

研究簡報

聚二甲基硅氧烷甲苯溶液特性粘数的温度依赖性*

于同隱 杜 聰

(复旦大学化学系)

按照 Flory-Fox 的稀溶液理论^[1], 一个线型高分子在 θ -溶剂中的特性粘数和它的分子量有下列关系:

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{1/2}$$
$$K_{\theta} = \Phi(\bar{h}^2/M)^{3/2}$$

K_{θ} 表征大分子的无扰尺寸, 它随温度而变化。

关于聚二甲基硅氧烷 K_{θ} 值的温度依赖性, 文献中已有报导, 但出入甚大, 最近余世诚、徐种德总结了这一情况^[2]。他们并根据在三种混合 θ -溶剂中测定的结果, 找出在同一温度时, K_{θ} 还存在着介质依赖性。

聚二甲基硅氧烷的分子量测定, 常从它的甲苯溶液在 25°C 的特性粘数来计算。在这一情况下聚二甲基硅氧烷大分子的无扰尺寸及其温度依赖性, 是我们希望要取得的数据。考虑到上述介质效应的存在, 应用 θ -温度在 25°C 的其他溶剂或混合溶剂来推定的 K_{θ} 值和在三甲苯溶液中的情况将有出入。我们试图用 Flory-Fox-Schaeffgen 的方法^[3], 从各个级分的分子量和在三甲苯溶液中的特性粘数, 按下式作图以求得 K_{θ} 值:

$$\frac{[\eta]^{2/3}}{M^{1/3}} = K_{\theta}^{2/3} + 2C_M(1/2 - \chi)K_{\theta}^{5/3} \frac{M}{[\eta]}$$

所得结果的准确性和 Flory-Fox-Schaeffgen 方法是否适用有关。从我们的实验数据得到的 K_{θ} 值大体和用其他方法得到的相近, 也显示着温度和介质依赖性。

最近 Kurata 和 Yamakawa^[4] 采用非高斯链模型, Kurata, Stockmayer 和 Roig^[5] 从椭圆模型推导出新的关系式:

$$\frac{[\eta]^{2/3}}{M^{1/3}} = K_{\theta}^{2/3} + 0.363\Phi_0 B \left[g(\alpha_{\eta}) \frac{M^{2/3}}{[\eta]^{1/3}} \right]$$
$$g(\alpha_{\eta}) = 8\alpha_{\eta}^3(3\alpha_{\eta}^2 + 1)^{-3/2}$$
$$\alpha_{\eta}^3 = \alpha^{2.13}$$

式中 Φ_0 和 B 都是常数。按我们的实验数据计算的结果, K_{θ} 值都偏高, 但存在温度和介质依赖性则是一致的。

* 1965年2月25日收到。

实 验 部 分

试样 聚二甲基硅氧烷系八甲基环四硅氧烷的碱催化聚合物(平均分子量约 450,000)。

试剂 甲苯 二级试剂,经纯化后 $n_D^{25} = 1.4941$, 环己烷 三级试剂,用 1:1 硝酸和浓硫酸洗涤后,再用水洗,干燥分馏, $n_D^{25} = 1.4237$ 。

分级 以乙酸乙酯作溶剂,甲醇作沉淀剂,在 $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 采用重沉淀方法进行分级。溶液的起始浓度为 0.7 克/100 毫升。共分八个级分,在 60°C 真空烘箱内干燥至恒重,分级损失为 5.6%,平均分摊在各级分中。

粘度测定 用 Ubbelohde 稀释式粘度计进行测定,流出时间经过动能改正。起始浓度的标定是在测量的温度吸取一定量的溶液,烘干后称重。溶剂和溶液在测量粘度前经过“2”号熔结玻璃漏斗过滤。

渗透压测定 渗透计为改良 Zimm-Meyerson 型。所用的半透膜是用氢氧化钠处理过的玻璃纸,渗透压用渗透平衡法测定,温度 $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 。

结 果 和 讨 论

分子量分布 本工作所用瞬时性碱催化剂引发的聚二甲基硅氧烷(硅橡胶)试样,按照分级后各级分的重量和特性粘数测定的结果(表 1 和图 1)作出分子量分布曲线如图 2。

聚合物生成的过程最初是八甲基环四硅氧烷的阴离子开环聚合,随着反应的进行,粘度逐渐增大,最后聚合程度达到 95%。在催化剂未完全分解以前,还可能有聚合物分子间的平衡作用。这样将得到分子量分布较宽的产物,实验结果大致符合这一情况。

分子量-特性粘数关系 各个级分的分子量用渗透压法测定(甲苯, 30°C)。按 $(\pi/c)^{1/2}$

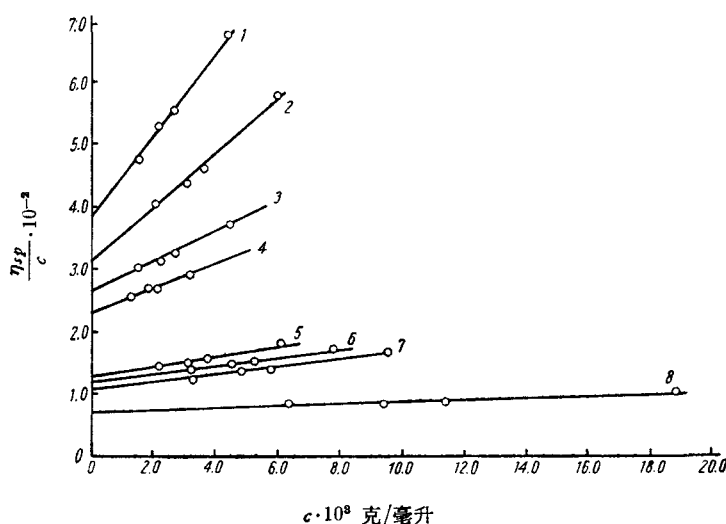


图 1 聚二甲基硅氧烷各级分的 $\frac{\eta_{sp}}{c} - c$ 图(25°C , 甲苯)

表 1 聚二甲基硅氧烷各级分的特性粘数和分子量

级 分	重 量 (克)	$[\eta]$ 甲苯, 25°C	$[\eta]$ 甲苯, 50°C	$[\eta]$ 环己烷, 25°C	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$
1	0.369	382	424		
2	1.144	310	344	460	16.9
3	0.622	260	291		
4	1.054	225	252		10.7
5	3.481	127		174	4.82
6	4.512	118		161	4.23
7	3.453	112	124		
8	7.911	71		94	2.09
未分级		122			

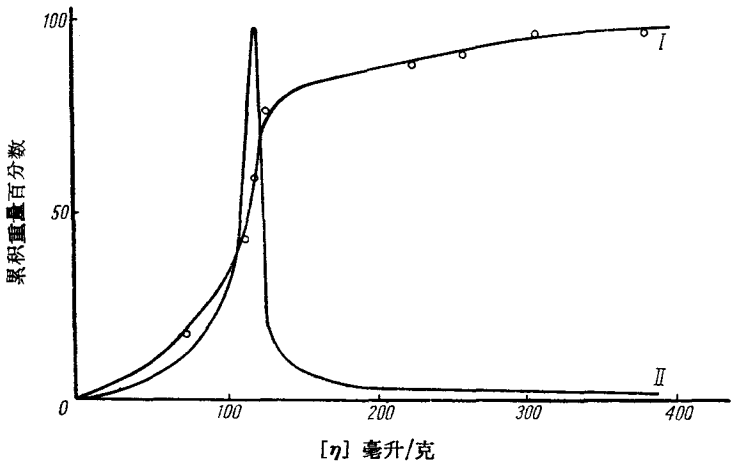


图 2 聚二甲基硅氧烷的分级曲线

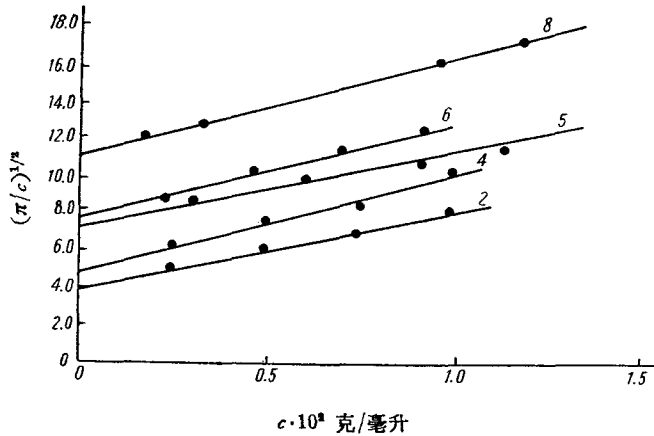


图 3 聚二甲基硅氧烷级分在甲苯中(30°C)的 $(\pi/c)^{1/2}-c$ 图

对 c 作图(图 3), $\bar{M}_n$ 的数值列于表 1. 作 $\log [\eta] - \log \bar{M}_n$ 图(图 4, 25°C 时在甲苯中), 得到下列关系式:

$$[\eta] = 1.17 \cdot 10^{-2} \bar{M}_n^{0.71}$$

这个式子和最近钱人元, 应琦琮等^[6]所测得的结果相接近. 与单分散关系相比, K 值略偏高, 这可能是分级试样的多分散性的影响.

K_θ 值的测定 按照 Flory-Fox-Schaeffgen 方法, 作 $[\eta]^{2/3}/M^{1/3} - M/[\eta]$ 图(见图 5), 都呈线性关系, 应用最小二乘法得出在不同温度和溶剂中的 K_θ 值:

$$\text{甲苯, } 25^\circ\text{C: } K_\theta = 7.45 \times 10^{-2}$$

$$\text{甲苯, } 50^\circ\text{C: } K_\theta = 8.81 \times 10^{-2}$$

$$\text{环己烷, } 25^\circ\text{C: } K_\theta = 2.89 \times 10^{-2}$$

图 4 聚二甲基硅氧烷级分的 $\log [\eta] - \log \bar{M}_n$ 图

K_θ 值的温度系数, 文献中有较多出入: 如 Schulz^[10] 认为不依赖于温度, 桑原等^[11]得到负值, 较近的工作如 Ciferri^[12], Mark, Flory^[13] 以及钱人元等^[14]得到正值, 但这些都是不同的 θ -溶剂或混合溶剂中得到的结果. 在单一溶剂甲苯中, 我们也得到正值.

K_θ 值的溶剂依赖性, 最近已得到实验的证实, 如聚苯乙烯, Orofino, Mickey^[15] 和 Elias, Etter^[16] 在多种混合 θ 溶剂中得到的 $[\eta]_\theta$ 值相差很大. 对聚二甲基硅氧烷来说, Crescenzi, Flory^[17], 余世诚, 徐种德^[2]的工作都证明有溶剂依赖性的存在. 按我们的结果, 在甲苯和环己烷(25°C)中有不同的 K_θ 值, 但其差别较大, 可能不完全是由于 K_θ 的溶剂

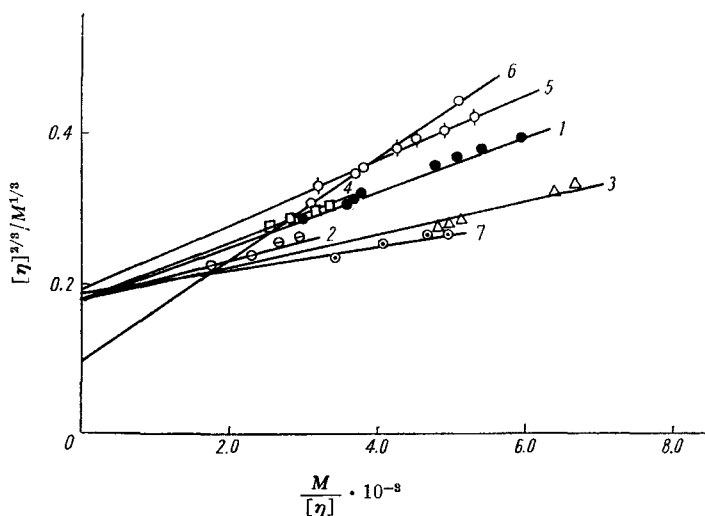


图 5 聚二甲基硅氧烷级分的 $\frac{[\eta]^{2/3}}{M^{1/3}} - \frac{M}{[\eta]}$ 图

1. 甲苯 25°C, 本工作; 2. 甲苯 25°C, Barry^[7]; 3. 甲苯 25°C, Meyerhoff^[8]; 4. 甲苯 25°C, Price^[9]; 5. 甲苯 50°C, 本工作; 6. 环己烷 25°C, 本工作; 7. 氯苯 25°C, Price^[9].

本工作按 $[\eta] = 1.17 \times 10^{-2} \bar{M}_n^{0.71}$ 进行计算.

依赖性,方法的本身也会存在溶剂依赖性,特别是环己烷对聚二甲基硅氧烷来说是一个良溶剂;同时试样的多分散性也有一定影响。以文献中氯苯的数据^[9]作图时, K_θ 的数值就比较接近。当把有关文献中的聚二甲基硅氧烷在甲苯中的分子量-特性粘数关系,以这一方法作图(图5),都趋向于相同的 K_θ 值。曲线的不同斜率,可能是由于试样的不同分散性所致。

Kurata-Stockmayer-Roig 方法 先假定 $g(\alpha_\eta)$ 等于 1, 作 $[\eta]^{2/3}/M^{1/3}-M^{2/3}/[\eta]^{1/3}$ 图,求得 K_θ 的近似值,再从 $[\eta]/[\eta]_\theta = \alpha_\eta^3$ 计算 α_η 和 $g(\alpha_\eta)$, 作 $[\eta]^{2/3}/M^{1/3}-g(\alpha_\eta)M^{2/3}/[\eta]^{1/3}$ 图(图6),用最小二乘法得:

$$\text{甲苯, } 25^\circ\text{C: } K_\theta = 1.10 \times 10^{-1}$$

$$\text{甲苯, } 50^\circ\text{C: } K_\theta = 1.27 \times 10^{-1}$$

$$\text{环己烷, } 25^\circ\text{C: } K_\theta = 1.08 \times 10^{-1}$$

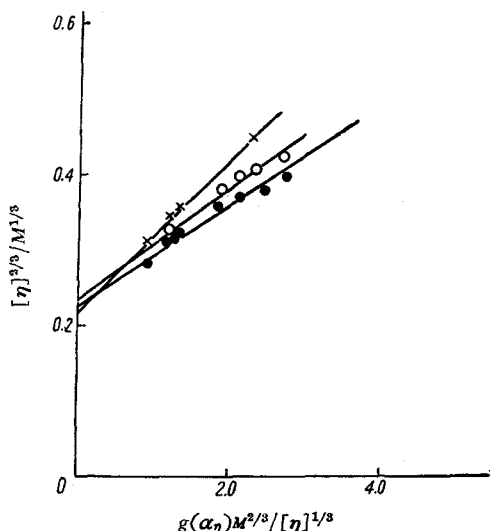


图6 聚二甲基硅氧烷级分的

$$\frac{[\eta]^{2/3}}{M^{1/3}} - g(\alpha_\eta) \frac{M^{2/3}}{[\eta]^{1/3}} \text{ 图}$$

● 甲苯 25°C; ○ 甲苯 50°C; × 环己烷 25°C。

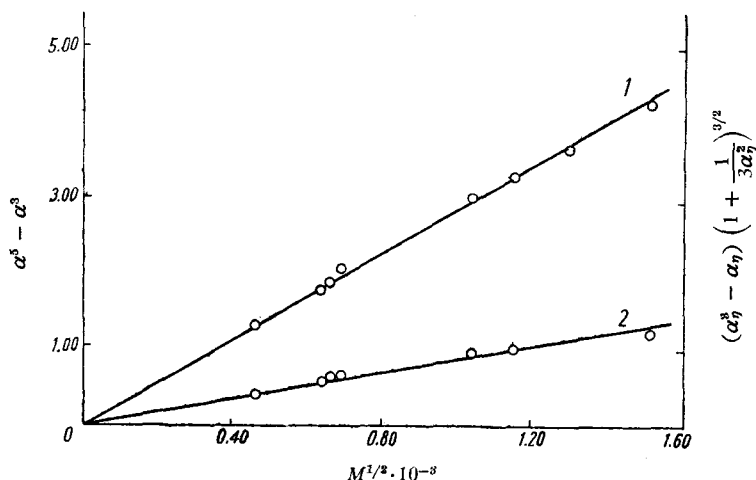


图7 $(\alpha^5 - \alpha^3)$ 和 $(\alpha_\eta^5 - \alpha_\eta) \left(1 + \frac{1}{3\alpha_\eta^2}\right)^{3/2} - M^{1/2}$ 图

$$1. (\alpha^5 - \alpha^3) - M^{1/2}, 2. (\alpha_\eta^5 - \alpha_\eta) \left(1 + \frac{1}{3\alpha_\eta^2}\right)^{3/2} - M^{1/2}$$

图的线性关系比前法差,所得结果都偏高,和用其他方法得到的 K_θ 值差距较大;但在甲苯和环己烷中的数值比较接近,其随温度升高而增加的关系则是和上法一致的。

试作 $\alpha^5 - \alpha^3$ 和 $(\alpha_\eta^5 - \alpha_\eta) \left(1 + \frac{1}{3\alpha_\eta^2}\right)^{3/2}$ 对 $M^{1/2}$ 的图(图7),两者都能得到通过原点的直线。

参 考 文 献

- [1] P. J. Flory, T. G. Fox, J. Am. Chem. Soc. **73**, 1904 (1951).
- [2] 余世诚、徐种德, 高分子通讯 **6**, 467 (1964).
- [3] M. Kurata, W. H. Stockmayer, "Advances in Polymer Science" **3**, 196 (1963).
- [4] M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys. **29**, 311 (1958).
- [5] M. Kurata, W. H. Stockmayer, A. Roig, J. Chem. Phys. **33**, 151 (1960).
- [6] 钱人元、应琦琮、安宝珠, 高分子通讯 **6**, 459 (1964); 应琦琮、朱丽兰、余世诚、钱人元, 高分子通讯 **7**, 74 (1965).
- [7] A. J. Barry, J. Appl. Phys. **17**, 1020 (1946).
- [8] V. Haug, G. Meyerhoff, Makromol. Chem. **53**, 91 (1962).
- [9] F. P. Price, S. G. Mark, J. P. Bianchi, J. Polymer Sci. **22**, 49 (1956).
- [10] G. V. Schulz, A. Haug, Z. physik. Chem. (NF) **34**, 328 (1962).
- [11] N. Kuwahara, M. Kaneko, Y. Miyake, J. Furuichi, J. Phys. Soc. Japan **17**, 568 (1962).
- [12] A. Ciferri, J. Polymer Sci. **45**, 528 (1960); Trans. Faraday Soc. **57**, 846; 853 (1961).
- [13] J. E. Mark, P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **86**, 138 (1964).
- [14] 钱人元、余世诚、高玉书, 高分子通讯 **5**, 153 (1963).
- [15] T. A. Orofino, J. W. Mickey, J. Chem. Phys. **38**, 2512 (1963).
- [16] H. G. Elias, O. Etter, Makromol. Chem. **66**, 56 (1963).
- [17] V. Crescenzi, P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **86**, 141 (1964).

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF INTRINSIC VISCOSITIES OF POLYDIMETHYLSILOXANE IN TOLUENE SOLUTION

YU TUNG-YIN AND TU TZUNG

(Department of Chemistry, Fudan University)

ABSTRACT

A polydimethylsiloxane sample of an average molecular weight 450,000 was fractionated into eight fractions by the reprecipitation method. By determining their intrinsic viscosities and osmotic pressures in toluene solution, the $[\eta]$ - M relation was established:

$$[\eta] = 1.17 \times 10^{-2} \bar{M}_n^{0.71} \quad \text{Toluene, } 25^\circ\text{C}$$

And the K_θ values of polydimethylsiloxane were calculated by means of the Flory-Fox-Schaeffgen method.

$$K_\theta = 7.45 \times 10^{-2} \quad \text{Toluene, } 25^\circ\text{C}$$

$$K_\theta = 8.81 \times 10^{-2} \quad \text{Toluene, } 50^\circ\text{C}$$

$$K_\theta = 2.89 \times 10^{-2} \quad \text{Cyclohexane, } 25^\circ\text{C}$$

These values show that the temperature coefficient is positive in toluene solution, and that they exhibit solvent effect in different mediums. When the Kurata-Stockmayer-Roig method was applied, all the K_θ values obtained are somewhat higher than those by the former method.

$$K_\theta = 1.10 \times 10^{-1} \quad \text{Toluene, } 25^\circ\text{C}$$

$$K_\theta = 1.27 \times 10^{-1} \quad \text{Toluene, } 50^\circ\text{C}$$

$$K_\theta = 1.08 \times 10^{-1} \quad \text{Cyclohexane, } 25^\circ\text{C}$$

However, the values in toluene and in cyclohexane are much closer, and they show positive temperature coefficient in toluene as before.