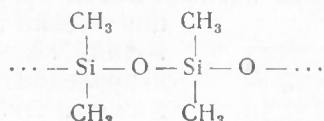


А. Я. КОРОЛЕВ, К. А. АНДРИАНОВ, Л. С. УТЕШЕВА и Т. Е. ВВЕДЕНСКАЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ
ФРАКЦИЙ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 12 I 1953)

В последние годы достигнуты существенные результаты в области строения и синтеза высокомолекулярных кремнийорганических масел, смол и каучуков, имеющих большое практическое значение⁽¹⁾. Однако пока накоплено мало данных по молекулярному весу, полидисперсности и степени разветвления молекулярных цепей указанных полимеров.

Осмотическое исследование диметилсилоксанового эластомера



проведенное Скоттом⁽²⁾, дало несколько неожиданные результаты, так как молекулярные веса выделенных автором фракций были гораздо выше, чем можно было бы ожидать, исходя из их высокой пластичности и способности к течению. По данным Скотта, значительной пластичность обладали фракции с молекулярным весом (M) в 290 000, 610 000 и 1 500 000 и лишь фракция с M около 3 000 000 оказалась эластичной.

Попытка подхода к оценке M того же продукта электронно-микроскопическим методом⁽³⁾ привела авторов к выводу о близости получаемых величин к данным Скотта. Однако эти результаты нельзя принимать за количественные и вполне надежные из-за размытости границы наблюдаемых частиц и трудности оценки их действительных размеров по полученным микрофотографиям. Текучесть фракций эластомера при столь высоких значениях M авторы связывают с малыми силами межмолекулярного взаимодействия полидиметилсилоксановых цепей.

В настоящей работе было проведено исследование тщательно фракционированного образца полидиметилсилоксана осмотическим и вискозиметрическим методом с целью измерения молекулярного веса фракций и определения констант экспоненциального уравнения, связывающего M с характеристической вязкостью. Результаты исследования позволили также сделать некоторые выводы о структуре макромолекул в растворе.

Фракционирование проводилось дробным осаждением эластомера из бензольных растворов метанолом при $25 \pm 0,02^\circ$ по методике, описанной ранее⁽⁴⁾. В работе применялись химически чистые жидкости, которые перед употреблением высушивались и перегонялись. Измерения плотности и показателя преломления исходного полидиметилсилоксана

Зависимость осмотического давления от концентрации полимера для пяти изученных фракций (рис. 1) близка к прямолинейной. Из результатов осмотических измерений видно, что молекулярный вес фракций (табл. 1) колеблется в значительных пределах (21 000—1 290 000), что свидетельствует о высокой полидисперсности продукта. Среднечисленный молекулярный вес исходного полидиметилсилоксана оказался равным 74 000.

По полученным нами данным (табл. 1) упругие свойства имеет фракция с M около $1,3 \cdot 10^6$, в то время как у Скотта текучестью обладала даже фракция с $M = 1,5 \cdot 10^6$. Кроме того, при исследовании полидиметилсилоксана не обнаружено продуктов столь высокого M (около 3 миллионов).

Помимо толуольных растворов, осмотические измерения были проведены также в другом растворителе. Эти опыты велись в растворах нефракционированного полидиметилсилоксана в четыреххлористом углероде. Зависимость приведенного осмотического давления от концентрации полидиметилсилоксана в CCl_4 получилась близкой к прямолинейной, но наклон кривой в этом случае более крутой, чем для растворов в толуоле. Предельные же значения приведенного осмотического давления и вычисленный из них M полидиметилсилоксана в обоих растворителях, как и следовало ожидать, оказались одинаковыми.

Подсчет величины μ по уравнению (1) показал, что она не остается постоянной для различных фракций полидиметилсилоксана в толуоле, как это вытекает из работ Хиггинса (7), а несколько возрастает с увеличением M . Это возрастание наблюдается в области молекулярных весов 140 000—1 300 000. Непостоянство μ для продуктов одного и того же состава в данном растворителе указывает на то, что структура молекул полидиметилсилоксана в разных фракциях неодинакова. Изменение μ с M было отмечено в последнее время также для натрий-бутадиенового каучука (4), полиэтилена (8) и других полимеров (9).

Вискозиметрические измерения в толуольных растворах полидиметилсилоксана проводились в капиллярном вискозиметре для летучих жидкостей при температуре $25 \pm 0,02^\circ$. Время истечения толуола равнялось 95 сек. Ошибка, обусловленная кинетической энергией, составляла около 0,5%. Расхождения между параллельными измерениями не превышали 0,2 сек. Результаты измерения вязкости разбавленных растворов фракций приведены на рис. 2. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ получались графической экстраполяцией величин приведенной удельной вязкости $\eta_{уд}/c$ к нулевой концентрации. Эти значения $[\eta]$ помещены в табл. 1.

На рис. 3 показана зависимость логарифма молекулярного веса от логарифма характеристической вязкости, которая в пределах ошибки опыта является прямолинейной. Эта зависимость может быть выражена уравнением

$$[\eta] = 2,15 \cdot 10^{-4} M^{0,65}. \quad (2)$$

Значение показателя степени при M , равное 0,65, указывает на то, что зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса

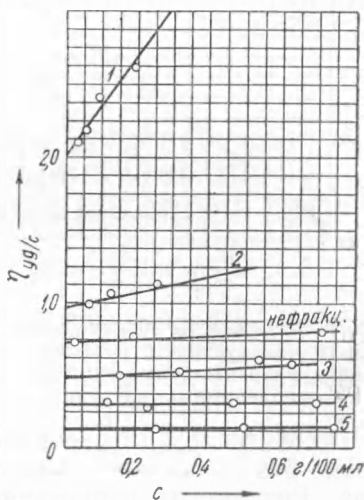


Рис. 2. Вязкость фракций полидиметилсилоксана в толуоле при $25 \pm 0,02^\circ$ (цифры у кривых обозначают номера фракций)

сильно отличается от линейной. Указанное значение показателя степени сохраняется постоянным в широкой области молекулярных весов изученного продукта. Эти данные свидетельствуют о значительной гибкости макромолекул всех фракций полидиметилсилоксана.

Константы уравнения (2), полученные в настоящей работе, близки к тем, которые дает Берри⁽¹⁰⁾ на основании измерения $|\eta|$ и M большой серии полидиметилсилоксановых жидкостей линейного строения, охватывающих область молекулярных весов 1500—148 000. Нашими измерениями этот диапазон расширен в сторону более высоких значений молекулярного веса полидиметилсилоксанов. На рис. 3 штриховой линией показано изменение M в зависимости от $|\eta|$, вычисленное по уравнению Берри.

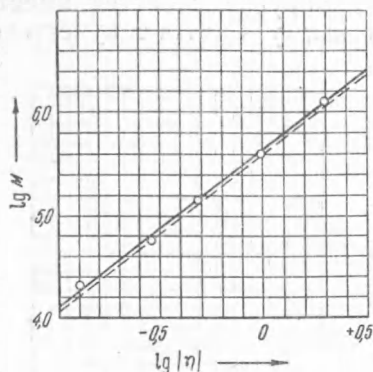


Рис. 3. Зависимость между логарифмом молекулярного веса и логарифмом характеристической вязкости полидиметилсилоксана

Далее, для различных фракций полидиметилсилоксана была определена константа K' в уравнении концентрационной зависимости приведенной удельной вязкости раствора полимера (7)

$$\frac{\eta_{уд}}{c_2} = |\eta| + K' |\eta|^2 c_2 \quad (3)$$

По Хиггинсу, постоянная K' не зависит от молекулярного веса полимера, но связана с природой растворителя и растворенного вещества. Результаты измерений показали, однако, что K' не сохраняет своего постоянства, а увеличивается с возрастанием M полидиметилсилоксана (табл. 1). Непостоянство K' с изменением M высокополимера отмечалось ранее⁽⁴⁾. В самое последнее время при исследовании полиэтилена⁽⁸⁾ было установлено, что величина K' является чувствительным индикатором разветвления цепей полимера, причем увеличение степени разветвления влечет за собой уменьшение значения K' .

В свете этих данных результатов настоящего исследования позволяют сделать вывод, что степень разветвления цепей в низкомолекулярных фракциях полидиметилсилоксана несколько выше, чем в высокомолекулярных.

Поступило
26 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Андрианов, М. В. Соболевский, Высокомолекулярные кремний-органические соединения, 1949. ² D. W. Scott, J. Am. Chem. Soc., 68, № 10, 1877 (1946). ³ G. Rochow, E. Rochow, Science, 111, № 2881, 271 (1950). ⁴ И. И. Жуков, И. Я. Поддубный, А. В. Лебедев, Колл. журн., 10, № 6, 423 (1948); 11, № 3, 151 (1949). ⁵ К. Х. Вагнер, Высокомолекулярные соединения, № 5, 34 (1946). ⁶ А. Вейсбергер, Физические методы органической химии, 1, 1950, стр. 283. ⁷ M. L. Huggins, J. Phys. Chem., 42, 439 (1939); J. Am. Chem. Soc. 64, 2716 (1942). ⁸ J. Harris, J. Polymer. Science, 8, No. 4, 353 (1952). ⁹ H. P. Frank, H. Mark, ibid., 6, No. 2, 243 (1951). ¹⁰ A. J. Barry, J. Appl. Phys., 17, No. 12, 1020 (1946).