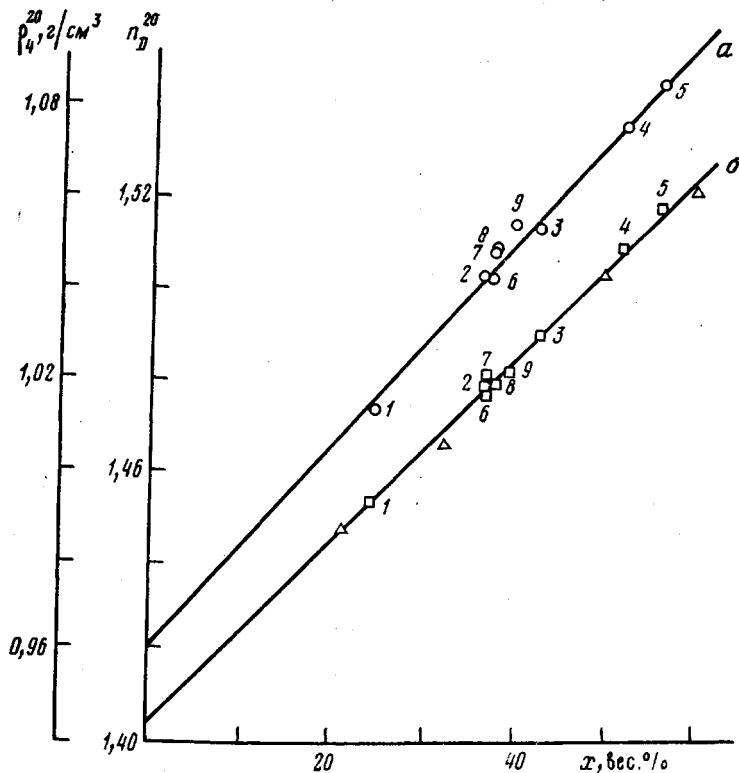


Рис. 3. Зависимость плотности (а) и показателя преломления (б) от содержания D''-звеньев в молекуле олигомера (X , вес.%) (треугольники – данные работы [4])

составов n_D и ρ при 20° являются линейными функциями содержания D''-звеньев x , выраженного в вес. %

$$n_D^{20} = 1,4053 + 2,037 \cdot 10^{-3} x \quad (4)$$

$$\rho_4^{20} = 0,9630 + 2,254 \cdot 10^{-3} x \quad (5)$$

Относительная погрешность расчетов по уравнениям (4) и (5) соответственно равна 1 и 0,2%.

Из уравнений (4) и (5) следует, что при $x=0$ $n_D^{20}=1,4053$, $\rho_4^{20}=0,9630$. Эти величины близки к предельному значению показателя преломления полидиметилсилоксанов (ПДМС) и плотности ПДМС с молекулярной массой 1–2 тыс. (соответственно 1,406 и 0,96).

Поскольку соотношения (4) и (5) достаточно корректно описывают зависимости $n_D^{20}(x)$ и $\rho_4^{20}(x)$ в ряду α -, ω - trimетилсилоксидиметилдифенилсилоксанов, нам кажется, что они могут найти применение для установления состава олигодиметилдифенилсилоксанов по величинам их плотности или показателя преломления в пределах содержания звеньев D'' от 0 до 60 вес. % и длины цепи молекулы от 12 атомов кремния и выше.

Температурный коэффициент показателя преломления в ряду исследованных соединений сохраняет постоянное значение. В отличие от него температурные коэффициенты плотности и объемного расширения законо-

мерно снижаются при увеличении содержания дифенилсилоксигруппы (таблица).

В отличие от плотности и показателя преломления значения T_c и σ являются линейными функциями не весовой, а мольной доли φ дифенилсилоксизвеньев (рис. 4). В первом случае эта зависимость реализуется для всех исследованных образцов олигомеров независимо от длины цепи

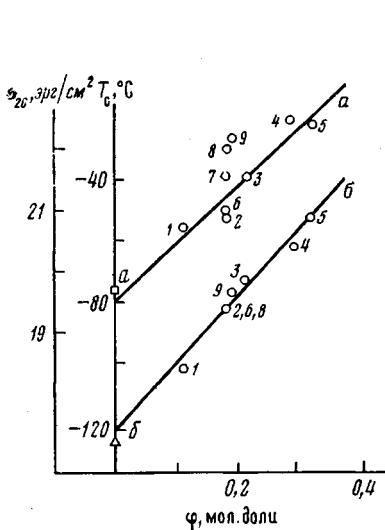


Рис. 4

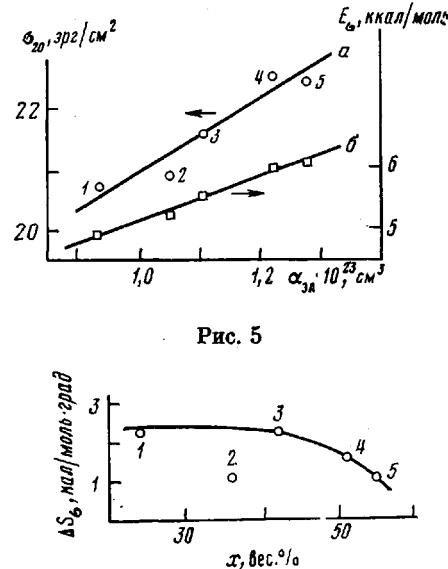


Рис. 5

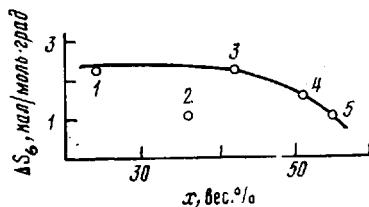


Рис. 6

Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения (a) и температуры стеклования (б) от содержания D''-звеньев (а – найдено по данным работы [5], б – данные работы [6])

Рис. 5. Зависимость между поверхностным натяжением (a), энергией межмолекулярного взаимодействия (б) и электронной поляризуемостью $\alpha_{\text{эл}}$

Рис. 6. Зависимость поверхностной энтропии ΔS_{σ} от содержания D''-звеньев

и с точностью ~2% может быть аппроксимирована уравнением

$$T_c = 210,662\varphi - 120,15, \quad (6)$$

в котором температура стеклования выражена в °С. Экстраполяция этой зависимости к $\varphi=0$ дает величину T_c , близкую к предельной температуре стеклования ЦДМС (~126° [6]). Таким образом, зависимость (6) позволяет предсказать величину T_c для α -, ω -тритметилсилоксидиметилдифенилсилоксанов известного состава и тем самым предвидеть их поведение при низких температурах или решить обратную задачу.

Линейная зависимость поверхностного натяжения от φ наблюдается только для олигомеров с одинаковой длиной цепи (олигомеры 1–5). Экстраполяция зависимости $\sigma(\varphi)$ к $\varphi=0$ дает величину σ_0 , близкую к той же для ПДМС с той же длиной цепи, что и у олигомеров 1–5 (19,7 дин/см [5]). При увеличении длины цепи σ возрастает (олигомеры, 8, 9), и это свидетельствует о том, что найденная зависимость $\sigma(\varphi)$ в отличие от зависимости $n_D^{20}(x)$ не может быть применена для выяснения состава олигодиметилдифенилсилоксанов в широкой области изменения молекулярных масс.

С увеличением содержания D''-звеньев увеличивается мольная рефракция R_D , вычисленная по уравнению Лорентца – Лоренца, и электронная поляризуемость молекулы $\alpha_{\text{эл}}$, рассчитанная по формуле $\alpha_{\text{эл}}=3R_D/4\pi N$. Оказалось, что между поверхностным натяжением и энергией межмолеку-

лярного взаимодействия, с одной стороны, и электронной поляризуемостью молекул олигомеров, с другой, существует линейная зависимость (рис. 5), которая свидетельствует о том, что в дисперсионную составляющую свободной поверхностной энергии определенный вклад вносится диполями, индуцированными в анизотропном силовом поле поверхностного слоя олигомера.

Ранее [3, 7] нами был разработан подход к оценке внутримолекулярной подвижности олигомеров и полимеров в блоке, основанный на расчете изменения мольной поверхностной энтропии при выходе молекулы олигомера из объемной фазы в поверхностный слой. Применение этой процедуры к рассматриваемым олигомерам показало, что во всех случаях изменение мольной поверхностной энтропии ΔS_e положительно, причем увеличение содержания в молекулах олигомеров дифенилсилоксизвеньев приводит к снижению величины ΔS_e (рис. 6).

Это обстоятельство свидетельствует о возрастающем ограничении внутримолекулярной подвижности в олигодиметилдифенилсилоксанах при введении в их состав дифенилсилоксновых звеньев. Это заключение находится в согласии с результатами работ [8–11], полученными при изучении гидродинамических свойств полидиметилдифенилсилоксанов в растворе. Следовательно, при содержании в молекуле D''-звеньев более 10% фенильные группы начинают взаимодействовать между собой, вследствие чего уменьшается гибкость цепи молекулы из-за возрастания энергетического барьера внутреннего вращения. Из наших данных следует, что заметное уменьшение внутримолекулярной подвижности полидиметилдифенилсилоксанов в блоке должно происходить при содержании D''-звеньев ~40% и выше.

Заторможенность внутреннего вращения, по-видимому, является основной причиной повышения уровня межмолекулярного взаимодействия в таких системах, что в свою очередь приводит к возрастанию значений их физических свойств.

Поступила в редакцию
15 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Fordham, Proc. Roy. Soc., 194, 1, 1948.
2. Э. А. Мелвин-Хьюз, Физическая химия, Изд-во иностр. лит., 1962.
3. И. А. Лавыгин, И. И. Скорогодов, М. В. Соболевский, Д. В. Назарова, М. Б. Логарев, О. Н. Кудинова, Т. В. Воропаева, Высокомолек. соед., A18, 90, 1976.
4. М. В. Соболевский, Д. В. Назарова, Пласт. массы, 1964, № 5, 19.
5. H. W. Fox, P. W. Taylor, W. A. Zisman, Industr and Engng Chem., 39, 1401, 1947.
6. K. A. Andrianov, G. L. Slonimsky, A. A. Zdanov, V. Yu. Levin, Yu. K. Godovsky, V. A. Moskalenko, J. Polymer Sci., 10, A-1, 1, 1972.
7. И. А. Лавыгин, И. И. Скорогодов, М. В. Соболевский, Д. В. Назарова, О. В. Лейтан, Л. В. Коновалова, В. В. Стегалкина, Высокомолек. соед., B19, 749, 1976.
8. Е. Г. Эренбург, Т. Г. Карташева, М. А. Еремина, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A9, 2709, 1967.
9. В. Н. Плетков, Э. В. Фрисман, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1001, 1960.
10. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Е. О. Осипчук, Высокомолек. соед., A10, 1097, 1968.
11. Т. Г. Карташева, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., B11, 693, 1969.