

聚合物的结构转变和软模^{*}

周镇宏 曹万强 何艳阳

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘 要 测量了聚对苯二甲酸乙二醇酯的微分时域介电谱. 在它的低温 β 转变中快极化不出现奇异, 但 3 个慢极化机构出现抛物型软化.

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 介电谱, 软模

分类号 O 482. 4

聚合物的结构转变反映了材料本身的固有特性, 这种转变过程同时伴随着介电性质明显的变化. 较小链段和基团的介电谱在低温区会有异常变化. 因此, 用介电谱方法在液氮温区探讨聚合物的转变行为极为重要. 分析引起转变的各种机理, 为探讨电偶极矩及空间电荷行为的普适规律提供了依据.

实验样品为长条型聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 薄膜, 厚 $11.2 \mu\text{m}$, 两面蒸发铝电极卷成圆柱形电容器, 电极总面积 0.693 m^2 . 以电压 $U_0 = 29.4 \text{ V}$ 充电达平衡后, 在时间 $t = 0$ 除去 U_0 , 通过电阻 $R = 1 \text{ M}\Omega$ 放电, 放电电荷可写为^[1]

$$Q(t) = Q_0 [1 - F(t)], \quad Q_0 = C_s U_0; \quad (1)$$

C_s 为静态电容. 当样品中有 $n = 1, 2, \dots, N$ 种极化机构时^[2]

$$F(t) = \sum F_n G(t; \tau_n, T_n); \quad \sum F_n = 1 \quad (2)$$

从而 $C_s = C_1 + \dots + C_N$, $C_n = F_n C_s$, 其中 $G(t; \tau_n, T_n) = \exp(-t/\tau_n)$ 为快极化衰减函数, $T_1 = 1$. 对于 $n > 1$ 的慢极化, $T_n = 1/2$; 而^[2]

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

设 R 上的电压为 $U(t)$, $g(t; \tau, T) = -dG/dt$, 则微分时域谱

$$tU(t) = \sum F_n Q_0 R \lg(t; \tau_n, T_n), \quad (4)$$

上式右边每项给出一个峰^[2]. 图 1 是 -172°C 的测量结果; 其中第 1, 3, 4 项峰已经很清楚, 短划线是按 (4) 式的标准线型函数分离出来的峰. 以 tU 测值减去这 3 个峰后还可发现第 2 个峰. tU 的测值最大误差不超过 1%. 解谱给出 $n = 1, 2, 3, 4$ 时 $C_n = 952, 3.73, 3.22, 5.30 \text{ nF}$; $\tau_n = 1.00, 18.6, 130, 1260 \text{ s}$. 图 1 的套图给出 -187 至 60°C 的 τ_n 测量结果; 快极化项 $\tau_1 = RC_1$ 随温度的变化很小. 图 2 给出各极化分量贡献的 C_n 随温度的变化.

下面集中讨论 -187°C 至 -50°C 范围的结果. 文献确认了在此范围以内 PET 的结构只有一种转变, 就是 -120°C 附近的 U 转变^[3]. 因此, 可以相信此范围内的实验结果和样品的 U

* 收稿日期: 1996-12-04 周镇宏, 男, 38 岁, 博士生

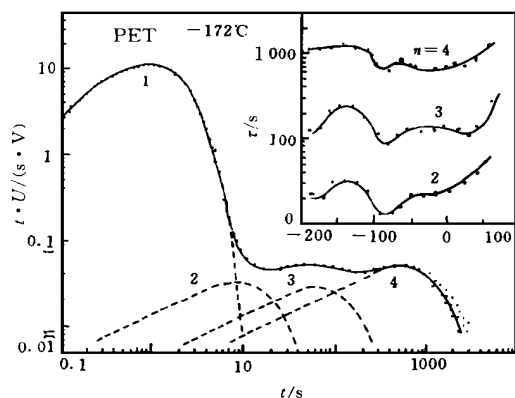


图 1 PET 的微分域谱

Fig. 1 Differential spectrum of PET in time domain

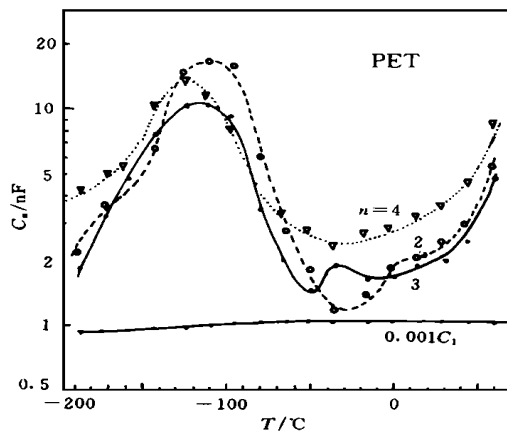


图 2 PET 的时域参数

Fig. 2 Time domain parameters of PET

转变有关.由图 2 的实验结果可计算出此温度范围内 PET 的不同机构对静态介电常数的贡献 X 示于图 3.在晶态相变中,软模的出现联系着快介电常数的倒数 X^{-1} 在结构转变点附近线性地趋向零或极小值^[4].但图 3 的实验点表明 PET 在 U 转变点上 X^{-1} 不出现奇异性的极小.这意味着在 U 转变点附近, PET 分子的化学键结构无变化而是长分子链或局部链段在三维空间的蜷曲构形和聚集方式的变化,这些变化将活化束缚的空间电荷,宏观上表现为慢 X 的变化.图 3 的慢 X^{-1} 在 -120°C 出现极小,表明在 U 转变中长分子链的局部运动的恢复力系数软化.

PET 有许多类型的局部运动^[5].设某种局部运动的软化温度为 T_1 ,若束缚有空间电荷,则此运动恢复力系数软化将导致相应的 X^{-1} 在 T_1 上有极小值^[4].实验结果给出的抛物型极小为

$$X^{-1} = U + V(T - T_1)^2, U > 0, V > 0; n > 1 \quad (5)$$

若对于 $n = 2, 3, 4$ 时 U 分别为 26, 45, 34; V 则分别为 $0.0492, 0.0562, 0.0302 (\text{C}^\circ)^{-2}$; 而 T_1 分别为 $-122, -125, -130^\circ\text{C}$; 则 (5) 式给出图 3 中相应的 3 条抛物线.在图 3 中 $n = 3$ 的抛物线和所有实验点完全符合,而另两条抛物线和个别实验点略有偏离;这并非偶而是有测量方面的原因.从图 1 可看出, $n = 2$ 的慢峰太靠近特别强的快峰,受其掩盖而难以得到足够精确, (5) 式基本接近图 3 结果.

在固态相变中伴随着软模出现临界慢化现象^[4].图 1 中 PET 的 U 转变点附近 f_1 出现极大也可认为是另一种类型的临界慢化现象.当 $T > 60^\circ\text{C}$ 时, PET 的 f_1 虽然随升温而变化不大;但慢 f_1 变得越来越大.记慢介电常数 $X = X - X_0$, 随着温度升至 PET 的 T 转变温度, X^{-1} 值将更加接近于零;这时,聚合物的确完全软化了.在 100°C , PET 的慢电容约为 $0.27 \mu\text{F}$; 相应于 X^{-1} 已下降至 1.7.

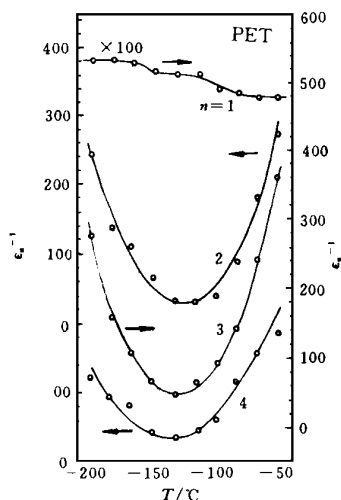
图 3 PET 在 U 转变中的软化现象
Fig. 3 Soft Phenomenon of PET in Process of β transition

图 2 的 C_1 曲线表明 PET 由 -187°C 至 60°C 时它的快 X 单调地共增加了约 11%; 其中, 图 3 给出的 U 转变增加了约 9%, 这表明 PET 分子中局域固有电偶极矩的去极化不表现在快 X 中, 从而说明固态聚合物中偶极取向运动属于慢极化运动.

在 U 转变附近的低温下, 外电场只能引起 PET 中较小的极性基团的电位移运动. 这样的基团有端基 HO^- 和 $\text{O}=\text{C}$, 主链基 $-\text{O}-$, 以及单个单位. 长分子链的端基 HO^- 对极化的贡献很小而不必考虑. 其余 3 种极性基团对慢极化的贡献可按响应时间区分如下: $\text{O}=\text{C}$ 基的取向不涉及主链的运动, 其响应最快, 贡献成份 (X_1, f_1). 基团 $-\text{O}-$ 的运动涉及主链因而较慢, 可认为贡献了 (X_2, f_2); 单体的运动最慢, 可解释为贡献了成份 (X_3, f_3). 因为 $f_3 > f_2$, 每个长分子链中含有基团 $\text{O}=\text{C}$ 和 $-\text{O}-$ 的数目均为单体的两倍, 而它们的固有电偶极矩有相同数量级^[5]; 故在图 3 的广阔温区慢极化的变化虽大, 但 C_2, C_3 和 C_4 在同一温度下均保持为同数量级. 图 3 的实验结果也支持关于 3 个慢项的上述解释. 因为 $\text{O}=\text{C}$ 基的运动较易, 当聚合物被冷却至 U 转变时, 它将最先完成结构重新排列; 即相应于 T_1 最大. 然后随着冷却, 成份 X_2, X_3, X_4 的 T_1 值依次出现.

参 考 文 献

- 1 Li Jinde, Tang Xingue, Fan Yangci, et al. Time domain spectroscopy function and line shape of slow responses. 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 Tatsumi I, Ito E, Hayakawa R. Dielectric β -relaxation in polyethylene terephthalate. J of Polymer Science, Part B, Polymer Physics, 1992, 30: 701
- 4 Blinc R, Zeks B. Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics. North-Holland, Amsterdam Oxford, 1974. 25
- 5 Hedvig P. Dielectric spectroscopy of polymers. Akademiai Kiado, Budapest, 1977. 229

The Structural Transition and Soft Modes in Polymers

Zhou Zhenhong* Cao Wanqiang He Yanyang

Abstract The dielectric spectroscopy of polyethylene terephthalate is measured using time domain differential method. In the process of U transition in low temperature, fast polarization keeps normal, but the three slow mechanisms show parabolic-type softening.

Keywords polyethylene terephthalate, dielectric spectroscopy, soft mode

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275