

研究简报

聚二甲基硅氧烷分子尺寸的温度依赖性

II. 溶剂效应*

余世誠 張玉盈

(中国科学院化学研究所 中国科学技术大学)

聚二甲基硅氧烷分子尺寸的温度依赖性,文献报导出入甚大。Ciferri^[1]测定了一个试样在二甲基硅油中 30—150°C 的特性粘数, Mark、Flory^[2]测定了两个级份($\bar{M}_w = 2.5 \times 10^6$, 4.3×10^5) 在二甲基硅油中 30—105°C 的特性粘数,从所得良溶剂内 $[\eta]$ 值依据稀溶液理论外推;钱人元、余世诚、高玉书^[3]采用乙苯-邻苯二甲酸二乙酯混合溶剂体系,在 $T_\theta = 10—100^\circ\text{C}$ 温度区间测定一个级份($\bar{M}_n = 1.4 \times 10^6$)的结果, $\frac{\Delta \ln [\eta]_\theta}{\Delta \ln T} > 0$ 。Flory 等^[4]在两种单一 θ -溶剂(丁酮 $T_\theta = 20^\circ\text{C}$, 苯乙醚 $T_\theta = 83^\circ\text{C}$)测定四个级份($\bar{M}_n = 9.3 \times 10^4—6.8 \times 10^5$)的 $[\eta]_\theta$ 值,桑原等^[5]在上述体系测定一个级份($\bar{M}_n = 1.07 \times 10^5$)的末端距,结果都说明 $\frac{\Delta \ln [\eta]_\theta}{\Delta \ln T} < 0$ 。Schulz, Haug^[6] 从光散射法第二维利系数的温度依赖关系求得四种单一 θ -溶剂和两种混合 θ -溶剂,在 $T_\theta = 2—90^\circ\text{C}$ 温度区间测定六个级份($\bar{M}_w = 3.3 \times 10^4—1.06 \times 10^6$)的特性粘数, $[\eta]_\theta$ 值随温度的改变没有规律。近来实验结果指出在同一温度时给定聚合度的聚二甲基硅氧烷分子 $[\eta]_\theta$ 值可有相当的差别^[7,8],因此再进行了两种溶剂中(丁酮 $T_\theta = 20^\circ\text{C}$ ^[4]、溴苯 $T_\theta = 78^\circ\text{C}$ ^[6])的 $[\eta]_\theta$ 测定,观察溶剂对 $\frac{\Delta \ln [\eta]_\theta}{\Delta \ln T}$ 值的效应。

试样系上海信诚化工厂产品,在甲苯-甲醇体系 25°C 重复分级,级份在甲苯溶液中测定特性粘数,按单分散 $[\eta]-M$ 关系^[9]

$$[\eta] = 9.53 \times 10^{-3} M^{0.71}$$

计算分子量。丁酮 $n_D^{20} = 1.3761$, 溴苯 $n_D^{20} = 1.5576$ 。为了了解 θ -温度附近特性粘数的变化规律,测定四个聚二甲基硅氧烷-丁酮溶液在 15—35°C 温度区间的特性粘数,所用容量瓶经各温度下的体积校正,特性粘数-温度关系见图 1,各个级份的特性粘数随着温度上升而增加,高分子量级份尤为明显,虚线表示溶液分相温度, T_c-T_θ 温度区间随级份分子量增加而缩小。同时测定四个级份-溴苯溶液 73—88°C 温度区间的特性粘数,见图 2。溴苯溶液浓度以秤重法配制,溴苯在 73、78、83 和 88°C 的密度分别为 1.424, 1.417, 1.410 和 1.403。

* 1965 年 5 月 5 日收到。

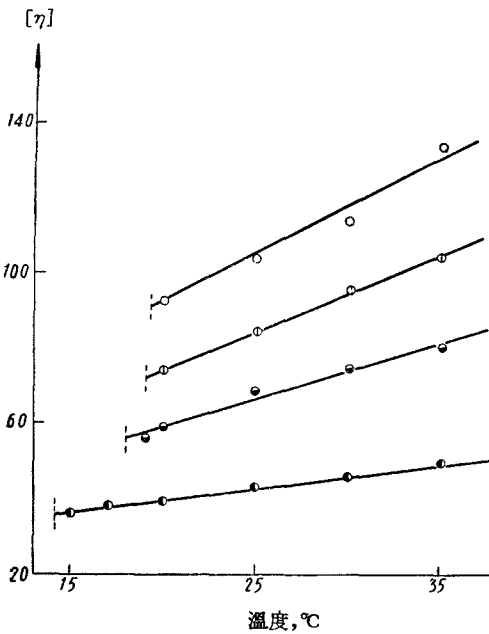


图1 聚二甲基硅氧烷-丁酮溶液特性粘数的
温度依赖性 $T_\theta = 20^\circ\text{C}$

○ $\bar{M}_\eta = 2.05 \times 10^6$ □ $\bar{M}_\eta = 1.15 \times 10^6$
● $\bar{M}_\eta = 6.33 \times 10^5$ ■ $\bar{M}_\eta = 3.60 \times 10^5$

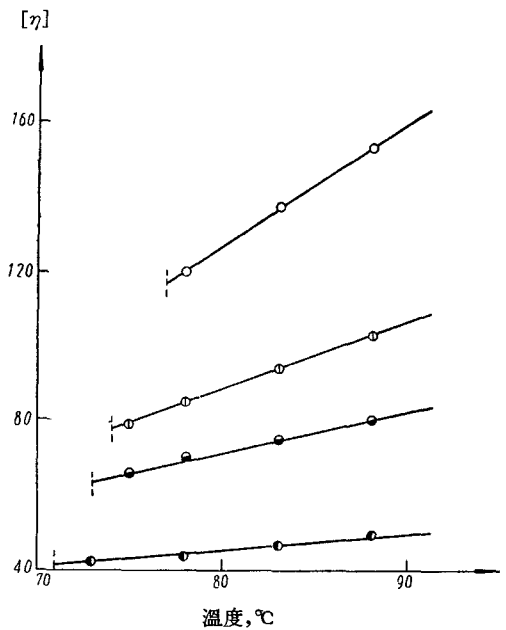


图2 聚二甲基硅氧烷-溴苯溶液特性粘数的
温度依赖性 $T_\theta = 78^\circ\text{C}$

○ $\bar{M}_\eta = 2.50 \times 10^6$ □ $\bar{M}_\eta = 1.15 \times 10^6$
● $\bar{M}_\eta = 7.78 \times 10^5$ ■ $\bar{M}_\eta = 2.85 \times 10^5$

表1 聚二甲基硅氧烷在两种 θ -溶剂中特性粘数

级 份 编 号	$[\eta]$ 25°C, 甲苯	$\bar{M}_\eta \times 10^{-5}$	丁酮, $T_\theta = 20^\circ\text{C}$ $[\eta]_\theta, k'$		溴苯, $T_\theta = 78^\circ\text{C}$ $[\eta]_\theta, k'$	
$P \frac{1}{6} P \frac{1}{3}$	332	25.0	106.0	1.16	120.0	0.78
$P \frac{2}{6} P \frac{2}{3}$	192	11.5	74.0	0.91	85.0	0.72
$P \frac{2}{6} P \frac{2}{4}$	145	7.78	58.0	0.82	67.0	0.70
$(P \frac{3}{6} + P \frac{4}{6}) P \frac{2}{3}$	84.0	3.60	40.0	0.81	46.0	0.66
$P \frac{5}{6}$	71.2	2.85	37.0	0.79	42.0	0.57

五个聚二甲基硅氧烷级份 ($\bar{M}_\eta = 2.8 \times 10^5 - 2.5 \times 10^6$) 在两种 θ -溶剂中的 $[\eta]_\theta$ 值见表1, 以 $\log [\eta]_\theta$ 对 $\log \bar{M}_\eta$ 作图(见图3), 用最小二乘法计算, 得

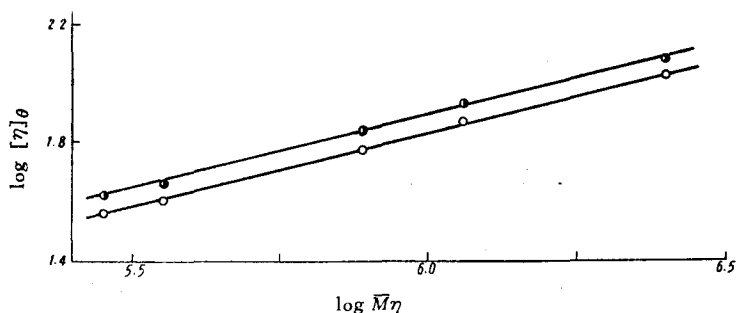
$$[\eta]_\theta = 6.80 \times 10^{-2} \bar{M}_\eta^{0.50} \quad \text{丁酮溶液 } T_\theta = 20^\circ\text{C}$$

$$[\eta]_\theta = 7.73 \times 10^{-2} \bar{M}_\eta^{0.50} \quad \text{溴苯溶液 } T_\theta = 78^\circ\text{C}$$

各个级份的 $[\eta]_\theta$ 值随温度上升而增加, k' 值皆大于 0.5, 随分子量而增大, 同一级份 $T_\theta = 20^\circ\text{C}$ 时 k' 值高于 $T_\theta = 78^\circ\text{C}$ 的。

橡皮伸长形变过程内能改变对张力贡献占总张力的分数

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

图3 聚二甲基硅氧烷 $\log [\eta]_{\theta}$ - $\log \bar{M}_{\eta}$ 关系○ 丁酮溶液 $T_{\theta} = 20^{\circ}\text{C}$ ● 溴苯溶液 $T_{\theta} = 78^{\circ}\text{C}$

$\bar{h}_0^2$ 是没有远程相互作用下的均方末端距, T 是绝对温度, 按 Flory-Fox 特性粘数理论

$$\frac{d \ln \bar{h}_0^2}{d \ln T} = \frac{2}{3} \frac{d \ln [\eta]_{\theta}}{d \ln T}$$

$$\frac{\Delta \ln [\eta]_{\theta}}{\Delta \ln T} = \frac{\ln K_{\theta_1} - \ln K_{\theta_2}}{\ln T_1 - \ln T_2}$$

从两个温度的 K_{θ} 值, 计算 $\frac{\Delta \ln [\eta]_{\theta}}{\Delta \ln T} = 0.71$, $\frac{d \ln \bar{h}_0^2}{d \ln T} = 0.47$, 高于乙苯-邻苯二甲酸二乙酯

体系的 $\frac{d \ln \bar{h}_0^2}{d \ln T} = 0.30$.

这差别可能反映应用 Flory-Fox 特性粘数理论来研究各个温度下不同溶剂中高分子无扰尺寸的变化存在问题, 其次高分子在混合 θ -溶剂中发生择优吸附良溶剂现象, 如聚二甲基硅氧烷 25°C 在两种混合 θ -溶剂(乙苯-邻苯二甲酸二乙酯体系 $r_w = 19.0\%$ 、庚烷-二氧六环体系 $r_w = 77.2\%$)中, 庚烷溶度参数 $\delta = 7.43$, 比乙苯 $\delta = 8.75$ 更接近聚二甲基硅氧烷 $\delta = 7.6$, 在后者体系中 $[\eta]_{\theta}$ 值比前者高 10% , 聚苯乙烯 25°C 在两种混合 θ -溶剂中亦有类似现象^[10]. 高分子链段-溶剂分子之间的相互作用也影响高分子链的近程相互作用, 使 $[\eta]_{\theta}$ 值存在溶剂介质依赖性, 在使用各种单一 θ -溶剂时仍然不能避免这影响.

致谢: 承钱人元教授热忱讨论, 谨致谢意.

参 考 文 献

- [1] A. Ciferri, Trans. Faraday Soc. **57**, 853 (1961).
- [2] J. E. Mark, P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **86**, 138 (1964).
- [3] 钱人元、余世诚、高玉书, 高分子通讯 **5**, 153(1963); 中国科学 **12**, 912 (1963).
- [4] P. J. Flory, L. Mandelkern, J. B. Kinsinger, W. B. Schulz, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3364 (1952).
- [5] N. Kuwahara, M. Kaneko, Y. Miyake, J. Furuichi, J. Phys. Soc. Japan **17**, 568 (1962).
- [6] G. V. Schulz, A. Haug, Z. physik. Chem. N. F. **34**, 328 (1962).
- [7] V. Crescenzi, P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **86**, 141 (1964).
- [8] 余世诚、徐种德, 高分子通讯 **6**, 467(1964).
- [9] 钱人元、应琦琮、安宝珠, 高分子通讯 **6**, 459 (1964).
- [10] 施良和、赵海泉, 中国科学技术大学学报, 即将发表.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE UNPERTURBED DIMENSION OF POLYDIMETHYLSILOXANE

II. THE EFFECT OF SOLVENT

YU SHIH-CHENG AND CHANG YU-YING

(Institute of Chemistry, Academia Sinica University of Science and Technology of China)

ABSTRACT

The intrinsic viscosities of five fractions of polydimethylsiloxane in the molecular weight range $\bar{M}_v = 2.8 \times 10^5 - 2.5 \times 10^6$ were determined in two θ -solvents, butanone ($T_\theta = 20^\circ\text{C}$) and bromobenzene ($T_\theta = 78^\circ\text{C}$). Viscometric data of both systems conform to the relationship $[\eta]_\theta = K_\theta M^{0.50}$ with $K_\theta = 6.80 \times 10^{-2}$ and 7.73×10^{-2} in butanone and bromobenzene respectively. The value of $\frac{\Delta \ln[\eta]_\theta}{\Delta \ln T}$ thus obtained from the values of K_θ at two θ -temperatures is 0.71. Using the Flory-Fox theory of intrinsic viscosity, we get $\frac{d \ln \bar{M}_v^2}{d \ln T} = 0.47$. This value is higher than that obtained in the ethylbenzene-diethylphthalate mixed solvent system.