

取向、结晶、 γ 辐照聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 驻极体的陷阱性质

张兴元

周漪琴 章吉祥

(中国科学技术大学应用化学系,合肥,邮政编码: 230026) (青岛大学化学系,青岛,邮政编码: 266071)

摘 要

用拉伸、热处理和 γ 射线辐照的方法制备了一系列具有不同平面取向度、不同结晶度和不同分子链长度的 PET 试样。随平面取向度、结晶度和辐照剂量的增大,平均陷阱深度加深。由拉伸取向形成的结构陷阱俘获载流子能力随取向度增大而提高;由 γ 辐照形成的结构陷阱对俘获载流子的限制能力随辐照剂量增大而降低;由热结晶形成的结构陷阱俘获载流子能力在结晶度为 20% 时达到极值。提出了相应的三种陷阱模型。

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、驻极体、热释电、陷阱深度

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 分子链较长,极难形成单晶体,即使在结晶区域,分子链排列也不十分规整。随处理方式不同,呈现相当复杂的聚集态结构。在晶区内部、非晶区内部、晶区和非晶区界面以及由于合成、加工而引入的催化剂、添加剂等残留杂质处会产生缺陷(结构陷阱),致使电子价带与导带间的禁能隙中出现许多局域能级^[1]。这些局域能级提供了深浅不等,能俘获载流子的陷阱。

研究聚合物短路热释电流 (TSC) 的解俘获电流峰 (ρ 峰) 是获得陷阱深度等微观电参数的有效手段^[2-4]。取向 PET 的聚集态结构与陷阱深度关系的研究表明陷阱随取向度增大而加深^[5]。本文从热结晶、 γ 辐照 PET 驻极体出发,由分子链本身角度进一步探讨了聚合物陷阱的本质。

实 验 部 分

PET 非晶厚片 (500 μm) 由常州绝缘材料厂提供。厚片经 X-光衍射测定基本上是全向同性的。将厚片(1)在双轴拉伸装置(日本东洋精机制造)上于 95 $^{\circ}\text{C}$ 进行双向拉伸,获得不同平面取向度的试样;(2)在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下经不同时间热处理,得到不同结晶度的试样;(3)室温下用 ^{60}Co - γ 辐射源进行大剂量 (500—5000kGy) 辐照 (剂量率为 8kGy/h),得到受不同剂量辐照具有不同分子链长度的试样。拉伸薄膜试样的平面取向度采用三维折射率法,在偏振 Abbe 折射仪上测得^[6-7]。以 $\Delta(xy)z = \frac{n_x + n_y}{2} - n_z$ 表征薄膜的

* 1991年2月28日收到

平面取向度。结晶试样的结晶度由密度梯度管法测得(重液为 CCl_4 , 轻液为对二甲苯, 25°C)。 γ 辐照试样的分子量用 Waters-150C 型凝胶渗透色谱仪测定(溶剂为邻氯苯酚, 淋洗液为氯仿, PET 分级标样作参比)。三种试样的基本参数见表 1。

表 1 PET 试样的基本参数

拉 伸			热结晶		γ 辐 照		
试样编号	拉伸方式	$\Delta(xy)z$	试样编号	结晶度(%)	试样编号	辐照剂量($\times 10^4 \text{Gy}$)	$\bar{M}_n(\times 10^3)$
B-1	分步双拉 3×5	0.0790	C-1	1.5	R-0	0	6.58
B-2	3×4	0.0644	C-2	5.5	R-1	0.51	4.46
B-3	3×3	0.0215	C-3	13.7	R-2	1.21	4.45
B-4	3×2	0.0140	C-4	19.8	R-3	2.05	4.08
B-5	3×1	0.0053	C-5	22.5	R-4	3.01	3.13
T-1	三步法拉伸 2.5×3×1.5	0.0481	C-6	28.7	R-5	4.02	2.66
			C-7	31.2			

富里哀变换红外光声光谱 (FTIR/PAS) 系由 170SX 型 FTIR 分光光度计和 JDV-1 型光声探测器在动镜扫描速度为 0.2498cm/s , 4cm^{-1} 分辨率, N_2 气氛下扫描 1500 次得到。

经不同方式处理的试样经双面镀铝作电极, 在驻极体热分析仪(日本东洋精机制造)上测定短路电流温度谱。电流感量为 10^{-12}A , 输入阻抗高于 $10^{12} \Omega$ 。极化场强拉伸试样为 $E_p = 100 \text{kV/cm}$, 结晶和 γ 辐照试样为 $E_p = 50 \text{kV/cm}$, 极化时间 $t_p = 20 \text{min}$ 。

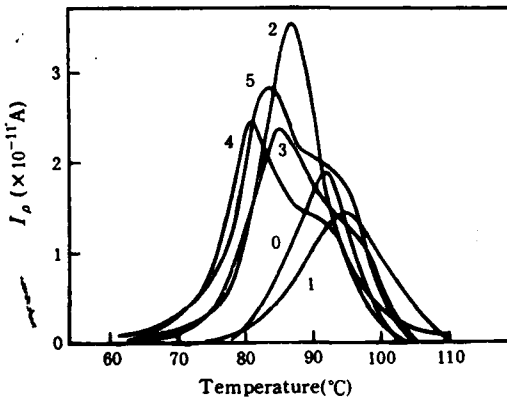
结果和讨论

1. 平均陷阱深度 (ΔE)

实验测定了表 1 所列各种试样的热释电流温度谱图, 清洗 α 峰后得到载流子解俘获

电流峰 (ρ 峰)。图 1 为不同辐照剂量试样的 ρ 峰温度谱(取向、结晶试样的图形类似), 升温速率提高, ρ 峰向高温区移动。在一定升温速率下, 出现 ρ 峰的温度取决于陷阱载流子的解俘获活化能, 反映了陷阱深度。根据 Simmons 理论^[8], 有

$$\Delta E = T_m \left[1.92 \times 10^{-4} \lg \left(\frac{S}{\beta} \right) + 0.32 \times 10^{-3} \right] - 0.0155 \quad (1)$$

图 1 γ 辐照试样的解俘获电流峰

0. 非晶; 1. R-1; 2. R-2; 3. R-3; 4. R-4; 5. R-5.
 $\beta = 5^\circ\text{C/min}$

β 为升温速率。在不同的升温速率下测定 ρ 峰, 由(1)式可计算得到 ΔE 。图 2 分别示出

式中 ΔE 为平均陷阱深度, T_m 是出现 ρ 峰极值时的温度, S 为频率因子,

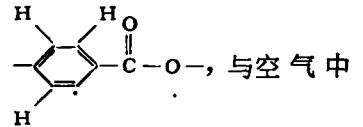
了 ΔE 和平面取向度 $[\Delta(xy)z]$ ，结晶度 (X_c) 以及 γ 辐照剂量 (dose) 的关系。在平面取向和 γ 辐照试样中， ΔE 与 $\Delta(xy)z$ ，dose 成线性关系。在结晶试样中， X_c 小于 5% 时， ΔE 随 X_c 增加上升很快； X_c 超过 5% 后，陷阱加深趋于缓慢，呈现如图所示的 a、b 两个过程。

$\Delta(xy)z$ 增大，取向试样的反式构象含量增加，分子链排列规整程度提高^[9]。在实验条件下拉伸并不能形成明显的超分子结构^[10]，陷阱变深完全是由分子链沿薄膜平面排列规整引起的。非晶 PET 等温热处理的超分子结构形成过程是首先在分子链无序排列的非晶态结构中形成小的结晶微区(成核作用)，进一步长成为称为“镶嵌块”(mosaic block)的结晶结构^[11,12]。热处理时间不太长时，主要

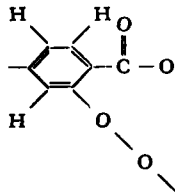
是不断地从非晶相中生成镶嵌块，从而引起密度增大，结晶度提高。经过一段时间后，镶嵌块数目不再增多，镶嵌块内部排列不规整的缺陷渐渐消失，其边缘不规整结构即松散环近邻褶皱也逐步排列完善，出现明显的晶区和非晶区界面。因此图 2 中的 a、b 两过程和结晶的两个过程相对应，无序排列的非晶相中结晶微区的增多导致陷阱加深，结晶微区的完善、变大过程对平均陷阱深度影响较小。

γ 辐照 PET 的 FTIR/PAS 研究显示辐照未引起分子链构象变化，也未导致结晶生成。X-射线衍射也证明无任何结晶结构形成。但在 $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ 范围谱带的光声信号强度却随剂量增大而增强(图 3)， $1500-1580\text{ cm}^{-1}$ 范围内的谱带与分子链上苯环的 $\nu_{C=C}$

振动有关。PET 分子经大剂量 γ 辐照后会产生自由基^[13]



O_2 结合可能生成含氧取代基的苯环基团



表现在 $1510 \pm 8\text{ cm}^{-1}$ 和 $1577 \pm 8\text{ cm}^{-1}$ 范围内的谱带强度改变^[14]。此外在 325.0 nm 处试样的紫外可见光光密度也随辐照剂量提高而增大。结合图 3 可说明含氧取代基苯环基团浓度随辐照剂量增大而上升。从表 1 可知大剂量 γ 辐照引起 PET 降解，分子链被 γ 射线切断。辐照剂量越大，切断处越多，分子量也就越小。因此 γ 辐照 PET 驻极体陷阱变深的结构原因仅是分子链变短和含氧取代基苯环基团浓度增大。

由图 2 可知拉伸取向形成较深的陷阱； γ 辐照相对来说，尽管辐照剂量已达 $4 \times 10^6\text{ Gy}$ ，试样变脆，但陷阱加深相对来说还是较慢的；结晶试样变化更为缓慢，以至 X_c 变得再大， ΔE 也不再有多大加深。三种情况下形成陷阱的机理不同，陷阱本质也应不同。

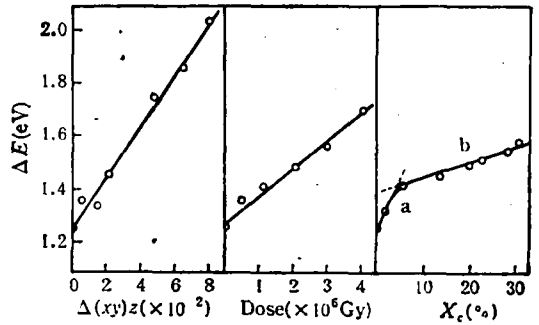


图 2 平均陷阱深度与平面取向度、 γ 辐照剂量和结晶度的关系

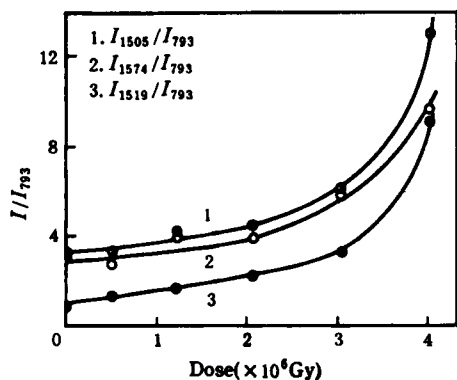


图3 γ 辐照 PET 苯环 C—C 伸缩振动谱带强度与辐照剂量的关系

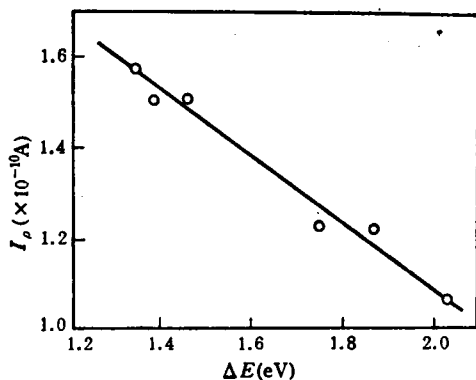


图4 取向 PET 的 ρ 峰电流极值与平均陷阱深度的关系 $\beta = 15^\circ\text{C}/\text{min}$

2. ρ 峰解俘获电流极值 (I_p)

取向、辐照试样的 I_p 与陷阱深度、辐照剂量的关系分别如图 4、图 5 所示。取向试样的 I_p 随 ΔE 的增大而减小， γ 辐照的 I_p 随辐照剂量增大而上升。一般认为，陷阱愈深，载流子解俘获几率愈小。然而剂量增大， ΔE 加深，辐照试样的 I_p 却增大。显然两种陷阱本质不同。取向试样陷阱的加深是由分子链取向重排、脂肪链构象变化引起。这种结构变化产生的陷阱俘获载流子能力较强，载流子解俘获困难。辐照试样陷阱的加深是由

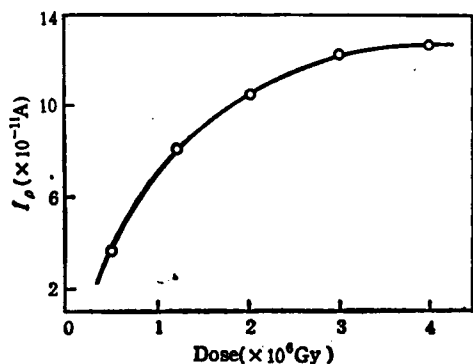


图5 γ 辐照 PET 的 ρ 峰电流极值与辐照剂量的关系 $\beta = 15^\circ\text{C}/\text{min}$

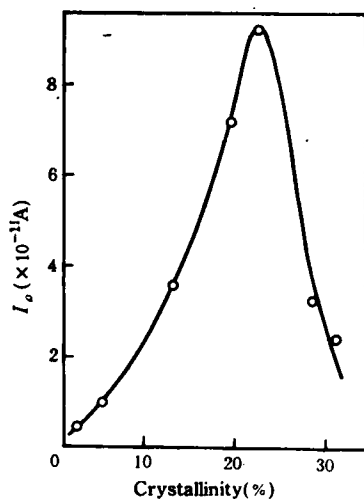


图6 结晶 PET 的 ρ 峰电流极值与结晶度的关系 $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min}$

(1) 分子链断裂处产生的结构陷阱和(2) 分子链上含氧取代苯环基团浓度增大引起。陷阱形成机制与取向的完全不同。由这种结构变化产生的陷阱对俘获的载流子限制能力不强。

图 6 为结晶试样的 I_p 与 X_c 的关系。当 X_c 小于 20% 时，随 X_c 增大，陷阱加深，解俘获载流子能力提高， I_p 增大，与辐照试样类似。 X_c 大于 20% 后，虽然 ΔE 加深幅度不

大,但解俘获载流子能力急剧减小,随 X_c 增大, I_p 迅速降低.从结晶 PET 的宽角 X-射线衍射结果发现随结晶度升高,镶嵌块结构趋于完善,晶面渐渐形成,到结晶度达 20% 时,分别代表 PET 晶体 010、 $\bar{1}10$ 和 100 三个晶面衍射的位于 2θ 角为 17° 、 23.5° 和 26° 的衍射峰渐渐明显起来.因此从结晶过程看,当 X_c 较小时,分子链取向排列范围小,镶嵌块既小又少; X_c 稍大时,镶嵌块数目虽增多,但不够完善,内部尚有缺陷存在,晶区和非晶区界面不清.由这些不清的界面和缺陷等形成的结构陷阱和辐照试样类似,对俘获的载流子易于再解俘获.当 X_c 较高时,分子链排列取向范围增大,镶嵌块内部分子运动再排列使结晶完善.形成的晶区、非晶区界面比较清晰,这样形成的结构陷阱对载流子的限制能力较强, I_p 急剧减小.

3. 初始载流子浓度 (N_{i0})

由 Simmons 理论^[6]可推得

$$N_{i0} = \frac{C \cdot I_p \cdot T_m^2 \cdot e^{\Delta E / (\Delta E + k \cdot T_m)}}{L \cdot \beta \cdot \Delta E} \quad (2)$$

式中 C 为常数, k 为 Boltzmann 常数, L 为样品厚度.由 I_p 、 T_m 和计算值 ΔE 可求得由电极注入的初始载流子浓度 N_{i0} . N_{i0} 与 $\Delta(xy)z$ 、 X_c 和 dose 的关系分别如图 7、8、9 所示.图 7、8 说明拉伸和辐照试样随 $\Delta(xy)z$ 、dose 增大, ΔE 加深.注入载流子较易, N_{i0} 较高.对于结晶试样,当 X_c 小于 20% 时,由结晶内部缺陷和不清的界面等形成的结构陷阱易注入载流子, N_{i0} 随 X_c 增大而提高.当 X_c 大于 20% 时, ΔE 虽也

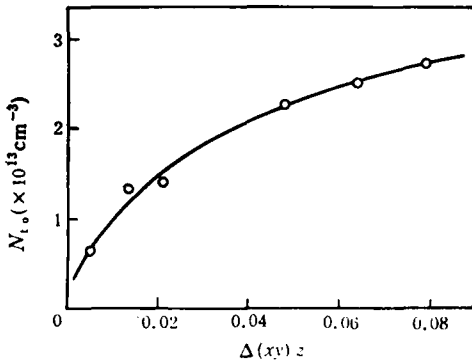


图 7 取向 PET 初始载流子浓度与平面取向度的关系

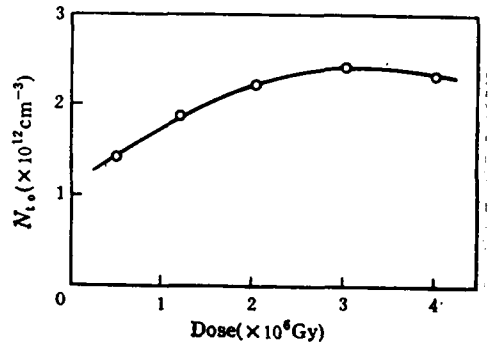


图 8 γ 辐照 PET 初始载流子浓度与辐照剂量的关系

增大,但是由较为完善的结晶结构、较为清晰的界面等形成的结构陷阱注入载流子明显变难.

从 ΔE 、 I_p 和 N_{i0} 的讨论中可以发现在取向试样中,由分子链沿平面排列取向形成的陷阱随 $\Delta(xy)z$ 提高, ΔE 线性变深, N_{i0} 也随之增大.这种陷阱有较强的俘获载流子能力, I_p 随 ΔE 增大线性降低.在 γ 辐照试样中,由分子链断裂和含氧苯环基团形成的陷阱对俘获的载流子限制能力较弱,载流子易于再解俘获.随 \bar{M}_n 变小和含氧取代基苯环基团浓度增加, I_p 也增大.对于结晶试样,在结晶微区形成和结晶完善之前产生的陷阱, ΔE 随 X_c 变化较快, N_{i0} 和 I_p 都随 X_c 增加而增大,被俘载流子易于解俘获.

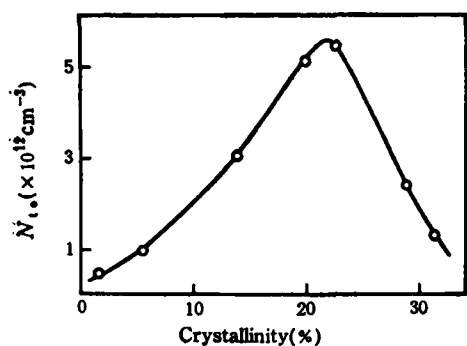


图9 结晶 PET 初始载流子浓度与结晶度的关系

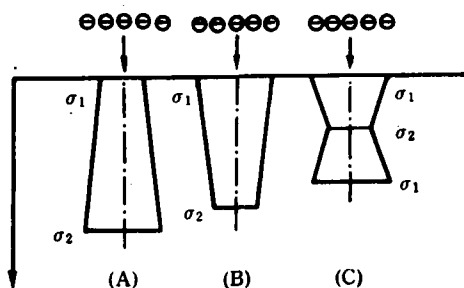


图10 对应取向(A)、 γ -辐照(B)和热结晶(C)的三种陷阱模型

在结晶完善阶段形成的陷阱, ΔE 随 X_c 增加变深较慢, N_{i0} 和 I_p 急剧减小, 对俘获的载流子有较强的限制能力。

PET 驻极体的这些特性说明不同结构形成不同本质的陷阱, 同样深度的陷阱对于俘获载流子和解俘获载流子的能力也明显不同。

4. 陷阱模型

根据以上讨论, 可从图 10 所示的三种陷阱模型来理解陷阱本质。假设存在不同的捕获截面 σ_1 和 σ_2 。

(A) 为分子链取向形成的陷阱 ($\sigma_1 < \sigma_2$), 载流子一经 σ_1 注入, 要越过较小的 σ_1 再解俘获较为困难。

(B) 为 γ 射线辐照形成的陷阱 ($\sigma_1 > \sigma_2$), 载流子经 σ_1 注入后, 也较易通过较大的 σ_1 再解俘获。

(C) 为热结晶形成的陷阱, 可看成为(A)和(B)的组合。当 X_c 较小时, 形成的陷阱较浅, 注入的载流子堆积在上半部, $\sigma_1 > \sigma_2$, 解俘获较为容易。结晶度较大时, 注入的载流子进入下半部, 载流子要通过较小的 σ_2 解俘获也就变得很难了。

参 考 文 献

- [1] Seanor, D. A., "Electrical Properties of Polymers", Academic Press, New York, Chapter 1, 1982
- [2] Berticat, P., Chatin, D., Monpagnès, J. C., Lacabanne, C., *J. Macromol. Sci., Phys. Ed.*, 1978, B15, 549
- [3] 周漪琴、王晓明, 中国科学技术大学学报, 1984, 14(1), 48
- [4] 周漪琴、吴汉卿、章吉祥, 辐射研究与辐射工艺学报, 1985, 3, 11
- [5] Zhou, Y., Zhang, J., Zhang, X., Yang, J., *Makromol. Chem.*, 1988, 189, 2153
- [6] Samuels, R. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 1383.
- [7] 胡世如、徐 懋, 化学通报, 1985, 3, 20
- [8] Simmons, J. G., Taylor, W., *Phys. Rev.*, 1972, B5(4), 1619
- [9] 张兴元、章吉祥、胡克良、杨承宗, (中国科大, 中国科学院) 研究生院学报, 1987, 4(2), 76
- [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
- [11] Fakirov, S., Fischer, E. W., Hoffmann, R., Schmidt, G. F., *Polymer*, 1977, 18, 1211
- [12] Alfonso, G. C., Pedemonte, E., Ponzetti, L., *Polymer*, 1979, 20, 104
- [13] Turner, D. T., "The Radiation Chemistry of Macromolecules (Vol. II)", Ed by Doll, M., Academic Press, New York, 1973, 137
- [14] 王宗明、何欣翔、孙殿卿, "实用红外光谱学", 石油工业出版社, 北京, 1982, 170

TRAP PROPERTIES OF ORIENTED, CRYSTALLIZED AND γ -IRRADIATED POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE) ELECTRETS

ZHANG Xingyuan

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei, Post code: 230026)

ZHOU Yiqin ZHANG Jixiang

(Department of Chemistry, Qingdao University, Qingdao, Post code: 266071)

ABSTRACT

A series of poly(ethylene terephthalate) (PET) films with different degrees of planar orientation [$\Delta(xy)z$], crystallinity and molecular weight were obtained by biaxial stretching, annealing and γ -irradiation respectively. In oriented PET electrets, the mean depth of trap level was increased with increasing of $\Delta(xy)z$ and the ability to trap charge carriers was raised in the structural traps formed from orientation. ^{60}Co γ -irradiation of a large dose (0.5—5 MGy) led to the breaking of macromolecular chain and the increasing of group density of benzyl with oxygen. Though the mean depth of trap level was deepened, the ability of detrapping charge carriers was increased for γ -irradiated PET electrets. Crystallization by annealing made the depth of trap level deep too, but the ability to trap charge carriers showed a maximum at crystallinity of 20%. The three kinds of trap models were proposed corresponding to the three methods of sample treatment on the basis of the depth of trap level, the current maximum of detrapping charge carriers and the initial density of charge carriers.

Key words Poly(ethylene terephthalate), Electret, Thermally stimulated current, Trap depth