

热释电流法研究聚对苯二甲酸乙 二醇酯的 $Sub-T_g$ 存放*

李炜 童刚 周漪琴 漆宗能

(中国科学技术大学应用化学系,合肥) (中国科学院化学研究所,北京)

摘 要

测量了一系列在 $T < T_g$ 下存放($Sub-T_g$ 存放)后的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜的热释电流谱(TSC)。室温以上仅在 80°C 左右出现一个被冻结的偶极热松弛峰(α 峰),并计算了该偶极运动的活化能。峰电流极值以及总释电流值与 $Sub-T_g$ 存放时间的关系,符合自由体积理论。TSC 结果与 DSC 以及应力-应变实验结果的比较表明, TSC 法是研究高聚物的 $Sub-T_g$ 存放的一种简便、灵敏的方法。

TSC 法在聚合物研究中已得到愈来愈广泛的应用^[1-6]。聚合物 $Sub-T_g$ 存放的研究亦有报道^[6-10]。 $Sub-T_g$ 存放是指将聚合物在略低于玻璃化温度的条件下(通常为 T_g 以下 $10-15^\circ\text{C}$)进行存放,经此处理,聚合物的化学结构和聚集态结构都不发生变化,而材料的性能有明显的改变。Mininni 等^[7]测试了 PET 存放前后的力学性能的变化,发现经存放后的 PET 样品,从存放前的韧性断裂变为脆性断裂。用 TSC 法研究聚合物 $Sub-T_g$ 存放的报道较少^[6,8]。

本文通过测试 $Sub-T_g$ 存放后的 PET 样品的 TSC 谱,以求得到一种新的聚合物 $Sub-T_g$ 存放程度的表征方法,以便对高分子材料的使用性能做出判断。

实 验 部 分

1. 样品

非晶态聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)由常州绝缘材料厂提供,厚度约为 $40\mu\text{m}$,结晶度低于 3%。PET 样品先用正己烷处理,然后在 60°C 、真空条件下放置 24 小时。再在真空度约为 3×10^{-5} 托的条件下双面蒸发镀铝(样品直径为 30mm,镀铝直径为 20mm)。样品然后升温至 95°C ,停留 15 分钟消除热历史,最后在 65°C 下存放不同时间。TSC 实验步骤见文献[1]。

2. 实验仪器

TSC 测量采用日本东洋精机制作所生产的热电分析仪,电流感度为 10^{-12}A 。应力-

* 1984年8月9日收到。

应变测量为英国 Instron 3710-061 型拉力机。密度测定是密度梯度管, 重液为四氯化碳, 轻液为二甲苯。DSC 测量使用日本岛津 DSC-2C 型差热分析仪。

结果与讨论

图 1 为存放前后 PET 的 TSC 谱图, 有关数据见表 1。

由热释电偶极松弛理论^[1], 有下式成立:

$$j(T) = -\frac{N\mu^2 E_p}{3kT_p \tau_0} \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT} - \frac{1}{\tau_0 \beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) dT\right] \quad (1)$$

$$Q = \int_0^{\infty} j(T) dT = N\mu^2 E_p / 3kT_p \quad (2)$$

改变极化场强 E_p 可以鉴别电流峰的归属。被冻结的偶极热松弛峰高和总释放电荷均随 E_p 而线性变化。空间电核峰则不然。图 2 为试样 TSC 的峰电流 (j_{max}) 与 E_p 的关系, 表现出较好的线性关系。因此得到结论: 存放后样品贡献的唯一 TSC 峰是被冻结的偶极热松弛所致。

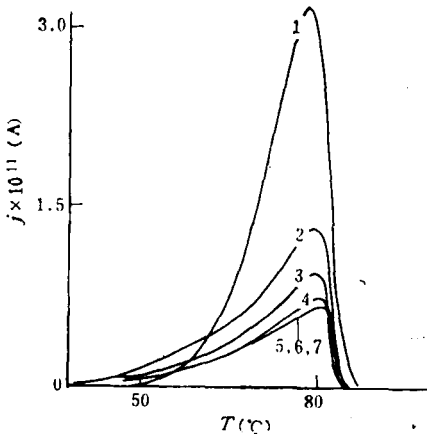


图 1 $Sub-T_g$ 存放后 PET 的热释电流谱
 $T_p = 65^\circ\text{C}$; $t_p = 20\text{min}$; $E_p = 55\text{kV/cm}$,
 $\beta = 2^\circ\text{C/min}$; 编号含意见表 1

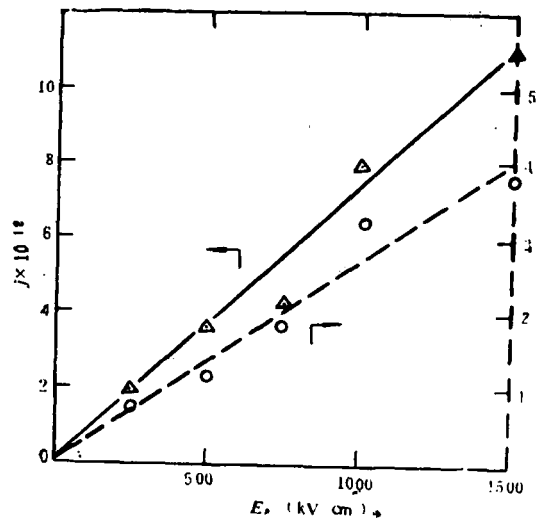


图 2 TSC 峰电流与 E_p 的关系
 —— 未经存放的 PET 试样; ---- 经 10 小时
 存放的 PET 试样

表 1 不同存放时间样品 TSC 的峰电流 (j_{max})、峰温 (T_{max}) 和总释放电荷 Q^*

试样编号	1	2	3	4	5	6	7
存放时间 (h)	0	10	20	30	50	70	120
$j_{max} \times 10^{12}$ (A)	32.0	12.9	9.0	7.5	6.6	6.6	6.6
T_{max} ($^\circ\text{C}$)	77	79	79	80	81	81	81
$Q \times 10^{10}$ (C)	27.0	10.8	7.38	6.30	5.67	5.67	5.67

* 实验条件同图 1。

用初始升高法^[2]推算了各条件下偶极运动的活化能,结果列于表 2。在考虑到计算方法本身的误差后,可以认为存放对偶极运动的活化能基本没有影响。这表明所有样品中, TSC 峰对应的是同样的运动单元。未经存放处理的样品活化能略偏高,可能是样品中存在的内应力,限制了运动单元的运动能力的缘故。

表 2 存在不同时间后偶极运动的活化能

存放时间 (h)	0	10	20	30	50	70	120
活化能 ΔE (eV)	1.05	0.84	0.87	0.81	0.78	0.88	0.88

由于 TSC 测量的极化温度是在 T_g 以下, TSC 峰所对应的只可能是分子链的次级松弛过程,即分子链侧基和主链局部区域链段的近程松弛运动。所得的活化能低于 T_g 主转变的活化能^[3,4],亦说明这一点。Mininni 等^[7]指出,聚合物的存放会使玻璃态聚合物中的自由体积减少,导致分子链的运动能力下降。在我们的实验中,则应表现为聚合物在被外场极化时,取向偶极子的取向能力将随存放时间的增长而下降,即极化度 $|P|$ 将下降。从热释电偶极松弛理论可知,这将导致 TSC 峰电流值和总释放电荷的下降。图 3 表明,以上推论是正确的,峰电流值 (j_{max}) 确随存放时间的增长而显著下降。

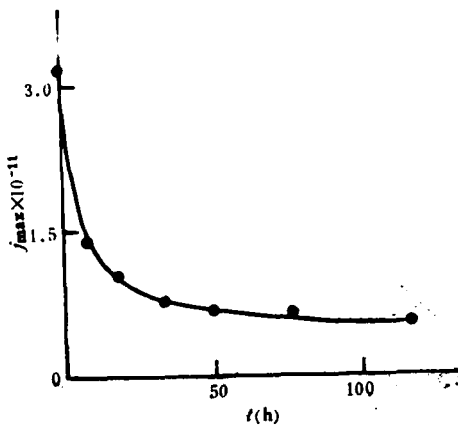


图 3 TSC峰电流值与存放时间的关系

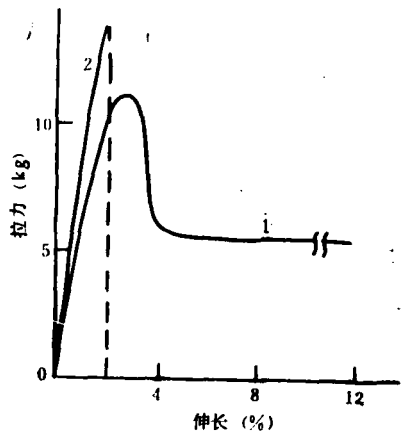


图 4 存放时间对应力-应变曲线的影响
1.未存放, 2.存放 50h 以上

本文测试了 PET 薄膜存放前后力学性能的变化。其结果与文献[7]类似(图4)。这表明随存放时间的增长,聚合物分子链的运动性显著下降,断裂方式从韧性变为脆性,宏观性能变差。

同时考察了 Δj_{max} 与存放时间的关系,其中 $\Delta j_{max} = j_{max} - \{j_{max\infty}, j_{max\infty}$ 为存放时间 $\rightarrow \infty$ 时的 TSC 峰电流值。结果如图 5 所示。 Δj_{max} 随存放时间的增长以指数的形式下降。

自由体积的松弛,导致自由体积的减少,样品的密度势必增加。图 6 为用密度梯度法测得的样品密度与存放时间的关系。虽然自由体积只占样品总体积的 2—3%,密度变化

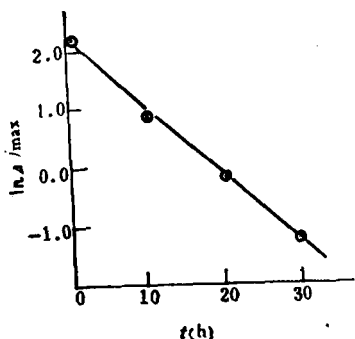
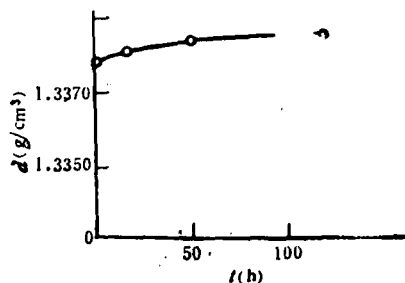
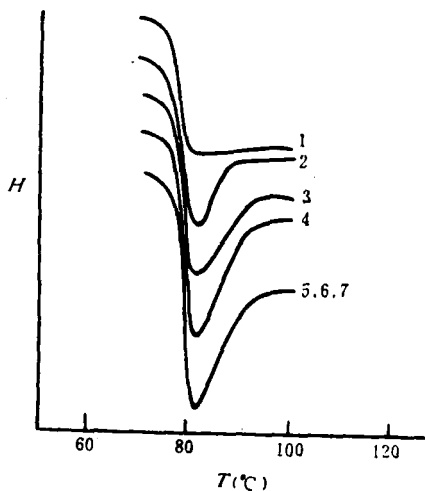
图 5 $\ln \Delta j_{\max}$ 与存放时间的关系

图 6 存放时间对 PET 密度的影响

相当小,但从图中仍可以看到变化的趋势。

Petrie 指出^[10], 玻璃态聚合物存放过程, 是一个聚合物体系过剩热力学量的松弛过程。而过剩热力学量的损失可用 DSC 的假吸热峰指示。七十年代后期, DSC 确已成为研究 $Sub-T_g$ 存放的一种有效手段。本文测定了样品的 DSC 谱, 并计算了吸热量。发现过剩热焓 (ΔH) 随存放时间的变化, 与热释电流的变化有同样的趋势, 但是与应力-应变曲线的对应关系远不及 TSC 的结果。

图 7 存放时间对 PET 的 DSC 谱的影响
图中编号含意见表 1

参 考 文 献

- [1] Zhou, Y. Q., Cao, M. Y., Preprints, Japan-China Bilateral Symposium on Polymer Science and Technology, Ed. by The Society of Polymer Science, Japan and Academia Sinica, China, 1981, 207.
- [2] Chang, T. D., Carr, S. H., Brittain, J. O., *Polym. Eng. Sci.*, 1982, 22, 1205.
- [3] Gupta, N. P., Jain, K., Mehendru, P. C., *Thin Solid Films*, 1979, 61, 297.
- [4] Alexandrovich, P., Karasz, F. E., MacKnight, W. J., *J. Appl. Phys.*, 1976, 47, 4251.
- [5] Asano, Y., Suzuki, T., *Japan J. Appl. Phys.*, 1972, 11, 1139.
- [6] Hedvig, P., *J. Polym. Sci. Symposium*, 1973, 42, 1271.
- [7] Mininni, R. M., Moore, R. S., Flick, J. R. and Petrie, S. E., *J. Macromol. Sci., Phys.*, 1973, B8(1-2), 343.
- [8] Chang, T. D., Brittain, J. O., *J. Polym. Eng. Sci.*, 1982, 22, 1221.

- [9] Petrie, S. E. B., *J. Polym. Sci.*, 1972, A-2, 10, 1255.
[10] Petrie, S. E. B., *J. Macromol. Sci., Phys.*, 1976, B12(2), 225.
[11] van Turnhout, J., "Thermally Stimulated Discharge Current of Polymer Electrets", Tsevier, Amsterdam, 1975.
[12] van Turnhout, J., *Polymer J.*, 1971, 2, 173.
[13] 周漪琴、王晓明, 中国科学技术大学学报, 1984, 14(1), 48.

STUDIES ON *Sub-T_g* ANNEALED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE BY THERMALLY STIMULATED CURRENT

LI Wei, TONG Gang, ZHOU Yiqin

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei)

QI Zongneng

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The Thermally Stimulated Current (TSC) spectra of a series of *Sub-T_g* annealed Polyethylene Terephthalate (PET) specimens have been measured. It is found that there is only one peak at 80°C above room temperature, which relates to the thermo-relaxation of frozen-in dipoles. The activation energy of such dipole motion has been calculated. The relation between the maximum current and the storage time can be explained by the free volume theory and agrees with the results from the excess thermodynamic properties. Compared with differential scanning calorimeter (DSC) and tensile stress-strain method, TSC is a simpler and more sensitive method in studying *Sub-T_g* annealed polymers.