

**ДИФФУЗИЯ, ВЯЗКОСТЬ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РАЗМЕРЫ  
ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА В РАСТВОРЕ**

*B. H. Цветков, P. K. Чандер*

Значение полисилоксанов в производстве синтетических материалов общеизвестно. Однако физические свойства их молекул, как, например, молекулярные размеры, гибкость молекулярных цепей и гидродинамика их растворов, исследованы значительно менее подробно, нежели это имеет место в отношении молекул с углеродными цепями — поливиниловыми и полидиеновыми.

Здесь прежде всего следует сослаться на работу Берри [1], определившего характеристические вязкости  $[\eta]$  некоторых полидиметилсилоксанов и давшего зависимость  $[\eta]$  от среднечисленного  $M_n$  (осмического) молекулярного веса полимера в области значений  $M_n$  до  $0,15 \cdot 10^6$ .

Позднее Флори с сотрудниками [2] расширили область молекулярных весов до  $M_n = 0,62 \cdot 10^6$  и, произведя вискозиметрические исследования фракционированных образцов в идеальном растворителе, указали на значительную гибкость цепей полидиметилсилоксанов. К сожалению, и в этом весьма поучительном исследовании затронутая область молекулярных весов лежит еще значительно ниже молекулярных весов обычных технических силоксановых каучуков.

В связи с этим нам представлялось целесообразным произвести изучение некоторых геометрических и гидродинамических свойств молекул ряда фракций, полученных непосредственно фракционированием технического полимера диметилсилоксана.

Образец полидиметилсилоксана (ПДМС) был получен из Института синтетического каучука (ВНИИСК)\*. Фракционирование полимера производилось методом дробного осаждения из двухпроцентного бензольного раствора при температуре 22°. В качестве осадителя использовали метиловый спирт. В результате фракционирования было получено 11 фракций.

Для определения молекулярных весов полученных фракций и изучения размеров макромолекул были произведены вискозиметрические, оптические и диффузионные исследования их растворов.

### 1. Вискозиметрические измерения

В этих опытах растворителями служили толуол и тетрахлорметан. Вискозиметрические измерения производились в обычном вискозиметре Оствальда (время течения тетрахлорметана 245 сек.; время течения толуола 270 сек.). Результаты измерения представлены графически на рис. 1,*a,b*, где изображена концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов в тетрахлорметане (рис. 1,*a*) и толуоле (рис. 1,*b*). Из наклона прямых рис. 1,*a* и *b* можно получить постоянные  $k'$  концентрационного уравнения Хаггинаса. Средние значения  $k'$  оказываются: для растворов в тетрахлорметане  $k' = 0,41$ , для растворов в толуоле  $k' = 0,49$ .

\* Авторы пользуются случаем выразить благодарность И. К. Ставицкому и В. М. Светозаровой за предоставленный образец.

Таблица

Фракции	$[\eta]_{CCl_4} \cdot \frac{100\text{см}^3}{\text{г}}$	$\bar{M}_B \cdot 10^{-6}$	$M_\eta \cdot 10^{-6}$	$D \cdot 10^7 \text{ см}^2/\text{сек}$	$A = 10^{10} \times \frac{1}{\eta_D T^{-1}} \text{ эрг/градус}$	$(\bar{n}_D)^{1/2} \cdot 10^4 \text{ см}$
I	3,68		2,36	0,40	2,67	1,88
II	2,90	1,60	—	0,52	2,83	1,44
III	2,48		1,26	0,53	2,51	1,41
IV	1,85	0,88	—	0,89	3,40	0,85
V	1,62		0,64	0,98	3,21	0,77
VI	1,51		0,58	1,03	3,20	0,73
VII	1,28		0,44	1,12	3,02	0,68
VIII	1,11		0,35	1,29	3,06	0,58
IX	0,86	0,22	—	1,60	2,96	0,47
X	0,71		0,17	2,20	3,54	0,34
XI	0,42	0,076	—	2,70	2,78	0,28

Значения характеристических вязкостей  $[\eta]$  фракций в тетрахлорметане, найденные экстраполяцией прямых рис. 1, а, приведены во втором столбце таблицы.

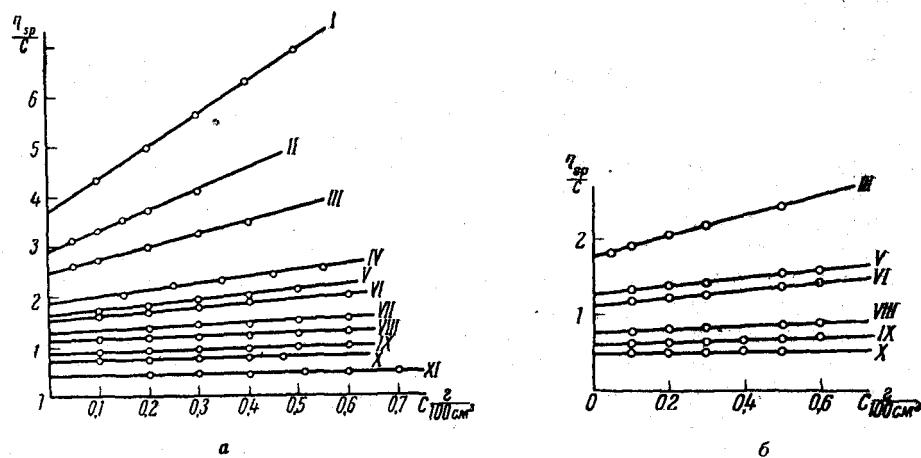


Рис. 1. Зависимость величины  $\eta_{sp}/c$  от концентрации для фракций ПДМС:  
а — в тетрахлорметане, б — в толуоле.

Цифры на графике соответствуют номерам фракций

## 2. Оптические исследования

Молекулярные веса некоторых фракций были определены методом светорассеяния. Для исследования светорассеяния фракции растворяли в толуоле и подвергали тщательной очистке сначала фильтрацией, а затем центрифугированием при ускорении 6000 g. Концентрацию исходного раствора определяли выпариванием. Все последующие концентрации приготовляли путем разбавления исходного раствора непосредственно в рабочей кювете.

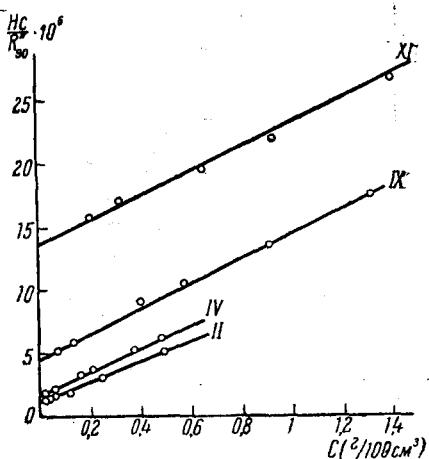
Методика измерений интенсивности светорассеяния и асимметрии в растворах уже была описана в других работах [3, 4]. Мутность эталонного стекла определяли сравнением с мутностью бензола. Релеевское отношение последнего принимали равным  $R_{90} = 16 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ . Показатель преломления растворителя ( $n$ ) и его инкремент ( $\Delta n / \Delta c$ ) для исследованной системы ПДМС—толуол измеряли при помощи рефрактометра Пульфриха ( $n = 1,496$ ;  $\lambda = 4560 \text{ \AA}$ ;  $\Delta n / \Delta c = 0,093$ ).

На рис. 2 представлена зависимость величины  $(Hc / R_{90}^*)$  от концентрации  $(c)$  для четырех исследованных фракций. При этом, как обычно,  $R_{90}$  означает относительную интенсивность избыточного рассеяния раствора.

$$H = \frac{2\pi^2 n^2}{N_0 \lambda^4} \left( \frac{\Delta n}{\Delta c} \right)^2,$$

$N_0$  — число Авогадро,  $\lambda$  — длина волны первичного пучка в вакууме.

Рис. 2. Зависимость  $Hc / R_{90}^*$  от концентрации для растворов фракций ПДМС в толуоле. Цифры на графике соответствуют номерам фракций



Для двух (II и IV) из четырех исследованных фракций была обнаружена асимметрия светорассеяния. Концентрационная зависимость асимметрии представлена на графике рис. 3, где изображена зависимость  $1/(z - 1)$  от  $(c)$  для двух фракций II и IV. Здесь  $(z)$  — значение асимметрии избыточного рассеяния света. Экстраполяция кривых рис. 2 к  $c \rightarrow 0$  (в случае II и IV фракций с учетом асимметрии рассеяния) позволяет известным способом [3] вычислить молекулярные веса фракций. Найденные таким образом значения средневесовых молекулярных весов представлены в третьем столбце таблицы.

### 3. Определение коэффициентов диффузии

Исследование диффузии фракций производилось методом поляризационного интерферометра [5] при помощи аппаратуры, детально описанной в другой работе [6]. Применялась диффузионная кювета толщиной 30 мм по ходу луча. Термостатирование осуществлялось при помощи двухкамерного водяного термостата и обеспечивало постоянство температуры в кювете до  $\pm 0,003^\circ\text{C}$ . Растворителем служил тетрахлорметан. Начальная концентрация изучаемых растворов составляла  $0,05 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ . Подслаляемой жидкостью был чистый растворитель. При этих условиях экспериментально найденные значения коэффициентов диффузии  $D$  совпадают с коэффициентом диффузии бесконечно разбавленных растворов [7].

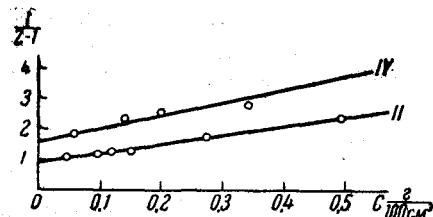


Рис. 3. Зависимость асимметрии светорассеяния для фракций ПДМС в толуоле. Цифры на графике соответствуют номерам фракций

Обработка экспериментальных данных велась по методу площадей и максимальных ординат [5]. Экспериментальные результаты представлены на рис. 4, где изображена зависимость от времени  $t$  величины  $1/k = 4Dt$ , полученная для фракций ПДМС в тетрахлорметане. В каждом опыте точки ложатся на прямую, наклон которой определяет величину коэффициента диффузии  $D$ . Найденные таким образом значения  $D$  приведены в пятом столбце таблицы.

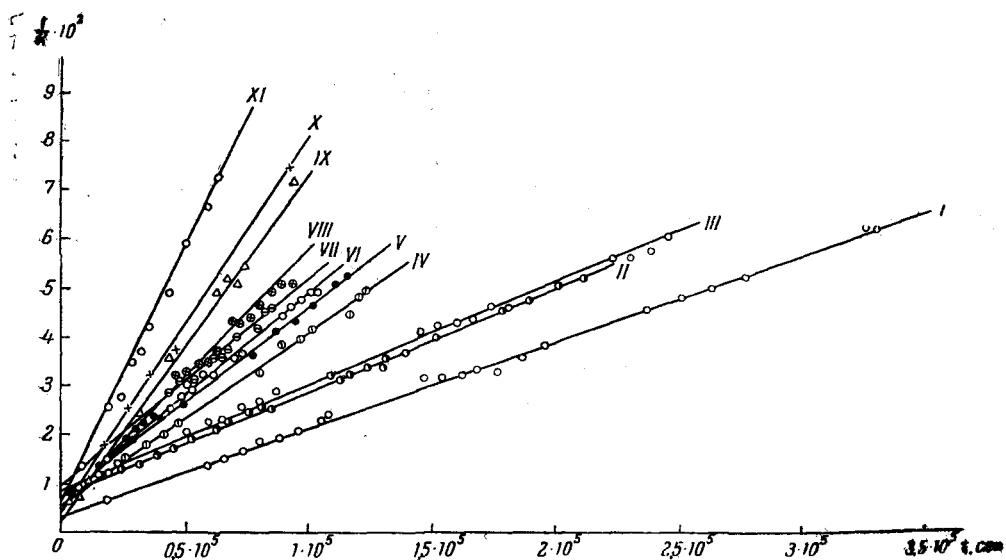


Рис. 4. Зависимость величины  $1/k = 4Dt$  от времени для фракций ПДМС в тетрахлорметане.

Цифры на графике соответствуют номерам фракций

#### 4. Обсуждение экспериментальных результатов

Используя средневесовые молекулярные веса  $M_B$ , приведенные для II, IV, IX и XI фракций в третьем столбце таблицы, и характеристические вязкости тех же фракций в тетрахлорметане из второго столбца таблицы и в толуоле, можно найти общую зависимость между  $M_B$  и  $[\eta]$  в обоих растворителях. В логарифмическом масштабе рис. 5 точки ложатся {на прямые 1 и 2, соответствующие уравнениям:

$$\text{для (ПДМС) в тетрахлорметане } [\eta] = 3,56 \cdot 10^{-4} M^{0,63}, \quad (1)$$

$$\text{для (ПДМС) в толуоле } [\eta] = 4,2 \cdot 10^{-4} M^{0,59}. \quad (2)$$

Уравнение (1) может служить для определения молекулярных весов  $M$ , других фракций (светорассеяние которых не изучалось) по вискозиметрическим данным, приведенным во втором столбце таблицы. Значения  $M_B$ , полученные таким способом, приведены в четвертом столбце таблицы.

Используя данные, приведенные в 3, 4 и 5 столбцах таблицы, можно графически представить зависимость  $\lg D$  от  $\lg M$ , которая также изображена на рис. 5 (кривая 3). Точки ложатся на прямую, удовлетворяющую уравнению:

$$D = 1,2 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,54}. \quad (3)$$

Сопоставляя данные по вязкости и диффузии фракций в тетрахлорметане с их молекулярными весами, можно показать, что величина  $A = \eta_0 T^{-1} D (M \cdot [\eta])^{1/2}$ , пропорциональная отношению гидродинамических диффузионных и вязкостных радиусов макромолекул, оказывается совпадающей (в пределах погрешности опыта) для всех исследованных фракций. Это заключение иллюстрируется данными шестого столбца таблицы, где приведены значения  $A$  для изученных полимеров. Среднее по всем фракциям значение оказывается равным

$$A = 3,1 \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град.} \quad (4)$$

Эта величина близка к значениям, полученным при изучении различных полимеров поливинилового ряда в различных растворителях [6], что еще раз подтверждает универсальность постоянной  $A$ .

Как было показано ранее [6], используя значение  $A$  и считая, что статистические длины линейных молекулярных цепей  $h$  пропорциональны

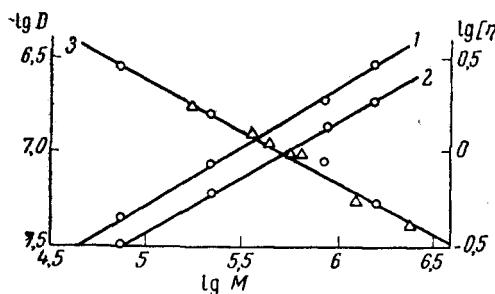


Рис. 5

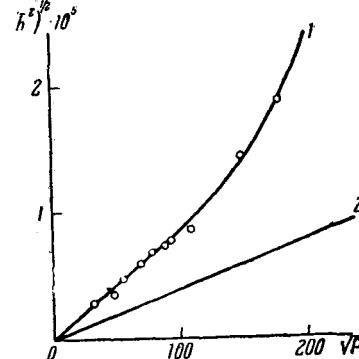


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости ПДМС от молекулярного веса  $M_B$  в тетрахлорметане (кривая 1) и в толуоле (кривая 2) и коэффициента диффузии от молекулярного веса в тетрахлорметане (кривая 3). Молекулярный вес определен:

○ — из светорассеяния, Δ — вискосиметрически  
Рис. 6. Средние квадратичные размеры цепей ПДМС в зависимости от степени полимеризации  $P$

1 — в тетрахлорметане, 2 — для модели невозмущенной гауссовой цепи со свободным вращением их гидродинамическим радиусам в растворе, можно получить соотношение:

$$(h^2)^{1/2} = k \cdot \frac{T}{\eta_0 D}, \quad (5)$$

где постоянная  $k = 7,81 \cdot 10^{-8} \text{ А}$ .

Формула (5) позволяет вычислить среднеквадратичное расстояние между концами молекул  $\sqrt{\bar{h}^2}$  в растворе из экспериментально определяемого коэффициента диффузии  $D$ . Значения  $\sqrt{\bar{h}^2}$ , вычисленные для изученных фракций по (4) и (5) и данным  $D$  пятого столбца таблицы, приведены в седьмом столбце таблицы. Они также представлены на рис. 6 в виде графика зависимости от корня квадратного из степени полимеризации  $P = M / M_g$  (где  $M_g$  — молекулярный вес мономера, для ПДМС равный 74). Точки ложатся на кривую 1, слабо изогнутую вверх. Этот изгиб обусловлен неидеальностью растворов в тетрахлорметане (объемные эффекты) и служит мерой отступления формы молекулярных цепей от формы идеального гауссова клубка.

Найденные экспериментально размеры молекул ПДМС в тетрахлорметане можно сравнить с размерами гауссовых полисиликоновых цепей со свободным вращением  $h_f$ .

Как показал Флори [8], для силиконовой цепи свободного вращения

$$\bar{h}_f^2 = nl^2 \frac{(1 - \cos \theta_1)(1 - \cos \theta_2)}{1 - \cos \theta_1 \cdot \cos \theta_2}, \quad (6)$$

где  $n$  — число связей в цепи;  $l$  — длина связи;  $\theta_1$  и  $\theta_2$  — валентные углы, соответственно, при атомах кремния и кислорода.

Полагая как наиболее вероятные значения [9]  $\theta_1 = 110^\circ$ ,  $\theta_2 = 130^\circ$ ,  $l = 1,65 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  и принимая во внимание, что для ПДМС  $n = 2P$ , получим:

$$\langle \bar{h}_f^2 \rangle = 3,92 \cdot 10^{-8} \sqrt{P}. \quad (7)$$

Линейная зависимость невозмущенных размеров  $(\bar{h}_f^2)^{1/2}$  от  $\sqrt{P}$ , соответствующая равенству (7), изображена на рис. 6 (прямая 2).

Непосредственное сравнение кривых 1 и 2 рис. 6 показывает, что в исследованной области молекулярных весов размеры полисилоксановых цепей в тетрахлорметане (хороший растворитель для ПДМС) в 2—2,5 раза превосходят размеры соответствующих гауссовых цепей со свободным вращением.

Как было показано в других работах [6], для поливиниловых цепей в хорошем растворителе, в той же области значения  $P$ , отношение  $\bar{h}/\bar{h}_f$  меняется в пределах от 3 до 5.

Этот результат указывает на значительно большую степень свернутости (т. е. меньшую заторможенность вращения вокруг валентных связей) полисилоксановых цепей по сравнению с цепями виниловых полимеров.

### Выводы

- Произведено исследование диффузии и вязкости растворов фракций ПДМС в тетрахлорметане и исследовано светорассеяние тех же фракций в толуоле.
- Определены молекулярные веса, коэффициенты диффузии, характеристические вязкости фракций и даны уравнения, связывающие эти величины.
- По измеренным коэффициентам диффузии вычислены статистические длины макромолекул фракций в тетрахлорметане.
- Сравнение этих величин с размерами невозмущенных полисиликоновых цепей со свободным вращением показывает, что молекулярные цепи ПДМС в растворе имеют большую термодинамическую гибкость, нежели цепи поливиниловых полимеров той же степени полимеризации.

Ленинградский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
24 II 1959

### ЛИТЕРАТУРА

- A. Y. Vargu, J. Appl. Phys., 17, 1020, 1946.
- P. Y. Flory, L. Mandelkern, Y. Kinsinger, N. B. Schulz, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3364, 1952.
- К. З. Фаттахов, В. Н. Цветков, О. В. Каллистов, Ж. эксперим. и теор. физ., 26, 345, 1954.
- В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, Ж. эксперим. и теор. физ., 26, 351, 1954.
- В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 701, 1951.
- В. Н. Цветков, С. Н. Кленин, Ж. техн. физ., 28, 1019, 1958.
- В. Н. Цветков, С. Н. Кленин, J. Polymer Sci., 30, 187, 1958.
- P. Y. Flory, Principles of Polymer chemistry. Cornell Univ. Press. Ithaca New York, 1953.
- H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. I, Berlin, 1952.

### DIFFUSION, VISCOSITY AND MOLECULAR DIMENSIONS OF POLYDIMETHYLSILOXANE IN SOLUTION

V. N. Tsvetkov, P. K. Chander

#### Summary

In the work the diffusion coefficients D and intrinsic viscosities  $[\eta]$  of fractions of PDMS in tetrachloromethane have been determined. The molecular weights  $M_w$  of the fractions were obtained by the light scattering method and a relationship was found between M, D and  $[\eta]$ .

With the aid of the relationship the dimensions of the PDMS macromolecules in tetrachloromethane could be calculated, being found less than those of vinyl polymers of the same degree of polymerization.