研究工作簡报

天然橡胶的粘-彈性質

II. 結晶对流动的影响

高分子化合物的本体流动方式有两种：粘流及塑流[1]，在給定条件下可以互相轉变。例如我們曾發現[2]，天然橡胶在中温时的流动方式系非牛頓粘流，于中等应力下且服从 Eisenschitz 公式；而当温度降低时即轉变为塑流，且系非宾哈塑流。此外，对于这种从粘流轉变为塑流的原因則迄未探明。例如李泰圭及 Eyring[3] 在重新处理 Saunder 及 Treloar 对天然橡胶的流动数据时，曾認为这是一种不明原因的"二級轉变"。

在本工作中，即拟在天然橡胶的流动上探明从粘流轉变为塑流的結构原因，并試圖从流动机构方面进行解釋。

（1）前曾考虑到天然橡胶的非牛頓粘流的机构系由于具有內切模数 G_i 的彈性鏈段所致[2]，这表示高分子鏈在粘流时是相当柔軟的。当这种高分子鏈在某种条件下变得僵硬时，則在流动时将不再呈現彈性鏈段的特征，其时的流动方式即将为塑流。

因此，当天然橡胶的流动方式从粘流轉变为塑流后，在其切变速率 (dr/dt) 与切应力 (σ) 之間的关系中，即不能再显現 Eisenschitz 公式——$\frac{1}{\sigma}\left(\frac{dr}{dt}\right)=\frac{1}{\eta_0}\left[1+\left(\frac{\sigma}{G_i}\right)^2\right]$ 中的 G_i[2,圖6]。其时，$1/\eta_0<0$ 而 $1/(\eta_0 G_i^2)>0$；故若令 $-p^2\equiv G_i^2$ 及 $-\eta_0'\equiv\eta_0$，則可得

$$\frac{1}{\sigma}\left(\frac{dr}{dt}\right)=\frac{1}{\eta_0'}\left[\frac{\sigma^2-p^2}{p^2}\right]$$

可用以表示非宾哈塑流。式中 η_0' 为負的零应力粘度，仅具数学上的意义；而 p 則可定义为塑流的內切应力，当所加外力超过时始能發生塑流。

（2）将粘流轉变为塑流，除用降低温度的方式可以达到外[2]，現复考虑到尚可用結晶的方法达到，因"結晶勾联"[4]的存在能使高分子鏈的鏈段僵硬化。

为此进行了天然橡胶（烟片）的結晶对流动方式的影响的实驗。实驗分两套进行：B 套系将烟片試样在 0°C 經三个月的充分結晶后再經不同方式的热处理，以观察橡胶本身的結晶对流动方式的影响；C套系将烟片中的丙酮可溶性物質換为硬脂酸，以观察低分子物質的結晶对流动方式的影响。至于测定流度 $\frac{1}{\sigma}\left(\frac{dr}{dt}\right)$ 的蠕变实驗方法則同前一报告[2]；两套实驗的結果分别見圖 1 及 2。

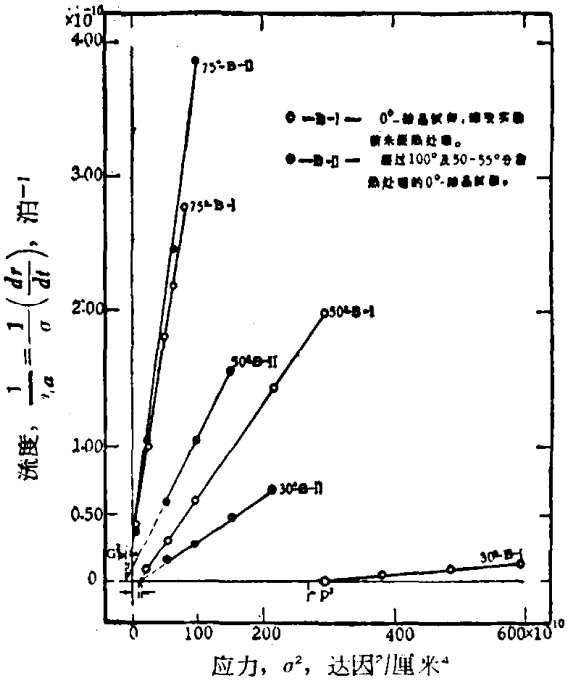

圖 1　橡胶本身的結晶对流动方式的影响

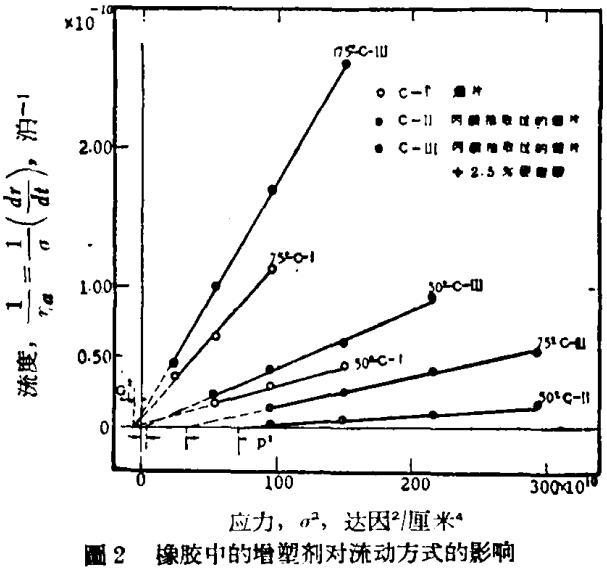

圖 2　橡胶中的增塑剂对流动方式的影响

从 B 套的实驗結果（圖 1）显示，天然橡胶的流动方式自粘流轉变为塑流，是因結晶殘余效应或高分子鏈間的某种勾联所致。其时，75°-B-I、75°-B-II 及 50°-B-II 三組的流动曲綫是服从 Eisenschitz 公式的非牛頓粘流，可以测得不依賴于蠕变实驗温度的 G_i 值；而 50°-B-I、30°-B-I 及 30°-B-II 三組則服从本报告所提出的非宾哈塑流公式，不能测得 G_i 值而仅能测得强烈依賴于温度的 p 值。

B-I 試样与 B-II 試样間的唯一区别，是前者在蠕变实驗前未經过热处理，而后者則經过 100° 及 50—55° 的分段热处理。而天然橡胶的結晶，需在結晶温度之上約 55° 时始能完全熔解[5]，这在本实驗室的結晶动力学实驗中亦已予証实[6]。因此，呈現粘流的三

組表示所試驗的天然橡胶已屬非晶态；而呈現塑流的三組則表示尚有結晶殘余。至于30°-B-II这一流动曲綫不呈現粘流而呈現塑流，这乃因蠕变实驗温度太低，在高分子鏈間的副价鍵相当强烈之故[7]。

再从C套的实驗結果（圖2）显示，天然橡胶的流动方式亦受低分子結晶的影响。其时，75°-C-III为粘流而50°-C-III則为塑流，而这两个蠕变实驗的温度适在硬脂酸熔点（69—70°）之上及之下。因此，这种从粘流轉变为塑流的因素，当可归之于硬脂酸的結晶。

这說明了低分子物質的結晶对于天然橡胶流动方式的效应，是与橡胶本身的結晶殘余的效应一致的。但現需注意到硬脂酸尚具有增塑效应，而这是橡胶的結晶殘余所缺乏的。例如呈現塑流的50°-B-I其粘度η_a皆較呈現粘流的50°-B-II的η_a为高，而呈現塑流的50°-C-III（含有硬脂酸者）其η_a皆較呈現粘流的50°-C-I的η_a为低。

（3）根据上述，可知天然橡胶的結晶殘余或低分子物質的結晶是使粘流轉变为塑流的主因。

在实驗方法上，复可看到蠕变实驗方法是一种探測高分子固体中微量結晶的有效方法。而这种微量結晶，在采用X-衍射或热学方法是难于探測到的[8]。

錢保功　于宝善　吳运新*

（中国科学院应用化学研究所）

1957年9月17日

*东北人民大学化学系，1956年度畢業論文的一部分

[1] R. Houwink, "Elasticity, Plasticity and Structure of Matter", 2nd Ed., Cambridge (1954), 第一章。

[2] 錢保功、余賦生，化学学报，**21**，366 (1955)。

[3] 李泰圭 (Taikyue Ree), H. Eyring, J. Applied Phys., **26**, 793 (1955)。

[4] A. V. Tobolsky, J. Applied Phys., **27**, 673 (1956)。

[5] H. A. Stuart, "Die Physik der Hochpolymern", Bd. 3, Springer, Berlin (1955), p. 531.

[6] 李仍元、錢保功，尚未發表的数据。

[7] L. R. G. Treloar, Trans. Faraday Soc., **36**, 538 (1940)。

[8] J. Alfrey, Jr., "Mechanical Behavior of High Polymers, "Interscience, New York (1948), p.353。

二甲基二羥基矽烷的縮合动力学

有机矽氧烷的化学中最基本的研究問題之一，是二甲基二羥基矽烷的縮合动力学。截至目前为止文献上还沒有記載过。这种工作面临着三个問題：（一）溶剂的选擇。縮合反应是以酸为触媒，反应产生水，水在一般有机溶剂中会大大降低触媒的效用。为避免水的影响，Grubb[1]在做三甲基羥基矽烷的縮合动力学时，用甲醇做溶剂，可是甲醇和羥基矽烷起了醇化作用，所以無法直接求得縮合动力学的数据。（二）分析方法。做三甲基羥基矽烷的动力学，可以由产生的水量来測定，可是二甲基二羥基矽烷的縮合是連續反应，如下式所示：

$$(CH_3)_2Si(OH)_2 \rightarrow HOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OH$$
$$\rightarrow HO[Si(CH_3)_2O]_4H$$
$$\rightarrow [Si(CH_3)_2O]_n + HO[Si(CH_3)_2O]_nH$$

这一系列的产物如何分析是个問題。（三）二甲基二羥基矽烷是很不稳定的。

在研究二甲基二羥基矽烷的縮合动力学中，用水做溶剂是很理想的，这不但与实际应用的情况相符，而且酸的触媒能力不致受产生的水的影响。对于产物的分析，我們用有机溶剂抽提方法。具有四个以上矽原子的二羥基化合物难溶于水而溶于石油醚，可以利用石油醚抽提；对称四甲基二羥基二矽氧烷难溶于石油醚而溶于苯-乙醚(1:1)的混合溶剂中。从水溶液中以等量的苯-乙醚(1:1)的混合溶剂連續抽提四次，可以提抽出对称四甲基二羥基矽氧烷97.1%，而二甲基二羥基矽烷只被抽提5.7%。所以利用这两种溶剂可以把这些产物分离。

实驗步驟：称一定量(約0.5克)的二甲基二羥基矽烷(設为M克分子)，溶解于10毫升HOAc(0.01N)水溶液中，待反应至一規定时間时，即加入1毫升NH_4OH(0.1N)中和之，用8毫升石油醚抽提一次，所得抽提物屬环状产物(D_3, D_4…)及分子量較大的开鏈聚合物(設其总重量为P克，并以$[Si(CH_3)_2O]_n$代表其分子式)；剩下的水層中含有$HOSi(CH_3)_2$-O-$Si(CH_3)_2OH$（設其重量为A克）及$HOSi(CH_3)_2OH$（設其重量为B克），每次用5.5毫升苯及5.5毫升乙醚的混合溶剂抽提，連續抽提四次，所得抽提物的重量設为T克。用下列的联立方程式，則可將該两化合物的重量A及B計算出来：

$$0.971A + 0.057B = T$$

$$M - \frac{P}{74.1} = \frac{2A}{166.3} + \frac{B}{92.1}$$

$$\left(\begin{array}{l} Si(CH_3)_2O \text{ 分子量} = 74.1 \\ HOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OH \text{ 分子量} = 166.3 \\ HOSi(CH_3)_2OH \text{ 分子量} = 92.1 \end{array} \right)$$

圖1表示在18°C时进行实驗的結果。

本来在一个連續反应中，二甲基二羥基矽烷的濃度应随时間迅速减低，而对称四甲基二羥基二矽氧烷的濃度先增加，然后降低。縮合反应經某一时間阶段后，二甲基二羥基矽烷的濃度应一直在对称四甲基二