

高聚物热释电流的极化温度扫描法*

余珏 刘尚琪 钱人元

(上海交通大学)

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本工作将热释蠕变 (TSCr) 的技巧应用于 TSC, 并作了一些简化, 把聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 用通常 TSC 法得到宽 TSC 谱解析成许多单元松弛谱。由于利用改变极化温度区间的办法, 将连续松弛谱解析为许多单元松弛谱, 因此称为极化温度扫描法。

通常热释电流法是将高聚物薄片试样在 T_g 以上外加电场, 使高分子链上的偶极取向极化, 然后在此电场下降温到高分子链的偶极运动完全冻结的温度, 取去电场, 将试样上的电容充电电荷短路, 然后以一定的升温速率逐渐升温, 在此升温过程中观察由于偶极运动解取向在外电路中产生的电流(图1)称为热释电流^[1] (Thermally Stimulated Current, TSC)。

由于高分子链分子运动的多重性, 分子松弛谱是宽的连续谱。高聚物热释电流的温度

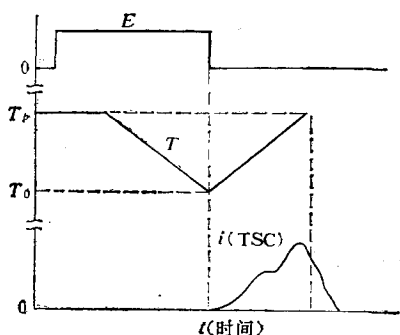


图1 TSC 工作程序图

E -外加电场; T -试样温度变化;

i -TSC 谱图; T_p -极化温度;

T_0 -冻结温度

谱反映了从分子链的局部运动到几十个链单元的协同运动(即玻璃化转变), 所有的单元松弛谱的叠加。TSC 法已与介电损耗温度谱、力学损耗温度谱一样广泛地用于研究高聚物的分子运动^[2]。在力学方法的热释蠕变 (Thermally Stimulated Creep) (TSCr) 实验中 Lacabannes 等^[3]采用如下方法: 在 T_p 恒温下加荷一定时间, 然后在加荷下冷却至 T , 去荷, 再在 T , 恒温下使试样松弛一定时间后继续冷却使高分子链的运动冻结, 然后以一定的升温速率在升温过程中观察热释形变(图2a、2b)。这样适当地选取温度间隔 $\Delta T = T_p - T$, 并改变 T_p 使实验包括分子链运动的整个温度区间, 可以成功地把高分子链

运动的松弛谱解析成许多简单的单元松弛谱, 并显示出很好的分辨率。

实验方法是薄片试样置于 KH-1 型热释电仪的电极之中, 先升温到 T_g 以上的一定温度后, 以线性降温逐渐冷却, 冷却过程中在给定的温度区间 T_1 、 T_2 之间加极化电

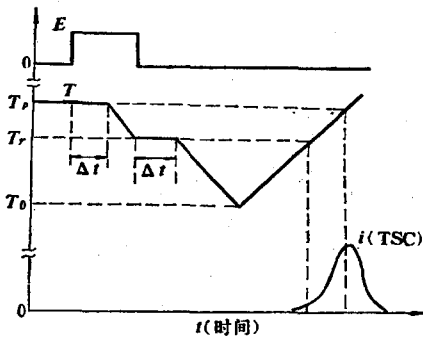


图 2a Lacabanne 法程序

E -外加电场; T -试样温度变化;
 i -TSC 谱图; T_p -极化温度;
 T_r -松弛温度; T_0 -冻结温度

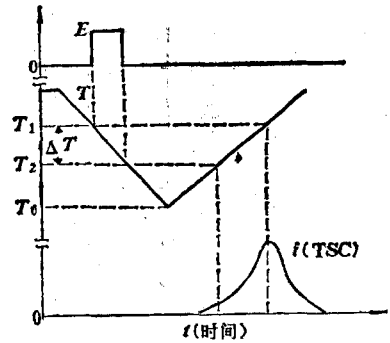


图 2b 极化温度扫描法程序

E -外加电场; T -试样温度变化;
 i -TSC 谱图; T_1, T_2 -加电压温度区间;
 T_0 -冻结温度

场,记录极化温度 $T_p = \frac{1}{2}(T_2 + T_1)$, 极化温度区间 $\Delta T = T_2 - T_1$, 在 T_2 取去电场,任其继续冷却,此时较小区域的分子链的偶极取向松弛。最后,分子链运动全部冻结。然后在线性升温过程中观察去极化电流,这样只有在 T_1 以上的温度取向而在 T_2 以下仍没有解取向的偶极,才会在升温过程中产生去极化电流。因而可以通过改变 T_p ,而将连续的偶极取向松弛谱解析成许多小的单元松弛谱。这方法比 $TsCr$ 的加荷法简单易行。

试样是用溶液聚合的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的氯仿溶液(浓度 5%) 在聚四氟乙烯平板上室温下缓慢蒸发成膜。最后在 40°C 真空干燥。PMMA 薄膜加热至 180°C 外加 $4.25 \cdot 10^6 \text{V/m}$ 极化电场 2 分钟,然后冷却到 -160°C 取去电场,并短路。在升温速率 $7^\circ\text{C}/\text{分}$ 下记录的 TSC 谱如图 3。 α 峰 97°C 是 PMMA 的玻璃化转变, β 峰 -30°C 是链的局部运动, ρ -峰是在 100°C 以上的空间电荷峰^[2,4]。

相同的试样升温至 180°C 后以 $5.5^\circ\text{C}/\text{分}$ 降温速率的降温过程中在 -13°C — 89°C 范围内选几个 T_p 加电场 2 分钟,即 $\Delta T = 11^\circ\text{C}$,对每一个 T_p ,在加了电场后,都冷却到一定温度后短路,再以 $7^\circ\text{C}/\text{分}$ 升温,得到的极化温度扫描热释电流谱如图 4 所示。Vanderschueren^[5] 曾用相似的方法将 PMMA 等高聚物的 β 松弛峰解析成几个单元松弛峰。

对于 ρ 峰曾按 Lacabanne 等^[3]的温度和加电场程序,选 $T_p = 107^\circ\text{C}$, T_r 分别是 102°C , 99°C , 91°C ,极化和松弛时间各为 4 分,降温速率 $8^\circ\text{C}/\text{分}$,冷却到 -60°C 后以 $7^\circ\text{C}/\text{分}$ 速率等速升温中观察的热释电流峰如图 5 所示。 ρ 峰温度为 118°C 。

用极化温度扫描法,加电场温度区间 $T_1 = 107^\circ\text{C}$, T_2 分别是 102°C 、 97°C 、 91°C ,

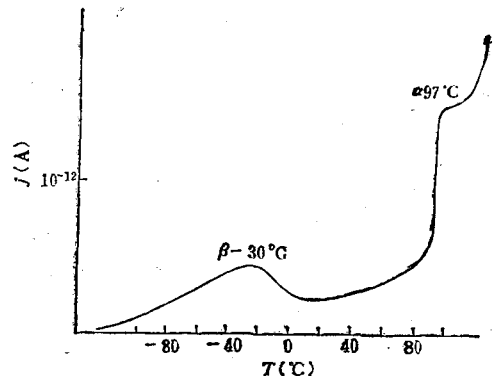


图 3 PMMA 的 TSC 谱

$T_p = 180^\circ\text{C}$; $t = 2$ 分钟; $T_0 = -160^\circ\text{C}$;
 $E_p = 4.25 \cdot 10^6 \text{V/m}$

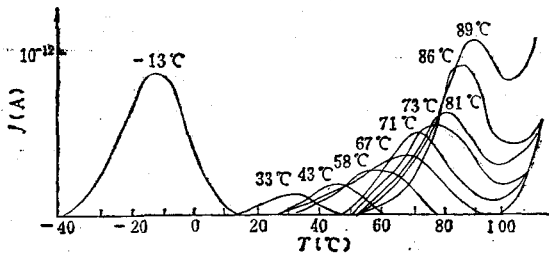


图4 用不同极化温度扫描的 TSC 峰

试样: PMMA; $E_p = 4.25 \cdot 10^6 \text{ V/m}$;升温速率 $7^\circ\text{C}/\text{分}$; 降温速率 $5.5^\circ\text{C}/\text{分}$; 图中标出的温度为极化温度。

即 ΔT 分别是 5°C 、 10°C 、 16°C ，降温速率 $8^\circ\text{C}/\text{分}$ ，冷却到 $+25^\circ\text{C}$ 后，以 $7^\circ\text{C}/\text{分}$ 等速升温中观察的热释电流峰如图 6 所示。p 峰为 120°C 。

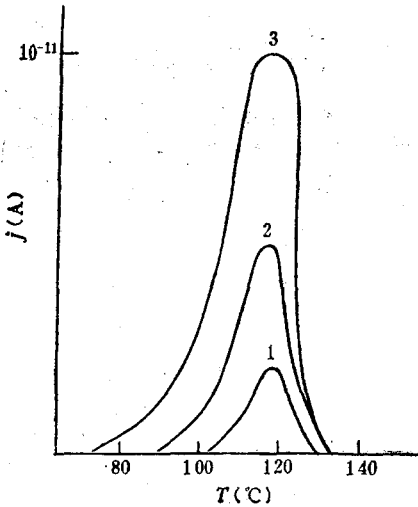


图5 按 TSCr 程序所得 TSC 谱

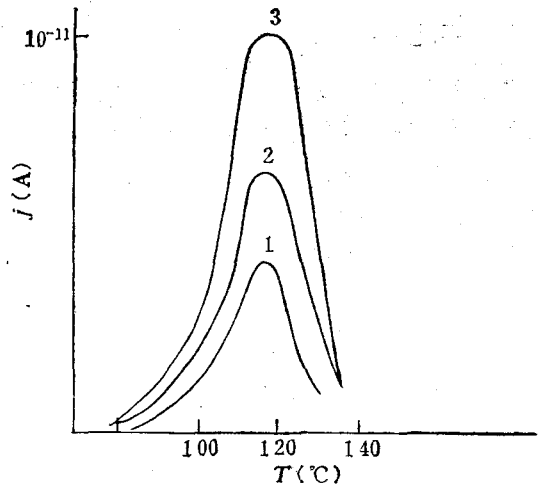
 $T_p = 107^\circ\text{C}$; $E_p = 4.25 \cdot 10^6 \text{ V/m}$; $T_{r1} = 102^\circ\text{C}$; $T_{r2} = 99^\circ\text{C}$; $T_{r3} = 91^\circ\text{C}$ 

图6 极化温度扫描法所得 TSC 谱

 $T_1 = 107^\circ\text{C}$; $T_2 = 102^\circ\text{C}$ 、 97°C 、 91°C

图 5 与图 6 极为相似，后者的平均极化温度 $T_p = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$ 是 104.5°C ， 103°C ， 99°C ，较前者的恒定 $T_p = 107^\circ\text{C}$ 要低些。

对 β 峰区域用极化温度扫描法，取 $T_1 = -13^\circ\text{C}$ ， $\Delta T = 11^\circ\text{C}$ ，降温速率 $5.5^\circ\text{C}/\text{分}$ ，但所加电场场强不同， $4.25 - 12.7 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ ，冷却到 -160°C ，再以 $7^\circ\text{C}/\text{分}$ 升温速率观察的热释电流谱如图 7 所示。

电场场强愈大，偶极取向的程度愈大，所以去极化时的热释电流也大，如果以热释电流谱曲线下的面积(即总的热释电荷量)对极化场强作图有很好的线性关系，见图 8。

以上实验结果说明极化温度扫描法观察热释电流是一个很好的实验方法，可以用来研究高聚物的分子运动。而且可以很方便的将连续的松弛谱解析成许多单元的松弛谱。这里有分辨率和灵敏度的相互制约。要分辨率高，应缩小 ΔT ，但总的取向电荷将减少，

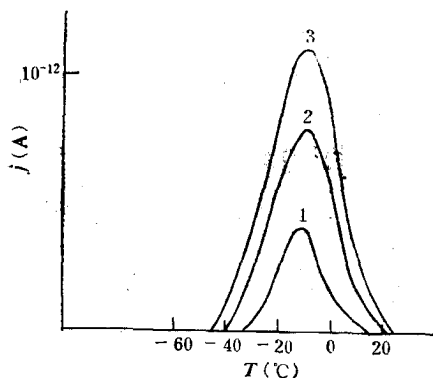


图7 不同场强的极化温度扫描法所得 TSC 谱

$$T_1 = -13^\circ\text{C}; T_2 = -24^\circ\text{C};$$

$$E_{p1} = 4.25 \cdot 10^6 \text{ V/m} \quad E_{p2} = 8.5 \cdot 10^6 \text{ V/m}$$

$$E_{p3} = 12.7 \cdot 10^6 \text{ V/m}$$

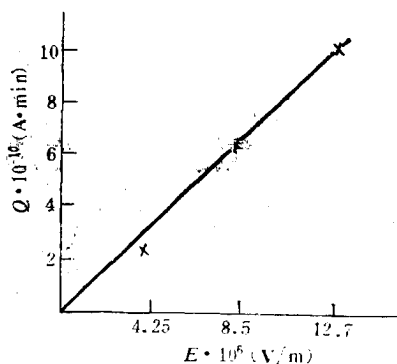


图8 图7所示的释放电荷和外场关系

降低灵敏度。用增加极化场强的办法可以增加热释电流的灵敏度, 所以应该在尽可能小的 ΔT 和尽可能大的极化场强下进行实验, 可以得到最好的结果。

参 考 文 献

- [1] Bucci, C., Fieshi, P. and Guidi, G., *Phys. Rev.*, 1966, 148, 816.
- [2] Van Turnhout, J., "Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets", Elsevier, 1975.
- [3] Monpagens, J. C., Chatain, D. G., Lacabanne, C. and Gautier, P. G., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1977, 15, 707.
- [4] Lacabanne, C. and Chatain, D., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1973, 11, 2315.
- [5] Vanderschueren, J., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1977, 15, 873.

POLING TEMPERATURE SCANNING METHOD OF THERMALLY STIMULATED CURRENT (TSC) OF POLYMERS

YU Jue

(Shanghai Jiao Tong University, Shanghai)

LIU Shangqi and QIAN Renyuan

(Institute of Chemistry, Academic Sinica, Beijing)

ABSTRACT

In this paper technique of Thermally Stimulated Creep is applied to TSC, and simplification has been made. Results show that the wide spectrum of polymethylmethacrylate observed by common TSC, has been resolved with success into many spectra of relaxation units. This method of resolving spectrum is based on change of interval of poling temperature. Therefore it is called poling temperature scanning method of TSC.