

1,2-聚丁二烯介电松弛的复平面分析

倪少儒 余赋生

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

沈联芳 钱保功

(中国科学院武汉物理研究所, 武汉)

摘 要

本文对1,2-聚丁二烯的介电松弛进行了复平面分析。结果表明,在1,2-聚丁二烯的玻璃化转变过程中, $\epsilon''(\omega)$ 与 $\epsilon'(\omega)$ 的关系满足 Havriliak-Negami 方程。由复平面图求出了样品的静态和光频下的介电系数, 平均松弛时间和松弛时间分布参数。利用所得数据讨论了1,2-聚丁二烯在玻璃化转变过程中的构象变化、松弛时间分布和平均偶极矩等问题。

关键词 1,2-聚丁二烯、介电松弛、复平面、构象、偶极矩

在高聚物的介电玻璃化转变中, 以频率为变量的介电损耗系数 $\epsilon''(\omega)$ 对介电系数 $\epsilon'(\omega)$ 作图, 对不同高聚物或同一高聚物在不同条件下, 可有下列四种形状^[1-3]:

1. 半圆型 满足 Debye 方程

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_0} \quad (1)$$

2. 圆弧型 满足 Cole-Cole 方程

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (2)$$

3. 偏圆型 满足 Davidson-Cole 方程

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau_0)^\beta} \quad (3)$$

4. 偏弧型 满足 Havriliak-Negami 方程

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (4)$$

式中 $\epsilon^*(\omega)$ 为复介电系数, $\epsilon^*(\omega) = \epsilon' + i\epsilon''$; ϵ_0 和 ϵ_∞ 分别为静态和光频下的介电系数; τ_0 为平均介电松弛时间, α 和 β 均为表征松弛时间分布的参数, $0 < \alpha, \beta \leq 1$; ω 为角频率。

以实测的 $\epsilon''(\omega)$ 对 $\epsilon'(\omega)$ 作图, 所得图形称复平面图或 Cole-Cole 图; 由图可求得

* 1986年8月13日收到。

方程中各参数。这种数据处理方法称为复平面分析^[2,6]。本文对 1,2-聚丁二烯的介电松弛数据进行了复平面分析,利用求得的参数讨论了 1,2-聚丁二烯在玻璃化转变过程中的构象转变、松弛时间分布及重复单元平均偶极矩等问题。

实 验 部 分

1,2-聚丁二烯样品由本实验室合成, V-61 和 L-6 两样品用正丁基锂做催化剂在甲苯-己烷(1:1)混合溶剂中合成,用四氢呋喃做微观结构调节剂。S-8 样品用钼催化剂合成^[7]。各样品的结构参数列于表 1。微观结构用红外光谱法测定,特性粘度 $[\eta]$ 于 30℃ 甲苯中测定。在介电测试前,样品都进行严格精制。先用分析纯甲苯将样品溶解,溶液用熔砂漏斗过滤,然后用分析纯甲醇沉淀。沉淀出的样品在真空烘箱中真空干燥。干燥后的样品再用丙酮抽提 48 小时,然后真空干燥至恒重。

表 1 样品的结构参数

样 品	微观结构,(%)			[η] (dl/g)
	1,2-	顺1,4-	反1,4-	
V-61	45	26	29	3.39
L-6	71	16	13	2.99
S-8	82	3	15	3.46

介电测试用日本安藤电气株式会社 TR-10C 型介电损耗测定仪进行,采用三电极系统测量,有效电极直径为 3.8cm。试样用平板硫化机压制成型,压力为 100kg/cm²,温度为 100℃。试样表面涂一薄层凡士林,然后贴上与电极尺寸相同的铜箔,铜箔厚度为 0.02mm。

结 果 与 讨 论

1. 复平面分析结果

三个样品的复平面图分别示于图 1—3。在低频下,各样品的复平面图呈圆弧型,而在高频下则近似为直线。因此各样品的复平面图均为 Havriliak-Negami 型^[6],但随着温度升高,趋向于 Davidson-Cole 型。文献[2,6]详细地介绍了由复平面图求 Havriliak-Negami 方程中各参数的方法,本工作按该方法求得了各样品的 Havriliak-Negami 方程参数。下面利用这些参数来分析 1,2-聚丁二烯的分子运动。

2. 介电松弛强度和构象转变

静态和光频下介电系数之差 $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ 称为介电松弛强度。 $\Delta\epsilon$ 与参加转变的偶极子浓度有关,而后者取决于构象变化。 $\Delta\epsilon$ 与温度有下列关系^[8]

$$\Delta\epsilon = \frac{C}{T} \mu_e^2 g \quad (5)$$

式中 C 是基本不依赖于温度的系数, μ_e 是有效偶极矩, g 称为降低因子,是表征大分子链构象的参数。

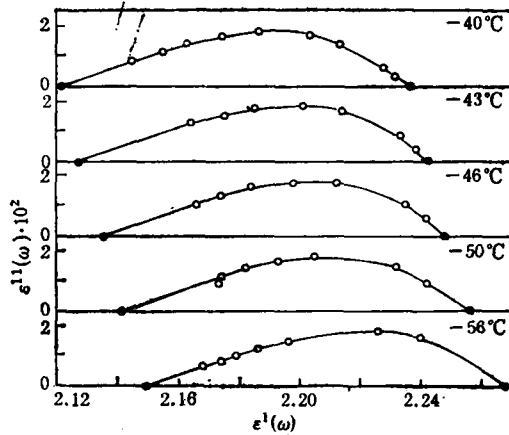


图1 V-61 样品的复平面图。
○：实验值；●：外推值。下同。

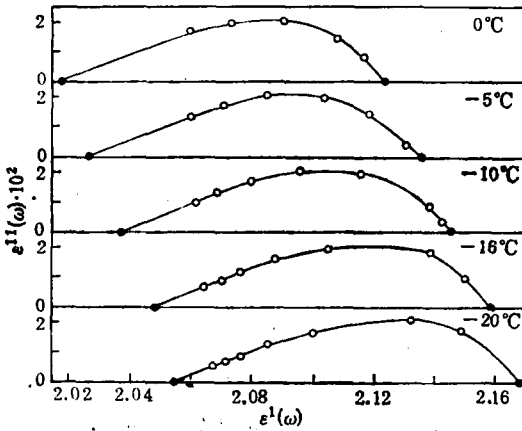


图2 L-6 样品的复平面图

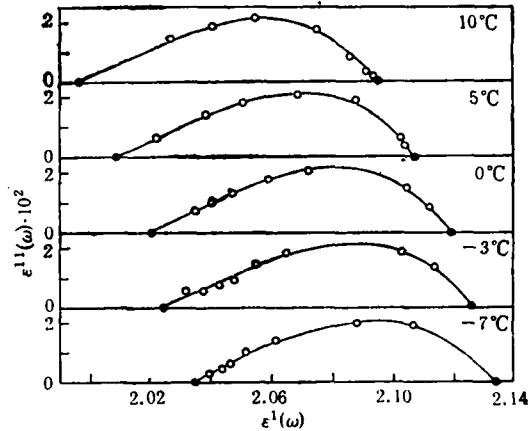


图3 S-8 样品的复平面图

由复平面图求得各样品在玻璃化转变过程中 ϵ_0 和 ϵ_∞ 随温度的变化满足下列简单方程：

$$\text{V-61 } \epsilon_0 = 2.702 - 2.00 \times 10^{-3}T, \quad \epsilon_\infty = 2.599 - 2.05 \times 10^{-3}T \quad (6)$$

$$\text{L-6 } \epsilon_0 = 2.701 - 2.11 \times 10^{-3}T, \quad \epsilon_\infty = 2.602 - 2.15 \times 10^{-3}T \quad (7)$$

$$\text{S-8 } \epsilon_0 = 2.741 - 2.28 \times 10^{-3}T, \quad \epsilon_\infty = 2.650 - 2.31 \times 10^{-3}T \quad (8)$$

式中 T 是绝对温度。这些方程只适用于 T_g 至玻璃化转变完了这一温度区间。各样品 $\Delta\epsilon$ 与温度 T 的关系可表示为

$$\Delta\epsilon = a + bT \quad (9)$$

a, b 均为正值。结合 (5)、(9) 两式可得

$$g_r = \frac{1}{C\mu_c^2} (aT + bT^2) \quad (10)$$

此式表明降低因子 g_r 与温度的平方成函数关系，也就是表明 1,2-聚丁二烯在玻璃化转

变过程中,构象随温度的变化十分剧烈,说明构象熵在玻璃化转变过程中起着十分重要的作用。

g_r 与平均有效偶极矩的关系为^[4]

$$g_r = 1 - \frac{\langle \mu_c \rangle^2}{\mu_c^2} \quad (11)$$

$\langle \mu_c \rangle$ 为平均有效偶极矩。结合(10)、(11)两式,得

$$\langle \mu_c \rangle^2 = \mu_c^2 - \frac{1}{C} (aT + bT^2) \quad (12)$$

由上式可以看出,1,2-聚丁二烯在玻璃化转变后期平均有效偶极矩随温度升高而降低,这是由于随着链段运动的加剧,偶极子空间取向的平均化作用增强而引起的。它是玻璃化转变过程后期介电系数随温度升高而降低的原因之一^[9]。

3. 介电松弛时间及其分布

各样品的平均介电松弛时间随温度的变化示于图4。由图看出,各样品 $\log \tau_0$ 对 $1/T$ 的关系都不是直线,表明在玻璃化转变过程中介电松弛不能用 Arrhenius 方程描述,因而表观活化能都不是恒定的。

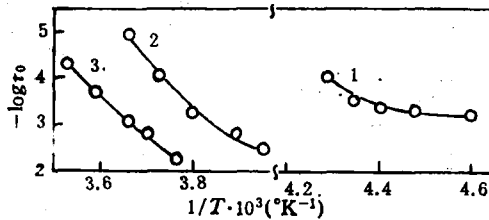


图4 平均松弛时间随温度的变化
1. V-61; 2. L-6; 3. S-8

松弛时间分布参数 α 和 β 随温度的变化示于图5。 α 表征松弛时间分布的对称性或复平面图的扁度; α 越小,分布对称性越高。 β 表征松弛时间分布宽度; β 越大,分布越窄; β 为1时,松弛时间为单分布,由图5可以看出,V-61样品的松弛时间分布随温度升高而变窄;而L-6和S-8两样品的松弛时间分布随温度升高,开始变宽然后又变窄。在玻璃化转变过程后期,各样品的松弛时间分布都随温度升高而变窄。这与理论预测结果是一致的。根据分子松弛相关理论^[10],当温度足够高时,高聚物松弛时间分布趋向于单松弛时间模型。

复平面分析表明1,2-聚丁二烯介电松弛满足 Havriliak-Negami 方程,因而其松弛时间分布函数具有下列形式^[11]

$$F(\lambda) = \frac{1}{\pi} \lambda^{(1-\lambda)} \sin \beta \theta [\lambda^{2(1-\alpha)} + 2\lambda^{(1-\alpha)} \cos \pi(1-\alpha) + 1]^{-\beta/2} \quad (13)$$

$$\theta = \arctan \left[\frac{\sin \pi(1-\alpha)}{\lambda^{(1-\alpha)} + \cos \pi(1-\alpha)} \right]$$

$$\lambda = \frac{\tau}{\tau_0}$$

图6是由上式计算的L-6和S-8两样品的介电松弛时间分布图。由该图可见,1,2-

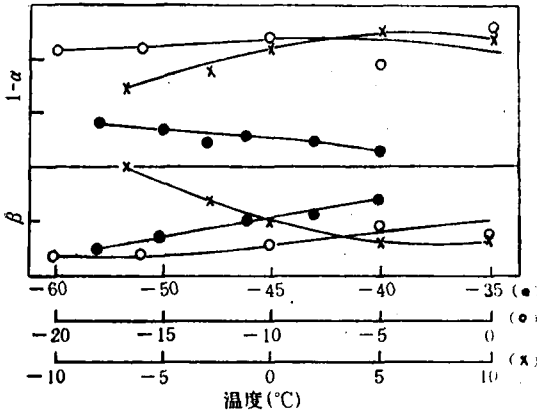


图5 α, β 随温度的变化
●:V-61; ○:L-6; ×:S-8

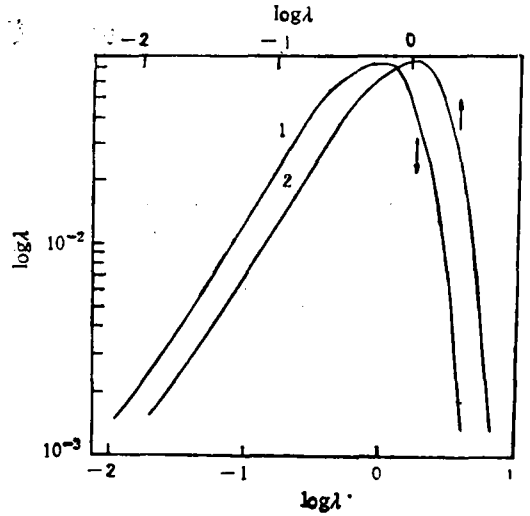


图6 介电松弛时间分布图
1. L-6; 2. S-8

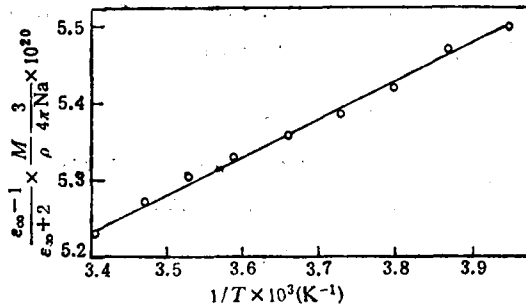


图7 L-6 样品的 ϵ_{∞} 与温度的关系

聚丁二烯的介电松弛时间分布是不对称的,明显地偏向于低松弛时间,表明有丰富的高频运动存在。这与 1, 2-聚丁二烯的结构多样化有关。

4. 偶极矩

高聚物重复单元的平均永久偶极矩也可由复平面分析得到的介电松弛参数来估计。对弱极性高聚物,光频下介电系数 ϵ_{∞} 可近似地表示为^[12]

$$\frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N_a}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (14)$$

式中 M 和 ρ 分别为分子量和密度, N_a 为阿佛伽德罗常数, α 为分子极化率, μ 为平均永久偶极矩, k 和 T 分别为 Boltzman 常数和绝对温度。以 $\frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \cdot \frac{1}{4\pi N_a}$ 对 $1/T$ 作图, 由曲线斜率可估计 μ 值。L-6 样品的 $\frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \cdot \frac{1}{4\pi N_a}$ 与 $1/T$ 的关系示于图 7, 由图估计 μ 约为 0.43 德拜, 比相当于重复单元的丙烯的偶极矩 0.35 德拜^[13] 稍大些, 可能与其含有少量氧有关。

参 考 文 献

- [1] McCrum, N. G., Read, B. E. and Williams, G., *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Wiley, London, 1967, P385.
- [2] Havriliak, S. and Negami, S., *Polymer*, 1967, 8, 161.
- [3] Hedvig, P., *Dielectric Spectroscopy of Polymers*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1977, P62.
- [4] Scaife, B. K., *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 1963, 81, 124.
- [5] Davidson, D. W. and Cole, R. H., *J. Chem. Phys.*, 1950, 18, 1417.
- [6] Havriliak, S. and Negami, S., *J. Polym. Sci.*, Part C, 1966, 14, 99.
- [7] 倪少儒、唐学明, *化工学报*, 1983, 1, 84.
- [8] Hedvig, P., *Dielectric Spectroscopy of Polymers*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1977, P56.
- [9] Ni Shaoru, Yu Fusheng, Shen Lianfang and Qian Baogong, *Chinese J. Polym. Sci.*, 1987, 5(1), 34.
- [10] Railey, R. T., North, A. M. and Pethrick, R. A., *Molecular Motion in High Polymers*, Clarendon Press, Oxford, 1981, P90.
- [11] Railey, R. T., North, A. M. and Pethrick, R. A., *Molecular Motion in High Polymers*, Clarendon Press, Oxford, 1981, P113.
- [12] Hedvig, P., *Dielectric Spectroscopy of Polymers*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1977, P201.
- [13] Smyth, C. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 2380.

COMPLEX PLANE ANALYSIS FOR DIELECTRIC RELAXATION IN 1,2-POLYBUTADIENES

NI Shaoru and YU Fusheng

(*Changchun Institute of Applied Chemistry Academia Sinica, Changchun*)

SHEN Lianfang and QIAN Baogong

(*Wuhan Institute of Physics, Academia Sinica, Wuhan*)

ABSTRACT

Complex plane analysis for the dielectric relaxation of 1,2-polybutadienes was performed. It has been shown that the dielectric relaxation of 1,2-polybutadienes can be described by Havriliak-Negami equation. Five dispersion parameters for three samples were evaluated from the complex plane plots. The conformational rearrangement motion on the glass transition and distribution of relaxation times of 1,2-polybutadienes were discussed.

Key words 1,2-polybutadiene, Dielectric relaxation, Complex plane, Conformation, Dipole moment