

聚合物的电性和磁性

顾振军 王寿泰 编著



上海交通大学出版社

1. 23

1

06-28
1

聚合物的电性和磁性

顾振军 王寿泰 编著

上海交通大学出版社

内 容 提 要

本书从化学角度来对聚合物材料的电性和磁性进行综述和分析,试图探索聚合物的电性和磁性与其化学结构和物理结构之间的相互依赖关系,为在化学上控制其性能参数的数值提供基础知识。

在综述和分析电性能时,尽管仍以传统的四大参数为纲,但均密切联系现代高技术中所需要的各种聚合物功能材料提供的特种电性。因为这些特种电性实际上均与四大参数中之一个或几个参数有关。这四个参数是:介电常数,介质损耗角正切,介质击穿和电导。在综述和分析磁性能时,则更是以现代高技术为纲而编写的。由于导电聚合物的发展迅速,本书有相当的篇幅讨论了合成金属。

本书可作为高等院校的教材,也可作为从事与聚合物电磁性能有关的科研人员、工程技术人员参考之用。

聚合物的电性和磁性

出 版:上海交通大学出版社

(淮海中路1084弄19号)

发 行:新华书店上海发行所

印 刷:常熟文化印刷厂

开 本:787×1092(毫米)1/16

印 张:23

字 数:568000

版 次:1990年12月 第一版

印 次:1991年1月 第一次

印 数:1—1550

科 目:238—299

ISBN 7-313-00763-9/TQ·31

定价: 4.55 元

序

本书从化学角度对聚合物材料的电性和磁性进行综述和分析。在书中所涉及的聚合物材料,从最为绝缘的起,一直到最为导电的为止。本书企图在范围广泛的聚合物材料中,根据大量的实验和理论文献,试图探索聚合物的电性和磁性与其化学结构和物理结构之间的相互依赖关系。

随着具有特种电性和磁性的新型聚合物材料的开发,例如,压电聚合物、热电聚合物、铁电聚合物、摩擦起电聚合物、光电聚合物、光导电聚合物、铁磁聚合物等等,似乎所涉及的电性和磁性范围也已相当广阔。但是,即使就形形色色的特种电性而言,它们基本上还是受制于聚合物电性能的四个基本参数。这四个基本参数是:介电常数,介质损耗角正切,耐电强度和导电率。所以本书的内容基本上以这四个基本参数为主。

对于在电气和电子工程领域内使用聚合物材料的广大化学和工程技术人员,最感兴趣的问题是怎样选用和设计具有一定电性和磁性的聚合物材料以及怎样对其四个基本参数的具体数值进行大幅度或小范围的化学控制。本书便是针对着这一原则而编写的。此外,本书还提供了有关聚合物电性的四个基本参数以及与之相关的性能参数的数据的大量列表,并附有数据的文献来源,以使本书可成为对技术人员很有实用价值的参考书,以有利于化学和工程技术人员提高工厂产品的质量。

由于聚合物合成金属和聚合物磁性材料都是近年来才开始积极发展的材料,其未来动向如何,现今很难作出预测。本书仅就现有的发展水平进行综述,尤其是作者才疏学浅,如果估计有所差错,还请读者鉴谅。

本书部分内容取自作者们多年来在西安交通大学和上海交通大学对大学本科生和研究生讲课时的讲稿,所以本书也可作为高等学校电气绝缘专业、电子材料专业和高分子材料专业的教科书或教学参考书。

参加本书编写工作的还有傅玲玲、张国光、杨保京。全书由顾振军进行文字统一和总的校阅。

顾振军 王寿泰 杨保京 傅玲玲 张国光
于上海交通大学 1990.8

目 录

第1章 聚合物电性能的四个基本参数	1
1.1 引言	1
1.2 聚合物的电性能	2
1.3 聚合物电性能的化学剖析	5
1.4 对聚合物作为电气绝缘材料的要求	9
1.5 聚合物作为具有特种电性能材料的应用	11
1.6 参考文献	14
第2章 聚合物的介电常数	19
2.1 序言	19
2.2 历史的回顾	19
2.3 基本关系	20
2.4 聚合物的极化	22
2.5 极化和介电常数	24
2.6 自发极化或铁电性	26
2.7 界面极化	28
2.8 超电子极化——界面极化的特殊情况	31
2.9 怎样保持介电常数低	32
2.10 怎样保持介电常数高	33
2.11 介电常数与频率的依赖关系	43
2.12 介电常数与温度的依赖关系	45
2.13 作为频率和温度函数的介电常数	47
2.14 参考文献	47
第3章 聚合物的介质损耗角正切	51
3.1 序言	51
3.2 历史的回顾	51
3.3 基本概念	51
3.4 增塑对介质损耗的影响	54
3.5 分子量对于介质损耗、松弛时间和活化能的影响	57
3.6 超分子结构对介质损耗的影响	70
3.7 聚合物的介电谱	72
3.8 怎样保持介质损耗角正切低	76
3.9 在介质加热应用中具有高 $\tan \delta$ 的聚合物	77
3.10 具有低介质损耗角正切但高介电常数的聚合物	78
3.11 在结晶聚合物中介电松弛的孤子模型	81

3.12 参考文献	82
第4章 聚合物的介质击穿	87
4.1 引言	87
4.2 聚合物中的树枝化	87
4.3 基本的观察和术语	88
4.4 电树枝的引发	88
4.5 电树枝的增长	90
4.6 试验	90
4.7 电树枝化的阻抑	96
4.8 聚合物结构的考虑	103
4.9 温度、电压和机械应变的影响	103
4.10 水树枝化	103
4.11 水树枝的引发	106
4.12 水树枝的增长	112
4.13 试验	113
4.14 水树枝化的阻抑	114
4.15 耐树枝化绝缘的准则	115
4.16 聚合物的介质击穿	116
4.17 历史的回顾	116
4.18 基本的观察	117
4.19 介质击穿理论	118
4.20 介质击穿的主要机理	121
4.21 聚合物结构与介质击穿	126
4.22 增塑对介质击穿的影响	136
4.23 填料对介质击穿的效应	139
4.24 分子量对介质击穿的效应	141
4.25 形态学对介质击穿的效应	143
4.26 改进耐电强度的添加剂	145
4.27 如何保持耐电强度高	147
4.28 电老化	148
4.29 实验的试验方法	152
4.30 参考文献	155
第5章 聚合物中的电导	171
5.1 引言	171
5.2 绝缘聚合物中的电导过程	171
5.3 实验技术和数据	205
5.4 结论	216
5.5 合成金属	216
5.6 基本考虑	219

5.7	聚合物中的电荷	220
5.8	掺杂共轭聚合物中电荷的传输	226
5.9	导电聚合物的制备	230
5.10	具有特种性能的导电聚合物	242
5.11	超导聚合物	245
5.12	分子电子学	253
5.13	生物电子学	256
5.14	分子电子学的研究集体	259
5.15	参考文献	260
第6章	聚合物电性能参数的综述	282
6.1	序言	282
6.2	电性能四个基本参数的相关性	282
6.3	介质击穿	284
6.4	绝缘聚合物中分子量、形态学和增塑对导电率的效应	286
6.5	具有选定数值的材料	286
6.6	参考文献	292
第7章	聚合物的磁性	293
7.1	引言	293
7.2	有机化合物的磁性	293
7.3	铁磁有机聚合物	302
7.4	磁性金属有机聚合物	307
7.5	聚合物电磁波吸收材料	309
7.6	参考文献	311
附录 I	介电常数	314
II	损耗因数	329
III	耐电强度	344
IV	耐电弧性	350
V	导电率	352
VI	水蒸气渗透率	355
VII	吸水性	357

第1章 聚合物电性能的四个基本参数

1.1 引言

古代的人民习惯于把世界上的材料分为动物、植物和矿物三类。在这些材料中的一个突出性能,是其可作为传递热能或其他形式能量的导体的能力。虽然动物和植物材料一般都是共价键键合的有机化合物,因而不传热材料,但是矿物的还原产品金属却是良好的导热体。在发现了电能之后,经发觉动物和植物材料也是电流的非导体,但金属一般却都是良好的导体。现今我们的许多工业发展,都是基于把有如聚合物(聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等等)那样的有机材料应用作为热和电的绝缘体以及把金属应用作为两者的导体。

但是,现代生活方式已不能满足于仅仅把聚合物应用作为传统的热和电流的绝缘体。例如,有机聚合物在商业上已被应用作为电的导体。可供移植的心脏起搏器(图 1.1)就在其小型的 $\text{Li}-\text{I}_2$ 原电池中应用聚 2-乙炔基吡啶的碘络合物作为阴极^[1]。这个络合物起了双重的作用:既作为电池反应 $2\text{Li} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{LiI}$ 的碘源,又作为把电流载送到收集器的电子导体。这个聚合物的络合物的导电率固定在 $10^{-3}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。这个具有就地生成的 LiI 电解质的固态电池具有能量密度 120 Whkg^{-1} , 而最好的铅酸蓄电池仅为 30 Whkg^{-1} 。此外,它的使用寿命可达 10 年。

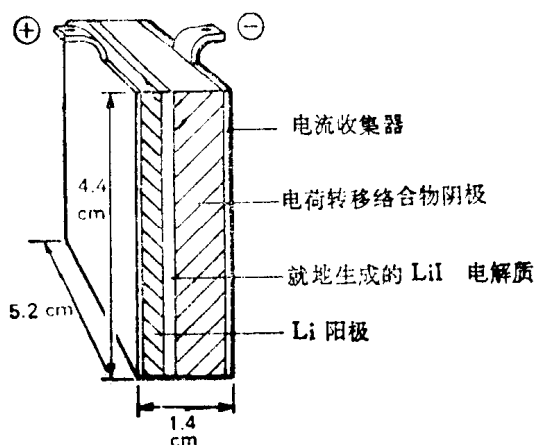


图 1.1 可供移植的心脏起搏器

聚合物材料在导热方面也出现了问题^{[2] [3]}。例如,汽车工业正千方百计企图在汽车上用越来越多的塑料部件来减轻重量从而提高热效率。但是其关键在于要能在几分之一分钟内制造部件。在使用常用塑料成型部件的过程中,热量输入和输出部件需要的时间远比金属成型部件长,从而使生产同一数量的塑料部件要大大地延长生产周期。如能使塑料的导热率提高一至两个数量级,肯定将是一个巨大的技术进展。

固体的热传导是一个困难和易被忽视的课题。其原因之一是很难正确地测量导热率，特别是在非常高和非常低的温度之下。图 1.2 所示的 Goldsmid 设备^[4]是比较正确的技术之一，可用米对导热率在 $0.02 \text{ Wcm}^{-1}\text{°C}^{-1}$ 以下和 $0.1 \text{ Wcm}^{-1}\text{°C}^{-1}$ 的材料测定其导热率的绝对值，估计的正确度为 3%。

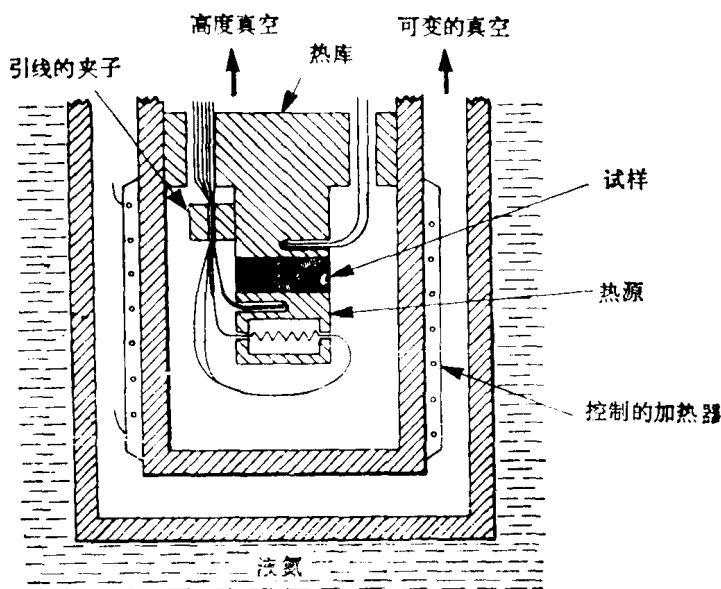


图 1.2 绝对测定不良导热体的导热率的设备

另一个原因是在使用晶格振动来解释热能传送所出现的主要理论困难。还有一个原因是除半导体工业之外，制造出的大多数固体都是纯度多变和形态复杂。由于这些问题的复杂性以及在这一方面的进展缓慢，在现阶段来理解聚合物电性能的基本参数要比讨论导热率更有意义。

1.2 聚合物的电性能

1.2.1 对电场作出反响的类型

聚合物的电性能就是对聚合物施加电场时它所作出的反响。因此聚合物的电性能包括范围非常不同的各种分子现象。与金属对电场的反响仅仅出现一种电子电导不同，聚合物可以以各种不同的方式作出反响，因此可观察到一整套微妙而精细的电效应。例如，在施加的电场的影响下因分子的扭曲和排成直线而导致的极化现象变成非常明显。观察各种不同种类的这种极化，不仅对于电响应本身的本质提供有价值的内情，而且也提供有效的方法来探索分子动力学。因此电性能的研究还可作为纯机械性能研究的补充，其共同目标是在分子水平上理解聚合物的性能和行为。此外，电性能的研究也可为聚合物的热性能和光性能的更为基本的理解提供线索。

迄今为止还没有发现完全没有电导过程的聚合物，尽管它所具有的载流子数量可以是非常的小。在基本上是绝缘的聚合物中，可以以各种不同的方式进行低水平的电导。电导往往可以来自杂质，因为杂质能提供低浓度或电子或离子形式的载流子。在高电场之下，电极可以

向聚合物注射进新的载流子（空穴和电子）。在非常高的电场之下，所有这些和那些过程都能导致作为绝缘材料的聚合物被完全击穿。

对聚合物施加以电场，会使聚合物中存在的任何电荷进行重新分布，只要它们在所施的电场的时间间隔内有足够的迁移率。如果某些迁移的电荷能够通过整个材料扩散，并且能够通过电极和材料的界面迁移，那末这个电荷便构成直流电导。在另一种情况下，如果迁移的电荷在电场作用下的扩散受到空间上的限制，聚合物便被电场极化而不出现直流电导。

1.2.2 电荷迁移的局限性

对电荷迁移的限制共有两种情况。第一种情况是，电荷可迁移到边界，但要进一步传送则或是受到限制，或是完全被阻抑。属于这一类的限制边界，可以是：（1）有如在电子极化和原子极化情况中的分子外形，（2）有如在聚电解质在溶液中的离子气氛情况中的再从分子外形扩充出去，和（3）构成对固体材料中的电荷是半渗透或不渗透的相边界。对于最后一种情况，这个现象被称为界面极化。

限制电荷迁移的第二种情况发生于偶极因其相对于电场方向的倾斜的再分布而造成的极化。这种定向极化不必涉及到偶极的完全转动扩散；甚至于受到限制的转动或摆动就能够影响这种机理的极化。

1.2.3 四个基本参数

总的来说，聚合物对电场的反响可以被分为两个主要部分：

1. 介电性能
2. 本体电导性能

在四个基本参数中，表征介电性能的参数是：

- 1 A 介电常数，表示极化
- 1 B 介质损耗角正切，表示松弛现象

至于表征本体电导性能的参数则是：

- 2 A 耐电强度，表示击穿现象
- 2 B 导电率，表示电导

1.2.4 特种电性能

除了这四个基本参数外，聚合物的其他电性能也正在探索和研究中。许多具有特种电性能的聚合物材料正在积极发展中，其中包括压电、热电、铁电、摩擦起电、光电和光电导材料^{[5], [6]~[7]}。Brehner 已经编辑出^[8]聚合物的各种不同的电性能及其物理基础和具有不同的电性能的聚合物的应用的综述。但是，即使已经开发出新的特种电性能，而它们却仍是与四个基本参数有关的。因此对四个基本参数作详细的研究不仅可使人们更好地理解大分子的结构，而且还可使人们如何最好地充分利用所需要的聚合物性能。

这个情况可以用一个历史的例子来说明。在公元前 600 年之前，Miletus 的 Thales 已经知道非金属材料可贮存静电电荷。用一块布摩擦琥珀，就使琥珀取得能吸引小粒子的性能，希腊人给它取名为“elektron”，这便是现今称为“electricity”的来源。这个发现后来逐渐被扩大，到 16 世纪末，学者们已经认出有一系列的非导体可借助于这个技术起电和带电。但是，

一直到1919年，Eguchi报道了对于某些蜡的研究工作^[8]之后，才对这个课题进行系统研究。接着便在40年代研究在聚合物中贮存电荷的现象。后来再进行在薄的聚合物薄膜中保存电荷的研究，特别是从第一次报道了在传声器中使用薄膜驻极体之后^{[10] [11]}。在第1.5.2节中将讨论现今对驻极体的应用。

1.2.5 摩擦起电的顺序排列

早年的习惯是把这些能起电的材料排列成一张摩擦起电的顺序表。在表中的任何材料和另一个材料之间的相对极性，可以根据其在表中的位置而预测(表1.1)^[12]。

表 1.1 摩擦起电的顺序表

材料	极性
具有二氧化硅填料的硅橡胶	↑
加热抛光的硼硅(酸盐玻璃)	
窗玻璃	
苯胺甲醛树脂(酸催化的)	
聚甲醛	
聚甲基丙烯酸甲酯	
乙基纤维素	
聚酰胺-II	
聚酰胺-66	
岩盐, NaCl	
三聚氰胺甲醛树脂	
针织的羊毛	
加热抛光的二氧化硅	
丝织物	
聚丁二酸乙二酯	
乙酸纤维素酯	
聚己二酸乙二酯	
聚邻苯二甲酸二烯丙酯	
再生的纤维素海绵	
棉织物	
聚氨酯橡胶	
苯乙烯-丙烯腈共聚物	
苯乙烯-丁二烯共聚物	
聚苯乙烯	
聚异丁烯	
聚氨酯弹性泡沫	
表面磨光的硼硅酸盐玻璃	
聚对苯二甲酸乙二酯	
聚乙烯醇缩丁醛	
酚醛硬化的环氧树脂	
聚氯丁二烯	
丁二烯丙烯腈共聚物	
天然橡胶	
聚丙烯腈	

(续表)

材料	极性
硫	
聚乙烯	
聚碳酸酯	
聚二氯季戊醚	
加 25% 邻苯二甲酸二异辛酯的聚氯乙烯	
不加增塑剂的聚氯乙烯	
聚三氟氯乙烯	
聚四氟乙烯	

这个通过接触取得电荷的现象也可解释尘粒被塑料器皿吸引、在干燥的气候下地毯上累积电荷以及塑料外壳的无线电频率干涉(RFI)和电磁干涉(EMI)效应。最后,它也是所有的静电复印过程中的关键成分。

在摩擦起电中涉及到的电子态的微观本质还仍在研究中。现今还只有一个本体本征态的分子-离子模型能对电荷转移过程提供微观描述^[6]。要进一步理解这个现象,惟有等待能验证摩擦起电的电荷的微观本质的新实验才得以发展。

1.2.6 静电电荷

作为大多数固体聚合物示性的绝缘本质的后果,聚合物所取得的任何静电电荷都可保留很长的时间。因为仅仅由于不同材料之间的接触就可累积电荷,所以聚合物材料的带电乃是一种很为普遍的现象。虽然接触起电的电荷跟聚合物中所存在的总的正负电荷数量比较起来只是轻微的电荷不平衡,但它仍能产生很强的电场以至于在空气中出现电弧。例如,每一百万表面原子中只要有一个或两个额外的电子电荷,所导致的表面电荷密度就足够产生已超过空气击穿值的电场。电弧的存在意味着绝缘样品在其表面上往往存在着复杂和混乱的电荷分布,反映出充电和放电过程的复杂历史。

为要克服聚合物贮存静电电荷的倾向,过去所使用的方法是往橡胶中添加炭黑或乙炔炭黑、往塑料中添加金属粉末以及往合成纤维中掺杂加进金属纤维或金属涂层的纤维^[13]。

近年来对于静电学的研究出现了新的热潮,新的实验技术的发展已大大地改进了科学研究的范围。但是,研究静电学及其防止方法的基础,依然是有关聚合物中极化、松弛、电导和击穿现象的基本理论。

1.3 聚合物电性能的化学剖析

1.3.1 化学控制和结构控制

在合成化学家手中,聚合物可随心所欲地进行合成,并控制其性能至惊人的程度。这就是说,它的电气和电子性能当然也可进行控制和调节。因为在聚合物中存在着很大的多样性,这种多样性不仅出现于它的化学组成方面,也出现于它的结构和形态学方面,所以可很自然地期望到,在电性能方面必定也有很大的差异,其具体表现是,在四个基本参数的具体数值方面定

可出现非常广泛的变动范围。

所以聚合物电性能的化学剖析可分为聚合物成分的化学控制和结构控制两个部分。对于这样的控制共有两个主要方面。第一个方面是设计和合成能呈现所需电性能的新聚合物，例如，使介电常数很高或很低、使介质损耗很低、使电阻率很高、使导电率很高、使耐电强度很高以及任何其他特种的电性能。第二个方面则是针对着电性能并不是主要考虑的聚合物应用而言的，在这个情况中，对电性能参数作某些小量的调节仍是需要的，例如，如何使静电电荷的累积降至极小等。

为了说明怎样地对决定其电性能的聚合物组成进行化学控制和结构控制，下面便以压电聚合物和热电聚合物为例来进行讨论。

1.3.2 压电聚合物和热电聚合物

大多数压电聚合物和热电聚合物也都是聚合物驻极体。驻极体是其中的半永久极化跟半永久表面电荷有关的一种电介质材料。有几篇最近的综述和学术会议会议录已对这个课题提供了背景材料^{[14]~[15]~[16]}。在不同的聚合物驻极体中，最大压电性都和介电常数相关（图1.3）^[17]。而介电常数又基本上取决于化合物的化学结构。但是这并不是一个必要条件，因为

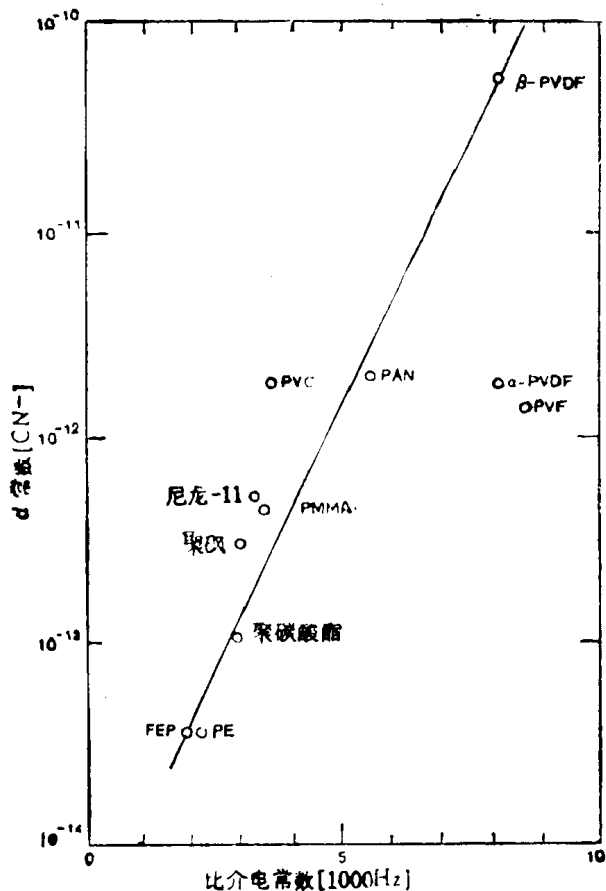


图1.3 聚合物驻极体中压电性和介电常数之间的对照

链的构型和本体的形态学也是同样重要的。所以,聚偏二氟乙烯PVF₂由于其高度极性的碳-氟键和很大的偶极矩 $\mu_0(6.4 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m})$,便具有很高的介电常数(8.0)和很高的压电常数 d 。其他的含氟聚合物,例如聚氟乙烯 PVF^{[18]~[19]}、氟乙烯和偏二氟乙烯的共聚物^[20]以及四氟乙烯和偏二氟乙烯的共聚物^[21],也都被认为是最好的压电聚合物。其他也能期望导致成为有用的压电聚合物的极性基有 C-Cl($\mu_0 = 7.0 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$)和 C-CN($\mu_0 = 12.9 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$)。引进这些极性基的典型聚合物有聚偏二氯乙烯($-\text{CH}_2\text{CCl}_2-$)_n和聚偏二氰乙烯 $[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2-]$ _n。从电活性的潜力来看,聚偏二氯乙烯类似于 PVF₂,但由于存在了体积庞大的氯原子(范德华耳半径 0.18 nm,而氟原子为 0.135 nm 和氢原子为 0.12 nm),妨碍了它的链生成高度极性的全反式构象。在含氰的聚合物中,最近已制备出偏二氰乙烯和乙酸乙烯酯的交替共聚物,能呈现与 PVF₂ 同一数量级的压电常数^[22]。

聚 合 物	压电常数, pC N ⁻¹	
	20℃	100℃
V(CN) ₂ -VAC 共聚物	5.0	10.0
PVF ₂	7.0	10.5

聚合物的压电性在其玻璃化转变温度附近急剧增加,同时电致伸缩常数增加和动力模量下降。上表的测出值对于 PVF₂ 是在 T_g 之上,而对于共聚物则在 T_g 之下。如果两种聚合物都在其 T_g 以下的温度进行测量比较,那末偏二氟乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物的活性要超出 PVF₂ 的 10 倍以上。

上面说明了化学结构的控制是如何地成为达到很高压电活性的一个积极因素的。但是,它也可不是一个足够条件。聚合物链的适当构型和本体形态学也同样重要。

聚偏二氟乙烯是高度结晶(40~60%)的材料,至少具有三种主要晶形: α 、 β 和 γ 。其中 α 形(图1.4)得自聚合物在熔融态低于 150℃ 下结晶成球体结构时^[23]。 α 形晶体的结构(图1.5

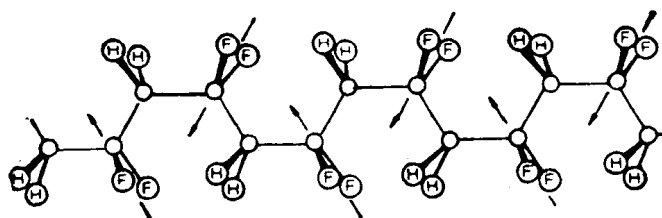


图 1.4 PVF₂ 的 α -链形

(a))是单斜晶系, $\beta = 90^\circ$, 大分子链具有滑动式的反旁反旁(TGTG)构象,并且在对链轴垂直和平行的方向均有偶极矩的分量^{[24]~[25]}。但是,在晶胞单元中两条链的偶极矩却是反平行的,所以晶体便没有自发极化反(极性的晶体)。

若把 PVF₂ 薄膜在低于 130℃ 的温度下拉伸至其原先长度的几倍,便产生一种新的晶体形,即 β 形(图 1.6)。这个新的晶体形具有如图1.5(b)所示的斜方晶系结构,其中它的链具

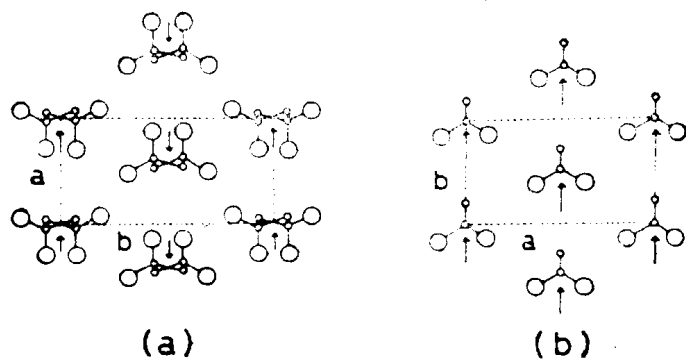


图 1.5 PVF₂ 的晶体结构

(a) α 形; (b) β 形

有锯齿形的反反反反(TTTT)构象^{[24]~[25]~[26]}。它的链在垂直其链轴的方向具有很大的偶极矩(每一单体结构单元 $\mu_0 = 7.06 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$)，而链在晶体内的排列使得这种晶体具有自发极化 P_s 。(极性的晶体)。对于理想的晶体， P_s 等于 0.23C/m^2 。

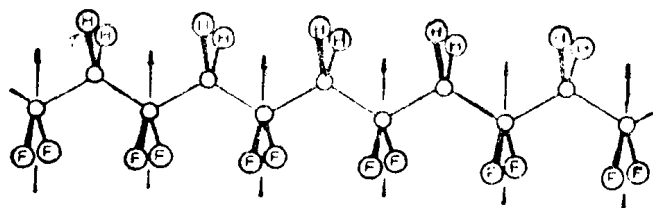


图 1.6 PVF₂ 的 β 链形

在真实的 β 形晶体中,由于有头对头和尾对尾的缺陷 P_s 的数值要小一些^[27]。具有较低(3%)头对头和尾对尾缺陷的聚偏二氟乙烯已经被合成;但是这样的低浓度缺陷要使 β 形成为不稳定,并要阻碍它的生成,于是往往便优先生成 α -形^[28]。因此 β 形的长期稳定性,除其他因素之外,有赖于含有超过 3% 的一定最小数量的链缺陷。

由 α 形转化成 β 形可很容易地用红外(IR)法来检测(从 α 形的 530 cm^{-1} 转化到 β 形的 510 cm^{-1})，而转化的百分率有赖于拉伸比和拉伸温度。在各种不同的PVF₂的结晶形中, β 形晶体具有最高的分子敛集密度。隶属于邻接链的原子之间的间隔,跟其范德华耳半径之和相比较是很小的。为了防止立体位阻,链对 C 轴作统计性的 7° 的偏转^[25]。

第三种晶体形, γ 形,得自在大气压强下和刚刚低于熔点温度下的结晶^{[23]~[29]~[30]}。 γ 形晶体也可产生自高压强下的熔融结晶^[22]。Lando、Hopfinger 和他们的同事对 γ 形晶体提出了斜方晶系单元晶胞的设想,链的构象近似地是反反反旁反反反旁(TTTGTTTG)^{[31]~[32]~[33]~[34]~[35]}。但是, Takahashi 和 Tadokoro 却制备出一种高度定向的 γ 形样品,并认为它是含有反反反旁反反反旁(TTTGTTTG)构象和某些无序构象的单斜晶系结构^[36]。 γ 形晶体可借助于机械形变而很容易地转变成 β 形。

PVF₂ 驻极体的制备,是使含有 β 形晶体的 C 轴定向的薄膜进行退火和极化。所诱导出的表面电荷与极化电荷的符号相反(异号电荷)。典型的极化参数是:极化温度 T_p 约 $80 \sim 120^\circ \text{C}$,

极化电场强度 E_p 约 $50 \sim 150 \text{ MVm}^{-1}$ 和极化时间 t_p 约 30 min 。所得到的极化对于 T_g 以下的热循环是稳定的,但是其中的不可逆部分则在第一次热循环中便消失。诱导出可逆的和不可逆的极化的机理始终是引起讨论并有很多争议的课题,至今尚未取得一致。较公认的事实是, PVF_2 的压电性和热电性以及其在电场下的很大极化都有赖于 β 形晶体中微晶的数目以及其在极化时能够排列成行的容易程度。在极化的机理中另一个重要点是偶极的残余从无定形区移动进入微晶以及在颗粒边界上互变其定向的能力。

总之,为了要使聚合物取得很高的压电和热电性能,必须是一系列化学和物理因素的组合。这些因素是:(1) 高含量的电负性氟或氯基以产生很大的偶极,(2) 氟的结构图象要不至于产生对称性,(3) 氟原子的较小体积使得易于进行构象重排,(4) 有能够使定向的偶极稳定的(例如 β 形)微晶。所以对于聚合物的这一电性能,化学因素和物理因素都起着关键性的作用。这个例子也可作为本书下面四章的序言,在下面四章中我们将分别讨论借助于化学方法控制聚合物电性能四个基本参数中的每一个参数。

1.4 对聚合物作为电气绝缘材料的要求

在大多数聚合物中所持有的电气绝缘性能长时期来已被开发,以束缚和保护电流在导体中沿着所选定的路线流动以及经受很高的电场而不被击穿。为了要使聚合物的电性能达到最佳的充分利用,我们必须彻底理解电气绝缘现象和选择适当的聚合物作为电气绝缘材料。这就需要跨学科的相互合作,其中包括化学(合成和热力学)、物理(电磁学和量子统计力学)和电机工程。使用聚合物于电气绝缘的继续进展需要进行深奥微妙的分析和计算,再配合仔细的实验和材料制备。

1.4.1 绝缘材料及其应用

用于早年电气设备绝缘的聚合物材料都来自天然产品。例如,在上一世纪中叶敷设的第一条跨越大西洋的电话电缆就是用古塔胶和天然橡胶绝缘的。随着合成聚合物的出现,绝缘的质量便不断得到改进。合成聚合物的巨大价值在于它把绝缘的高质量 和容易加工组合在一起。例如,在绝缘性能方面介质损耗非常低的聚乙烯,兼具有良好的可模塑性以及高度韧性和柔顺性等特性,就刚刚在雷达设备和电视器件的同轴电缆对绝缘质量提高要求时于市场上出现。

最近,对低介质损耗材料又提出了更高的要求,例如用于越洋通讯电缆绝缘的材料,已经被一般的聚烯烃完成了任务。导电率非常低的材料,例如用于驻极体传声器中的绝缘材料,已经可用含氟聚合物来充任。高性能的很薄的聚丙烯薄膜也已被发展用于各种不同类型的电力电容器。高纯度、无针孔和化学上惰性的聚对二甲苯及其氯代衍生物的超微薄膜已被发展作为半导体表面的绝缘阻挡涂层^{[37]~[38]}。

1.4.2 当前的发展倾向

当前共有三个主要的发展倾向,都要求聚合物绝缘能够经受越来越高的电压。最大的单一倾向是使设备和器件小型化。第二个倾向是提高设备的比负载能力,就是要从电力系统的部件中提取最大的输出或生产率,并要同安全性和可靠性相一致。第三个倾向是在电力的输

送中增加直流的应用。现今发出的电力只有很小的一部分是用直流输送的,但是,这个部分在未来肯定要大为增加。所以对于耐电强度较高的绝缘材料,将有范围广泛的很多性能要求。

1.4.3 交流和直流的绝缘

就绝缘而言,交流和直流之间存在着一些明显的区别。例如,跨越绝缘系统的电压梯度,交流绝缘主要取决于电容,而直流绝缘则主要受制于泄漏,至少在稳态是如此。为了这个原因,高电压直流应用的某些绝缘配方中要加入小量的导电成分。在其他的情况中已经在使用半导电的涂层。在高电压的直流绝缘中还有某些特种的问题。其中的许多都涉及到陷阱中的电荷,当要求突然改变极性时,这个电荷可产生特别的麻烦。

1.4.4 界面现象

在对高电压绝缘系统出问题的区域进行了详尽的研究后都指出,其中的大多数都涉及到界面,就是固体对气体、固体对液体和固体对固体的界面,因为击穿往往是由界面引发的,而其他的损坏也都是从界面开始的。在固体绝缘中的空隙问题、从导体表面上的粗糙处或是从邻接绝缘的裂缝处出现的树枝化、表面上的污染和表面电荷的被捕获等,都是界面现象的一些例子。在考虑实际的设计时发现,这些界面都往往存在于由于几何形状或介电常数发生变化而产生的高场强区域。所以界面问题便成为一个值得特别注意的焦点。由于在固体、液体和气体电介质中的电导过程和击穿机理的极端复杂性,可以肯定地认为,要详细地理解所有这些过程可能还需要很长的时间。但是在此期间,新的电力设备还是要不断地建立的,当前的解决办法惟有改进绝缘的设计。

在高电压绝缘的应用中,聚合物材料要求有很高的击穿电压或耐电强度。对于有如变压器线圈和电场在运行的导体等结构必须使聚合物材料予以机械的支撑。此外,还要使聚合物材料起传导热能的作用。所以这种聚合物材料必须能经受热应力和机械应力以及电应力(场强)。于是聚合物和金属之间的界面便成为关键地区,必须在那里防止出现击穿过程。特种制造的聚乙烯树脂现今已被广泛地应用于高电压聚合物绝缘。

1.4.5 要求的综述

下面是对绝缘体的典型要求:

1. 绝缘体必须具有足够高的耐电强度,以经受导体之间的电场。
2. 绝缘体必须具有很高的绝缘电阻,以防止跨越导体漏泄电流。
3. 绝缘体必须具有良好的耐电弧性,以防止在发生飞弧时损坏。
4. 绝缘材料必须在机械上足够坚强,以抵抗振动、冲击和其他的机械力。
5. 绝缘体必须能在广泛范围的环境危害条件下(例如湿度、温度和辐射)始终保持其完整性。

和这些要求密切联系的关键性电性能是:介电常数,耐电强度,损耗因数以及体积和表面电阻率。