

研究简报

聚二甲基硅氧烷分子在溶液中的扩张*

余世誠 陈廷炳

(中国科学院化学研究所, 中国科学技术大学)

高分子溶液性质依赖于在溶液中的形态, 高分子-良溶剂溶液由于高分子链段与溶剂分子间相互作用使末端矩 $\sqrt{\bar{h}^2}$ 大于 θ -条件下末端矩 $\sqrt{\bar{h}_0^2}$, 一维扩张因子 α 以下式表示

$$\alpha = \sqrt{\bar{h}^2} / \sqrt{\bar{h}_0^2} \quad (1)$$

α 取决于温度和溶剂的本质, 又是分子量的函数。由于光散射法测定末端矩值的实验精确度有限, 可从 Flory-Fox 特性粘数理论定义特性粘数作为形态扩张的量度^[1]

$$\alpha^3 = [\eta] / [\eta]_\theta \quad (2)$$

$[\eta]_\theta$ 是与 $[\eta]$ 同温度 θ -条件下的特性粘数。Flory 的高分子均匀扩张理论^[2]得出

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_M\psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) M^{1/2} \quad (3)$$

对于给定高分子-溶剂体系 C_M 是一常值, ψ_1 是稀释熵参数, M 是分子量。Krigbaum, Flory^[3]曾系统地测定聚异丁烯-环己烷溶液(30°C), 聚异丁烯-二异丁烯溶液(20°C)的特性粘数, 分子量范围 $\bar{M}_n$ 在 $7.0 \times 10^3 - 3.1 \times 10^6$; 聚苯乙烯-苯溶液(25°C)特性粘数, 分子量范围 $\bar{M}_n$ 为 $4.0 \times 10^4 - 6.9 \times 10^6$, 发现式(3)中 $\frac{\alpha^5 - \alpha^3}{\bar{M}_n^{1/2}}$ 项有分子量依赖性。Kurata, Yamakawa^[4]考虑排除体积效应对高分子链构象的影响, 认为从特性粘数得到的扩张因子符合下式

$$\alpha^{2.43} = [\eta] / [\eta]_\theta \quad (4)$$

Kurata, Stockmayer, Roig^[5]采用非均匀扩张的椭球模型, 从高分子链构象统计求得

$$(1 - \alpha^{-2}) \left(\alpha^2 + \frac{1}{3} \right)^{3/2} = \left(\frac{4}{3} \right)^{5/2} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{\beta}{a^3} N^{1/2} \quad (5)$$

β 是链单元的二重羣积分, a 是有效键长, N 是聚合度。Okada 等^[6]测定 10 个聚苯乙烯级分 ($\bar{M}_n$ 为 $2.0 \times 10^4 - 2.7 \times 10^6$) 35°C 在甲苯、丁酮溶液, 35°、45° 和 55°C 在环己烷溶液中的特性粘数; Ohyanagi 等^[7]测定四个聚乙酸乙烯酯级分 ($\bar{M}_w$ 为 $1.4 - 7.5 \times 10^5$) 29°、35°、40° 和 50°C 在乙基正丁基酮溶液中的特性粘数, 皆接近 KSR 的理论关系。本文选择平衡态柔性较高的聚二甲基硅氧烷级分, 在庚烷和甲苯溶液中测定特性粘数, 对上述两种扩张理论进行了比较。

试样 A, E 是金属钾催化聚合体, 试样 D 是硫酸催化聚合体, 试样 B, C 是上海信诚

* 1965 年 1 月 19 日收到。

表 1 聚二甲基硅氧烷 25℃ 在庚烷和甲苯溶液中特性粘数和扩张因子

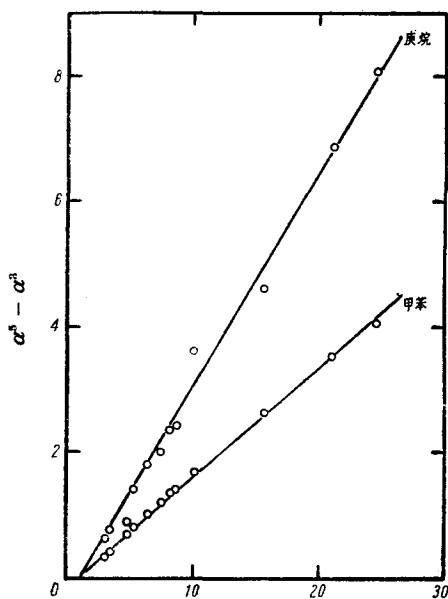
级 分 编 号	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	庚 烷 $[\eta], k'$	甲 苯 $[\eta], k'$	$[\eta]_0$	Flory 理 论			KSR 理 论		
					庚 烷 $\alpha, \alpha^5 - \alpha^8$	甲 苯 $\alpha, \alpha^5 - \alpha^8$	甲 苯 $\alpha, \alpha^5 - \alpha^8$	庚 烷 $\alpha, (1 - \alpha^{-3})(\alpha^2 + \frac{1}{3})^{3/2}$	甲 苯 $\alpha, (1 - \alpha^{-3})(\alpha^2 + \frac{1}{3})^{3/2}$	
试样 A $P \frac{7}{8}$	9.1	37.4 0.30	31.6 0.37	23.0	1.18 0.63	1.11 0.33		1.22 0.82	1.14 0.48	
$P \frac{4}{8}$	11.8	45.4 0.30	38.0 0.35	26.2	1.20 0.77	1.13 0.41		1.25 0.96	1.17 0.58	
$P(\frac{1}{8} + \frac{2}{8})\frac{4}{5}$	23.4	66.9 0.30	61.8 0.36	36.8	1.22 0.89	1.19 0.69		1.28 1.07	1.19 0.67	
试样 B $P \frac{5}{6}$	28.4	86.5 0.30	71.0 0.35	40.6	1.29 1.39	1.20 0.86		1.37 1.51	1.26 0.98	
试样 C $P(\frac{5}{5} + \frac{4}{5})\frac{1}{2}$	41.3	115 0.33	92.5 0.38	49.0	1.33 1.81	1.24 1.00		1.42 1.83	1.30 1.17	
试样 D $P(\frac{1}{4} \frac{5}{5} + \frac{2}{4})\frac{2}{3}$	56.1	140 0.30	115 0.32	57.1	1.35 2.00	1.26 1.20		1.45 1.96	1.34 1.35	
试样 C $P(\frac{3}{5} + \frac{4}{5})\frac{2}{3}$	67.7	164 0.34	132 0.39	62.7	1.38 2.35	1.28 1.34		1.49 2.21	1.36 1.46	
试样 D $P \frac{1}{4} \frac{4}{5}$	74.0	173 0.30	140 0.33	65.5	1.39 2.39	1.29 1.41		1.49 2.24	1.37 1.52	
$P \frac{1}{4} \frac{2}{5}$	103	244 0.30	177 0.48	77.3	1.47 2.64	1.32 1.69		1.61 3.04	1.41 1.74	
试样 C $P \frac{1}{5} \frac{1}{3}$	248	421 0.31	330 0.33	120	1.52 4.60	1.40 2.65		1.68 3.59	1.52 2.42	
试样 E $P \frac{2}{3}$	445	682 0.30	501 0.39	161	1.62 6.89	1.46 3.54		1.81 4.80	1.60 2.98	
$P \frac{1}{3}$	607	863 0.32	624 0.44	188	1.66 8.11	1.49 4.08		1.87 5.38	1.64 3.42	

化工厂产品,在甲苯-甲醇体系中进行重复分级,选用 12 个级分, 25°C 时在庚烷和甲苯溶液中的特性粘数见表 1, 级分的分子量从单分散的 $[\eta]$ - M 关系^[8]计算 (25°C, 甲苯溶液)

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

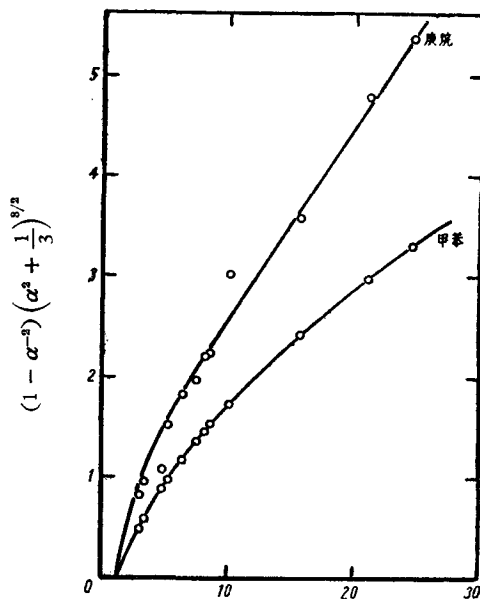
前文曾报导^[9]聚二甲基硅氧烷的 $[\eta]_\theta$ 值存在溶剂依赖性,以选择 $[\eta]_\theta$ 值为最低的 θ -溶剂为准,从下式(25°C, 乙苯-邻苯二甲酸二乙酯体系 $\gamma_w = 19.0\%$)

$$[\eta]_\theta = 7.62 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.50}$$



$\bar{M}_w^{1/2} \cdot 10^3$

图 1 Flory 扩张理论 $\alpha^5 - \alpha^3$ 对 $\bar{M}_w^{1/2}$ 关系



$\bar{M}_w^{1/2} \cdot 10^3$

图 2 KSR 扩张理论 $(1 - \alpha^2)(\alpha^2 + \frac{1}{3})^{3/2}$ 对 $\bar{M}_w^{1/2}$ 关系

计算 $[\eta]_\theta$ 值,从式(2)计算扩张因子 α 值,以 $\alpha^5 - \alpha^3$ 对 $\bar{M}_w^{1/2}$ 作图呈线性关系(图 1),从式(4)计算 α 值以 $(1 - \alpha^2)(\alpha^2 + \frac{1}{3})^{3/2}$ 对 $\bar{M}_w^{1/2}$ 作图则显著弯曲(图 2),与 KSR 扩张理论不符,两种作图线性外推皆不通过原点,说明聚二甲基硅氧烷分子量在 $1.4 - 2.2 \times 10^4$ 以上才显示远程相互作用,与 Bianchi 等^[10]从冰点下降法订定聚二甲基硅氧烷-甲苯溶液 $[\eta]$ - M 关系,当分子量低于 1×10^4 时 $\alpha = 0.50$ 不显示远程相互作用的结论相同。

致谢 承钱人元教授热忱指导,江英彦、史观一先生供应试样,谨表谢意。

参 考 文 献

- [1] P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press. New York, 1953.
- [2] P. J. Flory, T. G. Fox Jr., J. Am. Chem. Soc. **73**, 1904 (1951).
- [3] W. R. Krigbaum, P. J. Flory, J. Polymer Sci. **11**, 37 (1953).
- [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] R. Okada, Y. Toyoshima, H. Fujita, Makromol. Chem. **59**, 137 (1963).

- [7] Y. Ohyanagi, M. Matsumoto, J. Polymer Sci. 54, S3 (1961).
[8] 钱元、应琦琮、安宝珠, 高分子通讯 6, 459 (1964).
[9] 余世诚、徐种德, 高分子通讯 6, 467 (1964).
[10] U. Bianchi, M. Dalpiaz, E. Patrone, Makromol. Chem. 80, 112 (1964).

THE EXPANSION OF POLYDIMETHYLSILOXANE CHAIN DIMENSION IN SOLUTIONS

YU SHIH-CHENG AND CHEN TING-PIN

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

ABSTRACT

The intrinsic viscosities of twelve fractions of polydimethylsiloxane ($\bar{M}_\eta = 9.1 \times 10^4 - 6.0 \times 10^6$) were determined in heptane and toluene solutions at 25°C. The values of expansion factor calculated from the Flory-Fox theory of intrinsic viscosity, $\alpha^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_\theta}$, give linear plots of $\alpha^5 - \alpha^3$ vs $\bar{M}_\eta^{1/2}$, and the molecular weight dependence of α is not in accord with the theory of Kurata-Stockmayer-Roig.