

聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯 β 松弛的热释电研究*

陈力生 孟丽萍 漆宗能

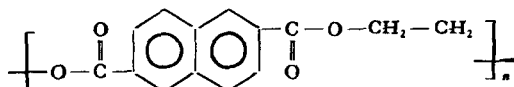
(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码 100080)

摘 要

本文用短路热释电方法研究了聚萘酯(PEN)的 β 松弛过程。极化场强和电极效应的实验结果表明, PEN的TSC图谱中50℃的 β 松弛过程是偶极松弛过程。并且此松弛峰电流值随样品结晶度的增加而降低。用“初始升高法”计算得到其松弛活化能约为0.34eV, 且不受结晶度变化的影响。这些实验结果说明 β 松弛是非晶区小链段的局部运动。

关键词 聚萘酯、热释电、偶极松弛

聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯简称为聚萘酯或PEN(poly(ethylene-2,6-naphthalate)), 是一种新型高分子绝缘材料, 商业上称作Q薄膜, 其玻璃化转变温度 T_g 为113℃。PEN的分子链结构单元为:



其主链中的萘基取代了PET中的苯基, 较PET有更好的耐热性、力学性能及化学稳定性。从结构的观点来看, PEN有可能作为驻极体在技术上得到应用。热释电技术(Thermally Stimulated Current)是研究驻极体内电荷贮存、运动及陷阱深度的有效方法。PEN的热释电图谱中, 从25℃到175℃温度范围内有两个TSC峰, 在120℃附近的 α 峰属 T_g 转变偶极松弛, 位于150℃的 ρ 峰属空间电荷脱陷阱。而在50℃附近尚有一通常被 α 峰掩盖了的 β 峰。本文对 β 峰的归属及分子机理作了较深入的研究。

实 验 部 分

本实验所用非晶PEN薄膜是桂林电器科学研究所提供的, 厚约0.30mm, 其玻璃化温度约为113℃。将非晶PEN薄膜在180℃下热处理不同时间可得到不同结晶度的样品, 用密度梯度法测其结晶度。样品薄膜裁成直径约为0.30cm的圆片, 用无水乙醇浸泡2分钟, 在真空烘箱中80℃烘2小时。冷却后在10 Torr下双面镀膜。电极直径为2cm。用中国科学院化学研究所研制的KH-1型热释电仪测量热释电流。仪器的输入阻抗高于 $10^{12}\Omega$, 电流感量为 10^{-12}A 。实验中为了排出 α 峰对强度很弱的 β 峰的干扰, 采

* 1990年1月6日收到。

取了低温极化的方法(相对于聚苯酯的玻璃化温度而言),在 50°C 时极化可得到较完整的 β 峰。测试时极化场强为几十个 KV/cm ,升温速率通常是 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

结果与讨论

非晶 PEN 的 TSC 图谱中,见图 1,在其玻璃化转变温度 T_g 以上,有两个峰, 120°C 左右的是主松弛 α 峰, 150°C 左右的是空间电荷 ρ 峰,而在玻璃化转变温度以下,约 50°C 左右还有一个强度很弱的 β 峰。 β 峰的强度约为 10^{-13}A ,比 α 、 ρ 峰(约 10^{-11}A)小得多,见图 1, β 峰被 α 峰所掩盖。用热清洗 (thermal cleaning) 分峰法改变极化温度 T_p , 在 T_g 以下极化 ($T_p = 50^{\circ}\text{C}$),即可以克服 α 峰的影响,得到较完整的 β 峰,见图 2。

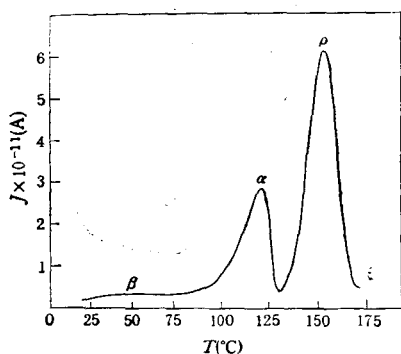


图 1 非晶 PEN 的 TSC 图谱中 ρ 、 α 和 β 三个峰的强度比较

$T_p = 145^{\circ}\text{C}$, $E_p = 40\text{KV}/\text{cm}$, 升温速度为 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

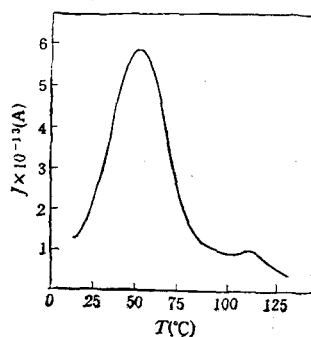


图 2 当 $T_p < T_g$ 时 PEN 的 TSC 图谱

$T_p = 50^{\circ}\text{C}$, $E_p = 46\text{KV}/\text{cm}$,

升温速度为 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

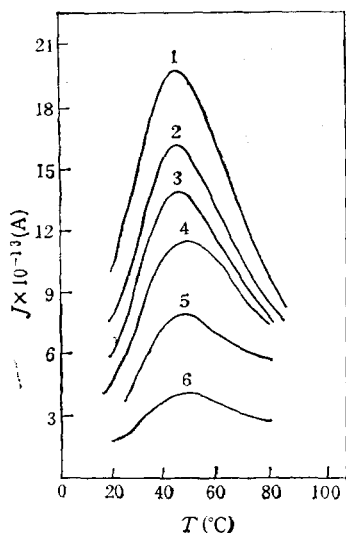


图 3 在 $T_p = 50^{\circ}\text{C}$ 下,不同 E_p 的 TSC 图谱
升温速度为 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$, E_p (KV/cm): (1)
48; (2)45; (3)39; (4)33; (5)20; (6)10。

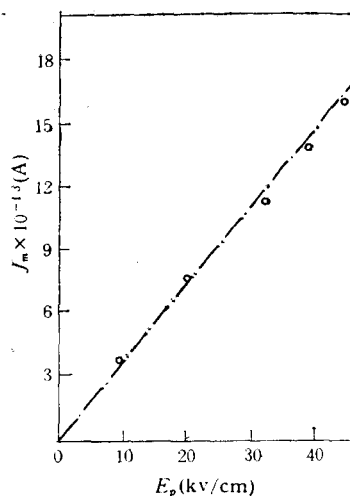


图 4 极化场强 E_p 与 β 峰电流 J_{β} 的关系曲线

β 松弛是极化场强 E_p 的函数。图 3 是 PEN 薄膜在 50°C 时在不同极化场强下极化 15 分钟后, 以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温得到的 TSC 谱。所有峰的峰温都位于 50°C , 与极化场强无关。而峰电流的值则随场强的增加而增加, 并成线性关系且延长线通过原点, 见图 4。这种线性关系表明, β 峰电流的产生完全是由于偶极子解取向而不是由于空间电荷解俘获。空间电荷引起的热释电流与场强不呈线性关系。所以这种转变属偶极松弛, 又由于极化温度低于 T_g , 可见不会是偶极主松弛 (α 松弛) 过程, 应属 β 松弛。当 $T < T_g$ 时, 分子可能的运动方式是分子基团的局部运动, 如侧基的转动或侧基的局部运动^[1]。由于 PEN 无侧基, 因此它只能是主链小区域链段的局部运动。

偶极松弛的热释电流峰大小由被冻结的偶极子在加热的条件下解取向的情况决定的, 而与电极的功函数无关。从图 5 可以看出, 用功函数次序为 $\text{Au} > \text{Ag} > \text{In} > \text{Al}$ 的不同金属材料为电极, 在相同的极化电场强度下, β 峰值电流 J_m 与金属电极功函数之间没有确定的规律性, 而且 β 峰电流值之间相差很小, 可以认为 β 转变不受电极材料的影响。这又一次证明 50°C 的热释电流峰是一个松弛过程, 它不是由空间电荷引起的。空间电荷峰的 J_m 要受到电极材料的影响^[1]。

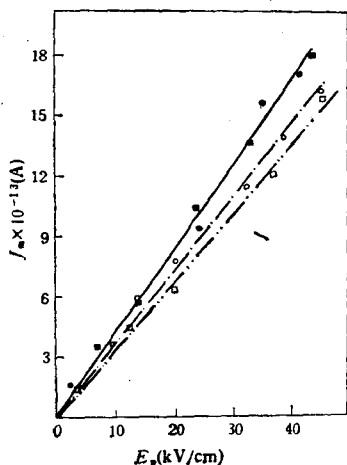


图 5 不同功函数电极材料的 β 峰电流值与极化场强的关系曲线

$T_p = 50^\circ\text{C}$, $E_p = 40\text{KV}/\text{cm}$, 升温速度为 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

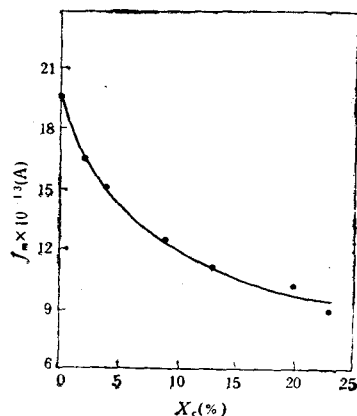


图 6 在 $T_p = 50^\circ\text{C}$ 时不同结晶度 X_c PEN 对 β 峰电流值 J_m 的关系

结晶度对偶极极化影响较大。Vanderschueren 发现随着聚酯结晶度的增加, 它的 TSC 谱中 β 峰逐渐降低^[2,2]。在我们的实验中也观察到类似的现象, 见图 6。随着 PEN 结晶度的增加, β 峰电流值开始下降较快, 以后下降速度逐渐缓慢。

半晶高聚物的 TSC 图谱中, 松弛峰来源于非晶区的偶极运动。晶区的增加使得非晶区相对减少, 从统计的观点来看, 可运动的偶极数目减少了, 所以 β 峰逐渐减小。热处理对 PEN 聚集态结构的 X-射线衍射的研究结果证明 PEN 结晶度的增加, 开始主要以增加分散的晶区个数为主, 结晶度进一步增加, 分散的晶区单元个数不再增加或增加很少, 主要是每个分散单元的范围扩大了^[3]。显然, 分散的晶区单元个数的增加能更有效地阻碍链段的局部运动和限制参与运动的松弛单元个数。由于结晶度增加的过程是一个由

增加晶区单元个数向扩大晶区范围转变的过程, β 峰电流的下降速度也呈现一种逐渐缓慢的趋势。

对于偶极松弛过程, 可采用“初始升高法”来计算其松弛活化能 ΔE ^[4,5]。不同结晶度的 β 松弛活化能 ΔE_β 计算结果见下表:

表 1 不同结晶度 X_c PEN 的 β 松弛活化能 (ΔE_β)

$X_c(\%)$	2	4	9.1	13	20	23
$\Delta E_\beta(\text{eV})$	0.35	0.347	0.362	0.308	0.322	0.354

由表中数据可看出, β 松弛活化能很小, 约 0.34eV, 与 β 峰出现在低温相符。随着结晶度的变化, β 松弛活化能基本上不受其影响, ΔE_β 基本与结晶度无关。这再一次说明 β 峰的分子机理是非晶区小范围链段的局部运动。由于在非晶区, 因此结晶度的增加使 β 峰电流有规律地下降; 又由于是小范围链段的局部运动, 因此结晶度的改变与 β 转变活化能 ΔE 无关。Sharma 等用 TSC 研究了 Polyetherimide 的 β 松弛^[6]。根据 E_p 与 J_m 呈直线关系以及 $\Delta E_\beta \sim 0.2\text{eV}$, 认为 β 松弛是端羰基的松弛运动。由本实验所得到的 E_p 与 J_m 之间成线性关系(参见图 4)以及 $\Delta E_\beta \sim 0.34\text{eV}$ 的计算结果, 可知道 PEN 的 β 松弛与羰基运动特征相似, 但从结晶度对 β 峰电流 J_m 影响的规律来看(参见图 6), 用 PEN 中 $-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}-\text{O}-$ 链段与相邻羰基 $-\text{C}=\text{O}$ 的协同运动来解释 β 松弛更为合理。

参 考 文 献

- [1] Sessler, G. M., *Electrets*, 1980.
- [2] Mort, J. and Pfister, G., *Electric Properties of Polymers*, 1982.
- [3] 朱居木、侯灿淑、杜勇, *四川大学学报*, **1986**, *2*, 58.
- [4] Van Turnout, J. *Polym.* **1977**, *2*, 173.
- [5] Nicholas, K. H. and Woods, J., *Br. J. Appl. Phys.*, **1964**, *15*, 783.
- [6] Sharma, B. L. and Quamara, J. K., *Proc. 5th Intern. Symp. Electrets, Heidelber, West Germany*, **1985**, 241.

β -RELAXATION OF POLY (ETHYLENE-2,6-NAPHTHALATE) STUDIED BY THERMALLY STIMULATED CURRENT

CHEN Lisheng, MENG Liping and QI Zongneng

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code 100080)

ABSTRACT

The β -relaxation of PEN in Thermally Stimulated Current (TSC) is firstly reported in the present paper. The effects of the variation of electrode materials and polarization field strength on TSC peaks indicate that the β -relaxation is due to the dipolar contribution. The effects of the crystallinity variation on the β peak current and on the activation energy of the β -relaxation further indicate that the molecular origin of the β -relaxation is the local segmental motion of PEN chain in the amorphous region.

Key words Poly (ethylene-2,6-naphthalate), Thermally stimulated current, Dipolar relaxation