

聚对苯二甲酸乙二醇酯的冷冻介电谱^{*}

肖忠模 李景德 刘俊刁 曹万强
(中山大学物理学系, 广州510275)

摘要 用冷冻介电谱方法将聚对苯二甲酸乙二醇酯在液氮温度下冷冻下来的驻极体效应的不同微观机构分开, 得到1个快极化和3个偶极取向慢极化成份.

关键词 聚合物, 驻极体, 介电谱

分类号 O 482.4

用极性聚合物做成的驻极体有广泛的应用. 查明其中提供效应的各种微观机构, 是十分重要而未能解决的问题. 用冷冻介电谱^[1]方法可达此目的; 实验结果对了解聚合物结构转变中的各种微观运动, 也可得到有意义的新信息. 实验以聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 为例, 观察它在 U 转变过程中形成的冷冻极化电荷.

1 冷冻介电谱方法

样品做成电容器, 在温度 T_P , 外加电压 U 将其极化约半小时使其达平衡后, 带着 U 急冷至 $T \ll T_P$; 再除去 U 后于时间 $t = 0$ 令样品两电极通过电阻 $R = 1 \text{ M}\Omega$ 放电. 则有一部份极化电荷将被冷冻下来形成驻极体而不能完全退极化. 在放电过程中测量流过 R 的电流 $I(t; T_P, T_F)$, 则

$$I(t; T_P, T_F) = \sum Q_n(T_P, T_F) [-dG(t; f_n, T_n) / dt]; \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (1)$$

称之为时域冷冻介电谱. 其中 Q_n 为第 n 种机构释放的总电荷; 规定响应时间 $f_1 < f_2 < \dots < f_N$. T_n 有两个可能值, $T_1 = T_P$ 相应于快极化机构, 它是电子和离子位移极化的贡献; $a_2 = \dots = a_N = 1/2$ 相应于慢极化机构, 它是偶极取向或束缚空间电荷位移的贡献. $G(t; f, 1) = \exp(-t/f)$, 而^[2]

$$G(t; f, 1/2) = \exp[-(t/f + a t^2 / f^2)^{1/2}], \quad a = 3.6135 \quad (2)$$

将 I 的测量结果按 (1) 式解谱^[3], 可得各机构提供的 Q_n 值. 实验所用 PET 膜厚 $11.2 \mu\text{m}$, $U = 28.6 \text{ V}$. 一般来说 Q_n 和 (T_P, T_F) 有关^[1]. 但对 PET 的测量表明当冷冻温度 T_F 远低于转变点而极化温度 $T_P < 60^\circ\text{C}$ 时, Q_n 与 T_P 无关. 当取 $T_F = -180^\circ\text{C}$ 时, 在范围 $T \ll T_P \ll 40^\circ\text{C}$ 每隔 20°C 选取一个 T_P 值得到的冷冻介电谱完全重合. 图 1 是一些测量结果, 表明 $Q_n(T_P, -180)$ 解谱结果与 T_P 无关. 图中点线给出 $n = 1$ 的快分量; 短划线给出 $n = 2, 3, 4$ 的 3 个慢分量

* 中山大学科研基金资助项目

收稿日期: 1997-04-29 肖忠模, 男, 4 岁, 讲师, 来自宜春师专的国内访问学者

.这一重要发现使得有可能用后面方法分出冷冻电荷中的各个分量.

2 冷冻电荷分量

同一样品在上述 T_P 温度范围内还可以测量等温时域介电谱 $I(t; T_P, T_P)$, 从而解谱得到 $Q_i(T_P, T_P)$. 差值

$$\Delta Q_i = Q_i(T_P, T_P) - Q_i(T_P, -180) \quad (3)$$

是样品因冷冻至 -180°C 而少释放出来的极化电荷分量, 它被冷冻了下来而成为驻极体, 称之为冷冻电荷的第 n 分量. 图 2 是 3 个慢分量的测量结果. 它们在 U 转变点 (-110°C) 附近都出现峰值. $\Delta Q_{FL} = \Delta Q_2 + \Delta Q_3 + \Delta Q_4$ 为总的冷冻慢电荷. 冷冻快电荷记为 $\Delta Q_{FH} = \Delta Q_1$, 则总的冷冻电荷为

$$\Delta Q_F = \Delta Q_{FH} + \Delta Q_{FL} \quad (4)$$

ΔQ_i 不能由 (3) 式给出, 因为 ΔQ_i 只占 $Q_i(T_P, T_P)$ 中的不超过 1.2%, 而解谱给出的 Q_i 只能精确到 0.5% 左右. 但是可用类似于热刺激电流

(TSC) 的方法直接测量 $\Delta Q_F(T_P, -180)$, 而用 (4) 式给出 ΔQ_i . 这就是, 在 T_P 极化冷冻至 -180°C , 除去外电压, 短路放电完毕之后, 还有总电荷 ΔQ_F 被冷冻下来; 若再连续升温使它完全被退极化释放尽, 测量退极化电流并对时间积分就得到 ΔQ_F . 图 3 是其测量结果, 其中的点线为图 2 中 3 个曲线之和 ΔQ_{FL} , 短划线条是由 (4) 式给出的 ΔQ_{FH} .

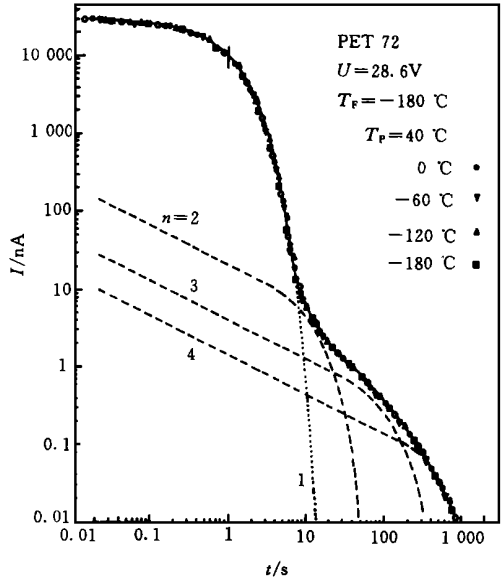


图 1 PET 的冷冻介电谱

Fig. 1 Frozen dielectric spectrum of PET

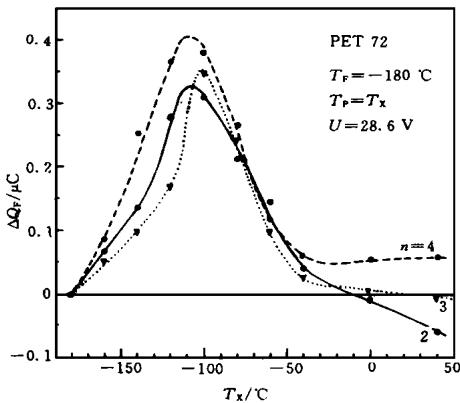


图 2 PET 的冷冻慢电荷

Fig. 2 Frozen slow charges of PET

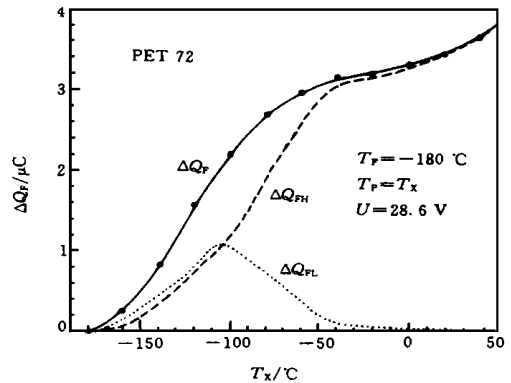


图 3 PET 的总冷冻电荷

Fig. 3 Total frozen charge of PET

这里用电荷量表示测量结果, 免去了大温度范围测量中考虑样品热膨胀修正的麻烦. 当极化电压 U 不太大时, 电荷量和 U 成正比. 图 2 和 3 给出了 $T < -180^\circ\text{C}$ 时 PET 经人工极化后对驻极体效应有贡献的 4 个分量. 常用驻极体使用温区不会如此低, 但类似方法可推广至室温范围的 T_F 值. 上面结果的重要意义在于分析 PET 的 U 转变中的微观运动.

3 实验结果的讨论

图 2 表明, 冷冻电荷的驻极体效应有两种: 电子和离子极化联系的 ΔQ_{FH} 提供的快效应, 以及分子链运动联系的 ΔQ_{FL} 提供的慢效应. 后者响应时间很长, 而且不能用正弦讯号研究^[2]. 当 T_P 远高于 U 转变点时, 出现的主要是冷冻快电荷. 随着 T_P 的降低, 快电荷减小而慢电荷增大, 直至慢电荷多于快电荷. 在 U 转变点附近, 冷冻慢电荷达到峰值. 这说明远离结构转变温度时, 分子链的取向形变运动很难受外电场激活. 而当极化温度接近结构转变点时, 链的运动较为容易; 分子链将带着其中的电子和离子一起运动, 干扰了它们的极化贡献使快电荷减小. PET 分子有三种局域电偶极矩: 按其运动由快至慢依次为侧键 $C=O$, 主链上的 $-C-O-$ 键, 以及相当于一个单体的链段. 它们的运动均可提供偶矩取向极化, 依次相应于第 $n=2, 3, 4$ 分量. 在低温 U 转变中, 远大于单体的链段的运动不大可能出现.

在图 3 的 $T_P > -10^\circ\text{C}$ 范围, 第 2 和 3 分量出现负值. 而此时第 4 分量随升温略为增大, 使得总有 $\Delta Q_{FL} \geq 0$, 参见图 2. 这有力地支持了上述将 3 个分量和 3 个具体机构相联系的论断. 因为单体包含了 $-C-O-$ 键, 单体带着 $-C-O-$ 一起运动, 在 (3) 式的 $Q_i(T_P, T_P)$ 中减小了后者对 Q 的贡献而出现了后者对 Q_4 的附加贡献; 而在液氮冷冻温度下, 单体较难恢复原位, 这个 $Q_4(T_P, T_P)$ 中的附加部份却可以通过 $-C-O-$ 的运动使 (3) 式中的 $Q_3(T_P, -180)$ 增大, 从而使 ΔQ_3 出现负值. 类似地, 不仅单体可以带着 $C=O$ 键一起运动; $-C-O-$ 键也可以带着 $C=O$ 键一起运动, 因为 $C=O$ 在 $-C-O-$ 的 C 位上. 因此 $C=O$ 键联系的图 3 中的第 2 分量在 T_P 增大时先于第 3 分量出现负值.

当 $T_F = -180^\circ\text{C}$ 时, $f_1 = 0.93 \text{ s}$, $f_2 = 14.7 \text{ s}$, $f_3 = 150 \text{ s}$, $f_4 = 660 \text{ s}$. 不同的 f_i 相差达数量级, 故很容易将不同的极化分量分开.

参 考 文 献

- 1 李景德, 郑凤, 曹万强. 时域冷冻介电谱方法. 科学通报, 1996, 41(8): 693
- 2 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
- 3 李景德, 曹万强, 李向前, 等. 时域介电谱方法及其应用. 物理学报, 1996, 45(7): 1225

The Frozen Dielectric Spectrum of Polyethylene Terephthalate

Xiao Zhongmo* Li Jingde Liu Jundiao Cao Wanqiang

Abstract Frozen dielectric spectroscopy is applied to study electret effect for Polyethylene Terephthalate at liquid nitrogen temperature and four different microscopic responses are observed: one of them is fast and other three are slow. The slow responses are interpreted as being related to orientational polarization of local dipoles.

Keywords polymer, electret, dielectric spectroscopy

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275