

双向拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯 驻极体的分立陷阱*

张兴元

周漪琴

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥, 230026)

(青岛大学化学系, 青岛, 266071)

摘 要

用热释电极化温度扫描法在温度间隔为 5℃ 的条件下研究了经过双向拉伸具有不同平面取向度的聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET 驻极体试样, 分离出对解俘获电流峰贡献的各分立陷阱电流峰. 随平面取向度和脂肪链反式构象含量的提高, 各分立陷阱深度增加. 结构缺陷种类的增多使分立陷阱数由二个增至六个, 并导致分立陷阱深度分布加宽.

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、分立陷阱、双向拉伸

高聚物等有机固体的结构欠序、晶界和杂质等缺陷使电子价带与导带间的禁能隙中出现局域能级(陷阱). 载流子会被局域于这些缺陷附近, 出现电荷存储现象, 从而影响载流子的输运过程. 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 等半晶性聚合物由于复杂的聚集态结构产生的多种局域态能成为捕获载流子的中心, 使能隙内出现局域能级的密集分布^[1]. 研究驻极体热释电流 (TSC) 的解俘获电流峰 (ρ 峰) 可得到有关陷阱的平均深度等信息^[2], 但能隙中密集分布的局域能级使得 ρ 峰反映的是不同局域能级(分立陷阱)解俘获电流的叠加. 分离出 TSC 谱中各分立陷阱的解俘获电流峰, 可揭示聚集态结构和局域态的关系, 进一步研究影响载流子输运过程的各种因素, 但有关这方面的报道很少. 本文用双向拉伸方法制得具有不同平面取向度的 PET 试样, 研究了取向 PET 膜驻极体的分立陷阱性质, 建立了分子链取向和分立陷阱数及分立陷阱深度的内在联系.

实 验 方 法

将厚度为 500 μ m 的非晶 PET 膜片(常州绝缘材料厂生产)在日本东洋精机制造的双轴拉伸装置上于 95℃ 进行双向分步、同时和三步法拉伸. 拉伸薄膜的平面取向度采用三维折射率法, 在偏振 Abbe 折射仪上测得^[3-4]. 以 $\Delta(xy)z$ 表征薄膜的平面取向度,

$$\Delta(xy)z = (n_x + n_y)/2 - n_z \quad (1)$$

* 1992 年 2 月 18 日收到

式中 n_x 、 n_y 、 n_z 分别为试样在三维方向的折射率. 用密度梯度管法 (重液为 CCl_4 , 轻液为对二甲苯, $25\text{ }^\circ\text{C}$) 测得试样的密度. 用 170SX 型 FTIR 分光光度计和 JDV-1 型光声探测器在动镜扫描速率为 0.2498 cm/s 、 4 cm^{-1} 分辨率、 N_2 气氛下扫描 1500 次进行 Fourier 变换红外光声光谱 (FTIR/PAS) 研究.

表 1 为取向 PET 试样的基本结构参数, X_c 为由密度计算得到的结晶度, T 为由 FTIR/PAS 测得的反式构象异构体的含量.

Tab.1 Basic structural parameters of oriented PET samples

Sample code	Drawing procedure	Stretch ratio	$\Delta(xy)z$	$X_c(\%)$	$T(\%)$
B-1	biaxial	3×5	0.0790	26.0	33.5
B-2	stretching	3×4	0.0644	21.6	29.5
B-3	(in sequence)	3×3	0.0215	12.7	16.0
B-4		3×2	0.0140	5.5	13.2
BS-1	biaxial stretching (simultaneous in x, y)	3×3	0.0102	8.2	14.0
T-1	three steps ($x\times y\times z$)	$2.5\times 3\times 1.5$	0.0481	18.9	24.3

用于 TSC 测试的试样经双面镀铝作电极, 在日本东洋精机公司制造的驻极体热分析仪上测得常规 TSC 温度谱, 极化场强为 100 kV/cm , 极化时间为 20 min . 在 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度间隔下分离出各试样的分立陷阱解俘获电流峰.

结 果 和 讨 论

1. 分立陷阱数和分立陷阱深度

首先在不同的升温速率下测得表 1 所列各试样室温以上的常规热释电流温度谱图.

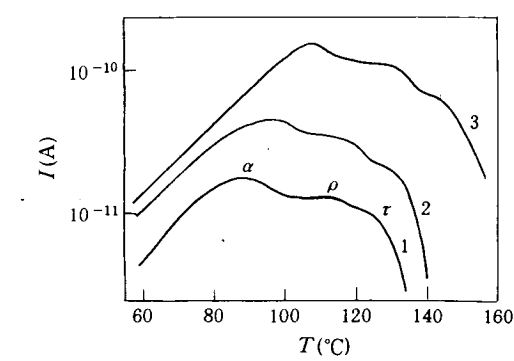


Fig.1 Temperature spectra of thermally stimulated current of sample B-1 at the heating rate of (1) $2\text{ }^\circ\text{C/min}$; (2) $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ and (3) $15\text{ }^\circ\text{C/min}$

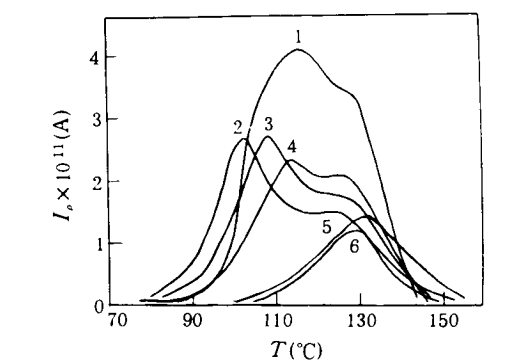


Fig.2 Detrapping current peak (1) and curves of discrete trapping levels (2-6) for specimen B-1. $\beta=5\text{ }^\circ\text{C/min}$

如图 1 所示, 对于较高平面取向度的 B-1 (B-2, T-1 类似) 试样, 从低温到高温依次出现 α 峰 (对应于被冻结主链链段的偶极热松弛运动)、 ρ 峰 (受陷载流子的解俘获电流峰) 和 τ 峰 (深陷阱中受陷载流子的解俘获电流峰)^[5]. 随升温速率提高, α 、 ρ 和 τ 峰都分别向高温区移动, 电流值也随之增大. 对于低平面取向度的试样 (B-3、B-4、BS-1), 常规 TSC 谱中则只出现 α 和 ρ 峰.

用热释电流峰分离法^[6]分离出 α 峰, 得到完整的解俘获电流 ρ 峰 (τ 峰如果有亦含在内). 由 ρ 峰可以确定在一定升温速率下受陷载流子解俘获电流峰出现的温度范围. 在所确定的温度范围内用极化温度扫描法^[7-8] (温度间隔 $\Delta T=5^{\circ}\text{C}$) 测得试样的各分立陷阱解俘获电流峰. 图 2 为 B-1 试样实测的解俘获电流 ρ 峰和各分立陷阱的解俘获电流峰. B-1 试样的 ρ 峰共由五个分立陷阱的解俘获电流贡献 (其中电流峰 6 实际上为 τ 峰). 表 2 列出了所有试样和非晶试样 (AMOR) 的测试结果. 非晶试样的解俘获电流峰由 2 个分立陷阱的解俘获电流贡献, 随 $\Delta(xy)z$ 的增大和拉伸方式的复杂化, 分立陷阱的数量逐渐增多, 由非晶的二个增至 T-1 的 6 个.

Tab.2 The discrete trapping levels of oriented PET electrets

Sample code	No. of discrete trapping levels	Depth of discrete trapping levels (eV)							ΔE (eV)
		ΔE_i							
T-1	6	1.82	1.85	1.86	1.90	1.92	1.94	1.88	1.76
B-1	5	2.06	2.10	2.14	2.21	2.24		2.15	2.04
B-2	5	1.87	1.89	1.91	1.98	2.02		1.93	1.88
B-3	4	1.32	1.35	1.38	1.42			1.37	1.46
B-4	4	1.31	1.35	1.38	1.40			1.36	1.34
BS-1	3	1.84	1.86	1.88				1.86	1.86
AMOR	2	1.17	1.22					1.20	1.25

根据 Simmons 等由高场理论得到的半经验方程^[9]

$$\Delta E = T_m [1.92 \times 10^{-4} \lg (s/\beta) + 0.32 \times 10^{-3}] - 0.0155$$

(2)

在不同的升温速率下测定解俘获电流峰, 可计算出陷阱的平均深度 ΔE . 式中 T_m 为出现电流极值时的温度, β 为升温速率, $s (=v\sigma_n N_c)$ 为电子热运动速度、俘获截面和能态密度的乘积, 称为频率因子. 由 (2) 式也可计算出各分立陷阱的深度 ΔE_i . 本研究取升温速率 $\beta_1=0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $\beta_2=15^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 表 2 列出了 ΔE_i 和其平均值 $\overline{\Delta E_i}$, 同时也给出了根据 ρ 峰计算得到的 ΔE .

由表 2 可知各分立陷阱深度存在一定的分布范围. 由图 3 所示的分立陷阱深度与平面取向度的关系可知, 随 $\Delta(xy)z$ 增大, 陷阱深度线性加深. 图中阴影部分为分立陷阱深度的分布范围. $\Delta(xy)z$ 增大, 分立陷阱深度分布范围加宽 (由非晶的 0.05eV 增加到 B-1 的 0.2eV 宽度). “●” 为由 ρ 峰得到的平均陷阱深度, 可见它也落在阴影区域内, 并随 $\Delta(xy)z$ 增大而线性加深.

2. 分立陷阱和平面取向度、反式构象含量的关系

对于非晶试样, 用 X-射线等方法测定未发现不均匀结构. 但显而易见, 试样的表

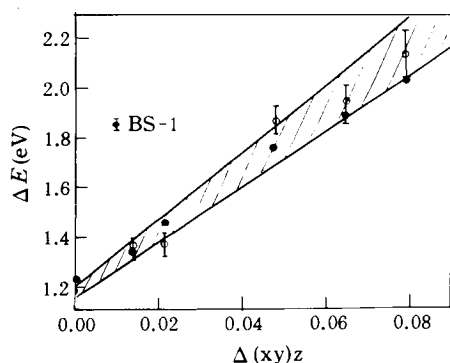


Fig.3 Correlation of the depth and the distribution width of discrete trapping levels with the degree of planar orientation

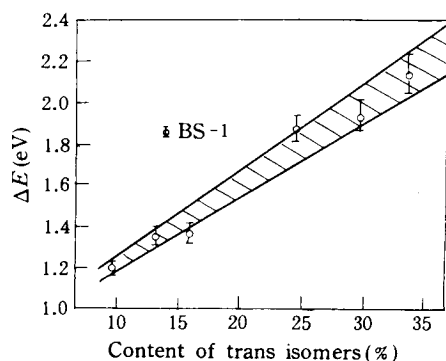


Fig.4 Correlation of the depth and the distribution width of discrete trapping levels with the content of trans isomers

面和本体两种不同结构对于载流子的储存与输运性质是不同的。引入表面陷阱和本体陷阱概念^[8]，则可认为非晶 PET 的 2 个分立陷阱分别与表面和本体陷阱相对应。

试样经同时双向拉伸三倍，分立陷阱数由非晶的 2 个增至 3 个；经分步双拉后，由 B-1 至 B-4 系列知分立陷阱数逐渐增至 5 个。拉伸倍数越大，分立陷阱数增加越多；三步法拉伸又使分立陷阱数增至 6 个。非晶 PET 经拉伸后，无规排列的分子链首先朝拉伸方向（X 方向）取向排列，如果在与 X 垂直的方向（Y 方向）上再拉伸，则分子链由原来已排列的 X 方向又向 Y 方向排列。这样不可能所有向 X 方向排列的分子链都再转向 Y 方向，势必导致在两个方向上都有局部规整排列的区域。这些区域与周围尚未规整排列的区域或取向方向不同的区域之间产生了界面结构缺陷，导致新种类的局域态产生，使分立陷阱数增多。当先 X、后 Y、再 X 方向三步拉伸时，则朝 Y 方向排列的分子链又一次被拉向 X 方向，分子链排列更趋于复杂，使分立陷阱数增至 6 个。

电子显微镜观察证明 PET 膜在本实验的条件下进行双向分步和同时拉伸时并不能形成明显的超分子结构^[10]，由密度测量得到的结晶度也不高。Fourier 变换红外光声光谱研究说明随 $\Delta(xy)z$ 增大，试样中脂肪链反式构象异构体的含量升高（表 1）。图 4 示出了分立陷阱深度及其分布宽度与反式构象含量的关系。反式构象含量越高，分子链沿薄膜平面规整排列的程度越大，形成的陷阱越深。此外，随反式构象含量增大，分立陷阱深度的分布范围也加宽。

异常的是同时双拉试样（BS-1），从表 2 和图 3、图 4 中可见尽管它的平面取向度和反式构象含量并不高，但 ΔE 和各分立陷阱都较深，远远偏离了图中所示的线性范围。另外，BS-1 的解俘获电流值也大大地高于其它试样。对于分步双拉试样，电镜可观察到 PET 低聚体结晶的棒状结构；对同时双拉试样，仅看到由非常小的亮条（0.1—0.3 μm ）组成的网状结构，可能正是这种结构产生了较深的陷阱，并且对俘获的载流子的限制能力不强，受陷载流子易于解俘获。由于同时进行两个方向上的拉伸，并且拉伸速率也相同，分子链是随机地向两个方向排列， $\Delta(xy)z$ 也较低，必然形成不了较多种类的界面等结构缺陷，因此尽管陷阱很深，但分立陷阱数却只由非晶的 2 个增至 3 个。

综上所述, 非晶 PET 经过双向拉伸, 随着 PET 驻极体内分子链取向状态和脂肪链构象等聚集态结构的改变, 形成了取向与非取向区域、取向区域之间以及较大取向度下可能出现的晶区与非晶区之间的界面等结构缺陷。结构缺陷种类的增多引起分立陷阱数由非晶的 2 个增至 6 个, 不仅使分立陷阱深度加深, 而且导致能级深度分布范围由 0.05eV 加宽到 0.2eV。

参 考 文 献

- [1] Seanor, D. A., "Electrical Properties of Polymers". Academic Press, New York, 1982, p.21
- [2] Zhou, Y., Zhang, J., Zhang, X., Yang, J., *Makromol. Chem.*, 1988, 189, 2153
- [3] Samuels, R. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 1383
- [4] 胡世如、徐 懋, 化学通报, 1985, (3), 20
- [5] Zhang, X., Zhou, Y., Zhang, J., Proceedings of the 7th International Symposium on Electrets, Ed. by Gerhard-Mulhaupt, R., Kunstler, W., Brehmer L., Danz, R., Berlin, 1991, p.618
- [6] Turnhout, J., "Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets", Elsevier, Amsterdam, 1975, p.61
- [7] 余 珏, 刘尚琪, 钱人元, 高分子通讯, 1985, (4), 282
- [8] Turnhout, J., "Electrets", Ed. by Sessler, G. M., Springer-Verlag, Berlin, 1980, p.101; p.54
- [9] Simmons, J. G., Taylor, G. W., *Phys. Rev.*, 1972, B5, 1619
- [10] 朱丽兰, 杨启云, 闻再庆, 关家玉, 徐 懋, 钱人元, 高分子通讯, 1983, (4), 310

DISCRETE TRAPPING LEVELS OF BIAxIAL STRETCHED POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) ELECTRETS

ZHANG Xingyuan

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology
of China, Hefei, 230026)

ZHOU Yiqin

(Department of Chemistry, Qingdao University, Qingdao, 266071)

ABSTRACT

A series of poly(ethylene terephthalate)(PET) films with different degrees of planar orientation [$\Delta(xy)z$] were prepared by drawing biaxially in different stretching ratio. It was found that the depth of discrete trapping levels increased with the rise of $\Delta(xy)z$ according to the investigations of thermally stimulated current. Due to the changes of conformation and orientation structure of molecular chains, the kinds of structural defects increased, which caused the number of discrete trapping levels to increase from 2 of amorphous to 6 of specimen T-1 and the distribution width of depth of discrete trapping levels to broaden from 0.05eV of amorphous to 0.2eV of specimen B-1.

Key words Poly(ethylene terephthalate); Discrete trapping level, Biaxial stretching