

聚丙烯的低温微分时域介电谱

何艳阳 李景德 周镇宏

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘要 用微分时域方法研究了聚丙烯的介电谱。在室温至液氮温度范围观察到一个快极化和三个慢极化机构。在样品的 β 结构转变中有化分量出现极大。

关键词 聚丙烯, 介电谱, 时域

分类号 O 482.4, TB 324, TM 934.34

在时域介电谱测量中以被测材料为介质做成电容器。在时间 $t = 0$ 以恒定电压 U_0 通过电阻 R 对其充电, 或充电后通过 R 放电, 流过 R 的充电或放电电荷可记为

$$Q(t) = Q [1 - F(t)]; F(0) = 1; F(\infty) = 0 \quad (1)$$

当样品有 N 种不同的极化机构时总衰减函数可分解为

$$F(t) = \sum_{n=1}^N F_n G(t; f_n; T_n), \quad \sum_{n=1}^N F_n = 1 \quad (2)$$

从而静态电容电解为 N 种成份 $C_s = C_1 + \dots + C_N, C_n = F_n Q_s / U_0$ 。 $G(t; f, T)$ 为各机构的衰减函数; f 为响应时间, T 为线型指数。理论指出 T 有两个典型值^[1,2]:

$$\begin{cases} G(t; f, 1) = \exp(-t/f); \\ G(t; f, 1/2) = \exp[-t/f + at^2/f^{3/2}], a = 3.61352 \end{cases} \quad (3)$$

当 $t < f$ 时与经验公式 $G(t; f, T) = \exp[-(t/f)^T]$ 一致^[3]。规定 $f_1 < f_2 < \dots < f_N$ 充电或放电电流在 R 上的压降记为 $U(t)$; 记 $g(t; f, T) = -dG/dt$, 称^[1,2]

$$tU(t) = \sum RQ_n F_n t g(t; f_n; T_n); \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (4)$$

为微分时域谱。乘积 $t g$ 为标准线型函数。 t 很大或很小时它趋向零, 并有唯一的峰值。当 $T = 1$ 时它在 $t = f$ 上有峰值 $1/e$; $T = 1/2$ 时在 $t = 0.4930f$ 上有峰值 0.29781 。在对数坐标下降的上升沿斜率等于 T 。故实验测出的 tU 曲线含有 N 个峰, 各峰高给出 $Q_s F_n$, 峰的位置给出 f_n , 峰的线型给出 T_n ; 从而全部时域参数 (F_n, f_n, T_n, N) 均可确定。实验给出的参数的误差为 1%。个别的峰可能被近旁强峰所掩盖; 但因各峰线型确定, 将 tU 测值减去各显露的峰, 被掩盖的峰便可清楚地表现出来。

图 1 是聚丙烯 (PP) 在一些温度下的测量结果。薄膜厚 $7.6 \mu\text{m}$, 两面蒸发铝电极。

实验中 $U_0 = 29.4\text{V}$, $R = 1\text{M}\Omega$ 。图中各曲线均给出 $N = 4$; 其中的第 $n = 1, 3$ 和 4 个峰已明显地可以看出。图中短划线还给出了 -181°C 的第一个峰的下降沿和第四个峰的上升沿; 由这两种典型标准线型可和 tU 测值比较, 看出还可分开第 $n = 2$ 个峰。图中各曲线的第 1 个峰的上升沿斜率均趋向 $T_1 = 1$; 这是 RC 放电电路规律所决定的, $f_1 = RC_1$, C_1 为用交流方法测出的电容, 它很接近 C_1 。称第 1 个极化机构为快响应, 它遵守交流电路规律。其余分量均有 $T_2 = T_3 = T_4 = 1/2$; -180°C 时第 4 个峰的上升沿斜率 (短划线) 给出了这个 T 值。这些极化机构均不遵从通常的电路规律, 称之为慢响应。

利用 (3) 和 (4) 式解谱, 在 -181 至 60°C 范围得到的 PP 的时域参数示于图 2。快分量 (C_1, f_1) 随温度的变化很小; 这个可用普通频域介电谱方法研究的机构对聚合物的结构转变很不灵敏。三个慢分量在 -120°C 附近都显著出现峰值, 在这个温度附近聚丙烯出现了 U 转变^[4]。聚丙烯具有非极性高分子。它的快分量是电子云畸变和离子位移极化的贡献。慢分量则是束缚于高分子链不同位置上的空间电荷^[4]的贡献。当聚合物发生结构转变时, 高分子链较易受外场作用而产生电位移, 故慢分量出现极大值。由于高分子链各部位的运动快慢使响应时间 f_n 有很大差别, 故在时域谱中被分辨出来。支链的运动较快, 故分量 (C_2, f_2) 可解为它束缚的空间电荷的贡献。分量 (C_3, f_3) 可解释为主链上束缚的空间电荷的贡献。分量 (C_4, f_4) 的响应时间长达千秒, 应是链段运动的贡献。

时域谱学方法能将聚合物的结构转变中高分子链各种运动的信息分开, 这对高分子结构的研究有重大意义。在图 2 中各慢分量 C_n 出现极大时, 相应的响应时间 f_n 也显著出现极大。在晶态物质发生结构转变时, 伴随各种响应时的峰值还出现临界慢化^[5]。慢 f_n 的极大值就是一种临界慢化现象, 看来关于晶态物质中结构转变的某些概念和理论方法可也适用于聚合物。

图 2 还给出了总的慢极化电容 $C_1 = C_2 + C_3 + C_4 = C_0 - C_1$ 。这个 C_0 只能用时域方法测出, 用交流电路方法不能觉察它的存在。在 -120°C 时它只是 C_1 的 5.6%; 其它温度上它相

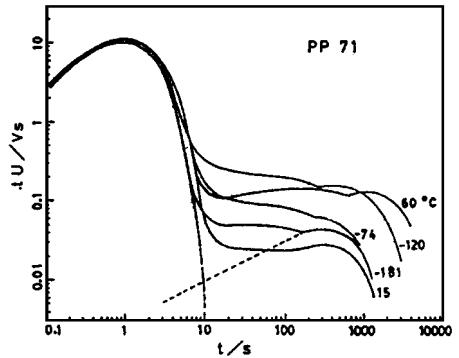


图 1 聚丙烯的时域介电谱

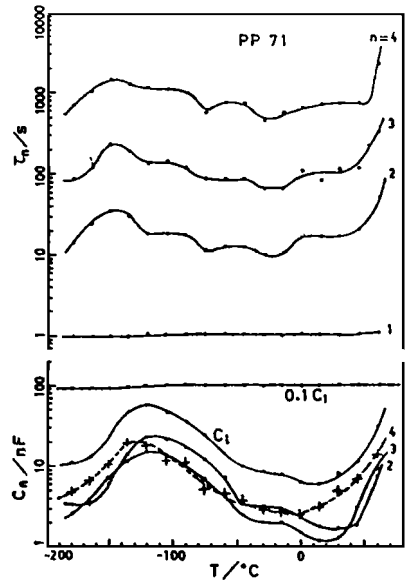


图 2 聚丙烯的时域参数

对地更小,因而传统习惯上把它略去了。但当温度高于 60°C 时, ϵ_1 变化虽小而 ϵ_2 却争剧随升温而增大; ϵ_2 甚至可以增大到和 ϵ_1 有相同数量级。在 80°C 附近, 聚丙烯发生 α 转变^[4], 这时慢响应时间长达以小时计; 这就使得样品的历史严重影了测量结果, 故未能得到可靠的测值。

介电谱方法一向是研究高分子结构的有力手段, 但传统地只用频域方法测量和快分量 ϵ_1 相应的损耗角正切随频率的变化。时域方法说明了这些变化来源于和 ϵ_1 无关的各种慢极化分量, 并把各机构的成份按响应时间分开了。预期时域方法在高分子结构研究中将得到更重要的应用。

参 考 文 献

- 1 Li Jingde, Tang Xingue, Fan Yangcai. Time domain spectroscopy function. Chinese Phys Letts. 1995, 12 (12): 763
- 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 Williams G. The use of dipole correlation function in dielectric relaxation. Chemical Reviews, 1972, 72 (1): 55
- 4 Hedving P. Dielectric Spectroscopy of Polymers. Akademiai Kiado, Budapest, 1997. 220
- 5 方俊鑫, 殷之文. 电介质物理学. 北京: 科学出版社, 1989 249

Time Domain Differential Dielectric Spectroscopy of Polypropylen in Low Temperature

He Yanyang* Li Jingde Zhou Zhenhong

Abstract The differential dielectric spectroscopy of polypropylen is measured using time domain method. In the range of room temperature to liquid nitrogen, there are one fast polarization and three slow polarization and three slow polarization mechanisme. Near the transition of polypropylen, all slow components present a maximum.

Keywords polypropylen, dielectric spectroscopy, time domain

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275