

聚二甲基硅氧烷分子尺寸的溫度依賴性*

錢人元 余世誠 高玉書

(中国科学院化学研究所)

高分子鏈在构象改变时內能的变化, 在高弹性理論中引起很大的兴趣。Волькенштейн, Птицын^[1], Flory, Hovee, Ciferri^[2] 提出橡皮伸长形变过程內能改变对张力的贡献占总张力的分数

$$\frac{f_{內能}}{f} = 1 - \left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln T} \right)_{l, v} = \frac{d \ln \bar{h}_0^2}{d \ln T}$$

按 Flory-Fox 特性粘数理論^[3], $\frac{d \ln \bar{h}_0^2}{d \ln T} = \frac{2}{3} \frac{d \ln [\eta]_\theta}{d \ln T}$, 式中 \bar{h}_0^2 是沒有远程相互作用下高分子鏈的均方末端距, $[\eta]_\theta$ 是在 θ -溶剂內的特性粘数, T 是絕對溫度。高分子鏈的伸长反映高分子鏈构象从左、右式向反式的轉变, 如果左、右式构象的位能高于反式构象的位能, 溫度升高将引致末端距的縮短。最近 Ciferri 从硅橡皮张力的溫度依賴性^[4]和硅橡胶在二甲基硅油中特性粘数的溫度依賴性^[5]分別得到 $\frac{f_{內能}}{f} = 0.16, 0.12$, 均为正值, 說明聚二甲基硅氧烷分子左、右式构象的位能低于反式构象的位能。由于硅油是聚二甲基硅氧烷的良溶剂, 計算时采用了一些假定和理論的外推, 結果不尽可靠。本工作选用一个聚二甲基硅氧烷級份 $\bar{M}_n = 1.40 \times 10^6$, 在 10—100°C 溫度区間的一系列 θ -溶剂中測定 $[\eta]_\theta$ 值, 得到 $[\eta]_\theta$ 的溫度依賴性, 所用溶剂是乙苯-邻苯二甲酸二乙酯二元体系, 各溫度下的 θ -溶剂組成采用 Elias 的沉淀点法^[6]求取, 并用光散射法核對, 以第二維利系数 $A_2 = 0$ 作为 θ -溶剂判据。

实 驗 部 分

分級: 聚二甲基硅氧烷系酸催化聚合物^[7]。取試样 100 克在甲苯-甲醇体系 25°C 时进行沉淀分級, 溶液起始浓度約 2%, 得到四个級份, 将第一、二級份配制 1% 溶液进行重分級, 所得級份呈胶状, 烘干后为透明无色粘流体, 本工作中应用了下列三个級份:

級份	分級符号	$[\eta]_{\text{甲苯}, 25^\circ\text{C}}$	$\bar{M}_n \times 10^5$
I	$P \frac{1}{4} P \frac{2}{5}$	177	14.0
II	$\left(P \frac{2}{4} + P \frac{1}{4} P \frac{5}{5} \right) P \frac{2}{3}$	113	6.48
III	$P \frac{3}{4}$	54.4	1.88

* 曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀。

分子量按 $[\eta] = 4.20 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.59}$ 計算^[8]。

沉淀点测定: 称试样 5—200 毫克于试管中,滴入约 3 克溶剂使之溶解,在恒温水槽内用称重法滴入沉淀剂,不断振摇至目视溶液微呈混浊为止。在高聚物重量分数 $W_p = 10^{-2}$ — 10^{-5} 的浓度范围内测定 6—10 个浓度的沉淀点,对浓度外推到 $W_p = 1$ 时得到 θ -溶剂组成。

光散射测定: 高温光散射的测定装置同前^[9]。 θ -温度高于室温时聚合物极易成为沉淀析出,先在一加热铝块中高于测定温度 10°C 使试样完全溶解,在氮气压力下经 5 号熔结漏斗热过滤后在测定温度进行溶液的散射光强测定,以后逐步滴入 θ -溶剂稀释,在附有加热设备的电磁搅拌器上混和均匀然后继续测定。测定池、滴瓶、熔结漏斗都经甲苯蒸气冲洗除尘。

粘度测定: 测定粘度用的各个溶液浓度是逐个配制的,容量瓶在各温度时的容积经蒸馏水校正。 θ -溶剂在稀释粘度计中流出时间约 4—5 分钟,动能改正可以不计。聚二甲基硅氧烷的溶液易形成泡沫,当分子量较高时尤为显著,在进行粘度测定时应注意避免。高温测定时恒温槽温度起伏在 0.1°C 以内。

結果和討論

Elias 基于高分子-溶剂-沉淀剂络合理論,认为用沉淀点法求取 θ -溶剂的组成与聚合物的分子量无关^[5]。为了提高对浓度外推的可靠性,采用三个分子量相差几倍的级份同时外推,见图 1,斜率随分子量增大而下降。所得 100° , 80° , 60° , 35° 和 10°C 时的 θ -溶

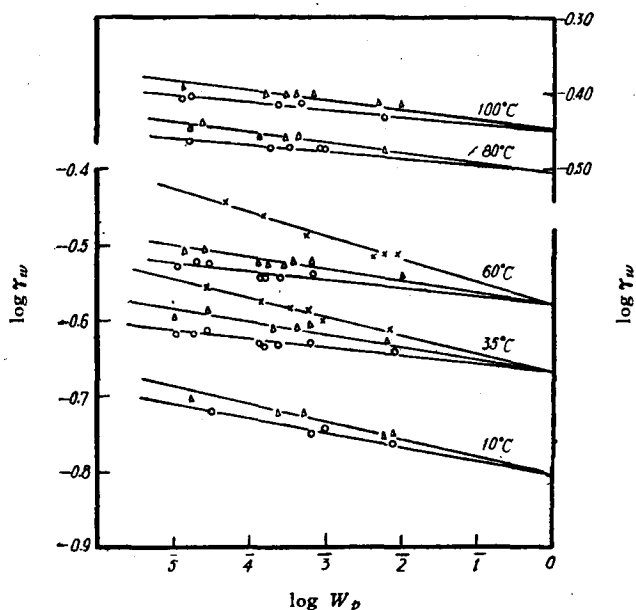


图 1 聚二甲基硅氧烷-乙苯-邻苯二甲酸二乙酯体系
 ○—级份 I, $M_n = 14 \times 10^5$
 △—级份 II, $M_n = 6.5 \times 10^5$
 ×—级份 III, $M_n = 1.9 \times 10^5$

剂组成见表 1, θ -溶剂组成与温度呈线性关系,见图 2。

为了验证这方法所得 θ -溶剂组成的可靠性，曾对聚二甲基硅氧烷-甲苯-邻苯二甲酸二乙酯体系 25°C 用三个級份测定沉淀点， θ -溶剂的组成 $\gamma_w = 21.3\%$ 与 Price, Bianchi^[10]的光散射结果相符。乙苯 ($n_D^{25} = 1.493$)-邻苯二甲酸二乙酯 ($n_D^{25} = 1.499$) 体系的折光指数也相当接近，聚二甲基硅氧烷的折光指数曾用 Becke 綫法测定为 1.404 (浸液是碘化钾-碘化汞的水溶液和甘油的混合液)。35°C 时用光散射法测定此体系在 $\gamma_w = 20.0\%$, 21.4% 和 22.5% 时的溶液渗透压第二維利系数 A_2 分别为 0.32×10^{-4} , 0 和 -0.10×10^{-4} , 可見沉淀剂含量較 θ -溶剂增減 1%, A_2 值就发生显著的偏离。其他温度时的 θ -

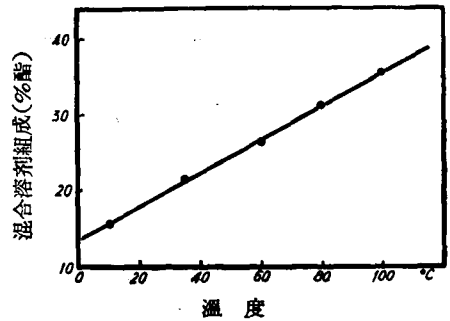


图2 θ -溶剂組成-温度图

溶剂組成也用光散射法证实溶液的 $A_2 = 0$, 如图 3。

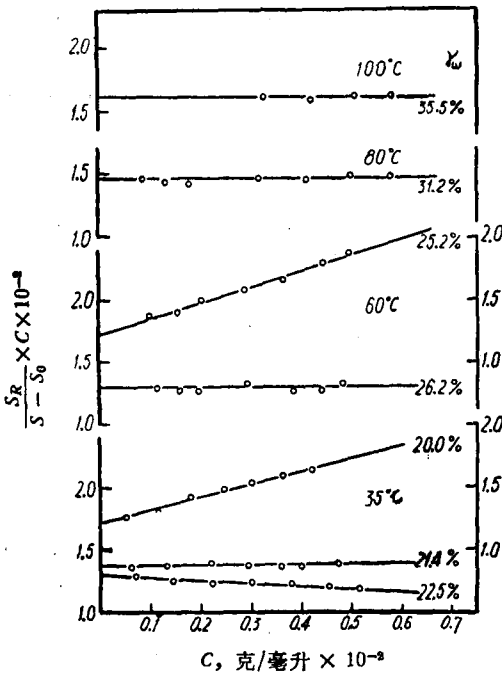


图3 聚二甲基硅氧烷在乙苯-邻苯二甲酸二乙酯混合溶剂中的光散射

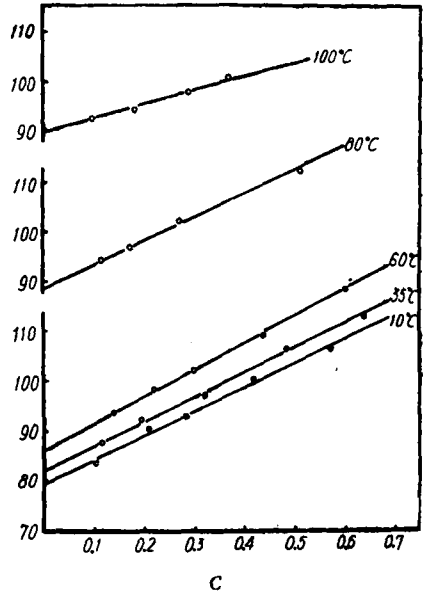
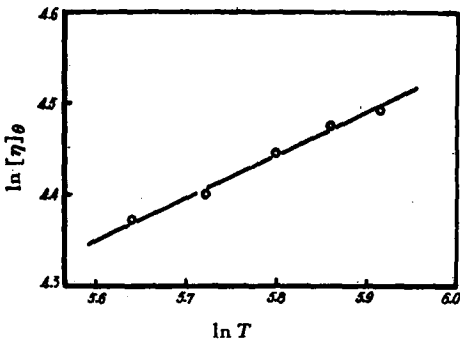


图4 聚二甲基硅氧烷在 θ -溶剂中的粘度

聚二甲基硅氧烷級份 P1/4 P2/5 ($\bar{M}_n = 1.40 \times 10^6$) 在 100°C, 80°C, 60°C, 35°C 和 10°C 时的 θ -溶剂中的粘度测定结果见图4和表 1, $[\eta]_\theta$ 值随温度的增高而上升, 从 $\ln[\eta]_\theta - \ln T$ 图(图5)用最小二乘方法计算直綫的斜率 $\frac{d \ln [\eta]_\theta}{d \ln T} = 0.45$, 因此 $\frac{f_{\theta}}{f} = 0.30$, 高于 Ciferri 的结果^[5]。本工作的结果比 Ciferri 在良溶剂内测定用稀溶液理論外推到 θ -溶剂的结果更为直接, 应该比較可靠。Flory 等^[11]及最近桑原等^[12]在两个温度的 θ -溶剂中(丁酮 20°C, 苯乙醚 83°C)测定结果, 分别是 $\frac{\Delta \ln [\eta]_\theta}{\Delta \ln T} = -0.23$ 和 -0.10 , 与本工作得到的結論完全不同, $[\eta]_\theta$ 随温度升高而微有减小, 这点可能反映应用 Flory-Fox 关系来研究不同溶剂中

表 1 聚二甲基硅氧烷在乙苯-邻苯二甲酸二乙酯 θ -溶剂中的特性粘数

温 度 °C	θ -溶 剂 γ_w (重 量 %)	$[\eta]_{\theta}$	k'
100	35.5	90	0.37
80	31.2	88.5	0.63
60	26.2	86	0.73
35	21.4	82	0.74
10	15.6	79.5	0.76

图 5 聚二甲基硅氧烷在 θ -溶剂中特性粘数的温度依赖性

\bar{M}_0^2 值的微小差别是有问题的, 不够精确。高分子链均方末端距值 \bar{M}_0^2 的温度依赖性反映分子链反式与左、右式的位能差别, 当温度升高时高分子链单元的热运动增强, 从低位能构象转变为较高位能的构象, 假如反式构象的位能低于左、右式, 则温度升高时末端距减小。本工作的结果说明聚二甲基硅氧烷分子链的反式构象位能高于左、右式构象。Ciferri^[5] 已经指出这可能由于链单元 Si-O 的偶极间相互作用所致, 反式构象时链单元的偶极之间完全平行同向排列, 偶极-偶极相互作用的位能比左、右式构象 (非同向排列) 为大, 这与钱元元、傅孝愿^[13] 在 -15—50°C 庚烷溶液内测定聚二甲基硅氧烷的偶极矩, 随温度增高而略有增大的结果相符。也与久保^[14] 研究二甲氧基甲烷 (CH₃OCH₂OCH₃) 稀溶液和气相中的偶极矩时得到两个 CH₃-O 键都是左、右式构象的结论相一致。

摘 要

作者等用 Elias 沉淀点法求得聚二甲基硅氧烷-乙苯-邻苯二甲酸二乙酯体系在 10—100°C 间的一系列 θ -溶剂组成。从聚二甲基硅氧烷一个级份 ($M_n = 1.4 \cdot 10^6$) 的这些 θ -溶液特性粘数测定得到 $d \ln [\eta]_{\theta} / d \ln T = 0.45$, 按 Flory-Fox 特性粘数理论计算得 $d \ln \bar{M}_0^2 / d \ln T = 0.30$, 即聚二甲基硅氧烷分子的无扰尺寸随温度升高而增大。由于 Me₂SiO 单元间的偶极-偶极相互作用使分子链的左右式构象的位能低于反式构象的位能。

致谢: 本工作所用试样由江英彦同志供给, 光散射实验得到施良和同志的帮助, 敬致谢意。

参 考 文 献

- [1] M. V. Вольженштейн, О. Б. Птицын, Ж. Техн. Физ. **25**, 662 (1955).
- [2] P. J. Flory, C. A. J. Hoeve and A. Ciferri, J. Polymer Sci. **34**, 337 (1959).
- [3] P. J. Flory, T. Fox, Jr., J. Am. Chem. Soc. **73**, 1904 (1951).
- [4] A. Ciferri, J. Polymer Sci., **45**, 528 (1960); Trans. Faraday Soc. **57**, 846 (1961).
- [5] A. Ciferri, Trans. Faraday Soc. **57**, 853 (1961).
- [6] H. G. Elias, Makromol. Chem. **50**, 1 (1961).
- [7] И. К. Ставицкий, Хим. Наука Пром. **2**, 339 (1957).
- [8] В. Н. Цветков, Р. К. Чандер, Высокомогл. Соед. **1**, 607 (1959).
- [9] 施良和, 魏德卿, 高分子通讯 **3**, 361 (1959).
- [10] F. P. Price and J. P. Bianchi, J. Polymer Sci. **15**, 355 (1955).

- [11] P. J. Flory, L. Mandelkern, J. B. Kinsinger, W. B. Schulz, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3364 (1952).
 [12] N. Kuwahara, M. Kaneko, Y. Miyake, J. Furuichi, J. Phys. Soc. Japan **17**, 568 (1962).
 [13] 錢人元、傅孝恩, 北京师范大学学报 **1962**, (2) 51.
 [14] M. Kubo, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo) **29**, 179 (1936).

报告会上的討論

施良和: 本报告在找寻 θ -条件上比較严格, 比 Ciferri 用良溶剂作理論外推法要好, 但是用一个溶剂作实验是否也有它的优点, 可以避免 $[\eta]_{\theta}$ 的溶剂依賴性。

余世誠: 若考虑使用单一溶剂, 在各个温度就要采用各种性质的溶剂, $[\eta]_{\theta}$ 对溶剂的依賴性仍然不能避免。 $[\eta]_{\theta}$ 是否与介质有关, 目前尚无完整的数据, 难以判断。

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE UNPERTURBED DIMENSION OF POLYDIMETHYLSILOXANE

CHIEN JEN-YUAN, YU SHIH-CHENG AND KAO YU-SHOU

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The value of $d \ln [\eta]_{\theta} / d \ln T$ for a polydimethylsiloxane fraction of $M_w = 1.4 \times 10^6$ has been determined in a temperature range of 10–100°C by using a series of θ -solvents made of ethylbenzene-diethylphthalate. The compositions of these θ -solvents at various temperatures were determined by the precipitation threshold method of Elias, and finally confirmed by light scattering to give vanishing second virial coefficient. The results show that $d \ln [\eta]_{\theta} / d \ln T = 0.45$. Using the Flory-Fox theory of intrinsic viscosity we get $d \ln \bar{h}_0^2 / d \ln T = 0.30$, that is, the unperturbed dimension of polydimethylsiloxane molecule increases with increasing temperature. This seems reasonable in view of the dipole-dipole interactions of the Me_2SiO units along the chain, so that the gauche conformation has lower energy than the trans conformation.