

研究簡報

聚二甲基硅氧烷的特性粘数分子量关系*

应琦琮 朱麗蘭 余世誠 錢人元

(中国科学院化学研究所)

聚二甲基硅氧烷的特性粘数分子量关系,前人已有許多工作,但从以甲苯为测定特性粘数溶剂的结果来看,其关系式中的参数就有显著的差异,如表1. 鉴于目前国内对聚二甲基硅氧烷有广泛兴趣,因此重新訂定了 $[\eta]-M$ 方程的参数. 本工作以光散射测定分子量訂定了聚二甲基硅氧烷級分(分子量范围 2.0×10^5 至 28.6×10^5) 在甲苯溶液(25°C)及溴代环己烷溶液(28°C θ -溶剂)的 $[\eta]-M$ 方程.

表1 聚二甲基硅氧烷在甲苯(25°C)溶液中 $[\eta]-M$ 关系参数表

$K \cdot 10^2$	α	分子量范围 $\times 10^{-4}$	试样分级与否	訂定方法	参考文献
2.0	0.66	0.25—2.0	未	渗透压	[1]*
2.15	0.65	2.10—129	分	渗透压	[2]
4.2	0.59	7.6—160	分	光散射	[3]
3.0	0.62	22—460	分	光散射	[4]
0.243	0.84	1.89—12.45	未	光散射	[5]
0.828	0.72	106—9.7	分	沉降,扩散;光散射	[6][7]

* 粘度测定温度为 $20 \pm 0.05^\circ\text{C}$.

六个聚二甲基硅氧烷級分在甲苯溶液中及五个級分在溴代环己烷溶液中测定的粘度数据如图1, 2. 在甲苯溶液中(25°C) 90° 散射与浓度的关系如图3. 各級分的特性粘数, k' 值及重均分子量数据列于表2. $\log[\eta]$ 对 $\log \bar{M}_w$ 作图得到較好的綫性关系, 以最小二乘方計算得到聚二甲基硅氧烷在甲苯溶液(25°C)和溴代环己烷溶液(28°C)中的

表2 各級分的 \bar{M}_w , $[\eta]_{\text{甲苯}}$, $[\eta]_{\theta}$, $k'_{\text{甲苯}}$ 及 k'_θ 值

級分编号	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$[\eta]_{\text{甲苯}, 25^\circ\text{C}}$	$[\eta]_{\theta, 28^\circ\text{C}}$	$k'_{\text{甲苯}}$	k'_θ
III	19.8	54.4	31.0	0.34	0.42
III-3	44.7	98.4	52.5	0.35	0.46
$P\frac{2}{3}(A)$	55.4	111	54.0	0.36	0.55
I-4	74.5	136	63.2	0.39	0.56
$P\frac{2}{3}(B)$	106.9	182	73.2	0.32	0.56
$P\frac{1}{3}(B)$	285.5	361		0.38	

* 1964年7月20收到.

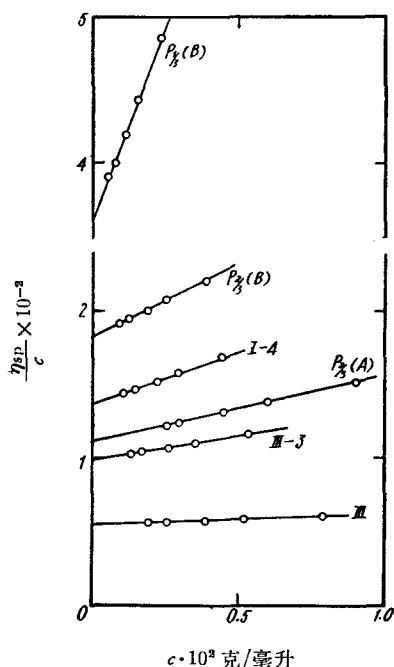


图1 聚二甲基硅氧烷六个级分在甲苯溶液

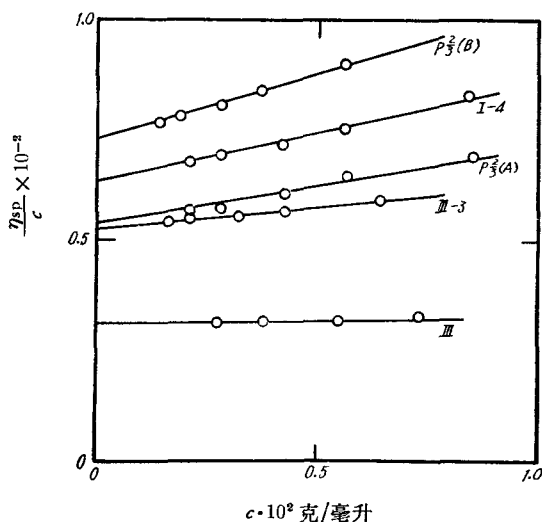
(25°C) 中 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 对 c 图

图2 聚二甲基硅氧烷五个级分在溴代环己烷溶液

中 (28°C) $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 对 c 图[η]- M 关系为:

甲苯 25°C

$$[\eta] = 9.46 \times 10^{-3} \bar{M}_w^{0.71}$$

溴化环己烷 28°C

$$[\eta]_{\theta} = 7.25 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.50}$$

本工作与前人结果的比较示于图4。在甲苯溶液中的 [η]- M 关系与 Meyerhoff 等的结果相近。 $K = 9.46 \times 10^{-3}$ 较单分散 K^* 值 9.53×10^{-3} ^[8] 略小是合理的。 Crescenzi, Flory^[9] 测定聚二甲基硅氧烷在甲苯溶液(25°C)中的特性粘数及重均分子量数据 [η] = 207, $\bar{M}_w = 1.2 \times 10^6$; [η] = 142, $\bar{M}_w = 0.74 \times 10^6$ 。以本工作的 [η]- M 关系计算重均分子量分别为 1.29×10^6 及 0.71×10^6 与 Crescenzi, Flory 的结果在测定分子量的误差范围以内。溴代环己烷溶液(28°C)中的 [η]- M 关系 $\alpha = 0.5$, 证明这是 θ -溶液体系, 但 K_{θ} 值为 7.25×10^{-2} 较 Meyerhoff 等^[6] 的值 7.8×10^{-2} 为小, 与 Schulz 等^[7] 的结果 7.40×10^{-2} 及本实验室所测单分散值 $K_{\theta}^* = 7.41 \times 10^{-2}$ ^[8] 相近。

实 验 部 分

试样 酸性催化聚合(I)及碱性催化聚合(II)两种聚二甲基硅氧烷试样, 在甲苯-甲醇体系中 25°C 进行分级。从试样(I)得到一次分级的级分 III 及 $P \frac{2}{3}(A)$, 二次分级的级分 I-4, III-3。从试样(II)得到一次分级级分 $P \frac{2}{3}(B)$ 及 $P \frac{1}{3}(B)$ 。各级分均在 50°C 真空烘箱中烘至恒重。

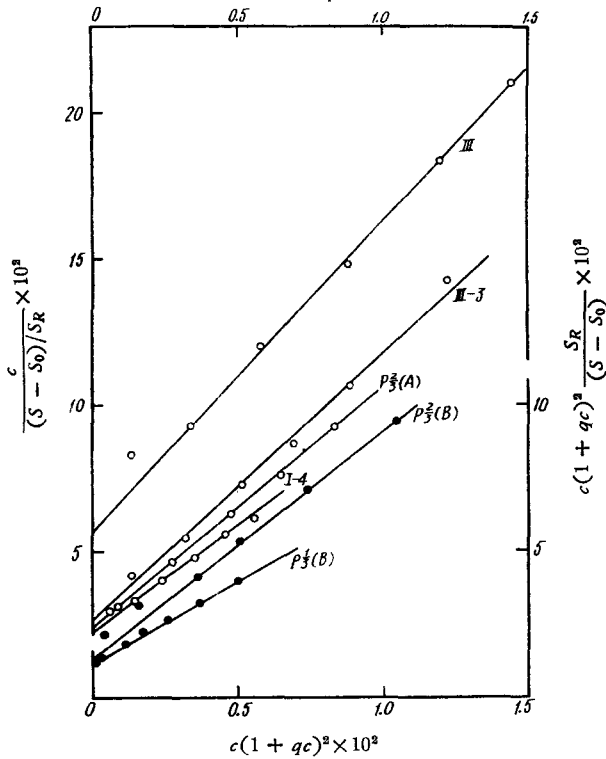


图 3 聚二甲基硅氧烷六个级分在甲苯溶液(25°C)中的 90° 散射
○ 坐标为左上方; ● 坐标为右下方。

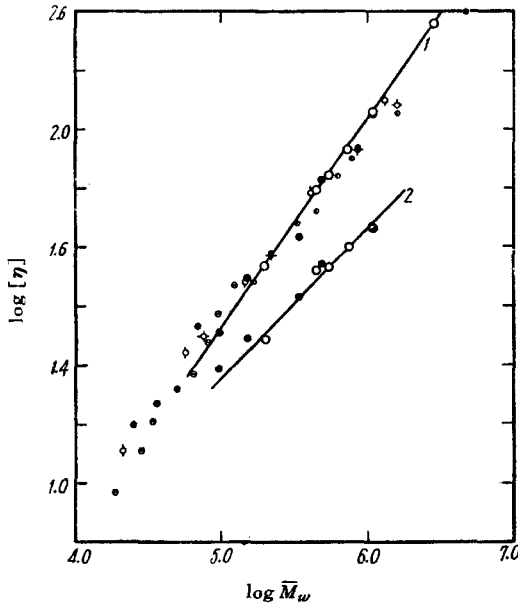


图 4 聚二甲基硅氧烷在甲苯溶液 (25°C) (1) 及溴代环己烷溶液 (28°C) 中 (2) $\log [\eta] - \log M$ 图
○ 本工作, ● Haug, Meyerhoff^[6], ⊙ Сказка^[4], ⊖ Takimoto^[5], ⊕ Barry^[1], ϕ Королев^[2], ϕ Цветков^[8].

溶剂 甲苯: 用国产二級甲苯經分餾后使用, $n_D^{25} = 1.4919$.

溴代环己烷: 本实验室制备, $n_D^{25} = 1.4928$; $\rho^{25} = 1.3317$.

粘度测定 用稀释粘度計, 溶剂甲苯流出时间为 112.9 秒, 动能改正未予考虑. 在 $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 及 $28 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 分别测定了聚二甲基硅氧烷六个級分在甲苯及溴代环己烷溶液中的特性粘数.

分子量测定 用散射光度計^[10]测定聚二甲基硅氧烷在甲苯溶液 (25°C) 中的散射光强, 从 90° 散射及前后向散射不对称系数計算重均分子量. $\frac{dn}{dc} = 0.103$ (436 毫微米).

分子量大于 1×10^6 的級分 $P \frac{2}{3}(B)$ 及 $P \frac{1}{3}(B)$ 因浓度大时 90° 散射光强与浓度不呈綫性关系, 故采用簡化的 Maron 作图^[11], 可以得到較好的綫性关系.

参 考 文 献

- [1] A. J. Barry, J. Appl. Phys. **17**, 1020 (1946).
 [2] А. Я. Королев, К. А. Андрианов, А. С. Утешева, Т. Е. Введенская, Докл. Акад. Наук СССР, **89**, 65 (1953).
 [3] В. Н. Цветков, Р. К. Чандер, Высокомол. Соед. **1**, 607 (1959).
 [4] В. С. Сказка, Л. Г. Шалтыко, Высокомол. Соед. **2**, 572 (1960).
 [5] Н. Н. Takimoto, С. Т. Forbes, R. K. Landenslager, J. Appl. Polymer Sci. **5**, 153 (1961).
 [6] A. Haug, G. Meyerhoff, Makromol. Chem. **53**, 91 (1962).
 [7] G. V. Schulz, A. Haug, Z. physik. Chem. (Frankfurt) **34**, 328 (1962).
 [8] 钱人元、应琦琮、安宝珠, 高分子通讯 **6**, 459 (1964).
 [9] V. Crescenzi, P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **86**, 141 (1964).
 [10] 钱人元、施良和、史观一, 化学学报 **23**, 215 (1957).
 [11] 参阅 钱人元、余世诚, “中国科学院高分子学术会议 (长春 1961) 会刊”, 科学出版社, 北京, 1963, 104 页.

INTRINSIC VISCOSITY-MOLECULAR WEIGHT RELATIONSHIPS FOR POLYDIMETHYLSILOXANE IN TOLUENE AND IN BROMOCYCLOHEXANE

YING CHI-TSUNG, CHU LEE-LAN, YU SHIH-CHEN

AND CHIEN JEN-YUAN

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Intrinsic viscosity-molecular weight relationships for polydimethylsiloxane in toluene and in bromocyclohexane have been determined from fractions ranging in molecular weights from 1.98×10^5 to 28.6×10^5 :

in toluene, 25°C

$$[\eta] = 9.46 \cdot 10^{-3} \bar{M}_w^{0.71};$$

in bromocyclohexane, 28°C

$$[\eta]_0 = 7.25 \cdot 10^{-2} \bar{M}_w^{0.50}.$$