

聚丙烯的动态和平衡态热刺激电流*

曹万强 王 勇 李景德
(中山大学物理系, 广州 510275)

摘要 通常的热刺激电流谱是等速升温测量结果, 但解谱时要假设热平衡态的两个基本方程成立. 若改进为采用阶跃升温方法, 则可不必用这两个假设; 实验将直接给出冷冻下来的极化电荷和弛豫时间随温度的变化. 以聚丙烯为例对两种方法的测量结果作了比较.

关键词: 聚丙烯, 热刺激电流, 介电谱

在分子聚合物的结构研究中, 常用到介电谱、力学损耗峰和热刺激电流 (TSC) 等物理测量方法. 近年来关于 TSC 的文献和专著越来越多^[1-3]. TSC 方法将样品作为电容器的介质. 在较高温度下以电压 U_0 令其极化, 带着 U_0 将其急冷到温度 T_0 , 然后除去 U_0 将电极短路片刻, 再令温度 $T=T_0+bt$ 随时间 t 线性上升, 同时测量样品电极释放的电流 $I(T)$; 它便是 TSC. 在分析 $I(T)$ 数据时必须用到两个基本假设: 首先认为样品中被冷冻下来的极化强度 P 有德拜型弛豫规律

$$P(t) = P_0 \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

其次认为弛豫时间 τ 随温度的变化为

$$\tau = \tau_0 \exp(H/kT) \quad (2)$$

常称 (1) 和 (2) 式为 TSC 方程, 称 H 为激活能. 近年来凝聚态理论对 (1) 式出现许多争议, 故 Haridoss 将 (1) 式推广为^[4]

$$P(t) = P_0 \exp[-(t/\tau)^\alpha], \quad 1/2 \geq \alpha \geq 1 \quad (3)$$

用以处理 TSC 数据. 除此之外, 对 TSC 方法在文献上很少提出怀疑. 然而作者的集体近年来仍发现其中尚有许多问题未澄清^[5]. 下面以聚丙烯 (PP) 为例, 提出阶跃升温 TSC 方法; 并和线性升温 TSC 实验结果作出比较.

1 实验部分

1.1 聚丙烯的 TSC 测量和热清洗

实验样品为聚丙烯商品电容器, 标称值为 $1\mu\text{F}$ 100V ; 其中的 PP 介质膜厚 $7.6\mu\text{m}$, 蒸发铝电极. 极化条件固定为 $U_0=20\text{V}$, 15min . 测量电流 I 采用补偿法运算放大电路以保证得出短路电流; 仪器灵敏度为 10^{-13}A . 图 1 为一些实验结果. 其中曲线 1 为样品未经特殊处理, 极化温

1996-06-13 收到初稿, 1996-09-06 收到修改稿. 联系人: 曹万强. * 国家自然科学基金和中山大学科学基金资助项目

度 $T_p=100\text{ }^\circ\text{C}$, $T_0=0\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率 $b=2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. 图 1 曲线 2 和 3 测量条件不变; 但这两次测量前每次都先将样品作不同程度的热清洗处理, 以消除样品的极化历史留下的影响. 热清洗方法为将样品先加热至 $(T_p+20\text{ }^\circ\text{C})$, 观察电极间释放出的电流衰减至认为可忽略为止; 然后再在 T_p 上以 U_0 极化, 进行 TSC 测量. 图 1 曲线 4 为热清洗后在 $T_p=80\text{ }^\circ\text{C}$ 时极化.

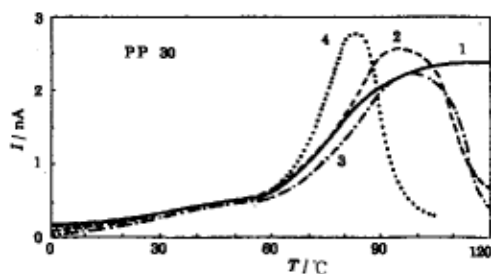


图 1 TSC 的热清洗效应
Fig.1 Heat clearance effect of TSC

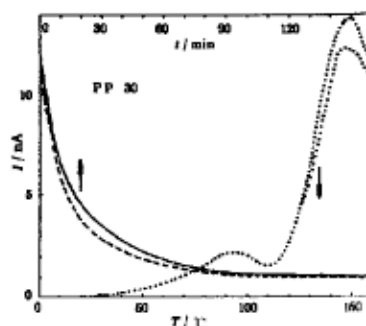


图 2 聚丙烯的 TSC
Fig.2 TSC of polypropylene

图 1 的结果说明热清洗过程可改变 TSC 结果; 未经热清洗的曲线 1 在 $T > T_p$ 时 TSC 仍随 T 有上升趋势. 经清洗后的曲线 2 和 3 却在 T_p 的低温侧出现峰值. 曲线 4 的 T_p 降低了, 因亦经清洗, 故在 T_p 的高温侧出现峰值. 图 2 中的点线为同一样品经热清洗后在相同条件下的两次测量结果, $T_p=140\text{ }^\circ\text{C}$. 图中在 $93\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的峰两次测量结果几乎重合, 相应于图 1 中出现的峰. 可见只要先用热清洗消除样品的历史上所受的影响, 则在不太靠近 T_p 上的等速升温 TSC 测量结果是可重现的.

图 2 的黑线和短划线还给出了两次测量前的热清洗过程中, 样品在 $T_p+20\text{ }^\circ\text{C}=160\text{ }^\circ\text{C}$ 上因热清洗而释放的电流 I 随时间 t 的变化; 可以看出, 样品历史上积存的残余极化即使在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温上, 也要持续两小时才能释放至可以忽略. 相比之下, TSC 测量常用的升温速率为 0.5 至 $4\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 这显得太快了. TSC 方程是热平衡态公式^[6], 用于温度变化太快的过程未必合适. 下面的阶跃升温法可以克服这一缺点.

1.2 阶跃升温 TSC 方法

图 3 是同一样品的阶跃升温法 TSC 测量结果, $T_p=80\text{ }^\circ\text{C}$, 测量前经过热清洗; 图中的短划线给出测量过程中温度随时间的变化. 图 3 的方法和图 1 曲线 4 的等速升温法的区别只在于每次阶跃升温 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 后保持恒温足够长时间, 使热刺激退极化产生的电流完全释放衰减至可忽略, 然后再进行下一次阶跃升温. 将每个阶跃升温的 $I(t)$ 曲线作数字积分, 可得在相应温度附近升温 ΔT 时的 TSC 电荷 ΔQ . 冷冻极化强度 P 和 Q 之间有关系 $Q=PS$, S 为电极面积. 阶跃升温法和等速升温得到的 $I(T)$ 之间有关系

$$\Delta Q/\Delta T = \lim[I(T)/b], \quad b \rightarrow 0 \quad (4)$$

在等速升温法中, 若升温速率 b 太小则电流微弱到无法测量; 若 b 太大则 TSC 来不及充分释放. 阶跃升温法解决了这个困难. 在阶跃升温法中, ΔT 值小一点可提高分辨率; 但每个 TSC 谱测量所花的总时间将增长; 图 3 的测量已持续了 4 小时. 将图 3 的黑线作数字积分得到的 $\Delta Q/\Delta T$ 实验点给出于图 4; 为便于比较, 图中点线还给出了等速升温法的三次测量结果, T_p 相同, $b=2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. 可以看出, $\Delta Q/\Delta T$ 曲线的峰值比点线向低温移动了约 $20\text{ }^\circ\text{C}$; 这正说

明等速 TSC 的结果滞后了。此外，图 4 的实验点还明显地给出了 $\Delta Q/\Delta T$ 在 40 °C 附近的小峰；它在等速升温法中来不及表现出来。

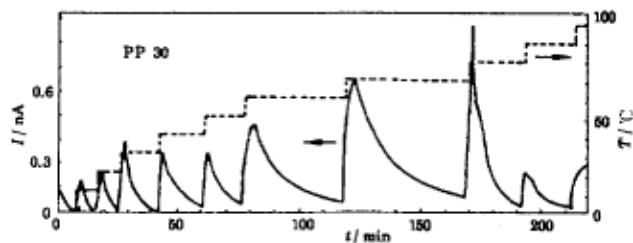


图 3 阶跃升温的 TSC
Fig.3 TSC for step increasing temperature

阶跃升温法更重要的意义在于由图 3 的实验结果还可直接得出弛豫时间的温度关系 $\tau(T)$ ，以考查假设的 (2) 式是否正确；尽管 (2) 式已为公认，但它是否适用于 TSC 测量却从未被证明过。无论根据 (1) 式或 (3) 式，当 $t=\tau$ 时被观察量在恒温下将衰减至原来值的 $1/e$ 。图 3 给出的是每次阶跃升温后 TSC 的衰减曲线。若在每个衰减曲线中取恒温衰减至 $1/e$ 所需时间为相应温度上的 τ ，则可得到图 5 的结果。应强调的是图 5 给出的是 TSC 测量中的 $\tau(T)$ 实验结果；它显得和假设的 (2) 式绝无相近之处，只能说明 (2) 式不适用于 TSC 测量。至于图 5 给出的 $\tau(T)$ 实验关系的理论解释，则是 TSC 和介电谱中的新问题。

关于聚丙烯的等速升温 TSC 的报导很多，不同作者得到的结果差别很大 [7]。但文献上分析数据均以 TSC 方程为前提假设。现在实验证明了 TSC 方程的假设既非必要，也不一定正确；因而，文献上关于 TSC 数据分析得到的结论，都应重新加以考虑。

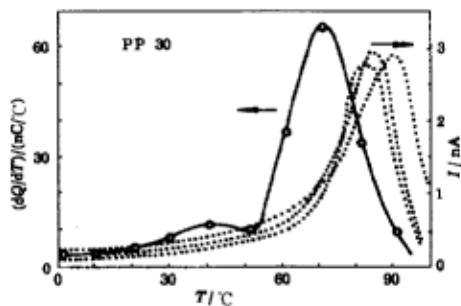


图 4 两种 TSC 方法的比较
Fig.4 Comparison of two TSC methods

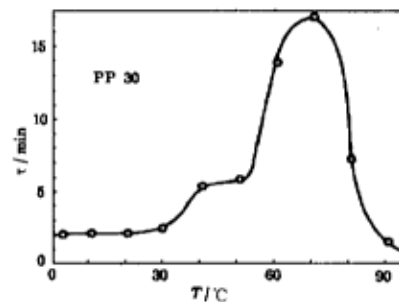


图 5 聚丙烯的弛豫时间
Fig.5 Relaxation time of polypropylen

2 结论和讨论

作者的集体近年应用微分时域介电谱 [8]，冷冻介电谱 [5] 和阶跃升温 TSC 等新方法在液氮至样品可经受的高温范围内对 PP、PS、PET 等聚合物，以及苯和不同链长的正烷系列样品作了广泛的实验和理论研究。得到的共同结论都表明 (1) 和 (2) 式并非正确。其实，这两个公式来自晶态物质的早期研究 [6]；要作任何推广都须经实验证明，未经实验证明的结论，虽得到公认也未必正确。

本文选择聚丙烯为例还有另一个意义。通常认为 TSC 是研究局域固有电偶极矩取向运动的 [3]。这种看法至少在非极性聚合物中并不妥当。聚丙烯并非极性物质，其中并无局域电矩，但

观察到 TSC; 这时的 TSC 来源于局域束缚空间电荷^[7]. 作者甚至在液态的苯和汽油中也观察到 TSC 讯号, 它也来自高绝缘物中束缚的空间电荷. 其实, 即使是极性物质, 其中存在的局域束缚空间电荷也会制约着固有电矩的取向运动^[9]. 要解释图 4 和图 5 的实验结果, 可从被冷冻下来的束缚空间电荷的扩散运动考虑; 有关问题将另文发表.

比较 Pillai 等人的等速升温 TSC 结果, 图 2 中 PP 在约 146 °C 的 TSC 峰是晶态与非晶态转变中束缚空间电荷电位移运动的贡献^[7]. 图 4 和图 5 表明, 在 70 和 40 °C 附近, PP 出现结构转变. 在聚合物的结构转变中, TSC 和弛豫时间 τ 都出现峰值. τ 的峰值的出现, 类似于晶体结构转变中的所谓临界慢化现象^[6].

参 考 文 献

- 1 Turnhout J Von. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets, Amsterdam Oxford New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1975
- 2 王力衡. 介质的热刺激理论及其应用, 北京: 科学出版社, 1988
- 3 刘付德, 凌志远, 熊茂仁. 中国科学, A, 1995, 25(7): 725
- 4 Haridoss S. *Physica*, 1979, 96B:129
- 5 李景德, 郑 风, 曹万强. 科学通报, 1996, 41(B):863
- 6 方俊鑫, 殷之文. 电介质物理学, 北京: 科学出版社, 1989
- 7 Pillai P K C, Narula G K, Tripathi A K, et al. *Phys. Stat. Sol. A*, 1981, 67:649
- 8 Li Jingde, Tang Xingue, Fan Yangcai, et al. *Chinese Phys. Letts.*, 1995, 12(12): 763
- 9 Williams G. *Chemical Reviews*, 1972, 72(1): 55

Thermally Stimulated Current of Polypropylene in Equilibrium and Non-equilibrium State

Cao Wanqiang Wang Yong Li Jingde
(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Usually the thermally stimulated current (TSC) is a result of measurement for rising temperature at constant rate. To give an explanation of this result, two TSC equations are assumed. If TSC is measured at stepped increasing temperature, there is no need of any equation to use as assumption. The experimental results of two methods for polypropylene are compared. It shows that the usual TSC equations are not correct for TSC measurement; although these equations are correct in thermal equilibrium state of crystal, but they can not be used for polymer particularly in non-equilibrium state.

Keywords: Polypropylene, Thermally stimulated current, Dielectric spectroscopy