

## 聚二甲基硅氧烷在混合溶剂中的 粘度和光散射\*

余世誠 徐种德

(中国科学院化学研究所) (中国科学技术大学)

聚二甲基硅氧烷(PDMS)由于硅原子半径较大,主链由—O—联结,在所有高分子中平衡态柔性为最高。Scott等<sup>[1]</sup>自六甲基二硅氧烷热力学数据认为Si—O键内旋转势垒高度仅几百卡;Flory等<sup>[2]</sup>,Сказка<sup>[3]</sup>从高分子链构象统计计算,没有远程相互作用下均方末端距相当接近自由内旋转均方末端距值;作为典型的柔性链高分子,其溶液性质研究逐渐引起重视。聚二甲基硅氧烷-溶剂-非溶剂体系研究得很少,仅Price, Bianchi<sup>[4]</sup>报导一个级份( $\bar{M}_w = 4.6 \times 10^5$ )在甲苯-邻苯二甲酸二乙酯体系中的粘度和光散射。PDMS分子无扰尺寸的温度依赖性,文献报导出入甚大;Schulz<sup>[5]</sup>从七种单一 $\theta$ -溶剂研究各个级份结果,  $[\eta]_\theta$ 值几乎不依赖于温度;桑原等<sup>[6]</sup>在两个 $\theta$ -温度测定特性粘数,随温度升高略微降低;Ciferri<sup>[7]</sup>, Mark, Flory<sup>[8]</sup>采用良溶剂内 $[\eta]$ 值的温度依赖性外推,以及钱元元、余世诚、高玉书<sup>[9]</sup>调节混合溶剂组成得到 $[\eta]_\theta$ 值的温度依赖性均为正值。在这些工作中有一个问题亟需澄清,即给定聚合度的高分子链不存在远程相互作用下的无扰尺寸在同一温度不同 $\theta$ -溶剂中末端距是否为恒定值?Burchard<sup>[10]</sup>曾测定酹淀粉三异氰酸苯酯一个级份20°C在两种 $\theta$ -溶剂:丁酮-甲醇体系( $\gamma = 0.340$ ),二氧六环-甲醇体系( $\gamma = 0.510$ )的末端距,  $\sqrt{h_0^2}$ 值分别为630 Å和950 Å,相差50%。Crescenzi, Flory<sup>[11]</sup>测定四个PDMS级份( $\bar{M}_w = 0.55 - 1.20 \times 10^6$ )在丁酮( $T_\theta = 20^\circ\text{C}$ ),全氟辛烷-对称二氟四氯乙烷(33.17:66.83重量比,  $T_\theta = 22^\circ\text{C}$ )的 $[\eta]_\theta$ 值相差约30%。本工作选择乙苯-邻苯二甲酸二乙酯体系,庚烷-氯苯体系,庚烷-二氧六环体系在25°C时测定了PDMS级份的粘度,从混合溶剂的特性粘数极大值估计了PDMS的溶度参数, $\theta$ -溶剂组成用Elias沉淀点法<sup>[12]</sup>求取,乙苯-邻苯二甲酸二乙酯体系 $\theta$ -条件经光散射法核对,庚烷-二氧六环体系 $\theta$ -条件以Houwink方程 $[\eta] = KM^\alpha$ 中 $\alpha = \frac{1}{2}$ 为判据,订定了 $[\eta]_\theta$ - $M$ 关系。

A, B和C三个级份25°C时在乙苯-邻苯二甲酸二乙酯体系中的特性粘数 $[\eta]$ 和Huggins参数 $k'$ 对混合溶剂组成 $\gamma_w$ 关系见图1,  $[\eta]$ 值随酯含量增加单值地下降,  $k'$ 值由良溶剂中的0.37升至0.98、0.87和0.71,接近 $\theta$ -条件时变化较陡。级份C 25°C时在庚烷-氯苯体系,庚烷-二氧六环体系中 $[\eta]$ 和 $k'$ 值对混合溶剂组成 $\gamma_w$ 关系见图2和图3,分别在 $\gamma_w = 33.0\%$ 和 $\gamma_w = 24.0\%$ 处出现一个平坦极大,假定混合溶剂的溶度参数 $\delta_m$ 可由纯溶剂溶度参数 $\delta_1, \delta_2$ ,体积分数 $\forall_1, \forall_2$ 线性加和计算

\* 1964年6月4日收到。部分粘度数据取自孙若訥毕业论文(中国科学技术大学, 1963)。

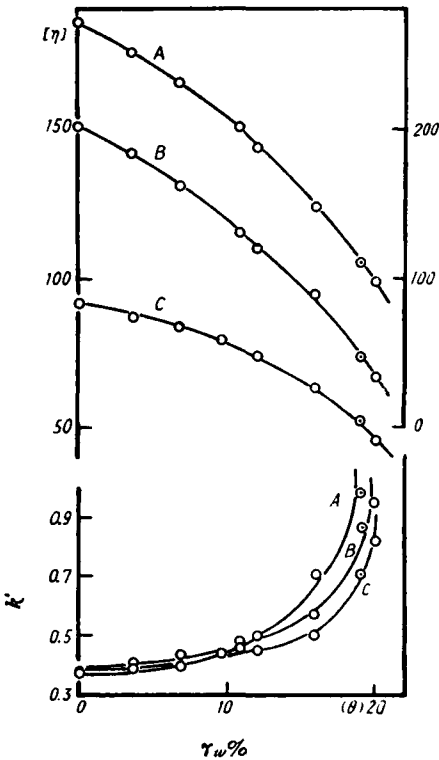


图1 聚二甲基硅氧烷-乙苯-邻苯二甲酸二乙酯体系特性粘度-混合溶剂组成曲线, 25°C

- A 试样 I 级分  $p \frac{3}{5} p \frac{1}{2}$   $\bar{M}_w = 19.7 \times 10^4$   
 B 试样 II  $p \frac{1}{4} p \frac{3}{5}$   $\bar{M}_w = 86.8 \times 10^4$   
 C 试样 III  $p \frac{4}{5} p \frac{3}{5}$   $\bar{M}_w = 34.0 \times 10^4$

$$\delta_{混} = \delta_1 \psi_1 + \delta_2 \psi_2$$

取  $\delta_{庚烷} = 7.43$ ,  $\delta_{乙苯} = 9.70$ ,  $\delta_{二氯六环} = 10.15^{[13]}$ , 自上述体系  $[\eta]$  极大值时的溶剂组成估计 PDMS 的溶解参数为 7.9 和 8.0, 与 Mangaraj<sup>[14]</sup> 从溶胀法测得  $\delta = 7.6$  相当接近。

级份 C 25°C 在乙苯-邻苯二甲酸二乙酯体系光散射数据见图 4 和表 2, 各个  $\gamma_w$  时  $\frac{Kc}{R_{90}}$  对  $c$  作图呈线性, 得到的重均分子量  $\bar{M}_w$  值因溶剂-非溶剂体系折光指数还不完全相同(乙苯  $n_D^{25} = 1.493$ , 邻苯二甲酸二乙酯  $n_D^{25} = 1.498$ )起伏 7% 左右。随着酯含量增加第二维利系数  $A'_2$  值逐渐减小(图 5), 到  $\gamma_w = 20.0\%$  时  $A'_2 = -0.18 \times 10^{-4}$ ,

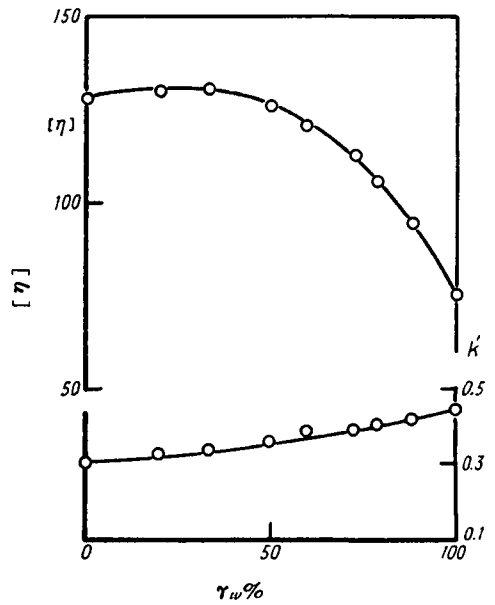


图2 聚二甲基硅氧烷-庚烷-氯苯体系特性粘度-混合溶剂组成曲线, 25°C

试样 III 级分  $p \frac{4}{5} p \frac{3}{5}$   $\bar{M}_w = 34.0 \times 10^4$

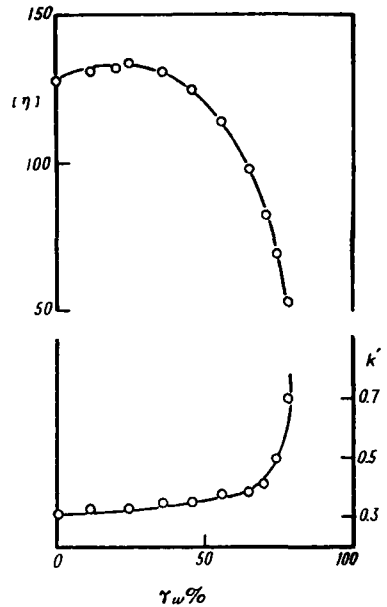


图3 聚二甲基硅氧烷-庚烷-二氯六环体系特性粘度-混合溶剂组成

试样 III 级分  $p \frac{4}{5} p \frac{3}{5}$   $\bar{M}_w = 34.0 \times 10^4$

表 1 聚二甲基硅氧烷在各种溶剂中的特性粘数, 25℃

| 溶 液 参 数                                      | 四氯化碳<br>8.62 | 环己烷<br>8.25 | 庚烷<br>7.43 | 甲苯<br>8.94 | 乙苯<br>8.75 | 氯苯<br>9.70 | 丁酮<br>9.30 |
|----------------------------------------------|--------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 級份 A (試样 I $p \frac{3}{5} p \frac{1}{2}$ )   | 403          | 398         | 390        | 305        | 272        | 201        | 113        |
| 級份 B (試样 II $p \frac{1}{4} p \frac{3}{5}$ )  | —            | —           | 210        | 170        | 151        | 119        | 74.3       |
| 級份 C (試样 III $p \frac{4}{5} p \frac{3}{5}$ ) | 133          | 131         | 128        | 100        | 92.3       | 75.5       | 53.8       |

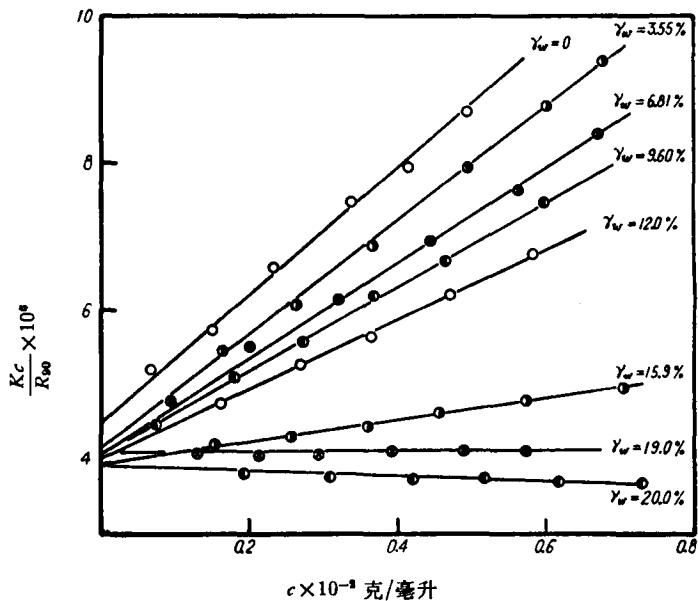


图 4 聚二甲基硅氧烷級份 C 在乙苯-邻苯二甲酸二乙酯体系中的光散射数据, 25℃

表 2 聚二甲基硅氧烷級份 C 在乙苯-邻苯二甲酸二乙酯体系中的光散射和粘度, 25℃

| $\gamma_w$<br>酯% | $\bar{M}_w \times 10^{-4}$ | $A'_a \times 10^4$ | $[\eta]$ | $P^{-1}(\theta)$ | $\sqrt{\lambda^2}, \text{\AA}$ | $[\eta]$ | $k'$ |
|------------------|----------------------------|--------------------|----------|------------------|--------------------------------|----------|------|
| 0                | 34.0                       | 4.36               | 1.69     | 1.52             | 950                            | 92.3     | 0.39 |
| 3.55             | 32.9                       | 3.86               | 1.50     | 1.37             | 820                            | 88.3     | 0.41 |
| 6.81             | 33.0                       | 3.24               | 1.46     | 1.34             | 780                            | 84.0     | 0.41 |
| 9.60             | 32.2                       | 2.84               | 1.43     | 1.31             | 750                            | 79.5     | 0.44 |
| 12.0             | 31.5                       | 2.36               | 1.36     | 1.26             | 690                            | 74.0     | 0.45 |
| 15.9             | 31.5                       | 0.78               | 1.32     | 1.23             | 660                            | 62.0     | 0.50 |
| 19.0             | 30.0                       | 0                  | 1.30     | 1.22             | 640                            | 52.3     | 0.71 |
| 20.0             | 30.1                       | -0.18              | 1.25     | 1.18             | 580                            | 45.0     | 0.82 |

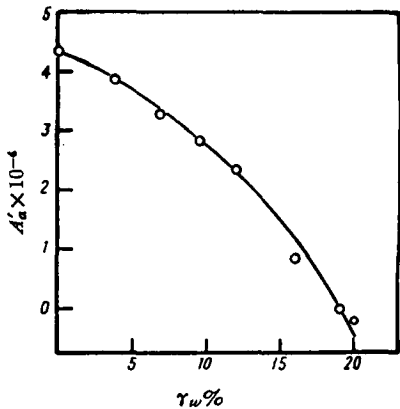


图 5 聚二甲基硅氧烷級份 C 在乙苯-邻苯二甲酸二乙酯体系 25℃  
 $A'_a - \gamma_w$  关系

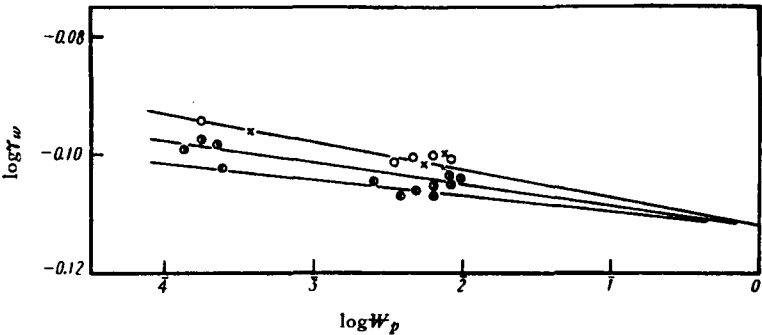


图 6 聚二甲基硅氧烷-庚烷-二氧六环体系 25℃ 沉淀点滴定  
○ 級份  $\overline{M}_n = 3.0 \times 10^5$     × 級份  $\overline{M}_n = 4.7 \times 10^5$   
● 級份  $\overline{M}_n = 5.4 \times 10^5$     ● 級份  $\overline{M}_n = 8.0 \times 10^5$

表 3 聚二甲基硅氧烷-庚烷-二氧六环体系 25℃  $\theta$ -溶剂組成附近的特性粘数

| 級 份                                 | $\gamma_w = 76.0\%$<br>[ $\eta$ ] | $\gamma_w = 77.9\%$<br>[ $\eta$ ] |
|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 試样 I $p \frac{3}{5} p \frac{1}{2}$  | 143                               | 116                               |
| 試样 II $p \frac{1}{4} p \frac{2}{5}$ | 95.0                              | 80.8                              |
| $p \frac{3}{4}$                     | 37.0                              | 33.3                              |
|                                     | $\alpha = 0.54$                   | $\alpha = 0.49$                   |

表 4 聚二甲基硅氧烷級份的重均分子量和 25℃  $\theta$ -溶剂中的特性粘数

| 分級編号                                                                   | $\overline{M}_w \times 10^{-5}$ | 乙苯-邻苯二甲酸二乙<br>酯体系 $\gamma_w = 19.0\%$ |      | 庚烷-二氧六环体系<br>$\gamma_w = 77.2\%$ |      |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|------|----------------------------------|------|
|                                                                        |                                 | [ $\eta$ ] $\theta$                   | $k'$ | [ $\eta$ ] $\theta$              | $k'$ |
| 試样 I $p \frac{3}{5} p \frac{1}{2}$                                     | 19.7                            | 111                                   | 0.97 | 126                              | 0.71 |
| 試样 II $p \frac{1}{4} p \frac{2}{5}$                                    | 9.30                            | 77.5                                  | 0.92 | 86.0                             | 0.80 |
| $p \frac{1}{4} p \frac{3}{5}$                                          | 8.68                            | 73.5                                  | 0.87 | 83.5                             | 0.80 |
| $p \frac{1}{4} p \frac{4}{5}$                                          | 6.36                            | 64.0                                  | 0.74 | 70.5                             | 0.70 |
| $p \left( \frac{2}{4} + \frac{1}{4} \frac{5}{5} \right) p \frac{2}{3}$ | 4.60                            | 55.0                                  | 0.72 | 60.0                             | 0.75 |
| $p \frac{3}{4}$                                                        | 1.69                            | 31.0                                  | 0.57 | 35.0                             | 0.57 |
| 試样 III $p \frac{3}{5} p \frac{1}{4}$                                   | 6.16                            | 62.0                                  | 0.82 | 67.5                             | 0.85 |
| $p \frac{3}{5} p \frac{3}{4}$                                          | 3.81                            | 49.5                                  | 0.75 | —                                | —    |

$A'_a$  对  $\gamma_w$  相当敏感。以  $[\eta]-A'_a$  作图得线性关系,其斜率( $10 \times 10^4$ )低于 Krigbaum 方程<sup>[12]</sup>

$$[\eta] = [\eta]_\theta + 0.44 A_a M$$

的计算值( $15.8 \times 10^4$ )。实验所得  $\left(\frac{h_0^2}{M}\right)^{\frac{1}{2}} = 10.9 \times 10^{-9}$ , 取自由内旋转时  $\left(\frac{h_1^2}{M}\right)^{\frac{1}{2}} = 4.56 \times 10^{-9}$ <sup>[2]</sup>,  $\left(\frac{h_0^2}{h_1^2}\right)^{\frac{1}{2}} = 2.3$  与最近 Flory<sup>[11]</sup> 报导  $\left(\frac{h_0^2}{h_1^2}\right)^{\frac{1}{2}} = 1.9 - 2.3$  相符。

庚烷-二氧六环体系 25°C 时  $\theta$ -溶剂组成经 Elias 沉淀点法目测浊度滴定,得到  $\theta$ -溶剂组成  $\gamma_w = 77.2\%$  见图 6,在  $\theta$ -溶剂组成附近  $\gamma_w = 76.0\%, 77.2\%, 77.9\%$  测定三个级份特性粘数,计算 Houwink 方程  $[\eta] = KM^\alpha$  中  $\alpha$  值分别为 0.54, 0.50 和 0.49,说明所选  $\theta$ -条件可靠,见表 3。选择八个经二次分级级份在甲苯溶液 25°C 测定光散射,并在两种  $\theta$ -溶剂即乙苯-邻苯二甲酸二乙酯体系  $\gamma_w = 19.0\%$ , 庚烷-二氧六环体系  $\gamma_w = 77.2\%$  中测定特性粘数,结果见表 4,图 7 和图 8。从最小二乘法计算  $[\eta]_\theta-M$  关系如下(图 9)。

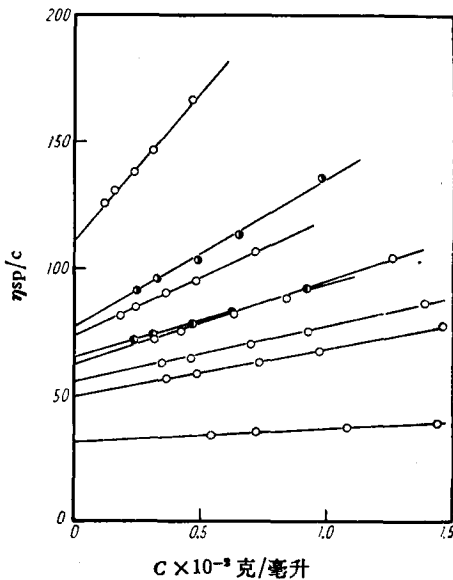


图 7 聚二甲基硅氧烷级份在  $\theta$ -溶剂乙苯-邻苯二甲酸二乙酯体系  $\gamma_w = 19.0\%$  中的粘度 25°C

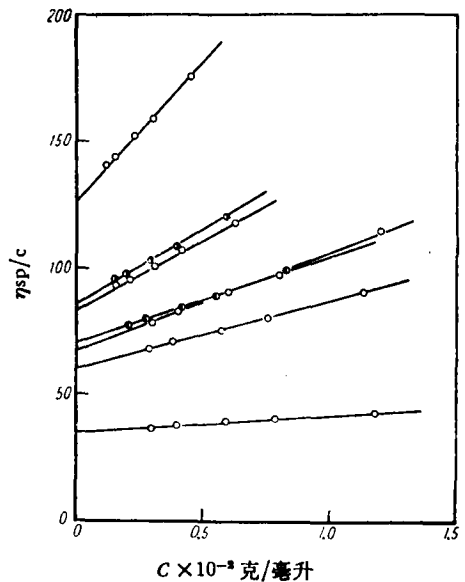


图 8 聚二甲基硅氧烷级份在  $\theta$ -溶剂庚烷-二氧六环体系  $\gamma_w = 77.2\%$  中的粘度 25°C

表 5 聚二甲基硅氧烷在  $\theta$ -溶剂中的  $K_\theta$  值,  $[\eta]_\theta = K_\theta M^{1/2}$

| 溶 剂                                | 温度  | $\theta$ -条件判据              | $K_\theta \times 10^8$ | 作 者                                              |
|------------------------------------|-----|-----------------------------|------------------------|--------------------------------------------------|
| 丁酮                                 | 20° | $T_c(M \rightarrow \infty)$ | 8.15, 7.83             | Flory 等 <sup>[3]</sup> Crescenzi <sup>[11]</sup> |
| 全氟辛烷-对称二氟四氯乙烷<br>(33.17:66.83 重量比) | 22° | $T_c(M \rightarrow \infty)$ | 10.57                  | Crescenzi, Flory <sup>[11]</sup>                 |
| 溴代环己烷                              | 28° | $A'_a = 0$                  | 7.80                   | Haug, Meyerhoff <sup>[16]</sup>                  |
| 乙苯-邻苯二甲酸二乙酯<br>$\gamma_w = 19.0\%$ | 25° | $A'_a = 0$                  | 7.62                   | 本工作                                              |
| 庚烷-二氧六环<br>$\gamma_w = 77.2\%$     | 25° | $\alpha = \frac{1}{2}$      | 8.28                   | 本工作                                              |

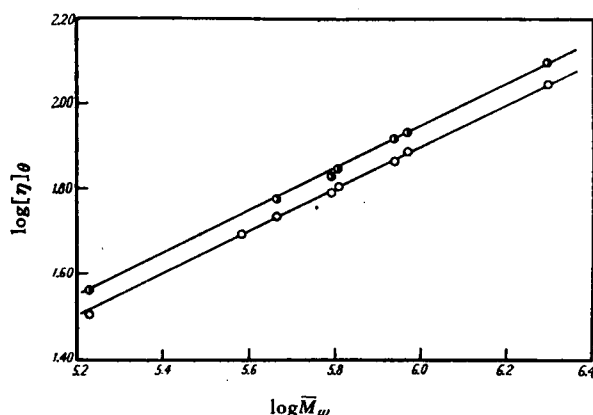


图9 聚二甲基硅氧烷級份  $\log[\eta]_{\theta}-\log \bar{M}_w$   
 ○ 乙苯-邻苯二甲酸二乙酯体系  $\gamma_w = 19.0\%$   
 ● 庚烷-二氧六环体系  $\gamma_w = 77.2\%$

$$[\eta]_{\theta} = 7.62 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.50} \quad \text{乙苯-邻苯二甲酸二乙酯体系 } \gamma_w = 19.0\%$$

$$[\eta]_{\theta} = 8.28 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.50} \quad \text{庚烷-二氧六环体系 } \gamma_w = 77.2\%$$

同一級份在两种  $\theta$ -溶剂中  $[\eta]_{\theta}$  值相差約 10%。各个作者訂定的  $K_{\theta}$  值汇列如表 5。

## 实 驗 部 分

**分級** PDMS 試样 I, II 由酸法聚合, 試样 III 是上海信誠化工厂产品, 在甲苯-甲醇体系 25°C 沉淀分級二次。

**粘度測定** 采用稀釋式 Ubbelohde 粘度計, 25°C ± 0.02 恆溫水槽逐次稀釋的方法进行測定, 純溶剂流出時間在三分鐘以上, 动能改正未予考虑。

**沉淀点測定** Elias 沉淀点法目測浊度滴定, 方法同前<sup>[9]</sup>。

**光散射測定** 光电散射光度計裝置同前<sup>[17]</sup>, 逐次加液的方法測定各个浓度溶液在 45°, 90°, 135° 散射角的光強, 前后向散射不对称性以  $\frac{C \cdot S_R}{(s - s_0)_{45^\circ}}$ ,  $\frac{C \cdot S_R}{(s - s_0)_{135^\circ}}$  分別对浓度外推計算, 溶液折光指数浓度增值經示差折光計<sup>[18]</sup>測定, 乙苯溶液 25°C 时  $\frac{dn}{dc} = 0.106$  (436 毫微米), 0.097 (546 毫微米); 甲苯溶液 25°C 时  $\frac{dn}{dc} = 0.104$  (436 毫微米), 0.094 (546 毫微米)。

## 摘 要

用 Elias 沉淀点法求取聚二甲基硅氧烷 25°C 在乙苯-邻苯二甲酸二乙酯体系, 庚烷-二氧六环体系的  $\theta$ -溶剂組成。測定了聚二甲基硅氧烷八个級份在甲苯溶液中光散射和两种  $\theta$ -溶剂中特性粘数, 得到

$$[\eta]_{\theta} = 7.62 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.50} \quad \text{乙苯-邻苯二甲酸二乙酯体系 } \gamma_w = 19.0\%$$

$$[\eta]_{\theta} = 8.28 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.50} \quad \text{庚烷-二氧六环体系 } \gamma_w = 77.2\%$$

聚二甲基硅氧烷分子无扰尺寸存在溶剂介质依赖性。

致谢 工作过程中承施良和同志热心帮助,敬致谢意。

### 参 考 文 献

- [1] D. W. Scott, J. F. Messerly, S. S. Todd, G. B. Guthrie, I. A. Hossenlopp, R. T. Moore, A. Osborn, W. T. Berg, J. P. McCullough, J. Phys. Chem. **65**, 1320 (1961).
- [2] P. J. Flory, L. Mandelkern, J. B. Kinsinger, W. B. Schultz, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3364 (1952).
- [3] B. C. Сказка, Л. Г. Шалтыко, Высокомол. Соед. **2**, 572 (1960).
- [4] F. P. Price, J. P. Bianchi, J. Polymer Sci. **15**, 355 (1955).
- [5] G. V. Schulz, A. Haug, Z. Physik. Chem. (NF) **34**, 328 (1962).
- [6] N. Kuwahara, M. Kaneko, Y. Miyake, J. Furuichi, J. Phys. Soc. Japan **17**, 568 (1962).
- [7] A. Ciferri, Trans. Faraday Soc. **57**, 853 (1961).
- [8] J. E. Mark, P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **86**, 138 (1964).
- [9] 錢人元、余世誠、高玉书, 中国科学 **12**, 912 (1963)。高分子通訊, **5**, 153 (1963)。
- [10] W. Burchard, Makromol. Chem. **56**, 239 (1962).
- [11] V. Crescenzi, P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **86**, 141 (1964).
- [12] H. G. Elias, Makromol. Chem. **50**, 1 (1961).
- [13] 錢人元等, “高聚物的分子量测定” 科学出版社, 北京, 1958。
- [14] D. Mangaraj, Makromol. Chem. **65**, 29 (1963).
- [15] W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci. **18**, 315 (1955).
- [16] A. Haug, G. Meyerhoff, Makromol. Chem. **53**, 91 (1962).
- [17] 錢人元、施良和、史观一, 化学学报 **23**, 215 (1957)。
- [18] 錢人元、沈寿彭、施良和、吳人浩、张德和, 化学学报 **23**, 14 (1957)。

## VISCOSITY AND LIGHT SCATTERING OF POLYDIMETHYL-SILOXANE IN MIXED SOLVENTS

YU SHIH-CHENG

AND

HSU TSUNG-TE

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

(University of Science and Technology of China)

### ABSTRACT

The  $\theta$ -compositions at 25°C of polydimethylsiloxane for the binary solvent systems: ethyl benzene-diethyl phthalate and heptane-dioxane were determined by the precipitation threshold method of Elias. They were further confirmed by light scattering measurements to give  $A_2 = 0$  and by the intrinsic viscosity-molecular weight relationships to give  $\alpha = 1/2$ . Weight average molecular weights of eight fractions of polydimethylsiloxane were determined by light scattering in toluene and intrinsic viscosities of these fractions were measured in the above mentioned  $\theta$ -solvents at 25°C. The data fit the following equations:

$$[\eta]_{\theta} = 7.62 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.50} \text{ ethyl benzene-diethylphthalate } \gamma_w = 19.0\%$$

$$[\eta]_{\theta} = 8.28 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.50} \text{ heptane-dioxane } \gamma_w = 77.2\%$$

From the values of  $K_{\theta}$  thus obtained, it seems that the unperturbed dimension of polydimethylsiloxane is solvent dependent.