

# 聚合物介电弛豫的温度特性<sup>\*</sup>

曹万强<sup>1)†</sup> 李景德<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 湖北大学物理学与电子技术学院, 武汉 430062)

<sup>2)</sup> 中山大学物理系, 广州 510275)

(2001 年 10 月 17 日收到, 2001 年 11 月 23 日收到修改稿)

运用极限的概率模型和 Ngai 的耦合概念, 导出了聚合物介电弛豫的 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 方程  $\phi(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta]$ , 证明了弛豫的能量势垒为 Ngai 的活化能量  $E^*$ . 由  $\beta$  的温度关系推出了适用于聚合物的 Williams-Landel-Ferry 方程和过冷液体的 Vogel-Tammann-Fulcher 方程. 特别是提出了由聚合物的  $\beta(T)$  可导出弛豫时间的温度函数. 认为 KWW 行为由单个衰减单元产生, 幂律行为由局部区域内多个衰减单元的协同衰减造成. 将活化能量  $E^*$  引入热刺激电流公式, 得到了可通过改变升温速率测量  $\beta(T)$  的公式.

关键词: 介电弛豫, 聚合物, 极限概率模型, KWW 方程

PACC: 7720

## 1. 引 言

介电谱是研究聚合物结构转变和分子运动的重要工具. 利用介电谱分析材料的结构特征, 发现和认识各种规律, 有助于解决应用中遇到的问题<sup>[1]</sup>. 在理论上, 针对介电谱提出了各种微观模型, 主要任务是评价弛豫时间  $\tau$  和因子  $\beta$  两个参量<sup>[2,3]</sup>. 在实验上, 聚合物的介电损耗、力学损耗及核磁共振 (NMR) 实验一致证实, 在聚合物中存在着两种结构弛豫规律:  $\alpha$  弛豫和二阶  $\beta$  弛豫<sup>[2-5]</sup>. 恒定温度条件下,  $\alpha$  弛豫的损耗峰对应着较低的频率.  $\alpha$  弛豫的微观机理来源于聚合物主链的运动, 为长程分子结构的弛豫. 实验手段不同, 同一聚合物满足的规律相同, 表现出  $\alpha$  弛豫的普适性. 由于具有不对称的弛豫时间分布, 在略高于玻璃态相变温度区域, 平均弛豫时间标度具有非 Arrhenius 型的温度关系<sup>[5,6]</sup>. 各种物质因分子间的相互作用不同, 弛豫时间所遵循的温度规律有各自的特征. 在略高于玻璃化转变温度  $T_g$ , 聚合物的黏度或弛豫时间可以用 Williams-Landel-Ferry (WLF) 方程描述; 而过冷液体常常近似地用 Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 方程描述<sup>[7]</sup>. 弛豫谱的时间-温度叠加原理不全有效, 尤其对强过冷液态无效. 二

阶  $\beta$  弛豫具有对称的弛豫时间分布, 在聚合物的玻璃态具有 Arrhenius 型的温度关系, 为玻璃态的特征, 不能用分子结构的概念理解. 其微观来源可能是分子或组成部分的支链的重定向运动或振动运动. 具体性质表现为: 强度低于  $\alpha$  峰, 温度增加, 强度增大. 比  $\alpha$  峰具有更好的对称性; 可观测的温度范围很宽, 峰值随温度光滑变化; 在相变点无反常; 标度行为可以用时间-温度叠加原理描述, 时间标度的展宽行为更加显著. 对于聚合物及其具有相同特性的玻璃态物质的研究表明, 弛豫时间  $\tau$  对 Arrhenius 关系的偏离伴随着弛豫规律  $\phi(t)$  对德拜关系的偏离, 两者不可避免地联系在一起. 虽然对这两者之间的联系已经有了一些探讨<sup>[8]</sup>, 但缺乏简洁有效的数学上的证明. 本文运用极限动力学模型导出了偏离德拜关系的 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 方程, 同时也导出了 Ngai 曾给出的被许多实验证实的有效活化势垒. 将 KWW 方程中展宽因子  $\beta$  的温度关系代入有效活化势垒, 可以得到弛豫时间  $\tau$  对 Arrhenius 规律的偏离关系, 并由此导出了 VTF 方程和 WLF 方程. 进而可以解释聚合物弛豫函数的上述许多性质及其各种规律 (如时间-温度叠加原理) 的相互关系. 最后分析了有效活化势垒对热刺激电流 (thermally stimulated depolarization currents, TSDC) 的影响.

<sup>\*</sup> 湖北大学人才基金资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: caowanq@public.wh.hb.cn

## 2. 理论模型

极限动力学的概率模型基于一个包含  $N$  个可激活单元的独立的物理系统<sup>[9]</sup>. 在给定的系统中, 每个单元均经历一系列的事件, 每个事件用参量  $\delta$  标记. 在连续发生的这些事件中, 一旦参量  $\delta$  的最大值超过了与单元相关的某个临界值  $\Delta$ , 该单元将离开系统. 临界值  $\Delta$  构成了一个分布函数, 可用密度函数  $n(\Delta)$  描述.

物理系统中, 设起始时刻  $t=0$  后任一单元的  $m$  个连续事件发生后,  $\delta$  的最大值小于临界值  $\Delta$  的概率可表示为

$$P(\Delta, \delta_m) = \exp\left[-\exp\left(-\frac{\Delta - \delta_m}{A}\right)\right], \quad (1)$$

对应的与时间相关的密度为

$$n(\Delta, t) = n_0(\Delta) \exp\left[-\exp\left(-\frac{\Delta - \delta_m}{A}\right)\right], \quad (2)$$

式中  $n_0(\Delta)$  为临界值为  $\Delta$  的单元的初始密度. 如果所有事件均以同一频率  $\gamma$  离散发生, 则在观察时间  $t$  内发生的事件为  $m = \gamma t$ . 在实际系统中, 引入一个温度相关的参量  $A = \xi T$  表示  $m$  个事件中  $\delta$  的极大值  $\delta_m$ .

$$\delta_m(t) = \xi T \ln(\gamma t), \quad (3)$$

$\delta_m(t)$  为与  $T$  和  $\gamma$  相关的一个“特征极大”值 (3) 式为理想的情况. 实际上, 这种特征值在不同的物理系统中应有所差别. Ngai 在耦合模型 (coupling model) 中提出了理论假设<sup>[10]</sup>: 存在着独立的链节弛豫过程与周围复杂环境的耦合, 即分子结构的构型和弛豫单元在局域环境中受到的束缚作用均会影响到弛豫过程. 在此模型中, 将会限制跳跃过程使  $\delta_m(t)$  值减小. 因此, 引入一个因子  $\beta$  到  $\delta_m(t)$  中以表达这种相关作用<sup>[11]</sup>

$$\delta_m(t) = \beta \xi T \ln(\gamma t), \quad (4)$$

式中  $0 < \beta \leq 1$ ,  $\Delta$  代之以能量势垒  $E$ , 因子  $\xi$  为玻尔兹曼常数  $k$ . 方程 (1) 的形式为

$$n(E, t) = n_0(E) \exp\left[-\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right]. \quad (5)$$

考虑每个单元均有相同的能量势垒, 则系统总的单元数  $N = n_0(E)$ . 任一单元经过时间  $t$  后依然保留在系统内的概率为

$$P(t) = n(E, t) n_0(E) = \exp\left[-\left(t/\tau^*\right)^\beta\right], \quad (6a)$$

$$\tau^* = \tau_0 \exp(E^*/kT), \quad \tau_0 = 1/\gamma, \quad E^* = E/\beta. \quad (6b)$$

(6a) 式称之为介电弛豫的 KWW 方程,  $\tau^*$  为弛豫时间. 当  $\beta = 1$  时 (6a) 式为理想的德拜规律 (6b) 式为 Arrhenius 方程. 上述推导中, 最具意义的是因子  $\beta$  对能量势垒的影响. Ngai 总结了大量的实验规律, 得出了活化能量势垒  $E^* = E/\beta$  的概念. 利用此关系可以解释液态的黏度实验中接近相变点黏度的急剧增加不可能仅仅是单个粒子弛豫的结果, 而主要是粒子间的相互作用引起  $\beta$  的下降达到了极小值, 能量势垒的成倍增加导致了弛豫时间及黏度的增大.

## 3. 结果与讨论

(6b) 式中给出了  $E^*$  的温度关系, 实际上它依赖于因子  $\beta$  的温度关系. 过冷液体及玻璃态物质的  $\beta$  的温度关系在一定的温度范围内可以用  $T$  或  $1/T$  表示<sup>[8]</sup>:

$$\beta \approx \alpha(T - T_0), \quad (7a)$$

$$\beta \approx (T - T_0)/T. \quad (7b)$$

利用 (7b) 式中  $\beta$  的温度关系可以导出 VTF 方程:

$$\tau^* = \tau_0 \exp[A(T - T_0)]. \quad (8)$$

另外, 描述聚合物的 WLF 方程

$$\tau^* = \tau_0 \exp[-A(T - T_0)(B + T - T_0)] \quad (9)$$

与 (8) 式具有相同的温度关系, 只是两者的常数不同而已.

过冷态物质及聚合物的  $\beta(T)$  在高于玻璃态相变的温度区域具有如图 1 实心方块所示的温度关系<sup>[3]</sup>. 对此关系的拟合类似于 (7a) 和 (7b) 式, 标度理论给出<sup>[3]</sup>

$$\beta(T) = x/(1 + x), \quad x = kT/zJ, \quad (10a)$$

耗散输运理论给出

$$\beta(T) = T/T_0, \quad (10b)$$

(7a) 和 (10b) 式具有类似的规律. 对图 1 的结果进行数值拟合: 低于实心方块的点线为  $\beta(T) = 1 - 0.85/T$  的拟合结果, 代入 (6b) 式可得到 VTF 或 WLF 方程; 高于实心方块的点线为  $\beta(T) = T/3.4$  的拟合结果, 代入 (6b) 式可得到  $\tau^* = \tau_0 \exp(T_2/T)$  的关系. 根据弛豫时间和黏度的正比关系, 可得到 Bassler 1981 年提出的强过冷液体的黏度关系式<sup>[3]</sup>:

$$\eta = \eta_0^0 \exp(T_2/T), \quad (11)$$

与报道的聚苯乙烯的实验结果相符<sup>[3]</sup>.

上述两种拟合公式均在略高于玻璃态相变的温度区域符合得较好,许多文献都提到了此条件.根据图 1 实心方块的温度关系,对(10b)式稍加修改,得到

$$\beta(T) = T/3 - T^2/42.$$

拟合结果为图 1 中的实线,两者符合得很好.由此提出新的  $\beta(T)$  的温度关系为

$$\beta(T) = aT - bT^2. \quad (12)$$

代入(6b)式,可得

$$\tau^* = \tau_0 \exp[A(T^2 - aT^3)]. \quad (13)$$

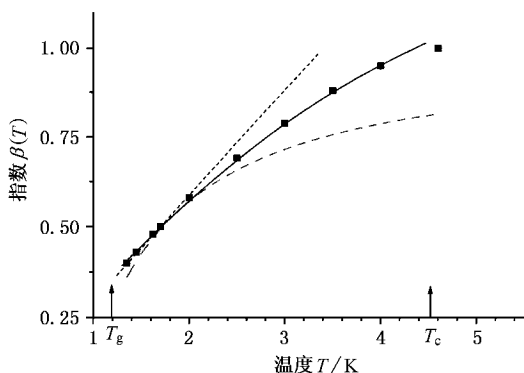


图 1 自旋玻璃中因子  $\beta$  的温度关系 (Ogielski 1985)

上述分析的主要意义不仅在于得到了一个新的公式,更重要的还在于可以根据实验测量的展宽因子  $\beta$  导出弛豫时间的表达式.

对于大多数聚合物而言,温度较高时,  $\beta(T)$  一般趋近于某个小于 1 的值.而在临界点达到一个最小值  $\beta(T_g)$  经过玻璃态相变之后,聚合物在玻璃态的  $\beta(T)$  围绕  $\beta(T_g)$  变化不大.考虑其典型值  $\beta(T_g) \approx 0.4$ ,由(7b)式可推出  $T_0 = 0.6T_g$ ,测量值一般为  $0.7-0.8T_g$ .时间-温度叠加原理以  $(t/\tau)$  为变量常用于描述物质的时间温度特性,因此,仅当  $\beta(T)$  与温度无关时成立.由此可以理解聚合物在玻璃态具有较明显的展宽效应并满足时间-温度叠加原理以及在过冷态部分满足的原因.对 KWW 方程偏离 Arrhenius 方程的一般的理论解释是存在着分布的弛豫时间函数,而产生分布的弛豫时间函数的原因是分布的能量关系.本文在推导 KWW 方程时是以恒定的势垒能量为基础,从结论上看(6b)式中的活化能量  $E^* = E/\beta$  对应着分布的能量关系.因  $E$  是与材料相关的固定值,则  $1/\beta$  表示弛豫函数的某种分布关系.因此,当实验观察到弛豫函数以因子  $\beta$  展宽时,可以理解为势垒能量以  $1/\beta$  形式分布.

一般而言,聚合物的  $\alpha$  过程在时域可用 KWW 方程描述,在频域可用 Havriliak-Negami(HN)方程描述,具有不对称的弛豫曲线.  $\beta$  过程可用 Cole-Cole 方程描述,具有对称的弛豫曲线.当频域介电谱覆盖宽度达到 12 个数量级时,复杂系统的二阶弛豫过程会出现非对称性,可能为多个弛豫过程的叠加<sup>[12]</sup>.由于还未严格证明出复杂系统中 KWW 和 HN 两个唯象方程之间的解析关系,本文使用的极限动力学模型将有助于解决此问题.

非晶聚合物的结晶会影响介电弛豫过程.图 2 为聚苯乙烯的介电测量结果,弛豫的衰减函数显示了从 KWW 形式到幂律(power law)形式的过程.随着结晶度的增大,KWW 衰减的时间区域不断减小且衰减过程减慢.

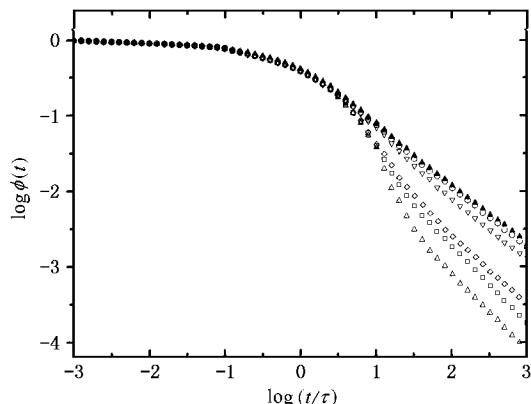


图 2 聚苯乙烯在不同结晶度  $x$  时衰减函数的时间关系  $x = 0\%$  ( $\triangle$ ),  $3.3\%$  ( $\square$ ),  $6.5\%$  ( $\diamond$ ),  $14.5\%$  ( $\nabla$ ),  $24.5\%$  ( $\circ$ ),  $27.0\%$  ( $\blacktriangle$ )

实验结果可解释为:初始的 KWW 函数是由较浅能级的单个衰减单元产生的,出现较早,衰减较快.幂律函数是由局部区域内多个衰减单元的协同衰减造成的.结晶度越大,局部区域的协同作用越强,幂律的作用范围越大.此结论适用于过冷液体临界衰减所观察到的明显的幂律行为<sup>[2]</sup>.

在无序材料电子性质的研究中常使用 TSDC 方法监测均匀升温时极化态的衰减.TSDC 方法具有较高分辨率和低等效频率的特征.TSDC 峰值的大小及对应的温度可以较精确地反映出聚合物在各温度区域的转变或链节的运动.对 TSDC 技术的改进和数据的理论分析往往基于对介电谱的基本认识.如现在广泛使用的“热窗口”或热采样 TSDC 技术<sup>[13,14]</sup>即是基于分布理论,认为 KWW 方程为分布的德拜函数叠加的效果.然而,这并未真实反映 TSDC 峰<sup>[15]</sup>.

本文利用 Ngai 所提出的环境耦合因素导致  $\beta$ , 讨论对 TSDC 公式的影响.

由 Bucci<sup>[16]</sup> 给出的经典 TSDC 公式为

$$I(T) = q(0)\tau_m^{-1} \exp(-\xi), \quad (14)$$

$$\xi(T) = \frac{kT^2}{b\tau_\infty E} (1 - 2kT/E) \exp(-E/kT). \quad (15)$$

考虑到 TSDC 在初始短时间内具有较高频率, 可以用幂律描述其行为<sup>[15, 17]</sup>. (14) 和 (15) 式可以相应地变为

$$I(T) \approx q(0)A\tau_m^{-1} \xi^{a-1}, \quad (16)$$

$$\xi(T) \propto \frac{1}{b} \exp(-E/kT), \quad (17)$$

式中  $q(0)$  为初始极化强度,  $A$  为常数,  $b$  为升温速率,  $\tau_m$  为 TSDC 峰对应的弛豫时间, 满足  $\tau_m = \tau_0 \exp(E/kT)$ ,  $a$  为幂指数, 与标度参量  $p$  的关系为<sup>[17]</sup>  $a = 1 - p$ . TSDC 的初始阶段有  $p = \beta$ , 即  $a = 1 - \beta$ . 将 (6b) 式中的  $E^* = E/\beta$  代替 (17) 式中的  $E$ , 可得 TSDC 的表达式为

$$I(T) \propto \frac{q(0)}{\tau_\infty} b^\beta \exp\left(-\frac{E^* - E}{kT}\right). \quad (18)$$

(18) 式给出了电流与加热速率直接的关系式, 通过改变速率可从初始升温的曲线中得到因子  $\beta$ . 在 Ngai 的模型中, 定义了耦合参量<sup>[10]</sup>  $n = 1 - \beta$ . 利用此

因子可以得到  $E^* - E = nE^*$ , 即电流中的指数项与弛豫单元所处的环境有关, 与环境作用导致的势垒有关. 温度关系解释了低温测量时电流较小的实验结果.

## 4. 结 论

运用极限动力学的概率模型导出了 KWW 方程. 因子  $\beta$  来源于弛豫单元与周围环境的相互作用, 不仅会减缓介电弛豫的过程, 而且还增加了能量势垒的高度. 这一结论解释了 Ngai 的实验结果, 证明了由  $\beta$  的温度关系可得到弛豫时间的温度关系, 解释了聚合物在玻璃态相变以上温度的 WLF 行为来源于  $\beta(T)$ , 为温度对弛豫单元环境的影响: 在相变点以上, 温度越高,  $\beta$  越大, 环境作用越弱; 在相变点以下,  $\beta$  变化不大, 弛豫单元周围环境的变化不大. 通过对部分结晶聚合物实验结果的分析, 提出了 KWW 行为由单个衰减单元产生, 幂律行为由局部区域内多个衰减单元的协同衰减造成. 改进的 TSDC 公式得到的结论为: TSDC 的大小与加热速率、能量势垒和测量温度有关, 由不同速率的升温曲线可以得到  $\beta(T)$ .

[1] Hedvig P (translated by B C Wu) 1981 *Dielectric Spectroscopy of Polymers* (Beijing: Mechanic Industry Press) pp. 58—72 (in Chinese) [Hedvig R 吴炳川译] 1981 聚合物的介电谱(北京: 机械工业出版社)第 58—72 页]

[2] Gotze W and Sjogren L 1992 *Rep. Prog. Phys.* **55** 241

[3] Phillips J C 1996 *Rep. Prog. Phys.* **59** 1133

[4] Jonscher A K 1977 *Nature* **267** 673

[5] Wagner H and Richert R 1998 *J. Non-Cryst. Sol.* **242** 19

[6] Hansen C and Richert R 1997 *Acta Polym.* **48** 484

[7] Ediger M D, Angell C A and Nagel S R 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 13200

[8] Nagel S R and Dixon P K 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 3885

[9] Extremal: Miller S L, Miller W M and McWhorter P J 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 2617

[10] Ngai K L 1979 *Comments Sol. Stat. Phys.* **9** 127

[11] Cao W Q et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2001 (in Chinese) [曹万强等 2000 物理学报 **49** 2001]

[12] Menegotto J, Demont Ph and Lacabanne C 2001 *Polymer* **42** 4375

[13] Dias A B, Ramos J J M and Williams G 1994 *Polymer* **35** 1253

[14] Marchal E 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 4676

[15] Jonscher A K 1991 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** 1633

[16] Bucci C, Fieschi R and Guidi G 1966 *Phys. Rev.* **148** 816

[17] Juan B and Germa G B 1999 *J. Non-Cryst. Sol.* **260** 109

# Thermal behaviours of dielectric relaxation of polymers<sup>\*</sup>

Cao Wan-Qiang<sup>1)</sup> Li Jing-De<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> (School of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan 430062, China)

<sup>2)</sup> (Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

(Received 17 October 2001; revised manuscript received 23 November 2001)

## Abstract

Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) function,  $\phi(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta]$  is derived by using the extreme probability model and introducing Ngai's coupling concept in dielectric relaxation of polymers. Ngai's apparent activation energy  $E^*$  is also confirmed as the energy barrier in the relaxation process. Williams-Landel-Ferry function used for polymer and Vogel-Tammann-Fulcher function used for supercooled liquid are also deduced by means of  $\beta(T)$ . The significance is that  $\tau(T)$  can be obtained by  $\beta(T)$ . The behaviours of KWW and power law come from the decay of single-unit and multi-unit in local zone, respectively. Finally, the improved equation of thermally stimulated currents is obtained by introducing  $E^*$ , which provides the determination of  $\beta(T)$  from the experiment of varying heating rate.

**Keywords** : dielectric relaxation, polymer, extreme probability model, KWW function

**PACC** : 7720

<sup>\*</sup> Project supported by the Talent Foundation of Hubei University, China.