

· 研究简报 ·

TS 单晶体及其聚合物 PTS 的介电和动态力学行为*

何平笙 周维侠 李春娥 姚 刚 严 庆

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥)

关键词 初态介电系数、动态力学模量、相变、相图、双(对甲苯磺酸)-2, 4-己二炔-1, 6-二醇酯及其聚合物

聚丁二炔类宏观单晶体以其极大的尺寸, 完整性和立体规整的共轭主链, 为我们提供了一个准一维体系模型化合物。它们的电性能, 非线性光学性能及形成聚合 LB 膜的能力等具有潜在的应用前景, 近年来研究工作非常活跃^[1-3]。丁二炔类化合物中最能培养成大晶体, 从而研究得最多的是双(对甲苯磺酸)-2, 4-己二炔-1, 6-二醇酯 (TS) 及其聚合物 PTS。我们先后测量过它们的热电势率^[4]、电导^[5]、膨胀系数^[6]、介电性能^[7]、光声效应^[8]、热电^[9]和热刺激电流^[10]。观察到了这些物性在 TS 和 PTS 低温相变处的异常。本工作用动态介电和动态力学方法测定 TS 及其不同聚合程度的聚合物在 123—283 K 温度范围内的动态介电系数和动态力学模量温度谱。

实验 TS 的合成和制备详见文献 [11]。TS 粗产物在甲醇中重结晶三次。所得高纯 TS 晶体在黑暗中经受控蒸发培养成单晶体, 最大尺寸大于 30 mm。60℃ 下经 72 小时 TS 能完全聚合成聚合物 PTS。根据已有的热聚合转化率曲线^[11], 控制热聚合时间可以得到不同聚合程度的 TS 聚合物。实验所用试样的聚合程度见表 1。

表 1 实验试样的聚合程度

试 样	60℃ 热聚合小时数	相应的聚合程度	所测定的量
TS00(TS)	0	0	$\epsilon_{\parallel}, \epsilon_{\perp}$
TS10	10	6	$\epsilon_{\parallel}$
TS23	23	20	$\epsilon_{\parallel}$
TS25	25	45	$\epsilon_{\parallel}$
TS72(PTS)	72	100	$\epsilon_{\parallel}, \epsilon_{\perp}, E_{\parallel}$

动态介电系数和动态力学模量的测定是在东洋精机的粘弹谱仪 Rheograph Solid 上进行的。前者是由在粘弹谱仪上加一个电通道而实现的^[12]。测试频率均为 10 Hz、测动态力学模量时, 为防止试样被夹碎, 被夹住的部分用环氧树脂包埋。

1. 垂直于分子堆砌方向的动态介电系数 $\epsilon_{\perp}$

在这方向上, TS (TS00) 和完全聚合的 PTS (TS72) 在 123—283K 范围内动态

* 1988 年 8 月 16 日收到。

介电常数 $\epsilon_{\perp}$ (复数介电系数 ϵ^* 的实数部分) 的温度谱为图 1 所示。在所测温度范围内, 无论是单体 TS 还是聚合物 PTS, 其 $\epsilon_{\perp}$ 均不出现任何介电系数的异常。 $\epsilon_{\perp}$ 随温度升高几乎没有什么变化。在约 235 K 温度以上, $\epsilon_{\perp}$ 增加较快应与 TS 改变其导电机制, 即从典型绝缘体变为半导体而引起电导率增加有关。但这转变温度似乎比由电导测定得到的高很多^[2]。

聚合物 PTS 的 $\epsilon_{\perp}$ 随温度升高略有增加, 但 $\epsilon_{\perp}$ 值比其 TS 单晶体的小, 表明聚合使得其 $\epsilon_{\perp}$ 变小。

已经知道 TS 和 PTS 在 160 K 和 200 K 附近有相变发生。但上述结果表明, 相变对垂直分子堆砌方向上的介电系数没有任何影响。这与电导^[2]、热电率^[4]和热电等的结果都是一致的。

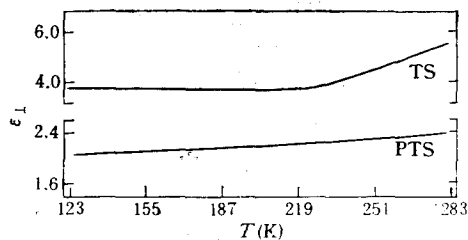


图 1 垂直分子堆砌方向上 TS 和 PTS 在 123—283 K 温度范围内的动态介电系数

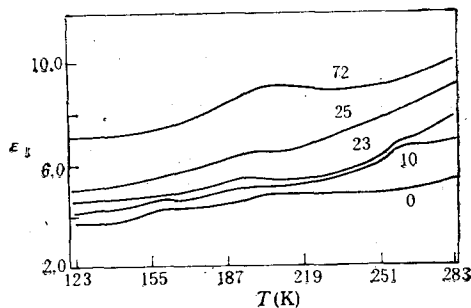


图 2 沿分子堆砌方向 TS 及其不同聚合物在 123—238 K 温度范围内的动态介电系数

图中数字是 60℃ 下聚合的小时数, 其与聚合程度 (聚合转化率) 关系见表 1

2. 沿分子堆砌方向的动态介电系数 $\epsilon_{\parallel}$

图 2 示出了 TS 及其不同聚合程度聚合物沿分子堆砌方向上动态介电系数 $\epsilon_{\parallel}$ 在 123—283 K 范围内的温度谱。由图可见, $\epsilon_{\parallel}$ 随温度变化呈现出复杂的情况。

总的来说, $\epsilon_{\parallel}$ 随温度增加是逐渐增大的。但不管是 TS 单体, 完全聚合的聚合物 PTS, 还是聚合程度不同的试样均在某些温度处出现 $\epsilon_{\parallel}$ 的异常峰。TS 和聚合程度较低的 TS10 分别在 158 K 和 199 K 以及 160 K 和 197 K 存在两个 $\epsilon_{\parallel}$ 异常峰。当聚合时间超过 23 小时, 低温的异常峰消失, TS23、TS25 和完全聚合的 PTS 都只有一个异常峰 (197 K)。

TS 和 PTS 单晶体存在有低温相变已为许多实验所证实^[4-10,13]。沿分子堆砌方向上动态介电系数 $\epsilon_{\parallel}$ 异常可归结为它们的低温相变。Patillon^[13] 等在 X-射线研究中证实, 在 163—206 K 范围内 TS 单晶体存在有一个稳定的非公度相 (incommensurable phase)。本实验中沿分子堆砌方向上 TS 单晶体的 $\epsilon_{\parallel}$ 在 158 K 和 199 K 的两个异常峰, 应归结为这个稳定非公度相存在的结果。158 K 是 TS 从低温非公度相向非公度相转变的相变温度, 而 199 K 则是 TS 由非公度相向高温公度相转变的相变温度。聚合程度较高的 TS23, TS25 乃至完全聚合的 PTS 其 $\epsilon_{\parallel}$ 只有一个异常峰, 意味着非公度相不复

存在。197K 是它们从低温公度相 ($2a \times b \times c$) 到高温公度相 ($a \times b \times c$) 转变的相变温度。由不同实验方法求得的 TS 和 TPS 低温相变温度值略有差异,可能是不同实验方法所反映的相变特征有所不同。

比较图 1 和图 2 可以看到, TS 在两个方向上的动态介电系数相差不太大,只有微弱的各向异性。随聚合程度增加, $\epsilon_{\parallel}$ 和 $\epsilon_{\perp}$ 间差别逐渐明显,完全聚合的 PTS $\epsilon_{\parallel}$ 比 $\epsilon_{\perp}$ 要大好几倍,表现出强烈的各向异性。

根据不同聚合程度聚合物动态介电系数 $\epsilon_{\parallel}$ 异常峰所对应的温度构作的 TS-PTS 体系的相图如图 3 所示。TS 和聚合程度较低的试样存在有一个非公度相,因此,有两相变温度,而完全聚合的 PTS 和聚合程度高的试样,只有一个相变温度,非公度相消失。低温相线与高温相线相交点恰与 TS 聚合过程中的自催化阶段相对应。在 23 小时聚合转化率骤增。

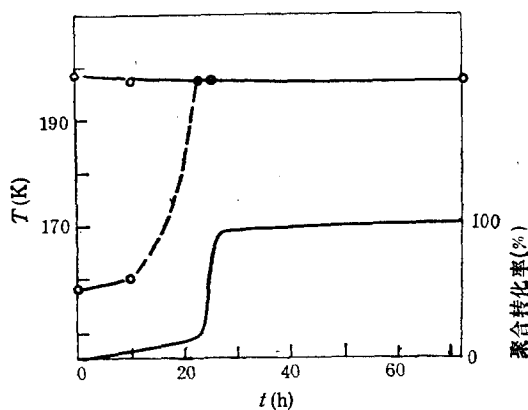


图 3 TS-PTS 体系的相图

下部曲线是 TS 单晶体在 60℃ 下热聚合的时间-转化率曲线。

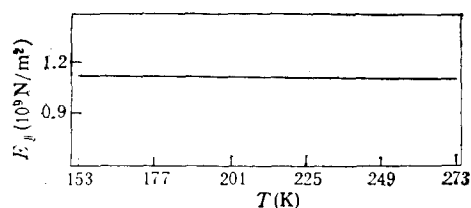


图 4 PTS 在沿分子链方向上的动态力学模量温度谱

3. 沿分子堆砌方向的动态力学模量 $\epsilon_{\parallel}$

PTS 的动态力学模量温度谱报道较少。由于完全聚合的聚合物 PTS 其力学性能有强烈各向异性。垂直于分子堆砌方向(即垂直分子链方向)的面极易劈裂。因此,只作了沿分子堆砌方向(即分子链方向)上的动态力学模量 $\epsilon_{\parallel}$ 。图 4 是作用频率为 9.8HZ, 温度范围为 153—273K 的动态力学模量温度谱。153K 时的 PTS 的 E_{11} 为 $1.120 \times 10^9 \text{N/m}^2$, 随温度升高, E_{11} 呈线性关系略有下降, 到 273K (0℃) 时 E_{11} 为 $1.108 \times 10^9 \text{N/m}^2$, 比 Baughman^[14] 测定的 $4.7 \times 10^8 \text{N/m}^2$ 约大一倍。 E_{11} 在所测定温度范围内没有观察到任何异常值, 表明 PTS 的低温相变在本实验精度范围内不足以引起其动态力学模量的变化。

参 考 文 献

- [1] Cantow H.-J. ed, Polydiacetylene, Advance in Polymer Science Springer, Berlin, 1984, 63.
- [2] Bloor D. and Chance R. R. eds, NATO-ASI Series E-102 Polydiacetylene, Nijhoff, The Hague. 1985.
- [3] 何平笙, 高分子材料科学与工程, 1986, 2(1), 1.

- [4] 彭建邦、阮耀钟、何平笙、汤宏, 低温物理, **1984**, 6(4), 318.
- [5] He Pingsheng, Peng Jianbang, Lu Zhihui, Chen Baozhu and Li Yuejin, *Chem. J. Chinese Univ.*, (English Edition) **1988**, 4(1), 60.
- [6] 阮耀钟、李立平、吴志强、何平笙, 物理学报, **1987**, 36(9), 1219.
- [7] a) 阮耀钟、李立平、陈友君、何平笙, 低温物理学报, **1987**, 9(2), 144.
b) 阮耀钟、李立平、陈友君、何平笙, 物理学报, **1987**, 36(11), 1503.
- [8] a) Du Yinglei, Wu Baimei and He Pingsheng, *J. Phys. Chem. Solids* **1988**, 49, 499.
b) 杜英磊、吴柏枚、何平笙, 物理学报, **1988**, 37(1), 167.
- [9] a) Xiao Dingguan, Ando D. J. and Bloor D., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1983**, 93, 201.
b) 何平笙、姚刚、钱小华, 化学物理学报, **1989**, 2(3), 233.
- [10] He Pingsheng, Yao Gang and Qian Xiaohua, in "3rd Asia Pacific Physics Conference" ed by Chan Y. W. et al Vol. 2 p1110, World Scientific Singapore **1988**.
- [11] 何平笙、江志坚、朱志伟, 中国科学技术大学学报, **1984**, 14(3), 371.
- [12] Furukawa, T., Date M., Ishida K. and Ikeda Y., *JASA, PF, RSI, JAP, APL, JMP PASTE-UP BOARDS*, 013602RSI, **1985**.
- [13] Patillon J. N., Robin P., Albouy P. A., Pouget J. P. and Comes R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1981**, 76, 297.
- [14] Baughman R. h., Gleiter H. and Senfeld W., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **1975**, 13, 1871.

DYNAMIC DIELECTRIC AND DYNAMIC MECHANICAL BEHAVIOUR OF TS AND ITS POLYMER PTS

HE Pingsheng, ZHOU Weixia, LI Chune, YAO Gang and YAN Qing

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hebei)

ABSTRACT

Dynamic dielectric coefficient and dynamic mechanical modulus of bis(p-toluene sulfonate) of 2,4-hexadiyne-1,6-diol(TS) and its polymers with various degrees of polymerization were measured from 123K to 283K. Anomalies of the dynamic dielectric coefficients ϵ'' of TS and PTS along their molecular stacking direction corresponding to their low temperature phase transitions were observed, from which the phase diagram of TS-PTS system was constructed. But the dynamic mechanical modulus E'' has not be effected by the phase transition.

Key words Dynamic dielectric coefficient, Dynamic mechanical modulus, Phase transition, Phase diagram, Bis(p-toluene sulfonate) of 2, 4-hexadiyne-1,6-diol and its polymer