

时域谱和二甲基硅油的玻璃化转度^{*}

于少萍 陈 敏 沈 韩 李景德

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘 要 测量了聚合度由 50~824 的二甲基硅油的频域和时域低温介电谱, 其结果和聚合度几乎无关. 在 -120°C 的玻璃化转变中频域损耗只有一个小峰, 但时域慢介电常数却出现显著的强峰, 由分子的螺旋结构解释了实验结果.

关键词 二甲基硅油, 介电谱, 慢极化效应

分类号 O 482. 4, TB 324, O 552. 41

1 极性液体的结构和介电谱

由极性分子组成的液体中, 分子的固有电偶极矩在外电场作用下可以产生取向极化. 早在本世纪初德拜就将爱恩斯坦的布朗运动理论用于偶极分子的旋转布朗运动, 建立了取向极化理论. 因为小分子取向极化响应频段在亚毫米波, 长期以来缺乏实验手段. 直到 1973 年才能得到三氯甲烷液体的可靠实验数据. 但结果却和德拜理论不符; 为解释这个矛盾, 必须认为极性液体中各分子组成某种集团结构而不能单个地自由运动^[1].

在有机化学中由原子组成的理想规则结构称为一级结构, 例如一个锯齿状长分子链. 长链经拓扑形变得到的实际构型是二级结构, 多个二级结构的聚集方式为三级结构. 生命物质还有更高级的结构. 在液体中, 若各小分子可以自由运动则这种混乱状态就是一种二级结构. 完全的混乱也是一种严格的规则, 但因此就不可能出现三级结构. 而小分子内部的结构则属一级. 使用正弦讯号的频域介电谱只能研究物质的一级结构, 不能觉察二级和三级结构运动产生的信息. 时域介电谱则能研究宏观物质的一至三级结构的运动; 这种方法在苯和正烷系列等非极性液体中取得了成功的结果^[2]. 这些液体中因含有微量氧和硫杂质, 杂质的孤对电子使液体中相邻分子之间产生氢键的联系而组团. 不同的组团方式属二级结构, 分子团组成液体便是三级结构.

但是, 对于水和甘油等极性小分子组成的液体, 由于它能产生极谱电动势^[3]而无法进行时域介电谱测量. 目前能找到可进行时域介电谱测量的唯一系列极性液体为二甲基硅油, 其中 Si-O 和 Si-C 都是强极性键. 实验用样品的商品标号为 50, 100, 350, 500, 1 000, 9

* 中山大学科研基金资助项目

收稿日期: 1997-12-16 于少萍, 女, 40 岁, 讲师, 广东教育学院访问学者.

500 cs 共 6 种. 相应于平均聚合度 $m = 50, 82, 209, 256, 357, 824$. m 是分子链中含有硅原子的平均个数. 样品的分子式为 $\text{CH}_3\text{---}[(\text{CH}_3)_2\text{Si---O}]_{m-1}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

2 频域介电谱

100 kHz

样品槽用不锈钢制成, 同轴圆筒型两电极间距离为 1.5 mm; 极间介质为空气时电容量为 170 pF, 附加接线电容量为 40 pF. 装入硅油后用 HP4192A 型阻抗分析仪测出频域电容量 C_H 和损耗 $\tan \delta$ 随温度 θ 的变化如图 1 黑线所示. 因不同 m 值结果几乎重合, 故图中不同曲线纵坐标附加了一个 Y 值, 使之彼此分开. 在 $10^3 \sim 10^6$ Hz 之间不同频率的测量结果大致不变. 由此可计算出室温下频域介电常数 $X_H = 2.35$, 与文献报导^[4]一致.

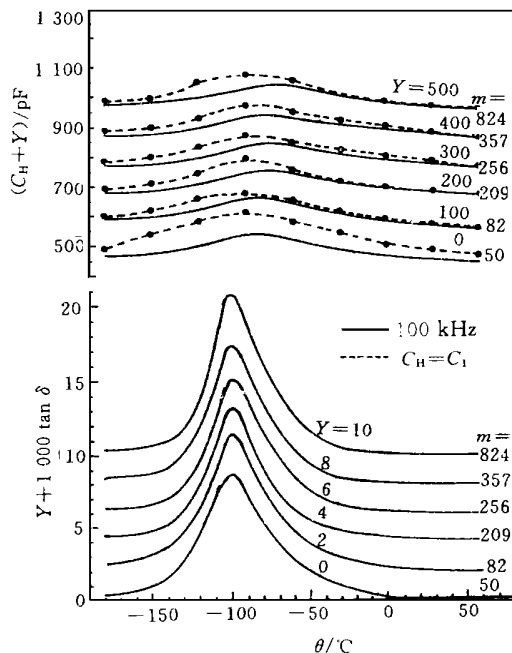


图 1 硅油的频域介电谱

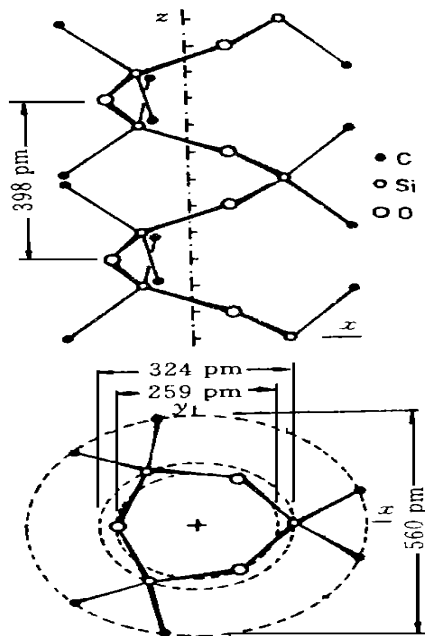


图 2 二甲基硅油的分子结构

Fig. 1 Frequency domain spectrum of silicone oil Fig. 2 Structure of polydimethylsiloxane molecule

因为 $X_H = 1.53$ 很接近硅油的光折射率 1.38, 分子的取向极化显得不存在. 硅油的凝固温区在 $-40 \sim -55^\circ\text{C}$, 图 1 表明此温区的 C_H 并无奇异之处, 而非极性链式分子的石蜡在凝固时 C_H 出现奇异^[2]. $m = 50$ 的硅油若具有链 1 式结构则其链长和石蜡分子相差不太远, 故硅油分子不应是链式结构. 另一种可能是像许多高分子一样, 硅油分子也具有螺旋结构; 这时其中的各极性键的电矩互相抵消, 使分子整体地表现为非极性从而不表现出取向极化. 硅油分子中 Si 的 sp^3 杂化键角为 109.5° , Si-O-Si 键角为 142° , Si-O 键长 164 pm, Si-C 键长 187 pm, C-H 键长 109 pm^[5]. 由此可计算出图 2 中的硅油分子螺旋式的二级结构. 图中只给出 Si, O, C 原子在 xy 和 xz 平面的投影; 因甲基可绕 Si-C 键轴旋转, 故 H 的位置不定.

在图 2 中最近的 C 至 O 距为 287 pm; 注意到 O-H...O 氢键长为 276 pm, 硅油螺旋分子中可以出现 C-H...O 氢键. 这将使分子构型更规整而增强螺旋的刚性, 相应于玻璃化转

变. 图 1 中 -100°C 的损耗峰可解释为玻璃化的表现.

3 时域介电谱

在时域测量中先用 $U_0=58.1\text{ V}$ 电压将样品极化至平衡, 再在时间 $t=0$ 除去 U_0 , 令两电极通过 $R=2\text{ M}\Omega$ 电阻放电. 测量流过 R 的电流. 根据时域介电谱理论^[6]

$$I(t)=\sum F_n Q_0 T_n \tau_n^{-1} \exp[-(t/\tau_n)^{1/\tau_n}] \quad n=1,2,\cdots,N \tag{1}$$

其中 $\sum F_n=1$, 响应时间 $\tau_1=RC_1<\tau_2<\cdots<\tau_N$, $C_n=F_n Q_0/U_0$, $n=1$ 为快极化项, $\tau_1=1$; $n>1$ 为慢极化项, 一般有 $\tau_n=1/2$, 特殊情况有 $1/2\leq\tau_n<1$. 在 $-190\sim 120^{\circ}\text{C}$ 范围不同 m 值硅油均有 $N=3$; 即有 1 个快项和 2 个慢项. 图 3 给出典型测量结果; 箭头指出 $t=\tau_n$ 的位置, 标出的数字为 n 值, 短划线给出按 (1) 式解谱得到的 3 个项. 测量表明时域介电谱 m 的变化也很小.

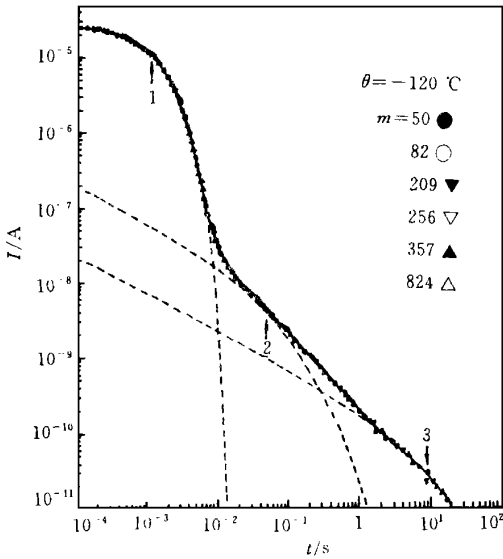


图 3 硅油的时域介电谱

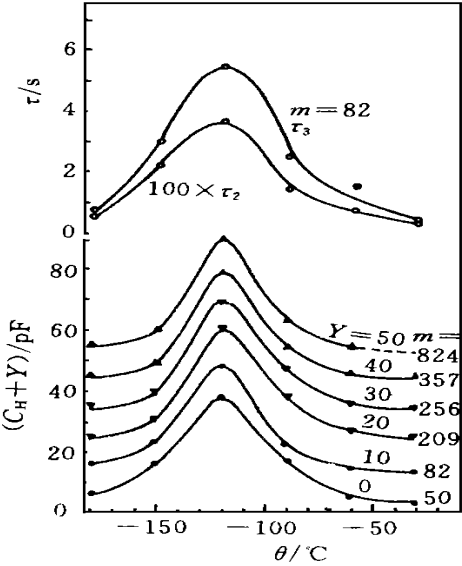


图 4 硅油的慢极化分量

Fig. 3 Time domain spectrum of silicone oil Fig. 4 Slow polarization components of silicone oil

图 1 短划线是时域谱中的 C_1 , 它相当于比工频低的频域测量结果; 故比 100 kHz 测出的黑线略高, 在室温以上这种差别消失. 图 4 给出 $-30\sim -180^{\circ}\text{C}$ 范围的慢电容 $C_L=C_2+C_3$; 不同 m 值的测量结果几乎重合, 故纵坐标也附加了 1 个 Y 值以使各曲线分开. 在硅油凝固温区, 慢 C_L 和快 C_1 都无奇异; 表明硅油凝固过程中一至三级结构均无显著变化. C_L 在 -120°C 出现明显的峰值, 这才是可靠的玻璃化转变温度. C_L 的峰值约为快 C_1 的 $1/6$. C_L 在频域测量中近似地可等效为在快 C_H 中并联了 1 个电阻, 从而频域测量时使 $\tan\delta$ 增大. 故图 1 中出现的 0.8% 的小损耗峰是虚假的; 它不是真正的介电损耗, 而是慢 C_L 的存在使频域测量变得不可靠. 在交流电路中常将用频域概念无法解释的慢极化讯号称为吸收电流^[7]. 图 4 还给出了 $m=82$ 的 2 个慢极化响应时间 τ_2 和 τ_3 ; 它们在玻璃化转变中都出现峰值, 类似于晶态相变中的临界慢化.

4 讨 论

图 1 短划线给出时域测量中 C_1 在 $-180 \sim 60^\circ\text{C}$ 的结果, 但图 4 的高温端只给出到 -30°C . 在 $25 \sim 60^\circ\text{C}$ 范围, 硅油的慢 C_n 和慢 f_n 接近于 $-40 \sim -30^\circ\text{C}$ 的值, 而且慢 $T_n = 1/2$. 但在 $-30 \sim 25^\circ\text{C}$ 温区 $n=2$ 和 3 两个慢项出现特殊的奇异: C_n 和 f_n 都突增 2 个数量级, 并出现 $1/2 < T_n < 1$ 的线型参数. 特别是此时的慢项参数会随恒温时间缓慢变化; 在 0°C 恒温 2 d 后仍未能得到稳定的慢参数. 因为此窄温区在冰点附近, 而国产硅油常含有 0.01% 左右的杂质水^[4], 故怀疑是其中痕量水所引起的效应. 在苯中曾观察到 10^{-5} 的痕量杂质所引起的类似效应^[2]. 高于 60°C 时, 慢 T_n 由 $1/2$ 逐渐增大至接近 1; 慢 C_3 在 80°C 附近出现峰值, 但快 C_1 仍接近于室温值. 问题有待进一步研究.

参 考 文 献

- 1 McConnell J. Rotational brownian motion and dielectric theory. London: Academic Press, 1980
- 2 李景德, 邓人忠, 郑凤, 等. 绝缘液体中空间电荷的扩散和介电谱. 物理学报, 1996, 45 (12): 155~160
- 3 Delahay P. New instrumental methods in electrochemistry. New York: Interscience Publishers Inc, 1954
- 4 中国科学院兰州化学物理研究所. 硅油. 兰州: 甘肃人民出版社, 1973. 138, 291
- 5 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1983. 16
- 6 李景德, 周镇宏, 曹万强. 慢极化弛豫理论. 中山大学学报 (自然科学版), 1996, 35 (4): 1~6
- 7 李小玲, 周镇宏, 邓颖宇, 等. 电容器介质吸收电流的测量和表征. 无机材料学报, 1996, 11 (2): 337~342

The Glass Transition and Time Domain Spectrum of Polymethylsiloxane

Yu Shaoping* Chen Men Shen Han Li Jingde

Abstract The frequency and time domain dielectric spectra of polydimethylsiloxane of polymerization degree 50 to 824 are measured in low temperature. The results are independent of polymerization degree. In glass transition near -120°C the frequency loss is shown to present a peak; and the time domain slow dielectric constant presents a higher peak in the same temperature. The results are explained using the screwed structures of molecules.

Keywords polydimethylsiloxane, dielectric spectroscopy, slow polarization effect

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China