

线型聚酯的结构 对介电损耗及体积电阻的影响*

杨始堃 潘鉴元

(高分子化学研究所)

摘 要

本文研究了八种聚酯的介电损耗角正切($\text{tg}\delta$)、体积电阻率(ρ_v)与结构的关系, 实验证明: ①链的柔顺性增加, 介电损耗峰温度($t_{\text{极大}}$)降低, 结晶程度影响很小; ② $\text{tg}\delta$ 的大小依赖于链节中偶极基团浓度和不对称性的增加; ③晶态的聚酯和非结晶性聚酯不同, 在 $\lg\rho_v - \frac{1}{T}$ 关系中, T_m 附近有一拐折点。

聚酯是极性高聚物中用于电绝缘及电容器材料的一类重要品种, 例如涤纶树脂。考虑到聚酯结构与介电损耗、体积电阻关系的系统研究还不多, 因此, 我们对线型聚酯(五种脂肪族及三种芳香族二元酸的)作了如下探讨。

实 验 及 结 果

1、聚酯合成及试样处理

在干燥氮气保护下, 用熔融缩聚方法, 使二元酸和乙二醇直接酯化, 合成丁二酸、己二酸、癸二酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸的聚酯; 为了减少杂质的影响, 未加催化剂。同时, 用酯交换法, 制备对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸与乙二醇的聚酯。原料和聚合物均经过纯化处理。

样品干燥后, 用两种方法成形: I, 在低于熔点的温度下, 用100公斤/厘米²压力压成试片; II, 在氮气保护下加热, 熔化后稍加压, 再冷却制成试片。方法 I 使结晶受到机械作用的破坏或产生扭曲, 分子链受到一定的拉伸, 介电损耗角正切 ($\text{tg}\delta$) 增加, 损耗峰对应的温度($t_{\text{极大}}$)移向高温, 如图1。显然, 样品的成形条件及热历史对测定结果影响很大, 所以我们在研究化学结构对电性能的关系时, 主要依据方法 II 的样品测定结果。

● 本文曾在1980年全国高分子会议上报告。

样品成形后，即测其电性能，或放置一段时间后再行测定，其结果亦不同；尤其是脂肪族的聚酯和成形方法 I 的样品，如图2，放置后 $tg\delta$ 减小，但 $t_{极大}$ 的位置不变化。

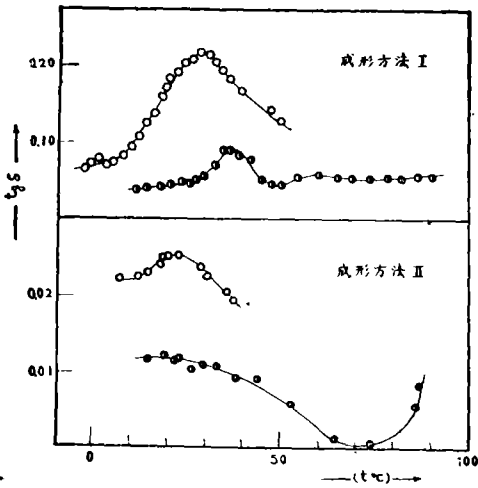


图1. 成形方法对聚酯 $tg\delta-t$ 关系曲线的影响
○: 聚己二酸乙二酯
●: 聚癸二酸乙二酯

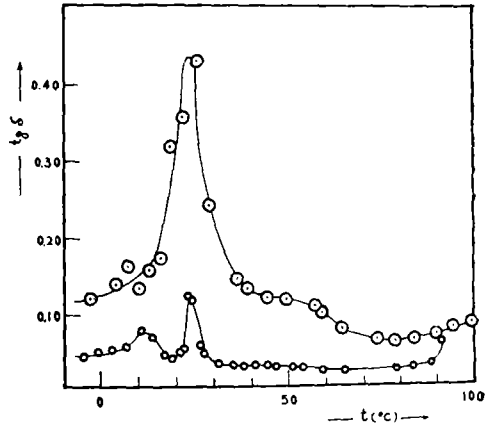


图2. 样品成形后放置时间对 $tg\delta-t$ 关系的影响
样品: 聚丁二酸乙二酯
○: 成形后即测
○: 成形后四天后再测

2、介电损耗角正切及体积电阻率的测量

测量用电极结构如图3所示。上电极可以上下移动，以压紧样品和保持电极间距，同时为测量粘流态时电阻，下电极可换用有边的盘状电极，以免熔体溢流。外加电炉可作等速升温测量。

介电损耗角正切用国产615优值计测量，频率均用 7×10^5 周/秒。电阻用GD-61型超高阻计测定，电压为直流300伏，一般以加上电压后15秒的读数为测定的电阻值。

八种聚脂的测定结果如图4和图5。从图及其他方法所得的有关数值列于表1。

Г.П.Михайлов 等^[1]称 $tg\delta-t$ 图中较高温度的损耗峰为中频损耗峰，峰高随结晶程度增加而减小，认为它是由结晶高聚合物中无定形部分引起的。我们的实验结果与之相同。关于中频损耗峰与化学结构的关系，从图4及表1可看到，同一成形方法和测试条件下，有以下结果：

(1)同一种聚酯，损耗峰的位置对应的温度 ($t_{极大}$)基本上不随损耗峰高度 ($tg\delta_{极大}$) 的改变而改变，表2列出了用成形方法 I 的样品的测得结果。

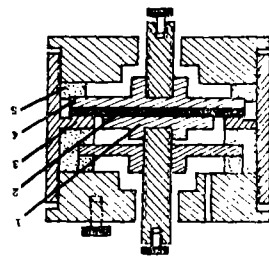
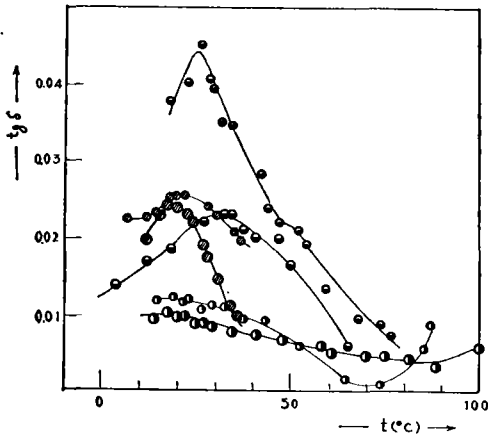


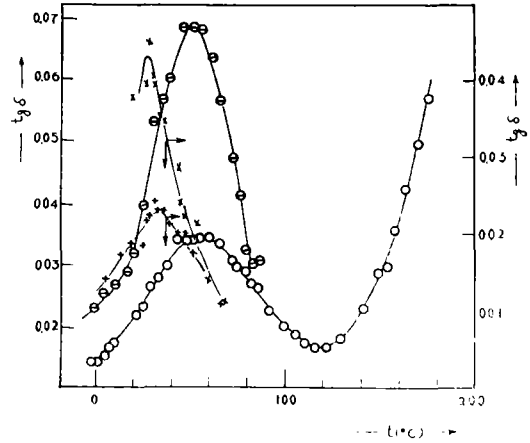
图3. 测量电性能用的电极
1. 上电极
2. 样品
3. 保护环
4. 下电极
5. 绝缘环



a. 极性基团浓度的影响

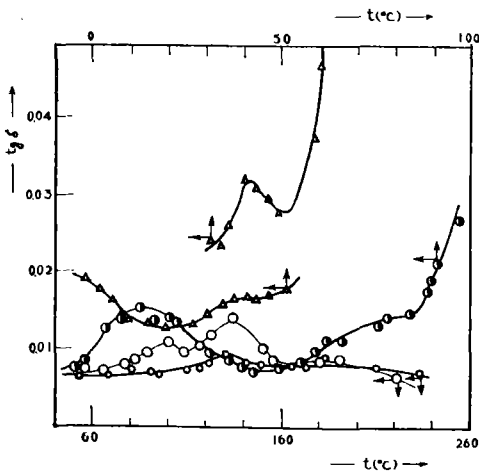
- : 聚丁二酸乙二酯
- : 聚己二酸乙二酯
- : 聚癸二酸乙二酯

(符号较小的是压成样品后即测的,符号较大的是压成样品后放置2—4天后测的)



b. 极性基团浓度相近, 结构不同(几何异构)的影响

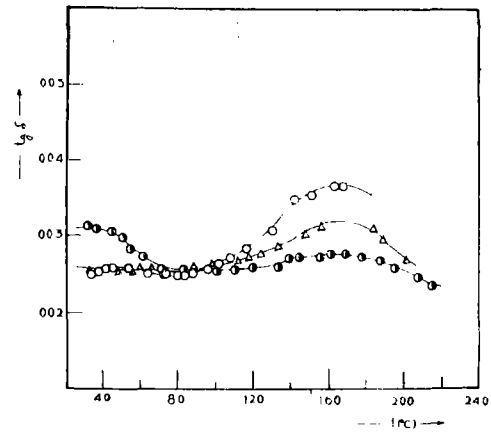
- ⊖: 聚顺丁烯二酸乙二酯
 - ⊕: 聚丁二酸乙二酯
 - : 聚反丁烯二酸乙二酯
- (箭头方向指示坐标)



c. 结构不同(同分异构)的影响

- △: 聚邻苯二甲酸乙二酯
- : 聚间苯二甲酸乙二酯
- : 聚对苯二甲酸乙二酯

(箭头方向指示坐标)



d. 结晶程度的影响

样品: 聚对苯二甲酸乙二酯

结晶程度: (○) < (△) < (●)

成形方法: I

图4. 聚酯的介电损耗角正切和温度的关系

表 1.

聚 酯 名 称	聚丁二酸 乙二酯	聚己二酸 乙二酯	聚癸二酸 乙二酯	聚顺丁烯 二酸乙 二 酯	聚反丁烯 二酸乙 二 酯	聚邻苯二 甲酸乙 二 酯	聚间苯二 甲酸乙 二 酯	聚对苯二 甲 酸 乙 二 酯
聚合度 ^{*1}	21—23	16	21—57	17	33	20—35	30—40	21—68
玻璃化温度(°C)		-50 ⁽⁴⁾ -68 ⁽⁵⁾ -80 ⁽⁶⁾	<-80 ⁽⁵⁾			30 ^{*2}	51 ⁽⁷⁾ 45 ^{*2}	结晶: 80 ⁽⁷⁾ 无定形: 67 ⁽⁷⁾
熔化温度(°C)	96—98	45—48	74—76	71—74	105—109	45 ^{*2}	74—76 [*]	265
中频损耗:								
t极大(°C)	26—30	18—28	20	48	55	40	70	135
tgδ极大	0.025 -0.045	0.020 -0.025	0.010 -0.013	0.069	0.035	0.010 -0.030	0.010 -0.015	0.008 -0.014
极性基团浓度 ^{*3}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{5}$			$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
tgδ极大 极性基团浓度	0.05 -0.09	0.06 -0.075	0.05 -0.065			0.03 -0.09	0.03 -0.045	0.024 -0.042
电阻法结果:								
玻璃化温度(°C)		~8	~13		23			结晶: 78 无定形: 70
熔化温度(°C)	100	55	75	无		无	73	250—275
在熔化温度 的电阻率 (欧姆·厘米)	2×10^9	2×10^{10}	4×10^{10}		7×10^{10}			$10^{11}—10^{13}$

*1 端基滴定测定。

*2 用简易温度-形变仪测定, 此处熔化温度应为软化温度。

*3 极性基团浓度: 链节中酯基数/链节中CH₂数。三种苯二甲酸的“CH₂数”参照链节长相当的己二酸来定。

表 2.

聚 酯 名 称	tgδ极大的变化	t极大(°C)
聚对苯二甲酸乙二酯	0.035—→0.025	170
聚丁二酸乙二酯	0.40—→0.120	26

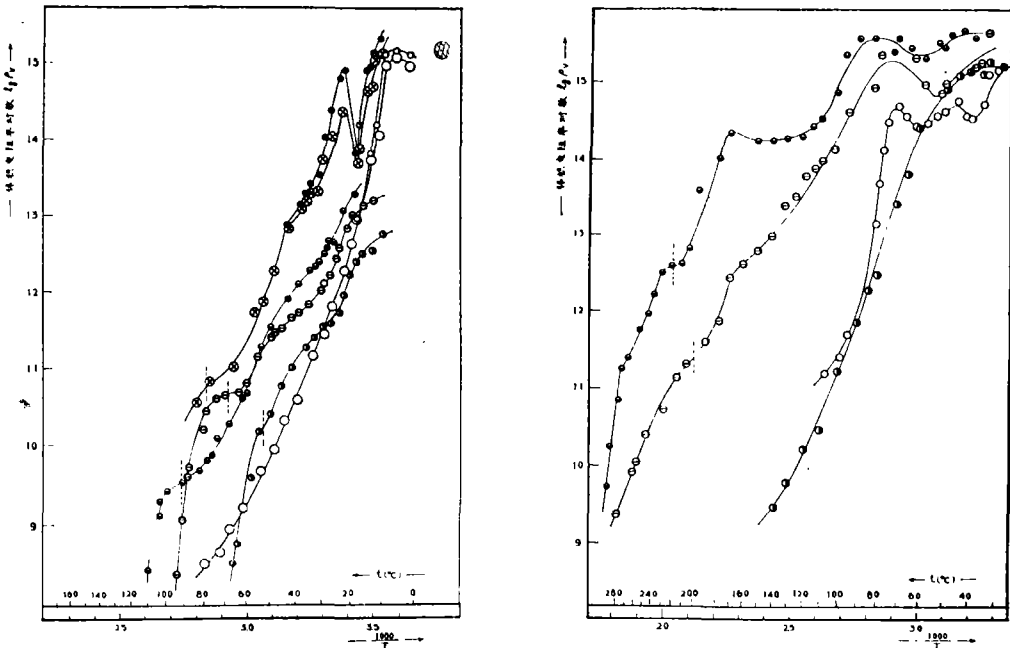


图5. 聚酯的体积电阻率对数和绝对温度倒数的关系

a. 五种脂肪族聚酯

- : 聚丁二酸乙二酯
- : 聚己二酸乙二酯
- ⊖: 聚癸二酸乙二酯
- ⊗: 聚反丁烯二酸乙二酯(小的⊗其τ: 60秒)
- : 聚顺丁烯二酸乙二酯(小的○其τ: 120秒)

b. 三种芳香族二酸的

- : 聚对苯二甲酸乙二酯, 慢冷样品
- ⊖: 聚对苯二甲酸乙二酯, 骤冷样品
- : 聚间苯二甲酸乙二酯
- : 聚邻苯二甲酸乙二酯

(2) $tg\delta$ 极大或损耗峰面积均随饱和脂肪族聚酯的二元酸的碳链增加而减小, 即聚丁二酸乙二酯的最大, 聚己二酸乙二酯的次之, 聚癸二酸乙二酯的最小。二元酸的碳数相同的三种脂肪族聚酯异构体, 则以聚顺丁烯二酸乙二酯的最大, 约为最小的聚反丁烯二酸乙二酯的一倍, 聚丁二酸乙二酯的居中。苯二甲酸的三种聚酯中: 邻位最高, 间位其次, 对位最低。

(3) 图4b中聚顺丁烯二酸乙二酯的 $tg\delta$ 极大虽比聚反丁烯二酸乙二酯的高, 但 t 极大却低7°C左右; 与饱和的聚丁二酸乙二酯相比, 均有较高的 t 极大。同样, 图4c中苯二甲酸的三种聚酯, t 极大的变化规律却与 $tg\delta$ 极大的变化相反。

略低于中频损耗峰温度下出现的另一损耗峰, Г.П.Михайлов等⁽¹⁾称为高频损耗峰。从聚对苯二甲酸乙二酯的部分数据可看到, 随结晶程度的增加, 中频损耗峰减小; 同时, 高频损耗峰亦发生变化, 但不一定减小, 有时反而增大, 如图4d。

Б.И.Сажин等⁽²⁾对体积电阻与温度关系进行过较为系统的研究, 与我们的工作大体相同, 但有必要指出如下两点:

(1) 在测定的整个温度范围里, $\lg \rho_v - \frac{1}{T}$ 关系不是直线。对于结晶高聚物, 在 T_g 以上, 即 Б.И.Сажин 等划为第 III 部分的温度范围里, 也不是直线关系。例如丁二酸、己二酸、癸二酸、反丁烯二酸及对苯二甲酸等的乙二醇聚脂, 在熔化温度前后, 也有转折点(图 5a 及图 5b 中用虚线指示的地方)。而对于非结晶的高聚物则没有。如: 聚顺丁烯二酸乙二酯和聚邻苯二甲酸乙二酯。

(2) 电阻率与化学结构的关系, 反映在熔化以前 $\lg \rho_v - \frac{1}{T}$ 曲线的陡度及熔化温度时体积电阻率的大小上。例如图 5a, 饱和脂肪族二元酸的聚酯, 随二酸的碳链增长, $\lg \rho_v - \frac{1}{T}$ 斜度变小, 而熔化温度时体积电阻率增加。碳数相同的二元酸的聚酯在曲线斜度上差别不明显, 但在熔化时体积电阻率仍按一定的规律变化: 顺丁烯二酸的 < 丁二酸的 < 反丁烯酸的; 邻苯二甲酸的 < 间苯二甲酸的 < 对苯二甲酸的。

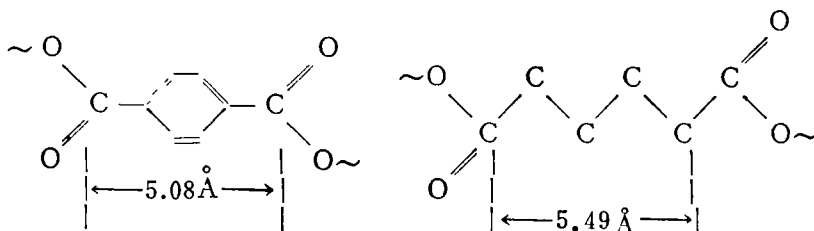
讨 论

1、中频损耗与聚酯化学结构关系

Yager 和 Boker⁽⁹⁾ 对一系列脂肪族聚酯的介电损耗进行研究后指出: 损耗与高聚物中的极化作用、链中极性基因的取向作用有关。我们认为: 无定形态的极性基团(酯基) 在电场作用下, 克服周围介质的作用而取向和松弛, 把电能转变为热, 造成损耗, 酯基取向作用的大小影响 $t_{\text{极大}}$ 的高低, 而酯基浓度、位置则对 $\text{tg} \delta_{\text{极大}}$ 起主要作用, 具体地说:

(1) 分子链柔顺性的影响

Г.П.Михаилов 等^(1-c,d) 认为, $t_{\text{极大}}$ 与高聚物分子链柔顺性有密切关系。我们的实验结果大致相同。两种丁烯二酸的聚酯, 由于酯基与双键相连, 使分子链柔顺性反较聚丁二酸乙二酯差, 阻碍了酯基在电场中的取向作用, 因此 $t_{\text{极大}}$ 高于聚丁二酸乙二酯。苯环的引入, 起相似的影响作用, 使 $t_{\text{极大}}$ 增高。例如酯基浓度接近的聚对苯二甲酸乙二酯和聚己二酸乙二酯, 有如下结果:



文献的 T_g : + 80°C

- 80°C

测定的 $t_{\text{极大}}$: 135°C

20°C

此外, 苯环的刚性, 使进行取向的酯基减少, 所以, 芳香族的聚酯的 $\text{tg} \delta_{\text{极大}}$ 比脂肪族的小。

(2) 极性基团浓度的影响

极性基团浓度对 $t_{\text{极大}}$ 的影响,文献已有论述^[8],一般是浓度增加,使高分子间相互作用增加, $t_{\text{极大}}$ 移向高温。对于聚酯,酯基浓度增加,除阻碍酯基作取向运动外,还使链柔顺性增加,两种作用的效果恰好相反,这就使聚己二酸乙二酯的 $t_{\text{极大}}$ 与聚癸二酸乙二酯接近(图4a)。

极性基团浓度对 $\text{tg}\delta_{\text{极大}}$ 的影响,明显地反映在上述三种饱和脂肪酸聚酯的 $\text{tg}\delta_{\text{极大}}$ 上。表1数据表明,极性基团浓度降低, $\text{tg}\delta_{\text{极大}}$ 降低。若换算为单位极性基团浓度的 $\text{tg}\delta_{\text{极大}}$,则三种聚酯的结果很接近,平均为0.06~0.07。

(3)链节对称性的影响

链节对称性影响聚酯分子链堆砌紧密程度。不对称因素使堆砌疏松,减弱分子间相互作用和周围介质对极性基团的作用,因此 $t_{\text{极大}}$ 将降低。链节对称性还使链节中两个酯基的偶极矩向量和不同,从而使同样极性基团浓度下的聚酯的 $\text{tg}\delta_{\text{极大}}$ 不同。例如聚顺丁烯二酸乙二酯仅具有面对称性,故堆砌松,甚至不结晶,其 $t_{\text{极大}}$ 与聚反丁烯二酸乙二酯相差7℃左右。而面对称性又使其两个酯基的偶极处于同样方向,加和的结果,偶极矩成倍增加, $\text{tg}\delta_{\text{极大}}$ 也成倍增加,其值为0.069,恰与单位酯基浓度的 $\text{tg}\delta_{\text{极大}}$ 值相当。

同分异构的三种苯二甲酸的聚酯,它们的 $t_{\text{极大}}$ 和 $\text{tg}\delta_{\text{极大}}$ 的变化,参看表1,同样表明链节对称性的影响。

2. 关于高频损耗峰值的大小

高频损耗峰在一些资料上称为 β 松弛。峰值的大小并不一定是随结晶程度增加而递减,这与Г.П.Михэилов^[1-c,e]的结果不同。高柳素夫^[9]认为这种损耗峰与结晶高聚合物中晶区内缺陷和无定形区的“冻结”状态有关。晶区缺陷少,非晶区“冻结”得厉害,则损耗小,反之便增大。我们认为,处理条件及结晶状态不同,尽管结晶度增加,若不规整性和缺陷也因此增加,便可能使结晶程度增加而此损耗峰值反而增大。

3. 聚酯结构与体积电阻率关系

我们的实验结果与Б.И.Сажин等^[2-e]的相同,结晶使电阻率增高,如图5b。此外,我们还观察到拉伸使体积电阻率增高的现象,如图6。用密度梯度法测它们的结晶度,拉伸样品为60%,慢冷样品为70%。显然,这两个涤纶样品的体积电阻率的差别,不能只用结晶程度的差异来说明,而与拉伸造成的各向异性也有关系。

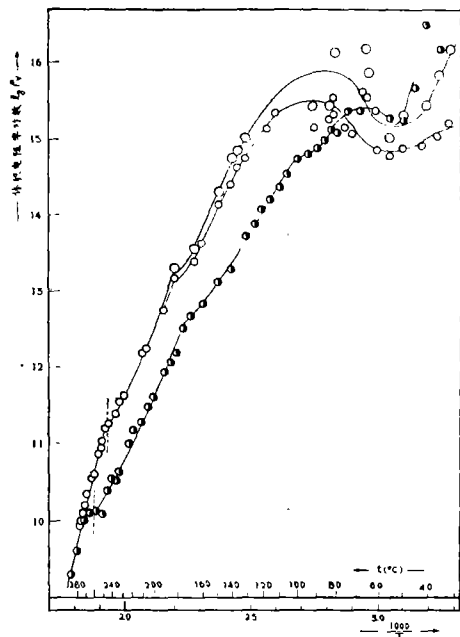


图6. 拉伸对体积电阻率的对数和绝对温度倒数关系的影响
 样品: 聚对苯二甲酸乙二酯(涤纶)
 ○: 拉伸薄膜
 ●: 与○同一样品,但经熔化后慢慢冷却

聚酯分子链结构的影响,如极性基团浓度的增加,使载流子要克服较高的势垒才能迁移,因此,极性基团浓度较高的聚丁二酸乙二酯等,在低温时电阻率较高,但随着温度升高下降较快,即活化能较高,同时,当清除了结晶等因素的影响后,它的体积电阻率较低,所以在 T_m 附近的体积电阻率依丁二酸、己二酸、癸二酸次序而增加,表明极性基团浓度较大的,使它们处于粘流态时的体积电阻率较小.苯环的引入使链刚性增加,同时使载流子迁移困难、极性基团的极性减弱,因此含苯环的三种聚酯比五种脂肪族的聚酯的体积电阻率高.

单体结构的对称性影响高分子链堆砌的紧密程度和偶极矩的大小,从极性基团浓度相近的两组聚酯的实验结果说明:对称性好的聚酯,如聚反丁烯二酸乙二酯和聚对苯二甲酸乙二酯,电阻率均较其同组的高.

4. 对于 $\lg\rho_v - \frac{1}{T}$ 曲线的分析

实验结果表明,在 T_g 及 T_m 附近都出现 $\lg\rho_v - \frac{1}{T}$ 曲线的转折.对于 T_g 附近的,Б.И.Сажит(2)等认为与极化作用有关,而且这时的电阻值随加电压时间(τ)增加而增加.我们的结果与之相同.关于 T_m 附近的转折未见报导,我们认为它同样是由偶极极化所形成的,并与结晶转变状态有关.

对于非极性高聚物,升温时,在 T_g 附近(结晶高聚物还在 T_m 附近)聚态结构改变,随即改变势垒(电导活化能),使 $\lg\rho_v - \frac{1}{T}$ 关系如图7a,b所示.对于极性高聚物,如我们所研究的聚酯,含有许多极性基团(酯基),当温度升到 T_g 时,无定形区的分子链段开始运动,即“解冻”,于是产生第一次极化电流,加和到传导电流中去,使电阻率下降,所以形成 T_g 附近的极小值或转折.对于晶态极性高聚物,晶区的极性基团只有达到 T_m 才随着结晶的熔化“解冻”出来,在电场作用下,形成第二次的极化电流,并构成 $\lg\rho_v - \frac{1}{T}$ 在 T_m 附近的转折,所以,晶态极性聚合物有两个转折点,如图7d所示:既然 T_m 附近的转折与结晶熔化的转变过程有关,结晶较不完整的、尺寸较小的晶体,其熔化温度较低,便是这一转折所对应的温度随聚酯结晶情况而改变的原因.例如聚对苯二甲酸乙二酯,骤冷的样品在 195°C 左右转折,慢冷的在 210°C ,更慢冷的在 $240-250^\circ\text{C}$.

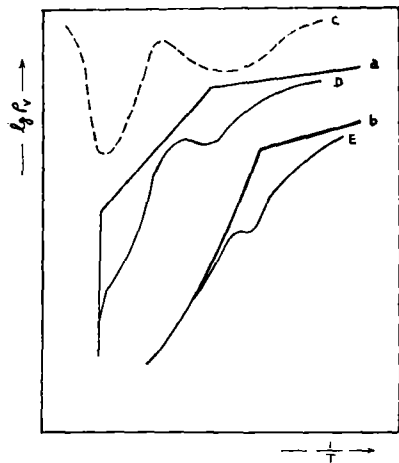


图7. 各类高聚物的 $\lg\rho_v - \frac{1}{T}$ 关系示意图

- a: 非极性、结晶
- b: 非极性、非结晶
- c: 极化电流
- d: 极性、结晶
- e: 极性、非结晶

结 论

研究了八种聚酯的电性能和结构关系表明:

1. 中频介电损耗的 $t_{\text{极大}}$, 受聚酯链柔顺性的影响, 链愈柔顺, $t_{\text{极大}}$ 愈低。高分子链的密集堆砌使 $t_{\text{极大}}$ 移向高温, 但结晶程度的高低影响不大。

2. 同样成形和测试条件下, 极性基团的极性和浓度愈大, 中频介电损耗($\text{tg}\delta_{\text{极大}}$)增大。结晶使中频介电损耗减小, 但高频介电损耗不一定随着减小, 有时反而增加。

3. 晶态聚酯的 $\lg\rho_v - \frac{1}{T}$ 关系曲线上, 除 T_g 附近有极值或拐点外, 在 T_m 附近也发现有一个拐点, 而非结晶聚酯则没有。

4. 拉伸和结晶程度的增加, 使聚酯的体积电阻率增加。极性基团浓度增加, 使 T_m 温度的体积电阻率下降。单体化学结构较对称、堆砌紧密的聚酯和含有苯环的聚酯, 其体积电阻率均高。

参 考 文 献

- [1] Г.П.Михаилов и др., *Высокомолек. Соед.*, (a) 1(1959), 1, 9; (b) 1(1959), 1, 29; (c) 2(1960), 2, 289; (d) 2(1960), 2, 295; (e) 2(1960), 10, 1548.
- [2] Б.И.Сажин и др., *Высокомолек. Соед.*, (a) 2(1960), 10, 1535; (b) 2(1960), 10, 1541; (c) 3(1961), 5, 761; (d) 4(1962), 4, 583; (e) 6(1964), 1, 137.
- [3] W. A. Yager, W. O. Boker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64 (1942), 2164.
- [4] B. M. Grievesson, *Polymer*, 1(1960), 4, 499.
- [5] O. B. Edgar, *J. C. S.*, (1952), 2638.
- [6] O. E. Edgar, R. Hill, *J. Polymer Sci.*, 8 (1952), 1.
- [7] H. J. Kolb, E.F.Izard, *J. Appl. Phys.*, 20 (1949), 564.
- [8] П.П. Кобеко, 非晶态物质, 科学出版社, 1958.
- [9] 高柳素夫, 固态高聚物结构和性能, 1978年8月在长春的报告。

The Effect of Structure on the Dielectric Loss and Volume Resistivity of Linear Polyester

Yang Shikun Pan Jianyuan

Abstract

The effect of structure on the dielectric loss tangent ($\text{tg}\delta$) and volume resistivity (ρ_v) of eight polyesters. It has been shown that: ① as the chain flexibility increases the temperature of dielectric loss peak (t_{max}) depresses, but the crystallinity effect is only a little; ② the magnitude of $\text{tg}\delta$ depends upon the concentration of the dipolar groups and also symmetric state in monomeric unit; ③ crystalline polyesters is distinguished from noncrystalline ones that in the $\lg\rho_v - \frac{1}{T}$ curve, there is an inflection point near T_m of the former polyesters.