

聚合物的时域介电谱*

邓颖宇 唐新桂 周镇宏 李景德

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘要 在 10^4 至 10^{-5} Hz 频段, 聚合物的介电谱只能用时域参数描述. 介质的极化响应可描述为 $A_n \exp[-(t/\tau_n)^{\alpha_n}]$ 类型的若干项之和. 实验证明在随机驰豫中 $\alpha = 1$, 在自由驰豫中则 $\alpha = 1/2$. 在低频段用频域方法测量 ϵ_s 时, 样品中的慢响应极化机构的贡献表现为吸收电流; 它使得 ϵ_s 没有确定值, 时域参数是十分灵敏的方法, 它可以检测出对 ϵ_s 的贡献只有 10^{-4} 的微量极化机构. 对于同一种聚合物, 慢极化响应的成份决定于材料的加工工艺和添加物.

关键词 介电谱, 时域, 聚合物, 吸收电流

分类号 O482.4, TB324

1 时域参数

在阶跃电场作用下, 电介质随时间变化的极化可分解为若干项之和

$$P_0 - P(t) = P_0 \sum_{n=1}^N A_n \exp[-(t/\tau_n)^{\alpha_n}] \quad (1)$$

在采样时间间隔为 $30 \mu\text{s}$, 持续观测时间为 10^5 s 时 N 值通常不大于 4, 称 (A_n, τ_n, α_n) 为时域参数. 在测量中样品做成电容器形式, 在 $t = 0$ 时开始以恒定电压 U_0 通过电阻 R 对它充电; 或在 U_0 充电使样品达到平衡后在 $t = 0$ 时开始通过 R 使电容器自由放电, 流过 R 的充电或放电电荷 $Q(t)$ 和样品极化强度的变化量 $P(t)$ 只差一个几何因子, 故^[1]

$$Q_0 - Q(t) = Q_0 \sum_{n=1}^N A_n \exp[-(t/\tau_n)^{\alpha_n}] \quad (2)$$

其中
$$\sum A_n = 1, \quad C_n = Q_0/U_0 \quad (3)$$

C_n 为样品的静态电容量. 故样品的介电常数可分解为若干项之和

$$\epsilon_s = \sum_{n=1}^N \epsilon_n, \quad \epsilon_n = A_n \epsilon_s \quad (4)$$

A_n 为第 n 个机构对静态介电常数贡献的成份, τ_n 为相应的响应时间, 若在 10^4 Hz 测出样品的频域电容量为 C_h , 则通常有

$$C_h \simeq A_1 C_s, \quad \tau_1 \simeq RC_h \quad (5)$$

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1995-02-24 邓颖宇, 男, 33 岁, 讲师; 来自广东工学院的国内访问学者

这里的下标记法规定了按 $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 \dots$ 顺序, 精确的测量证明公式(5)中出现的只是接近等于.

用同一个绝缘纸样品曾经证明, 当外电场存在时, 出现的是随机弛豫过程, $\alpha_n = 1$. 在放电过程中, 经历比 τ_1 大得多的时间后样品电极上残存的电压已充分接近于零, 这时出现的是自由弛豫, $\alpha_n = 1/2$. 由于许多电介质多少都有点漏电电导, 使得充电电荷的测量难以精确. 高分子聚合物通常都是良好的绝缘体, 最适合于用来广泛地证明上述随机弛豫和自由弛豫过程的差别. 为了结果的普遍性, 实验中所用样品为工业上已大批生产供技术应用的电容器, 对于同一批量标称规格相同的不同样品, 实验结果在仪器精度范围以内是可以重现的.

在 70 年代开始出现的傅里叶介电谱学中, 曾经默认了历史传统假设认为 $\alpha_n \equiv 1$; 即没有发现随机弛豫和自由弛豫两种不同过程的区别, 因而利用傅里叶变换可以将上述时域测量结果化为介电常数随频率 f 变化的频域表示 $\epsilon(f) = \epsilon'(f) - i\epsilon''(f)$ ^[2]. 若 α_n 对于同一样品没有恒定值, 则 20 余年来文献上已发表的大量傅里叶介电谱学结果就显得并不正确. 而在较低频率下复介电常数 $\epsilon(f)$ 的概念也就失去意义.

2 频域介电谱

利用 4192A 型阻抗分析仪测出 3 种聚合物的频域复介电常数结果示于图 1. 其中 PS 为聚苯乙烯, PET 为聚对苯二甲酸乙二醇酯(涤纶), PP 为聚丙烯; 材料缩写后面的数字为样品的编号, 测量在室温下进行, 测量结果决定于材料而与电容器的标称规格无关. 为了在 5 Hz 至 13 MHz 的宽频带使测量电路匹配, 一般均用较大的电容样品先测出低频端的值. 然后拆除电容器的外层介质使剩余电容量变小以便测量高频端的值. 或用材料相同但标称值较小的电容器测量高端介电常数.

在覆盖 7 个数量级的宽频带, PS 和 PET 的 ϵ' 都几乎恒定; 而且 ϵ'' 都很小. 图中箭头标出在 200 kHz 附近 PP 的介电谱出现一个 β 峰; 这和文献报导的结果一致^[2]. 当频率 $f < 1$ kHz 时, 3 种聚合物的 ϵ' 均趋向恒定值并且 $\epsilon'' \rightarrow 0$; 似乎这时的 ϵ' 就可以认为等于静态值 ϵ_s . 后面的时域方法将指出, 这种近似会引起可观的误差.

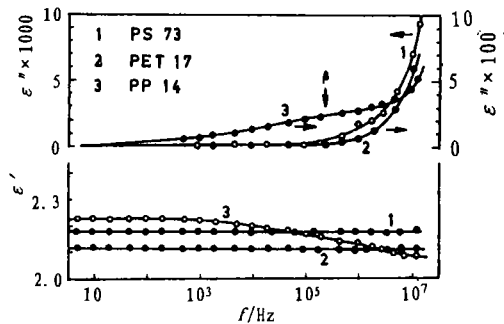


图 1 聚合物的频域复介电谱

Fig. 1 Complex dielectric spectroscopy of polymers in frequency domain

3 随机时域参数

在充电测量的随机弛豫中, 实验给出在(2)式中有

$$N \leq 4, \alpha_n \equiv 1 \tag{6}$$

用(2)式来拟合实验结果得到 5 种样品的时域参数列于表 1, 其中 CZJD 为用作电容器介质的绝缘纸.

表 1 随机时域参数(25°C ± 0.5°C)
Tab. 1 Time domain parameters in stochastic relaxation

样 品	PET - 20	PS - 90	PP - 30	PET - 40	CZJD
$Ch/\mu\text{F}, 10 \text{ kHz}$	0.998	0.0103	0.998	1.098	1.003
$C_s/\mu\text{F}$	1.0273	0.01038	1.01880	1.15033	1.09680
A_1	1.0000	0.99894	0.99186	0.98064	0.97282
A_2	0	0.00085	0.00320	0.1132	0.00499
A_3	0	0.00021	0.00284	0.00396	0.00649
A_4	0	0	0.00210	0.00408	0.01570
τ_1/ms	1032	10.33	1017	1088	1088
τ_2/ms	—	40.94	10787	3254	15019
τ_3/s	—	0.3808	54.133	25.173	103.14
τ_4/s	—	—	179.10	141.96	838.45
$A_1C_s/\mu\text{F}$	1.0273	0.01037	1.01051	1.12806	1.06699

实验中的充电电阻 $R = 1.001 \text{ M}\Omega$ ，在误差范围内 RA_1C_s 值和 τ_1 值一致。但 A_1C_s 值都比频域测量的 C_s 值大，时域测量结果比频域结果更为精确。利用表 1 的参数代入(2)式得到的拟合曲线示于图 2 和图 3；在不同时间尺度范围内和实验点的符合程度都很好。公式(5)表明 τ_s 值同电路参数 R 或样品几何尺寸都有关。若用 (τ_s/τ_1) 为时域参数则这种关系消除； (τ_s/τ_1) 可作为材料表征参数。图 2 和图 3 以 (t/τ_1) 为横坐标；各曲线反映了不同材料的慢极化响应的差别。只有样品 PET-20 观察不到慢极化响应而只有快响应项 $A_1C_s = C_s$ ；它是标称耐压为 250 V 的涤纶电容器。PET-40 样品为耐压 100 V 的电容器，其中的涤纶介质的成份和工艺有别于 PET-20，故时域参数也不相同。图 1 的频域测量结果不能检测出这种差别。

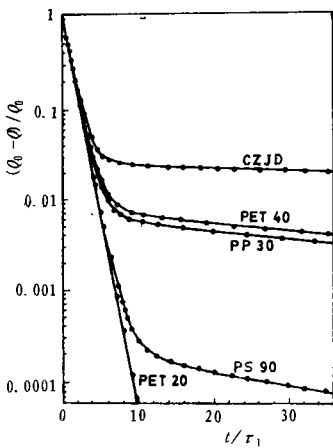


图 2 聚合物的介电随机弛豫(短时间范围)
Fig. 2 Dielectric stochastic relaxation of polymers (short time rang)

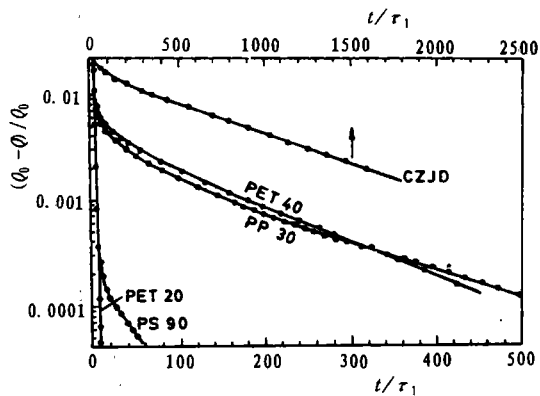


图 3 聚合物的介电随机弛豫(长时间范围)
Fig. 3 Dielectric stochastic relaxation of polymers (long time rang)

4 自由时域参数

对 PS, PET, PP 和绝缘纸(CZJD)4 种材料的测量表明, 在放电的自由弛豫过程中(2)式右边只出现 2 个项

$$(Q_0 - Q)/Q_0 = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-\sqrt{t/\tau_2}}, \quad A_1 + A_2 = 1 \quad (7)$$

测得的一些自由时域参数列于表 2. 因为放电测量的开始, 电容器的电极上存在电压, 故(7)式右边第一项仍按随机弛豫规律 $\alpha_1 = 1$. 对于慢响应项(A_2, τ_2, α_2), 因为 $\tau_2 \gg \tau_1$, 在它出现显著贡献时电容器上放电残存的电压已足够接近于零, 故按自由弛豫规律 $\alpha_2 = 1/2$. 此外, 电极上电压的迅速下降使极间漏电电流对测量信号的干扰减少至最低程度. 故放电测量较之充电测量可以得到更为精确的结果. 表中列出的其它样品是指材料品种批次, 和标称规格均相同的电容器样品, 它们的测量结果均在测量精度范围内重合; 只在 C_h 和 C_s 等含有尺寸因子的量上有区别.

表 2 自由时域参数(27.1°C ± 1.5°C)

Tab. 2 Time domain parameters in free relaxation

样 品	PET-20	PS-80	PP-20	PET-40	CZJD
其它样品	PET-17	PS-90	PP-30		
	PET-30	PS-73	PP-14		
$Ch/\mu\text{F}, 10 \text{ kHz}$	0.998	0.0103	0.998	1.098	1.003
$C_s/\mu\text{F}$	1.015	0.01070	1.0406	1.1769	1.1182
A_1	1.000	0.99899	0.98792	0.98698	0.97298
A_2	0	0.00101	0.01208	0.01302	0.02702
τ_1/ms	1016	10.90	1067	1155	1111
τ_2/s	—	0.0732	69.97	260.6	572.5
$A_1 C_s/\mu\text{F}$	1.015	0.01069	1.0280	1.1616	1.0880

将表 2 中的拟合参数代入(7)式得到的各样品的曲线示于图 4, 和实验点符合得都很好. 注意图 4 的横坐标为 $\sqrt{t/\tau_1}$; 当 t 不太小时除 PET-20 以外各样品的实验点组成一簇斜率及截距不同的直线. 这表明在自由弛豫中慢极化响应具有 $\alpha_s = 1/2$ 的规律. 而在图 2 和图 3 中横坐标为 (t/τ_1) , 不同时间尺度上各样品的实验点组成直线段. 这表明在外加电场作用下的随机弛豫过程具有 $\alpha_s \equiv 1$. 两种弛豫规律的差别十分明显. 在放电测量中的样品 PET-20, PET-17, 和 PET-30 都没有发现慢极化响应, 和充电测量结果一致.

图 5 还给出放电测量中信号电压随时间变化的实验规律 $V(t/\tau_1)$; 它等于样品电极上残存电压的 1/10 分压. PS-80 的一些点上标明了仪器的 A/D 所决定的误差范围, 约为 $\pm 0.5 \mu\text{V}$. 图 5 的右上方以样品 PET-40 为例, 说明了在弱信号下实验点的分布, 这是测量电路的噪声所引起. 当采样分压电阻为 100 kΩ 时, PP 的噪声电平约为 15 μV . 因为每个时域介电谱的测量采样次数都很多, 测点数目最多可达 540. 将信号电压换算成放电电流再积分得到电荷量 $Q(t)$ 后, 无规则的叠加噪声消失. 故仪器的灵敏度可认为是 1 μV 左右. 由图 4 可以看出, 10^{-4} 的微小慢极化响应成份不难被检测出来. 在图 2 至图 5 中, 实

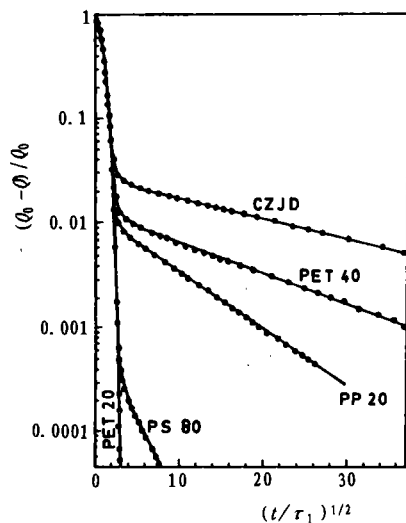


图 4 聚合物的介电自由弛豫

Fig. 4 Dielectric free relaxation of polymers

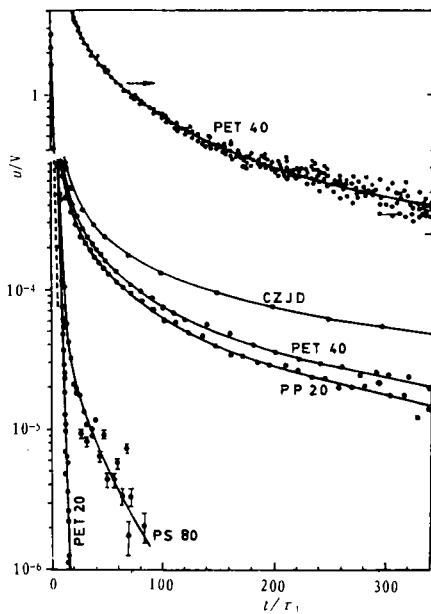


图 5 自由弛豫过程的电压信号

Fig. 5 Voltage signals in free relaxation process

实际上每隔 5 至 10 个测点才标出其中的一个以保持作图简洁. 测量中使用的起始极化电压 U_0 由 9V 改变至 80V, 得到的结果不变.

5 吸收电流和电化学反应

表 1 和表 2 给出的各种材料的快响应极化成份 A_1 都很接近于 1. 但其他电容器介质并非都如此^[3], A_1 值甚至可能小于 0.1; 其中的慢响应成份还可能非线性的. 天然云母传统认为是很好的电容器介质. 我国 1994 年生产的云母电容器就达 0.58 亿只. 用美国生产的云母电容器测量得到快响应成份 $A_1 = 0.2886$, 而慢响应成份超过 70%. 用频域方法无法测量也无法定量描述慢极化响应. 在电子技术上习惯于描述材料参数作为频率的函数, 而对电容器介质的慢极化效应笼统地称为吸收电流. 复杂的电子电路总少不了电容器. 吸收电流对精密电路的影响十分严重, 它可以使有用信号失真; 特别是可以使具有直流放大的电路甚至完全无法工作. 近代电容器生产工艺中都力图减小介质的吸收电流. 聚合物介质的慢极化成份很小, 是理想的电容器材料. 样品 PET-20, PET-17, PET-30 表现得几乎没有吸收电流. 时域介电谱技术提供了测量和表征材料的吸收电流的有效方法.

实验发现慢极化响应和介质中出现某种类型的固态电化学反应有关^[4]. 一般说来在放电测量中, 放电电流在采样电阻上产生的电压信号 $U(t)$ 随时间 t 单调地下降, 参见图 5. 但是对玻璃的测量发现, 在采样电阻和放电电阻值都不变情况下, $U(t)$ 随 t 增大而下降至一定程度后又回升至某个峰值, 然后又再次下降至零. 可惜玻璃的这种反常现象定量的重现性不够好, 因而未能深入研究. 然而定性用任何已知的介电极化机构均无法

解释而只能归之为电化学效应,预期和玻璃的离子导电性有关.介电谱的重现性和效应的可逆性有关,而电化学反应并不总是可逆的.

如果认为慢极化响应和固体中的可逆电化学过程相联系,则用傅里叶介电谱学方法来研究是不可能的.因为这种方法的基本理论并不适用于电化学反应^[2].但时域参数介电谱方法不受这种限制.实验所用聚合物的化学性质很稳定,故慢极化响应成份很小.

参 考 文 献

- 1 李景德,李家宝,符史流,等.自由和随机介电弛豫.物理学报,1992,41(1):155
- 2 Hedvig P. Dielectric spectroscopy of polymers, Akademiai Kiado, Budapest, 1977, Chap. 1, Chap. 3
- 3 陈敏,李景德,李向前,等.陶瓷中的三种电响应机构.物理学报,1994,43(6):1029
- 4 雷德铭,符德胜,李景德. ZnO 陶瓷中慢极化机构的特性.无机材料学报,1993,8(2):201

Time Domain Dielectric Spectroscopy of Polymers

Deng Yingyu* Tang Xingui Zhou Zhenhong Li Jingde

Abstract In the frequency range of 10^{-5} to 10^4 Hz, the dielectric spectroscopy of polymers can be described using time domain parameters. The polarization response of dielectrics may be expressed as the sum of several terms of $A\epsilon_s \exp[-(t/\tau)^\alpha]$. It is confirmed by experiments that $\alpha = 1$ in stochastic relaxation, and that $\alpha = 1/2$ in free relaxation processes. When the static dielectric constant ϵ_s is measured in low frequency using frequency domain method, the contribution of slow response to the polarization is presented as absorbing current. The latter leads ϵ_s to an uncertain value. Time parameter is shown to be a sensitive method and can detect the microscopic polarization down to 10^{-4} . In polymer material, the component of slow response is shown to be related to the dopants and fabricating process.

Keywords dielectric spectroscopy, time domain, polymers, absorbing current

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275