

TS 和 PTS 单晶体的热刺激电流

何平笙 姚 刚 钱小华

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘 要

测定了双(对甲基磺酸)2,4-己二炔-1,6-二醇酯(TS)及其不同聚合程度 TS-PTS 混合体和完全聚合的聚合物 PTS 在 100—300K 温度范围内的热刺激电流。在沿分子堆砌方向上(对 PTS 则是大分子链方向)上观察到了它们的热刺激电流,并在相应于它们相变 152K 和 192K 处呈现热刺激电流峰。研究了聚合程度对相变的影响,绘制了 TS-PTS 体系的相图。对另三个热刺激电流峰的归属作了定性解释。

关键词 热刺激电流、双(对甲基磺酸)2,4-己二炔-1,6-二醇酯及其聚合物、相变、相图

具有共轭基键的丁二炔类化合物 $R'-C \equiv C-C \equiv C-R$ 的聚合物能得到宏观尺寸的单晶体。完全伸直链的结构使得它们成为理想的准一维模型化合物,自 Wegner 发现以来一直受到人们普遍的关注^[1,2]。

最容易生成完善扁平大晶体,因而实验研究最多的丁二炔类化合物是 R 和 R' 均为 $-CH_2-O-SO_2-\langle \bigcirc \rangle-CH_3$ 的双(对甲基磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯(TS)及其聚合物 PTS 单晶体。TS 和 PTS 在低温下都存在有低温相变^[3-8]。由于侧基 R 的转动,TS 在 160—200K 温度范围内存在有一个稳定的公度相,而 PTS 只有一个 200K 附近从低温公度相到高温公度相的转变。在相变处它们的许多性能都呈现出异常行为。这一方面为深入了解相变机理提供了信息,另一方面又为测量相变温度提供实验方法。我们曾测定了 TS 和 PTS 的热电势率^[3]、电导^[4]、膨胀系数^[5]、介电性能^[6]、比热^[7]和热电行为^[8]。讨论了这些物性在相变点的异常表现。本文则是测定 TS、TS-PTS 混合体以及完全聚合的 PTS 单晶体的热刺激电流(TSDC)。

TS 及其聚合物的 TSDC 报道较少,我们不但在沿分子堆砌方向上检测到了相应于它们低温相变时的热刺激电流峰,由此研究了聚合对相变的影响,并且还另三个热刺激电流峰可能的归属作了定性讨论。

实 验 部 分

1. TS、TS-PTS 混合体、PTS 单晶体的制备

TS 单体的制备详见文献[9]。粗产物经三次重结晶后在丙酮溶液中受控蒸发,得到

* 1989年3月6日收到;国家自然科学基金资助的课题。

最大尺寸达 30mm 的规整 TS 单晶体。用浸有丙酮的丝线作锯按所需方向切取晶体, 试样约厚 0.7mm, 面积 0.7cm^2 。

完全聚合的 PTS 单晶体是用 TS 单晶于 60°C 热聚合 72 小时直接得到的。TS 和 PTS 同属单斜晶系 $P2_1/c$, 生成的大分子链平躺在(010)面内, 即与晶胞的 c 轴平行。

掌握聚合时间可控制 TS 不同的聚合程度^[10], 从而得到不同 PTS 含量的 TS-PTS 混合体。本实验所用的不同聚合程度 TS-PTS 试样见表 1。

表 1 试样的有关数据

试样编号	333K 下热聚合小时数	相应聚合程度(%)	所测量方向
TS00 (TS)	0	0	//, $\perp$
TS08	8	4	//
TS15	15	8	//
TS20	20	11	//
TS25	25	45	//
TS30	30	92	//
TS46	46	98	//
TS57	57	99	//
TS72 (PTS)	72	100	//, $\perp$

2. 热刺激电流的测定

热刺激电流是在日本东洋精机生产的驻极体分析仪上进行的, 仪器输入阻抗高于 $10^{12}\Omega$, 升温速率为 $2\text{K}/\text{min}$, 充氮保护, 极化温度为 243K , 极化电压为 1.5KV 。试样表面未涂银胶以防止银胶与试样膨胀系数不同而可能引起的试样开裂。TS 的聚合是在测试仪器中就地进行的, 因此, 所有数据都是由同一块试样测得的。

结 果 与 讨 论

1. 垂直分子堆砌方向上的热刺激电流

在垂直分子堆砌方向上只作了纯单体 TS 和完全聚合的 PTS 单晶体的热刺激电流测定。在实验精度范围内未能检测到任何热刺激电流峰, 其它试样就不要进行这个方向的测定。

2. 沿分子堆砌方向上的热刺激电流

纯单体 TS, 不同 PTS 含量的 TS-PTS 混合体和完全聚合的 PTS 单晶体在 $100-300\text{K}$ 温度范围内的热刺激电流 $I_{\parallel}$ 如图 1 所示。它们的热刺激电流很小, 只 10^{-13}A 数量级, 但在这方向上清楚呈现出了有意义的异常行为。对纯单体 TS, 热刺激电流在 152K 和 192K 温度附近出现峰值, 192K 处的热刺激电流峰是单一的正向峰, 而在 152K 附近的热刺激电流峰却比较复杂, 在 7K 温度范围内包含了二个正向峰和三个反向峰, 且峰形尖窄。随着聚合时间向增加(即 TS-PTS 混合体中的 PTS 含量增加), 直到 15 小时, 仍有二个热电流峰, 高温峰和低温峰的电流强度均有所降低, 峰形变宽, 峰值所对应的温度也有所位移。特别是 152K 附近的峰所包括的正反向峰的数目也减少。到聚合时间为 15 小时, 只剩下一个正向峰和一个反向峰。

先前的实验早已表明^[3-8], 纯单体 TS 在低温下存在有一个稳定的非公度相。沿分子堆砌方向上纯单体 TS 以及 PTS 含量较少的 TS-PTS 混合体的试样 TS 08, TS 15 热刺激电流的异常峰应是它们的相变的反映: 192K 是从高温公度相到非公度相转变的相变温度, 而 152K 应是从非公度相到低温公度相转变的相变温度。TS 的高温相变是二级相变, 受各种因素扰动的影响较小, 而低温相变是同步相变, 在接近相变点时, 非公度相的波长将趋于无穷大。在非公度相中 TS 侧基所受到的局部环境不完全相同, 未聚合时其侧基间的相互作用又不强, 这样相变引起的侧基取向温度就会略有差异, 导致对应此相变有多个热刺激电流峰出现。随着聚合进行, 在分子堆砌方向上发生收缩^[11], 侧基距离缩小, 相互作用逐渐增强, 转动趋于一致, 热刺激电流峰个数减少。这些都与我们在 TS 热电行为研究^[8]中的结果相符的, 表明在分子堆砌方向上热刺激电流作为一种实验手段来检测 TS-PTS 的低温相变是完全可行的。

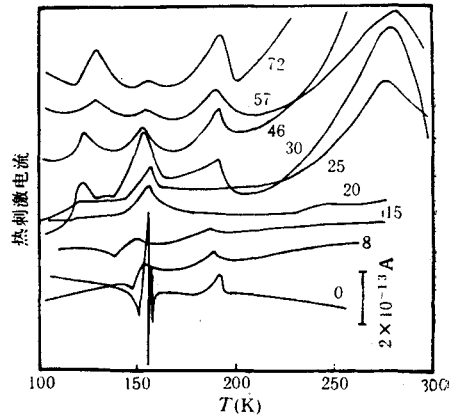


图1 TS 及其不同聚合程度的聚合物沿分子堆砌方向上的热刺激电流温度谱
图中数字是 TS 在 333K 下的聚合时间。

当聚合时间超过 20 小时, 热刺激电流和热电的结果就有很大的差异。首先, 在 152K 温度附近的热电谱图上, 由于非公度相的消失, 此处已没有热电信号的异常点^[8], 而相应的热刺激电流图谱上却有一明显的电流峰, 这一峰的强度在聚合 30 小时时达到极大, 进一步聚合, 强度又逐渐降低, 到完全聚合的 PTS 只有一个很小的电流峰, 此处是聚合时间超过 20 小时的 TS-PTS 混合体试样的热刺激电流图谱中, 还有另一个新的电流异常出现, 其位置在 120K 附近。聚合 20 小时和试样, 只表现为电流的跳跃, 随着聚合时间的增加, 它变成一个峰, 但直至完全聚合的 PTS, 其强度也变化不大。由于在热刺激电流测量中, 试样有一个高压下极化并保持至低温的操作, 从而在样品中产生冻结了的取向偶极。在升温时这些冻结的取向偶极解取向, 从而产生热刺激电流峰, 这些新的电流峰出现应该是与极化有关的。

在 192K 附近温度, 聚合 20 小时的 TS-PTS 混合体其热电和热刺激电流均无异常, 说明有无极化对相变点处偶极运动不发生影响, 但当聚合 30 小时后, 在 192K 相变点附近又有一较强的热刺激电流峰, 直到完全聚合的 PTS 试样仍是如此。

最后, 在聚合时间超过 20 小时 TS-PTS 混合体试样的热刺激电流图谱上, 于极化温度以上约在 300K 附近还有一电流峰, 此峰强度比其它所有电流峰来得强, 但峰的强度和位置重复性较差。这应该是电极注入 TS-PTS 混合体中的陷落电子的释放所产生。

3. TS 和 PTS 单晶体的低温相变

已经知道 TS 和 PTS 单晶体的低温相变起因于它们分子中侧基的扭曲^[12]。在高温公度相, 侧基转动相对比较自由。温度降低, 热运动能量降低。在非公度相, 侧基取向角度受一非公度波的调制, 并不完全一致。进一步降低温度, 转变为低温公度相, 分子堆砌

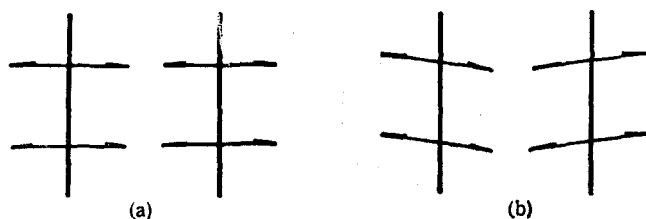


图2 高温 (a) 和低温 (b) 下 TS-PTS 体系侧基取向示意图

方向(对 PTS 则是分子链方向)上相同一侧的基团沿相反方向取向, 邻近链上在这一侧的基团沿相反方向取向, 如图 2 所示。

TS 分子侧基上的磺酰基团极性很强, 是一个偶极矩很大的偶极子, 它们之间存在着很强的相互作用, 致使邻近的偶极子反向排列以降低能量。正是这一作用使得 TS-PTS 产生非公度相。但是光凭这种分子间相互作用还不足以使侧基完全规整排列, 还必须要在同一分子堆砌方向上的侧基有很强的相互作用。如果仅仅从侧基间相互作用来看, 同一分子堆砌方向上同侧的相邻侧基也将反平行排列, 但这与实验事实不符, 因此, 必需考虑侧基间的其它相互作用力。

X-射线结构分析^[3]告诉我们, 高温公度相中纯单体 TS 单晶的 c 轴长度为 0.511nm , 随聚合程度增加而逐步减小。至完全聚合的 PTS 单晶, $c = 0.491\text{nm}$ 。而 a 轴和 b 轴分别为 1.44nm 和 1.48nm , 比 c 轴大很多。这说明分子堆砌方向上侧基的距离相当近, 空间排斥力就很大, 且起主要作用。结果导致它们同侧之基按完全相同取向排列, 以保持侧基间的最大距离, 降低空间斥力。完全聚合的 PTS 在高温公度相时, 热运动足以克服这些作用力形成的势垒, 侧基按统计分布。而在低温公度相, 热运动能量降低, 侧基采取前面所说的规则排列, 导致 a 轴长度的加倍。

聚合程度低的 TS 试样, 由于 c 轴相对较长, 空间排斥力相对较小, 使侧基反向排列的分子内偶极相互作用不可忽略。这两种相互作用的综合结果是产生了非公度相, 即侧基由于偶极相互作用其取向不完全一样。分子堆砌方向上相邻的侧基都偏转很小的一个角度, 表现为侧基取向受一非公度波的调制。聚合反应是本处于范德华作用距离的单体分子变为由化学键相连的大分子。TS 及其聚合物 PTS 单晶均同属 $P2_1/c$ 晶系, 那么 PTS 的晶胞参数一定会相应减小。但激光测微法研究 TS 聚合过程的实验^[1]表明, 在 TS 聚合反应前期, c 轴方向晶胞参数确是随聚合程度(聚合时间)增加而急剧减小, 而 a 、 b 两轴方向长度反有增加, 只在聚合程度超过 20% 后 a 、 b 方向才出现收缩。

另一方面, 温度降低也导致物体的收缩。热膨胀系数实验^[5]表明, c 轴方向收缩最为明显。收缩的直接结果是相邻侧基的空间排斥力变大, 从而使侧基间渐趋一致, 取向角度的差别逐减小, 非公度波波长增加。X-射线研究^[4]也证明了这一点, 降低到一定温度, 侧基取向迅速一致, 非公度相消失, 变为低温公度相。由于侧基取向相同, 降低了同一链上侧基间的空间排斥力, 而增大相邻链间的空间排斥力。这一变化将表现为 c 轴距离迅速下降, 而在 a 、 b 轴方向将对其收缩起到一定抵制作用。这一现象在它们低温相变点处变得更为明显。这是因为在相变点处侧基取向有一突变, 非公度波波长在相变点处突然变

为无穷大。

以上两个效应的结果降低了非公度相的稳定性。已经知道^[15]非公度相是在 $\Delta c/c$ 为 1.4×10^{-2} 附近时消失的。由我们热刺激电流实验数据制作的相图(图 3)中也可大致估算出这时的聚合程度约为 20%, 这说明 c 轴的长短, 也就是分子链上相邻侧基的空间排斥力对非公度相的稳定性起着决定性的影响。增加聚合程度, TS 分子通过化学链相连, 增加了沿链方向的相互作用力, 起到了与降低温度相同的效果。从而使得聚合程度大于 20% 的 TS-PTS 混合体中只有公度相存在。

4. 热刺激电流峰的归属

相变是整个侧基运动的结果, 为一平衡态的转变, 如是, 相变时的热刺激电流峰应不受极化电压的影响。但与这里的实验结果不符。所以我们认为在 152K 附近除了相变外还存在有一个偶极松弛运动。既然 152K 是 TS、PTS 的相变温度, 那么这个偶极松弛必是整个侧基中的一个相对较小的基团所贡献。考察 TS 侧基可以发现那里存在有如下三种运动方式。即(1)围绕连接亚甲基和主链的整个侧基的转动, 这正是相变时侧基的运动;(2)围绕连接亚甲基和氧原子间键的转动;(3)苯环绕连结它与硫原子间共价键的转动及摇摆振动。152K 附近的冻结偶极运动应归于第 2 种运动。而第 3 种运动则对应于热刺激电流在 120K 附近出现的电流峰。

聚合时间超过 20 小时, TS-PTS 混合体中已不存在非公度相, 因此, 热电已没有电流峰。而在热刺激电流谱图上仍有这一对应的电流峰, 并且由于相变引起的负热刺激电流消失, 使该峰强度更大。至于在聚合时间超过 30 小时后该峰强度又变小, 那是由于聚合过程中累积的内应力的作用。在热电实验中已经观察到了内应力的作用^[16], 第 2 种运动方式必需的空间体积比整个侧基运动所需的并不小很多, 因此, 应力的影响也将是大致相仿的。

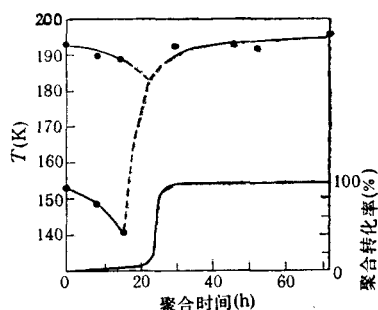


图 3 TS-PTS 体系的相图

下部曲线是 TS 在 333K 下热聚合的转化率

参 考 文 献

- [1] Cantow H. -J. ed, Polydiacetylene, Advance in Polymer Science Springer, Berlin, 63, 1984.
- [2] 何平笙, 高分子材料科学与工程, 1986, 2(1), 1.
- [3] 彭建邦、阮耀钟、何平笙、汤宏, 低温物理, 1984, 6(4), 318; Chinese Physics, 1985, 5(4), 1017.
- [4] 何平笙、彭建邦、吕智慧、陈宝珠、李跃进, 高等学校化学学报, 1988, 9(1), 78. Chem. J. Chinese Univ., (English Edition) 1988, 4(1), 60.
- [5] 阮耀钟、李立平、吴志强、何平笙, 物理学报, 1987, 36(9), 1219.
- [6] 阮耀钟、李立平、陈友君、何平笙, 低温物理学报, 1987, 9(2), 144; 物理学报, 1987, 36(11), 1503.
- [7] Du Yinglei, Wu Baimei and He Pingsheng, J. Phys. Chem. Solids 1988, 49, 499.
- [8] 何平笙、姚刚、钱小华, 化学物理学报, 1989, (3).
- [9] Wegner G., Makromol. Chem., 1972, 154, 35.
- [10] 何平笙、江志坚、朱志伟, 中国科学技术大学学报, 1984, 14(3), 371.
- [11] 何平笙、李志超、储凤、彭建邦, 高等学校化学学报, 1986, 7(12), 1146.
- [12] Bloor, D., Koski, L., Stevens, G. C., Preston, F. H. and Ando, D. J., J. Mater. Sci., 1975, 10, 1678.

- [13] Kobelt, D. and Paulus, E. F., *Acta Cryst.*, **1974**, B30, 232.
[14] Patillon J. N. Robin P. Alboug P. A., Pouget J. P. and Comes R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1981**, 76, 297.
[15] 姚刚 中国科学技术大学硕士论文, **1988**.
[16] Xiao Dinguan, Ando D. J. and Bloor D., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, 93, 201.

THERMALLY STIMULATED DISCHARGE CURRENT OF TS AND ITS POLYMER PTS SINGLE CRYSTAL

HE Pingsheng YAO Gang and QIAN Xiaohua

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

ABSTRACT

The thermally stimulated discharge current of bis(p-toluene sulfonate) of 2,4-hexadiyne-1,6-diol (TS), TS-PTS blend and fully polymerized polymer PTS has been measured in the temperature range of 100 to 300 K. The peaks of current corresponding to their phase transitions at lower temperature in the direction parallel to the stacking were observed. The effect of polymerization on phase transitions was studied. The attribution of another three peaks of current was discussed qualitatively.

Key words Thermally stimulated discharge current, Bis(p-toluene sulfonate) of 2,4-hexadiyne-1,6-diol and its polymer, Phase transition, Phase diagram