

聚合物的介电谱

[匈] 彼得 赫德维格著

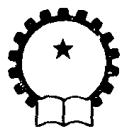
.2

机械工业出版社

聚合物的介电谱

[匈] 彼得 赫德维格著

第一机械工业部桂林电器科学研究所译



机械工业出版社

本书为聚合物介电物理方面的一部专著，基础与应用并重，它阐述利用介电性能的温度、频率等关系曲线来分析、预测和判断电介质的各种变化规律。

该书重点讨论记录式的测量技术，介绍了六十年代以来新出现的一系列记录式和自动测量的方法及装置；系统地讨论了利用介电谱法来研究固化过程和老化机制的可能性和实际应用；对低温松弛现象及某些影响因素也作了较详细的介绍。

本书可供有关专业的科研、技术人员及大专院校师生参考。

**DIELECTRIC
SPECTROSCOPY OF POLYMERS
PETER HEDWIG
© Akadémiai Kiadó Budapest 1977**

聚合物的介电谱

〔匈〕彼得·赫德维格 著

第一机械工业部桂林电器科学研究所 译

*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南街一号）

（北京市书刊出版业营业许可证出字第117号）

重庆印制一厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 787×1092 1/32 ·印张13⁷/₈ ·字数303千字
1981年12月重庆第一版·1981年12月重庆第一次印刷

印数 0.001—2,000 ·定价 1.40元

*

统一书号：15033·4922

译 者 的 话

本书是匈牙利塑料研究所彼得·赫德维格编著的一本比较集中介绍聚合物介电谱的专门著作。

本书共分七章：第一章从化学键理论、统计热力学和唯象理论等不同方面讨论介电谱的基本原理；第二章主要从微观角度讨论介电谱和分子结构和分子运动的关系；第三章着重介绍自动记录式的介电测量方法；第四章和第五章分别介绍纯聚合物和多组份聚合物材料的介电谱的共同特性；第六章和第七章分别介绍介电谱法在聚合物固化和老化过程中的应用。

本书由吴炳川翻译、漆宗能(中国科学院化学研究所)、张书缙(第一机械工业部桂林电器科学研究所)审校，李从周(中国科学院物理研究所)、王金山(北京师范大学)、李维宪(上海电器科学研究所)等同志也参加了部分章节的审校。在译校过程中，我们还得到一些同志的帮助，对译稿提出了宝贵意见并协助抄写部份译稿，在此深表谢意。

由于我们的专业知识水平有限，译文中错误或不妥之处在所难免，敬请读者指正。

符 号

c	光速	$\mathcal{I}$	库伦积分
c_P	定压比热	i	虚数单位
c_V	定容比热	I	电流
$\mathcal{D}$	电位移矢量	I	键的离子性
d	距离	j	电流密度矢量
e	电荷	J^*	复力学柔量
$\exp$	指数函数	J'	复扭转柔量的实部贮能柔量
E	能量	J''	复扭转柔量的虚部损耗柔量
E^*	复抗张模量 (杨氏模量)	k	反应速率常数
E'	抗张贮能模量	k	Boltzmann 常数
E''	抗张损耗模量	k	波矢
$\mathcal{E}$	电场矢量	$\mathcal{K}$	交换积分
f	键电荷	l	距离
f	分布函数	$\mathcal{L}$	Laplace 变换
F	自由能	L	Liouville 算符
$\#$	力	m^*	有效质量
g_r	Kirkwood降低因子	m	质量
G^*	复扭转模量	m	克分子分数
G'	扭转贮能模量	n	粒子数
G''	扭转损耗模量	n	折射率
h	Planck 常数	N_A	阿伏伽德罗常数
$\hbar = \frac{h}{2\pi}$		p	线动量 矢量
H	哈密顿函数	p	线动量 绝对值
$\hat{H}$	哈密顿算符	p	压力
$\mathcal{H}$	磁场矢量	P	几率
		$\mathcal{P}$	极化强度矢量

q	广义坐标	δ	诱导参数
Q	品质因数	δ	Dirac δ 函数
r	矢径	ϵ^*	复介电系数张量
R	气体常数	ϵ'	复介电系数实部
R	键距、键长	ϵ''	复介电系数虚部
R	电阻	ϵ	消光系数
S	熵	η	粘度
t	时间	θ	转动惯量
T	温度	θ	热力学分布函数的模数
T_g	玻璃-橡胶态转变温度	ν	频率
T_g	玻璃转变温度	μ	化学势
T_{ll}	液-液转变温度	μ	偶极矩 矢量
T_m	晶体熔融温度	μ	偶极矩 绝对值
T_1	自旋-晶格松弛时间	$\mu_{\text{有效}}$	有效偶极矩 矢量
T_2	自旋-自旋松弛时间	λ	波长
$T_{1\rho}$	旋转坐标自旋-晶格松弛时间	A	对数衰减
X	Pauling 电负性	ϕ	偶极自相关函数
X	Flory 相互作用参数	φ_i	原子轨道
Y	导纳	ψ_i	分子轨道
v	速度 绝对值	x^*	复极化率
v	速度 矢量	x'	复极化率实部
V	体积	x''	复极化率虚部
V	电压 电位	σ	机械应力
W	非平衡自由体积	σ	电导率
W	重量份数	ρ	电阻率
α	体积膨胀系数	ρ	密度
γ	力学应变	ρ_e	电子电荷密度
γ_1	旋磁比	ω	角频率
Γ	gamma 函数	Ω	欧姆 电阻的单位

目 录

符 号

第一章 介电谱的基本原理	1
1.1 偶极矩的起因	2
有效偶极矩	8
缺陷偶极矩	16
1.2 统计理论	20
体系对外部微扰的线性响应	20
在交变外电场中的电荷体系	24
偶极自相关函数	26
色散关系	31
局部平衡	32
1.3 唯象理论	36
粘弹体系的基本模型	37
松弛时间分布	47
圆弧图	51
松弛时间与温度的关系, 温度作变量	53
第二章 聚合物的结构转变与分子运动	58
2.1 聚合物的转变类型	59
结构转变	61
分子局部运动引起的转变	62
非晶态聚合物的转变例, 聚甲基丙烯酸甲酯	64
与晶相有关的转变	67
结晶聚合物的转变例, 聚三氟氯乙烯	70
2.2 玻璃-橡胶态转变	72
玻璃态的非平衡特性	77
玻璃-橡胶态转变的理 论	79

用自由体积理论解释 WLF 方程.....	82
自由体积理论推广至膨胀计法的 T_g 以下的温度.....	85
有效温度, 广义 WLF 方程.....	87
体积松弛.....	88
2.3 玻璃态的转变.....	90
构象转变的一般公式.....	91
α -、 β -和 γ -转变过程的混合.....	94
位垒理论.....	97
低温松弛.....	100
非晶态聚合物的低温转变 (T_{gs} 型) 例: 聚苯乙烯.....	102
量子隧道效应.....	108
2.4 结晶聚合物的转变.....	110
有序晶相中的运动.....	111
聚合物晶体缺陷引起的转变.....	114
聚合物晶体中的螺旋位错.....	114
晶体中端基转动引起的介电吸收例: 聚甲醛.....	117
取向效应.....	121
第三章 实验方法.....	129
3.1 直流法.....	130
傅里叶变换介电谱仪 (时域技术)	134
介电去极化谱法 (热释电流法)	136
程序控温.....	138
3.2 低频和中频 (20赫~2兆赫) 范围内用的自动记录介电谱仪.....	144
自动平衡电桥.....	144
直接记录式介电谱仪.....	148
计算机化的圆弧图测量装置.....	152
3.3 高频下的介电研究.....	153
微波频率下的测量.....	157

微波谐振法	160
3.4 其它有关方法	165
热-机械测量法与膨胀计法	165
力学松弛谱法	168
差示扫描量热法	171
核磁共振法	176
第四章 纯聚合物的介电谱	185
4.1 非极性聚合物	185
聚乙烯的介电谱	186
聚四氟乙烯	192
4.2 具有柔性极性侧基的聚合物	196
聚丙烯酸烷基酯和聚甲基丙烯酸烷基酯	196
酯侧基 R_2 的取代效应	197
α -基 R_1 的取代效应	201
立体规整性的影响	206
聚乙烯基酯	209
聚乙烯基烷基醚	213
4.3 极性侧基刚性连接在非极性主链的聚合物	215
聚氯乙烯和有关的卤代聚合物	216
聚乙烯醇缩醛	222
4.4 具有极性主链的聚合物	224
含氧聚合物	225
聚酯和聚碳酸酯	228
聚对苯二甲酸乙二醇酯	229
结晶度的影响	231
氢键链	232
4.5 含氢键的聚合物	233
具有线型氢键链聚合物的典型转变	235
纤维素衍生物	239

第五章 多组份聚合物的介电谱	247
5.1 均匀体系, 增塑聚合物和聚合物溶液	247
相容性.....	248
增塑剂的效率.....	250
增塑聚合物介电谱的预期特性.....	252
增塑聚氯乙烯的介电谱.....	256
反增塑作用少量增塑剂对聚氯乙烯 β -转变的影响.....	261
增塑聚丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸甲酯.....	264
聚合物溶液.....	269
5.2 不均匀体系, 填料和其他非相溶性添加剂的影响	274
Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) 极化.....	274
非极性填料的影响.....	281
导电填料的影响.....	285
痕量水和溶剂的影响.....	285
杂质(催化剂、稳定剂、抑制剂)的影响.....	287
5.3 共聚物和聚合物共混物的介电谱	289
共聚物和聚合物共混物的玻璃-橡胶态转变.....	290
二次转变.....	299
共聚物的有效偶极矩.....	299
第六章 介电谱法研究交联过程	304
6.1 方法的可能性 实验方面	304
在紫外线或高能辐照过程中的测量.....	309
瞬时直流电导法和去极化法.....	310
6.2 橡胶硫化	312
未硫化橡胶的介电性能.....	313
用硫磺硫化.....	317
用过氧化物和辐照硫化.....	321
填料的影响.....	323

6.3	环氧和酚醛树脂的固化.....	325
	介质损耗因数与固化时间关系的测量.....	329
	酚醛树脂的固化.....	331
6.4	聚酯树脂的固化.....	335
	固化过程中电导率的变化.....	337
	介电谱.....	340
	木板-聚酯复合材料的固化.....	342
6.5	聚氯乙烯的辐照交联.....	345
第七章	介电谱法研究老化过程.....	350
7.1	典型的老化过程.....	351
	主链断裂的老化过程.....	351
	侧基断裂和主链共轭的老化.....	358
7.2	聚乙烯氧化降解的介电研究.....	364
7.3	聚氯乙烯老化的介电研究.....	374
7.4	物理老化.....	379
	在高于或低于 T_g 下的贮存效应.....	379
	织构老化.....	379
	增塑剂的损失.....	385
	相分离过程.....	387
附录	聚合物的松弛图.....	389
参考书		407
参考文献		408
主题索引		421

第一章 介电谱的基本原理

介电谱 (Dielectric spectroscopy) 建立在电磁辐射和被测材料电偶极矩相互作用的基础上, 其辐射作用频率范围在 $10^{-6} \sim 10^{10}$ 赫之间。在 10^{10} 赫以上的红外区和紫外区, 材料对辐射的吸收和发射是由感生电矩变化引起的, 后者取决于原子或分子极化率, 在较低的频率下, 感生电矩的贡献变成比体系中永久偶极矩的小, 因此, 介电谱对研究气相或溶液中的极性分子是有用的, 在这些情况下, 对辐射的吸收主要是由于永久偶极子的再取向。这种方法自从 1913 年由德拜提出以来, 一直被用于测定分子的偶极矩和研究液体以及固体的结构。

在凝聚相中, 情况比较复杂, 因为这种体系中的电子状态不能用分子轨道来描述, 要考虑集合晶态 (激子态)。研究表明, 固体的介电行为只有用激子态才能进行严谨的解释 (Rice 等, 1967), 由于这种缘故, 即使在低频区, 感生电矩对辐射吸收仍可以有明显的贡献, 另外, 分子或基团偶极矩受到分子间相互作用的强烈影响, 这种相互作用也可以用激子态来描述。

在聚合物固体或粘弹体中, 激子态对永久偶极矩的作用并非很大, 至少它弱得允许把某些原子团或键分开来考虑, 因而, 在基态, 可以把含某些极性基的聚合物固体一级近似地看作是相互作用不很强的电偶极子体系, 这样, 原来只适用于气体和液体的介电谱法也能近似地应用于聚合物固体。

在过去的25~30年中,在这方面所进行的研究都是基于这种近似,只有最近才开始注意到聚合物中的诱导极化效应,这种极化效应和激子态直接有关,并且也与固体的物理结构有关。

材料对外电场的响应实质上是一种统计效果,单个偶极矩的取向是无法观察到的,只能够测量系综的整体极化,这意味着介电谱是基于统计热力学的考虑,所以,本章除阐述分子偶极矩的起因外,还简要地讨论偶极子体系对外电场的响应。

1.1 偶极矩的起因

偶极矩是由于体系中正负电荷密度的不对称性产生的,正电荷来自原子核,它是定域的,正电荷密度变化是分子结构转变(异构化、基团转动或者在固态下的转变,例如重结晶、局部运动和振动等)引起。负电荷密度来自电子体系,它们是非定域的,其非域化程度取决于分子的化学结构。

一个分子的总偶极矩:

$$\mu = \int r [\rho_e(r) + \rho_n(r)] dr \quad (1.1)$$

式中, $\rho_e(r)$ 、 $\rho_n(r)$ 分别为电子电荷密度和核电荷密度。

分子中,电子密度可通过把分子波函数写成原子轨道的线性组合来计算(例如见pilar,1968)

$$\psi = \sum \lambda_i \varphi_i$$

式中, λ_i 是权重因数, φ_i 是原子轨道。

电子电荷密度表示成

$$\rho_e = -e \psi^* \psi$$

式中, e 是电子电荷, ψ^* 是 ψ 的复共轭。

体积 V 中的总电子电荷:

$$e(V) = -e \int \psi^* \psi dV$$

原则上, 分子的电子电荷分布是可以计算的, 当核的平衡位置知道时, 正电荷的分布也可知, 于是分子的偶极矩便能够计算。实际上, 这种计算是极其困难的, 这就是为什么经常把一个分子的总偶极矩当作是键 (偶极) 矩的矢量和来处理

$$\mu = \sum_{i=1}^N \mu_i$$

键偶极矩的绝对值可以下式近似表示:

$$\mu_i = 4.8RI \quad (1.2)$$

式中, R 是键长, I 是键的离子性。

分子中 A 和 B 之间键的离子性可用 Pauling 电负性 (Pauling, 1960) X_A 和 X_B 表示如下

$$I(AB) = 1 - \exp \left[- \frac{(X_A - X_B)^2}{4} \right] \quad (1.3)$$

Pauling 电负性定义为:

$$X_A - X_B = [0.18E_{AB} - (E_{AA}E_{BB})^{1/2}]^{1/2} \quad (1.4)$$

式中, E_{AB} 是键的总结合能, E_{AA}, E_{BB} 分别为相应的同类原子的结合能。

根据电子组态的类型, 键偶极矩分为如下三种主要类型 (参考文献 Hedvig, 1975):

(1) σ -键偶极矩, 这种偶极矩是由 σ -键的特征函数的离子部分决定的, 由原子 A 和 B 形成的 σ -键的分子轨道是

$$\psi_{AB} = \lambda_A \varphi_A + \lambda_B \varphi_B$$

式中, φ_A 和 φ_B 是原子轨道, λ_A 和 λ_B 是权重因数。

σ -键偶极矩定义为

$$\mu_{\sigma} = [\lambda_A^2 - \lambda_B^2]eR + 4e\lambda_A\lambda_B r_{AB} \quad (1.5)$$

式中, $\lambda_A^2 - \lambda_B^2$ 称作 Mulliken 键电荷, R 是键长, 键电荷表示键的离子特性, 方程 (1.5) 的第二项是交迭电荷的贡献, 其中

$$r_{AB} = \int r \varphi_A \varphi_B dv$$

是原子 A 和 B 的电子密度的交叠距离。

方程 (1.5) 的定义仅是一种近似, 因为它假设交迭电荷是对称分布在原子 A 和 B 之间。显然, 这在一般的情况下是不真实的, 对电子电荷密度更严格的讨论见文献 Politzer 和 Harris(1970)。

(2) 中介态或 π -键偶极矩, 这种偶极矩是由于取代基的诱导效应造成 π -电子电荷密度形变引起的, 取代基的主要作用是改变 π -电子系统的库仑积分, 例如对于取代苯, 其环碳的库仑积分表示成

$$\mathcal{J} = \mathcal{J}(C) + \delta \mathcal{K}(C) \quad (1.6)$$

其中 $\mathcal{J}(C)$ 是未取代化合物中环碳的库仑积分

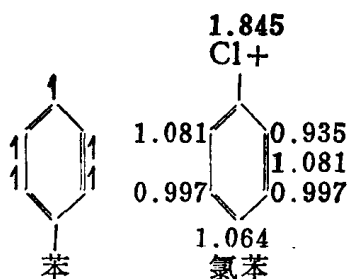
$$\mathcal{J}(C) = (\varphi_i | \hat{H} | \varphi_i)$$

式中, φ_i 是原子轨道, $\hat{H}$ 是体系的哈密顿算符, $\mathcal{K}(C)$ 是未取代化合物的交换积分

$$\mathcal{K}(C) = (\varphi_i | \hat{H} | \varphi_i)$$

δ 为表征取代基诱导效应的参数, 其值取决于取代基的电负性和键的极化率。

让我们以下的例子来说明氯代对苯环 π -电子密度的影响



由上图可见，氯代使均匀的 π -电子密度形变，导致产生 2.3 德拜的 π -键偶极矩，其负电荷中心在苯环上，正电荷在氯原子上。

(3) 未共(享)电子对偶极矩，这是由非束缚电子产生的，只有杂化轨道，它们的值才不等于零，未共(享)电子对偶极矩表示为

$$\mu_{lp} = \frac{4e}{1 + \lambda^2} r_{lp} \quad (1.7)$$

式中， λ 是由 S 轨道和 P 轨道构成的杂化轨道的混合参数

$$\varphi = \frac{S_i + \lambda P_i}{(1 + \lambda^2)^{1/2}} \quad (1.8)$$

r_{lp} 是 S -和 P -轨道之间的交叠长度。

$$r_{lp} = \int r(sp) dv \quad (1.9)$$

对于碳原子的各种杂化轨道，未共(享)电子对偶极矩如下：

$$\lambda=1 \quad \mu_{lp}(sp) = 4.5 \text{ 德拜}$$

$$\lambda=2 \quad \mu_{lp}(sp^2) = 4.2 \text{ 德拜}$$

$$\lambda=3 \quad \mu_{lp}(sp^3) = 3.9 \text{ 德拜}$$

某些键偶极矩列于表 1.1，这些偶极矩是根据 CH 键是 C^-H^+ 极化和甲基是四面体构型的假设，从相应的甲基化

合物的测定值计算的, 例如氯代甲烷, 四面体角是 109.5° , 因而, 沿 C—Cl 键轴的 $C^-—H^+$ 偶极矩的分量为 $\mu(C—H)\cos(180-109.5^\circ) = \frac{1}{3}\mu(C—H)$, 由于有三个 C—H 键对沿 C—Cl 键轴的总偶极矩贡献, 而且 $\mu(C—H)$ 等于 0.4 德拜, 所以, C—Cl 键的总偶极矩是 $\mu(C—Cl) = \mu(CH_3Cl) - \mu(C—H) = 1.87 - 0.4 = 1.47$ 德拜 其他构型的偶极矩同样可以计算。

表 1.1 键偶极矩 (根据 Minkin 等, 1968)

键	偶极矩 单位: 德拜 ($10^{-18}e.s.u.$)	键	偶极矩 单位: 德拜 ($10^{-18}e.s.u.$)
$\begin{array}{c} \diagup C-F- \\ + \quad - \end{array}$	1.39	$\begin{array}{c} \diagup C=N- \\ + \quad - \end{array}$	1.4
$\begin{array}{c} \diagup C-Cl- \\ + \quad - \end{array}$	1.47	$\begin{array}{c} \diagup C=O \\ + \quad - \end{array}$	2.4
$\begin{array}{c} \diagup C-N< \\ + \quad - \end{array}$	0.45	$\begin{array}{c} \diagup C=S \\ + \quad - \end{array}$	2.0
$\begin{array}{c} \diagup C-O- \\ + \quad - \end{array}$	0.7	$\begin{array}{c} -C\equiv N \\ + \quad - \end{array}$	3.1
$\begin{array}{c} \diagup C-S- \\ + \quad - \end{array}$	0.9	$\begin{array}{c} H-O \\ + \quad - \end{array}$	1.5
		$\begin{array}{c} H-N< \\ + \quad - \end{array}$	1.3
		$\begin{array}{c} H-S \\ + \quad - \end{array}$	0.7
$\begin{array}{c} C(sp^3)-C(sp^2) \\ + \quad - \end{array}$	0.69	$\begin{array}{c} \diagup Si-C\equiv \\ + \quad - \end{array}$	1.2
$\begin{array}{c} C(sp^3)-C(sp) \\ + \quad - \end{array}$	1.48	$\begin{array}{c} \diagup Si-H \\ + \quad - \end{array}$	1.0
$\begin{array}{c} C(sp^2)-C(sp) \\ + \quad - \end{array}$	1.15	$\begin{array}{c} \diagup Si-N< \\ + \quad - \end{array}$	1.55

表 1.1 中的键偶极矩以德拜为单位, 1 德拜等于 $10^{-18}e.s.u.$, 由于电子的电荷 (单位电荷) 是 $4.8 \times 10^{-10}e.s.u.$, 要产生 1 德拜的偶极矩, 单位正负电荷中