

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ОТ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

III. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА

C. P. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова

Исследованию растворов полидиметилсилоксана посвящен ряд работ [1—3,8]. Берри [1] изучал соотношение между характеристической вязкостью и молекулярным весом полидиметилсилоксанов в толуоле в диапазоне мол. вес. от 2500 до 200 000 и нашел, что оно может быть выражено формулой: $[\eta] = 2 \cdot 10^{-4} M^{0.86}$.

Цветков и Чандер [2] нашли, что в толуоле и в четыреххлористом углероде в диапазоне мол. вес. от 76 000 до $2,36 \cdot 10^6$ зависимость между характеристической вязкостью и молекулярным весом выражается, соответственно, формулами:

$$[\eta] = 4,2 \cdot 10^{-4} M^{0.69} \text{ и } [\eta] = 3,56 \cdot 10^{-4} M^{0.63}.$$

Таким образом, растворы полидиметилсилоксанов подчиняются общим закономерностям, найденным для растворов других полимеров, т. е. соотношение между характеристической вязкостью и молекулярным весом выражается общим эмпирическим уравнением Марка — Хоунка. При этом значения a (порядка 0,6—0,7) соответствуют тем значениям, которые наиболее характерны для большинства полимеров (полистирола, полиметилметакрилата и т. п.). Поэтому можно сделать вывод, что к растворам полидиметилсилоксана применима теория строения макромолекуларного клубка и вязкости, которая разработана Флори [4] для растворов линейных полимеров. Согласно этой теории значения $a > 0,5$ свидетельствуют о том, что имеет место значительное взаимодействие между элементами цепной молекулы и растворителем. При отсутствии значительного взаимодействия, т. е. когда растворитель настолько плохой, что взаимодействие между элементами цепи (в пределах макромолекулы) компенсирует влияние взаимодействия с растворителем, и размеры макромолекуларного клубка определяются только структурой этой молекулы, $a = 0,5$. Флори [3] показал, что идеальным, или θ -растворителем для полидиметилсилоксана является метилэтилкетон при 20° , в нем

$$[\eta]_0 = 0,8 \cdot 10^{-3} M^{0.5}.$$

Нам казалось интересным изучить гидродинамические характеристики полидиметилсилоксана в разных растворителях и при разных температурах и постараться найти те особенности в строении макромолекуларного клубка, которые отличают его от органических полимеров. В данной работе приведены результаты изучения линейного полидиметилсилоксана в хлорбензоле и бензоле при 20° , 30° и 40° и в изооктане при 20° и 30° . Были измерены вязкость, светорассеяние, коэффициенты седиментации и диффузии промышенного образца полидиметилсилоксана.

Экспериментальная часть

Фракционирование. Фракционирование полидиметилсилоксана было проведено дробным осаждением из 3%-ного бензольного раствора метанолом при 20° . Было выделено шесть фракций, измерены их молекулярные

веса светорассеянием (табл. 1) и на основании полученных результатов построены интегральная и дифференциальная кривые распределения по молекулярным весам.

Определение молекулярного веса светорассеянием. Измерение молекулярного веса было проведено на приборе, описанном ранее [6], под углом 90° в хлорбензоле при 20° . Результаты измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Номер фракции	Суммарный выход фракции	Мол. вес по светорассеянию	$D \cdot 10^7$, см 2 /сек	$S \cdot 10^{10}$	Мол. вес (ультрацентрифуга)
1	0,9703	114 000	1,72	2,63	71 500
2	0,7341	90 900	2,12	—	—
3	0,5739	59 500	2,56	2,56	48 750
4	0,3985	43 400	—	2,12	—
5	0,3109	41 500	3,17	2,16	36 750
6	0,1788	33 900	—	1,83	—

Определение коэффициентов диффузии и седиментации. Определение констант седиментации (табл. 1) проводили на ультрацентрифуге Сvedberга¹ (скорость 60 000 об/сек.) при температуре кюветы $\sim 20^\circ$ в бензole.

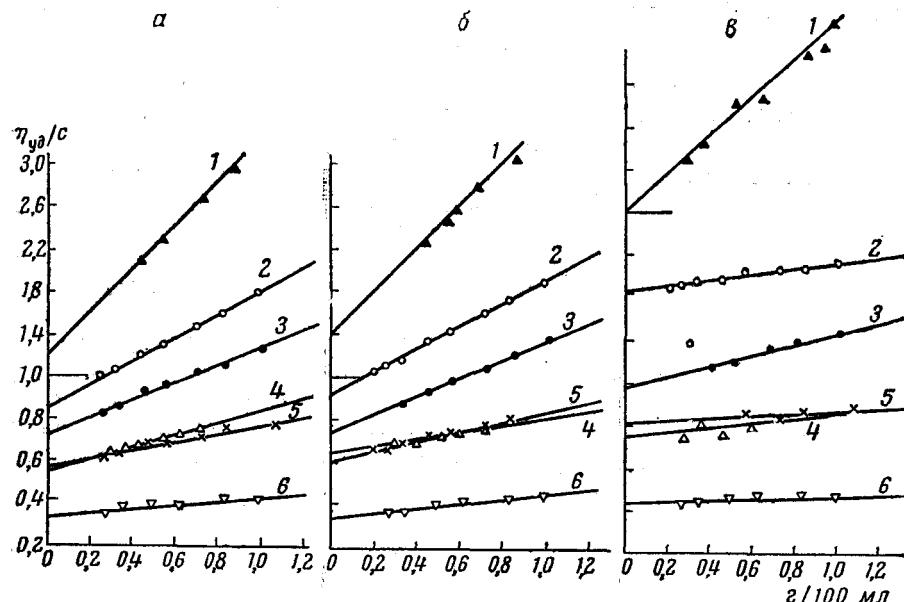


Рис. 1. Вязкость растворов полидиметилсилоксана в хлорбензоле: а— 20° , б— 30° , в— 40°

Цифры на кривых рис. 1 и 2 соответствуют номерам фракций

Коэффициент диффузии измеряли в бензole на диффузационной установке Ламма¹.

Молекулярный вес рассчитывали по формуле Сvedberга:

$$M = \frac{S \cdot R \cdot T}{D(1 - v\rho)},$$

¹ Измерения были проведены в Институте биологической и медицинской химии МАН СССР В. О. Шпеклером, которому авторы выражают глубокую благодарность.

где S — константа седиментации; D — коэффициент диффузии; R — газовая постоянная; T — температура кюветы в $^{\circ}$ К; v — удельный парциальный объем полидиметилсилоксана:

$$v = v_1 [1/m_0 - 100/P (1/m_0 - 1/m)],$$

где v_1 — объем пикнометра в см^3 ; m_0 — вес растворителя в г; m — вес раствора в г; $P/100 = gv/m$ — весовая доля растворенного вещества (g — концентрация в $\text{г}/\text{см}^3$); ρ — удельный вес полимера.

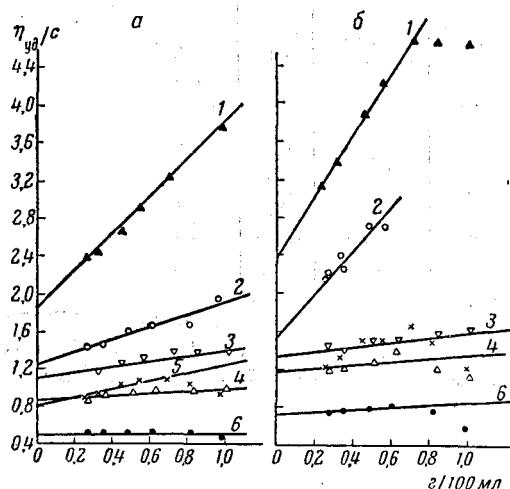


Рис. 2

Рис. 2. Вязкость растворов полидиметилсилоксана в бензоле:

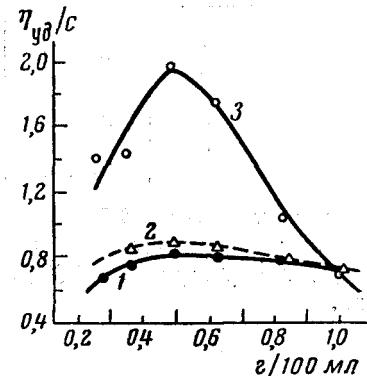
 $a = 20^{\circ}$, $b = 40^{\circ}$ 

Рис. 3

Рис. 3. Вязкость растворов полидиметилсилоксана в изооктане

 $1 - 20^{\circ}$, $2 - 30^{\circ}$, $3 - 40^{\circ}$

Вязкость. Вязкость была измерена в хлорбензоле, бензоле и изооктане при 20, 30 и 40°.

Результаты измерений в бензоле и хлорбензоле сведены в табл. 2 и показаны на рис. 1 и 2, а в изооктане — показаны на рис. 3.

Как видно из рис. 1, 2 и 3, в хлорбензоле при 20—40°, а в бензоле — при 20° соблюдается линейная зависимость вязкости от концентрации. В бензоле при 40° и в изооктане при 20—40° наблюдаются резкие аномалии вязкости.

Обсуждение результатов

Для того чтобы составить себе представление об особенностях, характеризующих макромолекулу полидиметилсилоксана в растворе, мы рассчитали средние квадратичные расстояния между концами макромолекул, используя при этом характеристические вязкости и молекулярные веса, измеренные нами для шести фракций полидиметилсилоксана в разных растворителях.

В табл. 1 приведены молекулярные веса шести фракций полидиметилсилоксана, измеренные методом светорассеяния и седиментации в ультраконцентрифуге (для трех фракций). Учитывая, что среднее значение молекулярного веса, измеренного методом седиментации, должно быть ниже средневесового значения измеренного светорассеянием [12] — совпадение вполне удовлетворительное. По данным измерения вязкости (табл. 2, рис. 1 и 2)

и молекулярных весов по светорассеянию найдены константы K и a в формуле вязкости, связывающей характеристическую вязкость и молекулярный вес: $[\eta] = K \cdot M^a$ (табл. 3, рис. 4, а и б).

Таблица 2

Характеристические вязкости фракций полидиметилсилоксанов в хлорбензоле и бензole при 20, 30 и 40°

Фракция, №	В хлорбензоле			В бензole		
	20°	30°	40°	20°	30°	40°
1	1,2	1,4	1,82	1,83	2,04	2,34
2	0,84	0,924	1,43	1,25	—	1,51
3	0,72	0,744	0,98	1,09	1,22	1,33
4	0,54	0,651	0,75	0,86	0,96	1,17
5	0,56	0,62	0,81	0,80	—	
6	0,32	0,33	0,44	0,49	0,54	0,71

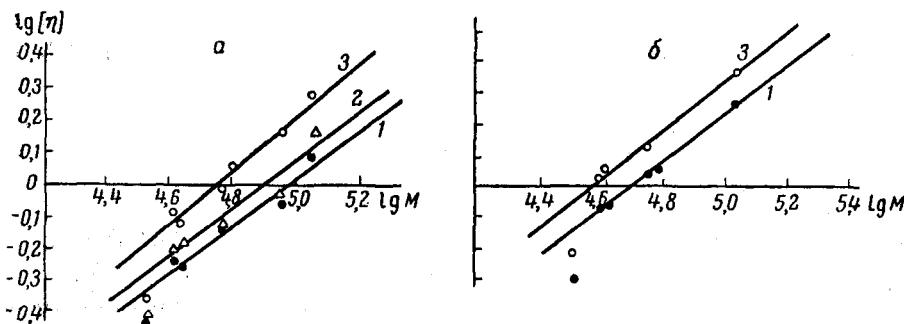


Рис. 4. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для полидиметилсилоксана: а — в хлорбензоле, б — в бензole
1—20°, 2—30°, 3—40°

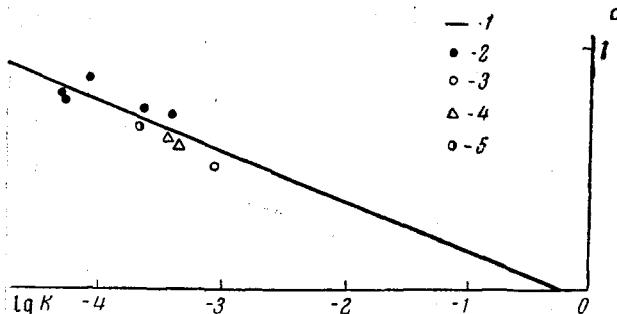


Рис. 5. Зависимость $\lg K$ от a
1 — теоретическая кривая, 2 — наши результаты, 3 — данные Флори [3], 4 — данные Цветкова и Чандер [2], 5 — данные Берри [1]

На рис. 5 изображена кривая зависимости $\lg K$ от a , рассчитанная по найденной нами [7] общей формуле, связывающей эти константы:

$$K = \frac{21}{m_0} \left(\frac{1}{2500m_0} \right)^a,$$

где m_0 — средний вес звена полимера. Результаты, найденные нами для растворов полидиметилсилоксана в бензole и хлорбензоле при разных температурах, так же как и результаты других авторов [2, 3], для раство-

ров в толуоле, четыреххлористом углероде и метилэтилкетоне, удовлетворительно совпадают с рассчитанной кривой.

В работе Флори [3] и Прайса [9] было показано, что макромолекулу полидиметилсилоксана в растворе можно рассматривать, аналогично макромолекулам других полимеров, как хаотично свернутый клубок с гауссовым распределением элементов цепи. Эта аналогия основывается на сходстве общих закономерностей вязкости растворов линейных полимеров. Для таких макромолекулярных клубков Флори дал толкование эмпирического уравнения Марка — Хоуингка: $[\eta] = K \cdot M^a$.

Таблица 3
Значение K и a для полидиметилсилоксана

Константы	В хлорбензоле			В бензоле	
	20°	30°	40°	20°	40°
a	0,72	0,745	0,86	0,78	0,8
$K \cdot 10^4$	3,72	2,24	0,793	2,00	2,04

лекулярный вес, Флори показал [4], что для растворов полимеров в идеальных растворителях

$$[\eta]_0 = \Phi \frac{(\bar{h}_0^2)^{1/2}}{M} = K \cdot M^{1/2},$$

где $\Phi = 2,1 \cdot 10^{21}$ — константа Флори.

Для полидиметилсилоксана в метилэтилкетоне при 20° (идеальный растворитель) $[\eta]_0 = 8 \cdot 10^{-4} M^{1/2}$ [3], откуда $(\bar{h}_0^2)^{1/2} = 0,725 \cdot 10^{-8} M^{1/2}$.

Во втором столбце табл. 4 приведены рассчитанные по этой формуле значения $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$.

Таблица 4

№ по пор.	Молеку- лярный вес фрак- ции	$(\bar{h}_0^2)^{1/2}, \text{ \AA}$	$(\bar{h}_0^2)^{1/2}, \text{ \AA}$	$(\bar{h}^2)^{1/2}, \text{ \AA}$ в хлор- бензоле при 20°	$A \cdot 10^{10}$ эр/град в хлор- бензоле при 20°	$(\bar{h}^2)^{1/2}, \text{ \AA}$ в хлор- бензо- ле при 30°	$A \cdot 10^{10}$ эр/град в хлор- бензоле при 30°
1	114000	244	258	404	2,418	431	2,592
2	90900	217	228	328	2,454	340	2,523
3	59500	176	185	273	2,446	276	2,467
4	43400	150	158	250	—	230	—
5	41500	147	155	223	2,475	—	2,553
6	39900	133	140	174	—	—	—
Среднее значение					2,448		2,533

№ по пор.	Молеку- лярный вес фрак- ции в хлорбен- золе при 40°	$(\bar{h}^2)^{1/2}, \text{ \AA}$ в хлорбен- золе при 40°	$A \cdot 10^{10}$ эр/град в хлорбен- золе при 40°	$(\bar{h}^2)^{1/2}, \text{ \AA}$ в бензole при 20°	$A \cdot 10^{10}$ эр/град в бензole при 20°	$(\bar{h}^2)^{1/2}, \text{ \AA}$ в бензole при 40°	$A \cdot 10^{10}$ эр/град в бензole при 40°
1	114000	462	2,775	464	2,266	503	2,4569
2	90900	392	2,929	376	2,267	394	2,375
3	59500	303	2,712	313	2,777	336	2,442
4	43400	248	—	—	—	—	—
5	41500	251	2,795	251	2,257	265	2,390
6	39900	192	—	—	—	—	—
Среднее значение			2,803		2,267		2,416

Размеры «возмущенных» макромолекулярных клубков (в неидеальном растворителе) больше за счет взаимодействия с растворителем. Среднее квадратичное расстояние между концами цепи в этом случае будет

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

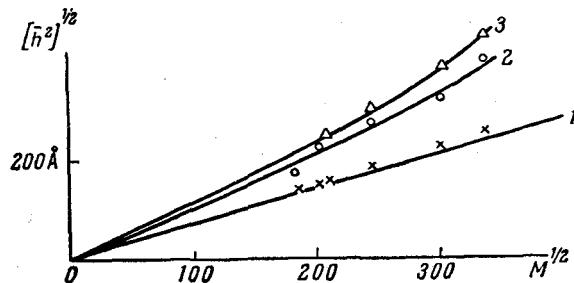
где α — фактор, учитывающий взаимодействие полимера с растворителем; тогда

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{M} = \Phi \frac{(\bar{h}_0^2)^{1/2}}{M} \alpha^3 = \Phi K' M^\alpha,$$

$$\alpha^5 - \alpha^3 = c M^{1/2},$$

Рис. 6. Зависимость
 $[\bar{h}^2]^{1/2}$ от $M^{1/2}$

1 — кривая Флори для полидиметилсилоксана в идеальном растворителе (метилэтилкетоне), 2,3 — экспериментальные данные для полидиметилсилоксана в хлорбензоле при 20 и 40° соответственно. Крестики — значения $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ для идеального растворителя, рассчитанные по данным кривых 1 и 2



c — величина, зависящая от термодинамических параметров системы и в данных условиях есть величина постоянная. Тогда [10]

$$\frac{[\eta]^{1/2}}{M^{1/2}} = (K' \cdot \Phi)^{1/2} + (K \cdot \Phi)^{1/2} \cdot c \frac{M}{[\eta]}$$

и

$$(\bar{h}_0^2)^{1/2} = \frac{(K' \cdot \Phi)^{1/2} M^{1/2}}{\Phi^{1/2}}; \quad (\bar{h})^{1/2} = \frac{[\eta]^{1/2} \cdot M^{1/2}}{\Phi^{1/2}}.$$

Таким образом, для расчета $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ и $(\bar{h}^2)^{1/2}$ достаточно знать молекулярный вес и характеристические вязкости нескольких образцов и константу Флори [10]. В табл. 4, в столбцах с 3-го по 6-й приведены рассчитанные на основании наших экспериментальных данных величины $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ и $(\bar{h}^2)^{1/2}$ в хлорбензоле при 20, 30 и 40° и в бензole при 20 и 40°. Однако поскольку, как показали Птицын и Эйзнер [5], величина константы Флори меняется при переходе от идеального растворителя к хорошему от $2,84 \cdot 10^{21}$ до $1,67 \cdot 10^{21}$, значения $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$, $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ и $(\bar{h}^2)^{1/2}$, которые мы приводим в таблице, строго говоря, не абсолютные. Небольшое различие в значениях $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ и $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ только доказывает, что в данных растворителях константа Флори приблизительно одинакова.

На рис. 6 показана зависимость $(\bar{h}^2)^{1/2}$ и $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ от $M^{1/2}$ в хлорбензоле для 20, 30 и 40°, а также для сравнения приведена кривая $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ от $M^{1/2}$, рассчитанная по формуле $[\eta]_0 = 0,8 \cdot 10^{-3} M^{1/2} = 2,1 \cdot 10^{21} (\bar{h}_0^2)^{1/2} / M$.

Из приведенных в табл. 4 и на рис. 6 результатов следует, что $(\bar{h}^2)^{1/2}$ в хлорбензоле и бензole растет с ростом температуры. Это находится в полном соответствии с тем, что показатель a в уравнении $[\eta] = KM^\alpha$ также увеличивается. Уменьшение свернутости цепи с увеличением температуры можно объяснить большой гибкостью макромолекулы полидиметилсилоксана, что обусловлено наличием связи $-\text{Si}—\text{O}—\text{Si}-$ и слабым взаимодействием метильных групп при атоме кремния.

Были вычислены константы A , выражающие отношение гидродина-

мических диффузионных и вязкостных радиусов макромолекул по формуле [11]:

$$A = \eta_0 T^{-1} D (M [\eta])^{1/2},$$

где η_0 — вязкость растворителя в пуазах; T — температура в $^{\circ}\text{К}$; D — коэффициент диффузии; M — молекулярный вес полимера; $[\eta]$ — характеристическая вязкость.

По данным Цветкова и Кленина [11] A является универсальной постоянной и наиболее вероятное ее значение $3,44 \cdot 10^{-10}$ эрг/град. Они установили, что для полидиметилсилоксана в толуоле [2] $A = 3,1 \cdot 10^{-10}$ эрг/град.

Нами было найдено, что для полидиметилсилоксана в хлорбензоле A незначительно изменяется с изменением температуры (табл. 4) и в среднем равна при 20° $2,45 \cdot 10^{-10}$; при 30° $2,53 \cdot 10^{-10}$; при 40° $2,80 \cdot 10^{-10}$ эрг/град; в бензоле при 20° A равна $2,27 \cdot 10^{-10}$; при 30° $2,36 \cdot 10^{-10}$; при 40° $2,42 \cdot 10^{-10}$ эрг/град.

Одновременно была вычислена зависимость между D и M ; найдено, что они связаны соотношением: $D = 1,05 \cdot 10^{-4} M^{-0.547}$.

Выводы

1. Проведено исследование растворов полидиметилсилоксана в хлорбензоле, бензоле и изооктане методами вискозиметрии, светорассеяния, седиментации в ультракентрифуге и диффузии. Показано, что молекулярные веса, измеренные методом светорассеяния и седиментации, находятся в удовлетворительном соотношении.

2. Установлены вискозиметрические константы для растворов полидиметилсилоксана в хлорбензоле и бензоле. В растворах полидиметилсилоксана в изооктане наблюдается аномалия вязкости.

3. Показано, что для растворов полидиметилсилоксана зависимость между молекулярным весом и вязкостью может быть выражена ранее предложенной формулой.

4. Рассчитаны средние квадратичные расстояния между концами цепи для полидиметилсилоксана в хлорбензоле и бензоле, а также для «невозмущенного» клубка. Показано, что последние совпадают со значениями, рассчитанными для идеального растворителя.

5. Вычислены константы A . Показано, что константа изменяется с изменением температуры и растворителя в пределах от $2,27 \cdot 10^{-10}$ до $2,8 \cdot 10^{-10}$ эрг/град.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Ваггу, J. Appl. Phys., 17, 1020, 1946.
2. В. Н. Цветков, Р. К. Чандер, Высокомолек. соед., 1, 607, 1959.
3. Р. И. Flory, S. Mendelvеги, I. B. Kinsinger, W. Schultz, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3364, 1952.
4. T. G. Fox, R. I. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1904, 1909, 1951.
5. О. Б. Итицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. физ. химии, 32, 2464, 1958.
6. С. А. Павлова, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 387, 1959.
7. С. А. Павлова, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 623, 1959.
8. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, 1955; А. Я. Королев, К. А. Андрианов, Л. С. Утешевская, Т. Е. Введенская, Докл. АН СССР, 89, 65, 1953; К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Успехи химии и технологии полимеров, Сб. 2, Госхимиздат 1957.
9. F. P. Rice, J. Polymer Sci., 22, 41, 1956.
10. A. M. Liquorì, A. Mele, Gazz. chim. ital., 83, 941, 1953.
11. В. Н. Цветков, С. Н. Кленин, Ж. техн. физики, 28, 1019, 1958.
12. С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 2, 731, 1960.

DEPENDENCE OF SOLUTION PROPERTIES ON POLYMER STRUCTURE.
III. SOLUTIONS OF POLYDIMETHYLSILOXANE

S. R. Rafikov, S. A. Pavlova, I. I. Tverdokhlebova

Summary

The properties of chlorobenzene, benzene and isooctane solutions of polydimethylsiloxane have been investigated. Measurements have been made of the viscosity, molecular weight and coefficients of diffusion and sedimentation. The following equations have been established for polydimethylsiloxane in chlorobenzene: $[\eta]_{20^\circ} = 3.72 \cdot 10^{-4} M^{0.72}$; $[\eta]_{30^\circ} = 2.24 \cdot 10^{-4} M^{0.74}$; $[\eta]_{40^\circ} = 0.793 \cdot 10^{-4} M^{0.86}$ and in benzene $[\eta]_{20^\circ} = 2 \cdot 10^{-4} M^{0.78}$ $[\eta]_{40^\circ} = 2.04 \cdot 10^{-4} M^{0.80}$.

With change in temperature and solvent the constant $A = \eta_0 T^{-1} D (M [\eta])^{1/2}$ changes within the limits $2.27 \cdot 10^{-10}$ to $2.8 \cdot 10^{-10}$ erg/deg. It has been shown that for polydimethylsiloxane solutions the dependence between the molecular weight and viscosity obeys the earlier proposed equation

$$[\eta] = \frac{21}{37} \left(\frac{1}{2500 \cdot 37} \cdot M \right)^a$$

The root mean square distances between the chain ends for polydimethylsiloxane in chlorobenzene and benzene and for the «unperturbed» coil have been calculated. These have been shown to coincide with the values for $(\bar{r}_0^2)_{\varphi}^{1/2}$ calculated for an ideal solvent.