

# 邻苯二甲酸二甲酯系材料中 $\alpha$ -弛豫的降温介电谱测量与分析\*

卫来<sup>1)</sup> 周兰兰<sup>1)</sup> 鹿桂花<sup>1)</sup> 张文<sup>1)</sup> 张武智<sup>1)</sup> 张尚<sup>1)</sup>  
冯永红<sup>1)</sup> 周恒为<sup>1)2)</sup> 张晋鲁<sup>1)</sup> 黄以能<sup>1)2)†</sup>

1) (伊犁师范学院物理科学与技术学院, 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 伊宁 835000)

2) (南京大学物理学院固体微结构实验室, 南京 210093)

(2010年7月14日收到; 2011年4月8日收到修改稿)

对邻苯二甲酸二甲酯 (dimethyl phthalate)、邻苯二甲酸二乙酯 (diethyl phthalate)、邻苯二甲酸二丁酯 (dibutyl phthalate) 和邻苯二甲酸二异辛酯 (dioctyl phthalate) 系列材料中,  $\alpha$ -弛豫的降温介电谱进行了测量, 得出了相应材料  $\alpha$ -弛豫的平均弛豫时间  $\tau_{\alpha}^a$  随温度  $T$  的变化关系. 通过  $\tau_{\alpha}^a$  的实验结果与经验的 Vogel-Fulcher-Tammann) 定律  $\tau_{\alpha}^a = \tau_{\alpha}^0 \exp(A/(T - T_0))$  的拟合, 获得了上述系列材料的  $\tau_{\alpha}^0$ ,  $A$  和  $T_0$ . 分析发现, 随邻苯二甲酸二甲酯系列分子侧链中碳原子数目  $n$  的变化, 材料的  $\tau_{\alpha}^0$ ,  $A$ ,  $T_0$  和  $T_g$  表现出一定的规律性, 具体为随  $n$  的增加, 即分子内部自由度的增多,  $A$  和  $T_g$  都表现出近乎相同的先减后再增的趋势, 而  $1/\tau_{\alpha}^0$  和  $T_0$  则表现出基本相同的先快速减小, 然后保持基本上不变的趋势.

**关键词:** 玻璃化转变, 介电谱,  $\alpha$ -弛豫, 邻苯二甲酸二甲酯系列材料

**PACS:** 77.22.Gm, 64.70.pm

## 1 引言

玻璃化转变 (glass transition) 机制的探索被公认为凝聚态物理的核心问题之一, 因此一直是个很活跃的研究领域并引起了学术界广泛的重视. 与之相关的研究是多方面的, 研究材料包括传统的氧化物、无机小分子、金属、高分子、胶体和塑性晶体等玻璃材料; 研究内容包括液态、过冷液态和玻璃态的结构与动力学研究, 以及玻璃化转变过程研究等; 研究手段则动用了几乎所有的物理方法, 如力学谱方法、差热分析方法、热膨胀技术、介电谱方法、核磁共振方法、Raman 散射方法和计算机模拟技术等 [1-21].

我们选择了邻苯二甲酸二酯系列材料, 包括邻苯二甲酸二甲酯 (dimethyl phthalate)、邻苯二甲酸二乙酯 (diethyl phthalate)、邻苯二甲酸二丁酯 (dibutyl phthalate) 和邻苯二甲酸二异辛酯 (dioctyl phthalate), 并对它们的降温介电谱进行了测量分析. 主要原因为:

1) 如表 1 所示, 该系列材料分子主体结构相同, 但由于侧链长度的不同, 使得分子内部自由度变化较大, 所以对它们的研究, 对理解分子内部自由度对玻璃化转变的影响, 以致玻璃化转变机制, 无疑是有益的; 2) 介电谱方法由于其检测的频 (时) 域范围极广, 而成为研究液态和过冷液态弛豫动力学以及玻璃化转变机制极为常用的有效方法之一 [5-8]; 3) 由于该系列材料在从室温开始的以约 1 K/min 的降温过程中不会结晶, 但是邻苯二甲酸二甲酯在从其玻璃态的升温过程中, 其过冷液体总会结晶 [15-17]. 因此为了对该系列材料的液态和过冷液态的介电谱进行对比测量与分析, 我们选择降温测量.

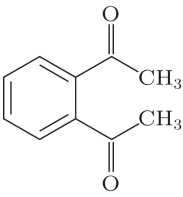
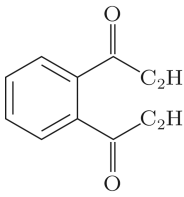
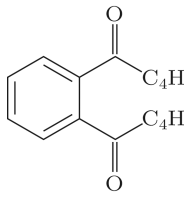
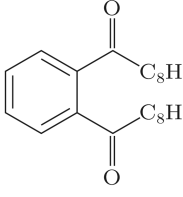
## 2 实验

本文中所用样品邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二异辛酯, 由南京大学化学化工学院提供.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10774064, 30860076)、新疆维吾尔自治区教育厅重点基金 (批准号: XJEDU2007137) 和新疆维吾尔自治区科技厅自然科学基金 (批准号: 200821104, 200821184) 资助的课题.

† E-mail: ynhuang@nju.edu.cn

表 1 邻苯二甲酸二酯系列材料的分子式

邻苯二甲酸二酯	邻苯二甲酸二乙酯	邻苯二甲酸二丁酯	邻苯二甲酸二异辛酯
			

实验仪器主要为 Novocontrol Beta-ND 型宽频介电谱仪, 测量频率 ( $f$ ) 范围为  $3 \mu\text{Hz}$ — $20 \text{MHz}$ , 可以测量样品的复电容

$$C^* = C' - iC'', \quad (1)$$

其中  $C'$  和  $C''$  分别为复电容的实部和虚部,  $i$  为虚数单位.

液体复电容的测量探头、测温和控温装置由本实验室自行设计, 其中测量探头沿着轴线的剖面如图 1 所示. 为了尽可能减少液体样品的挥发, 样品和金质电极被密封在特制的玻璃瓶中, 密封材料为商业化的 AB 胶. 测量样品复电容  $C^*$  的电极为圆形的双平行板电容器, 因此样品的复介电常数

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (2)$$

正比于  $C^*$ , 其中  $\varepsilon'$  和  $\varepsilon''$  分别为样品  $\varepsilon^*$  的实部和虚部.

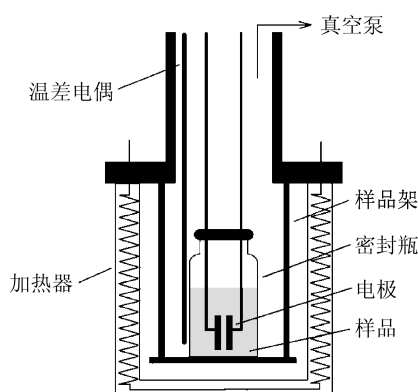


图 1 自制液体复电容测量探头沿着轴向的剖面示意图

为了防止低温下空气在密封样品的瓶子上结冰, 以致对密封产生影响, 最后导致对样品的污染, 瓶子外层的保护室被保持在约  $0.1 \text{Pa}$  的真空环境中. 冷源为液氮, 降温方式为定速率降温, 降温速率约为  $1 \text{K/min}$ .

### 3 实验结果与分析讨论

图 2—5 所示分别为从室温开始的  $1 \text{K/min}$  的降温过程中, 邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙

酯、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二异辛酯的复介电常数  $\varepsilon^*$  (任意单位) 的实部  $\varepsilon'$  和虚部  $\varepsilon''$  随温度  $T$  的变化关系. 结果表明在所温区,  $\varepsilon'$  主要有两个变化过程  $K_\alpha$  和  $C_d$ , 而  $\varepsilon''$  主要有两个变化过程  $P_\alpha$  和  $L_d$ .

随  $T$  台阶式的变化  $K_\alpha$  和损耗峰  $P_\alpha$ , 正是玻璃材料中液态和过冷液态的  $\alpha$ -弛豫过程. 该过程的物理起源为高温下分子取向运动速度快, 能够跟上外场变化的速度, 因此随外场的分子取向极化较大, 故  $\varepsilon'$  较大; 在低温下, 分子取向运动速度慢, 以致跟不上外场变化的速度, 因此随外场的分子取向极化较小, 表现为  $\varepsilon'$  较小; 而在中间的一定温度,  $\varepsilon'$  出现随  $T$  台阶式的变化  $K_\alpha$ .  $\varepsilon''$  反映的是材料对外场能量吸收能力, 并且当分子运动的特征时间与外场变化的特征时间 (频率的倒数) 相当时, 吸收最强, 因此表现为与  $K_\alpha$  对应的损耗峰  $P_\alpha$ .

$\alpha$ -弛豫过程也被称为动力学玻璃化转变 (dynamical glass transition, DGT)<sup>[5-8]</sup>, 以区别于 DSC 等热学方法测量的热力学玻璃化转变 (thermodynamic glass transition, TGT), 一般就称为玻璃化转变 (glass transition). 现象上, DGT 反映的是材料对外场 (电场和应力场等) 响应, 而 TGT 反映的则是材料对温场 (材料与热浴以及材料内部的温度梯度场) 的响应, 所得的  $\varepsilon^*$  与复比热  $c^*$  也极为相似<sup>[22]</sup>. 但是迄今为止, 由于玻璃化转变的微观机制仍不清楚, 因此 DGT 与 TGT 的本质区别与联系仍然不十分清楚.

图 2—4 中用  $C_d$  和  $L_d$  标记的过程则起源于材料中杂质离子的扩散<sup>[23]</sup>. 在外电场的作用下, 正负离子做方向相反的定向扩散运动, 同时由于测量电极对附近离子的阻碍作用, 致使材料表现为电极化的特征. 低温下, 离子的可动性小, 相应的  $\varepsilon'$  也小; 高温下, 离子的可动性强, 相应的  $\varepsilon'$  也大, 但是当温度足够高时, 正负离子很快扩散到电极附近,  $\varepsilon'$  将趋于饱和, 随温度变化的趋势减弱. 另外, 离子在扩散过程中, 由于受到相邻分子和离子强烈散射, 必然损失大部分的定向扩散动能, 必须从外电场中吸收能量来维持定向扩散运动, 因此  $\varepsilon''$  较大. 温度越高, 散射越强,  $\varepsilon''$  越大.

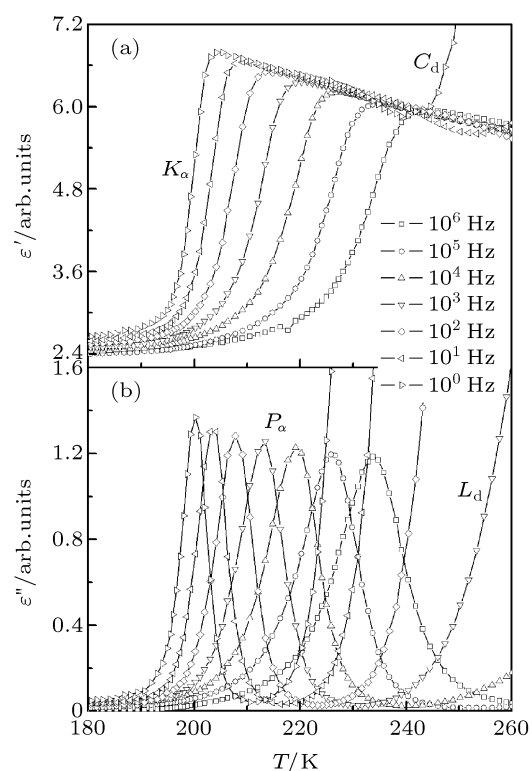


图2 以 1 K/min 的降温过程中, 邻苯二甲酸二甲酯的介电常数的实部  $\epsilon'$  和虚部  $\epsilon''$  随温度  $T$  的变化

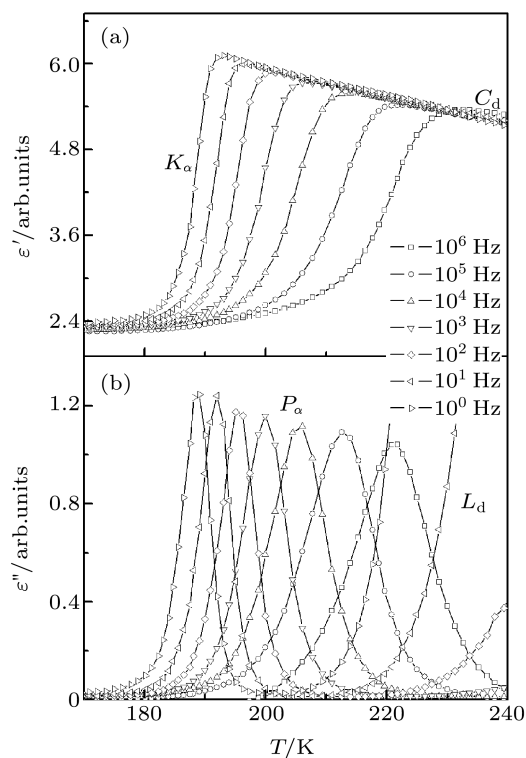


图3 以 1 K/min 的降温过程中, 邻苯二甲酸二乙酯的介电常数的实部  $\epsilon'$  和虚部  $\epsilon''$  随温度  $T$  的变化

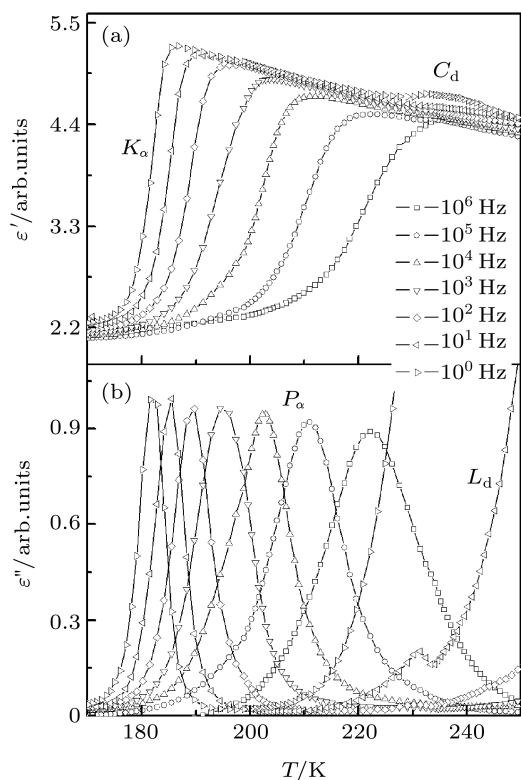


图4 以 1 K/min 的降温过程中, 邻苯二甲酸二丁酯的介电常数的实部  $\epsilon'$  和虚部  $\epsilon''$  随温度  $T$  的变化

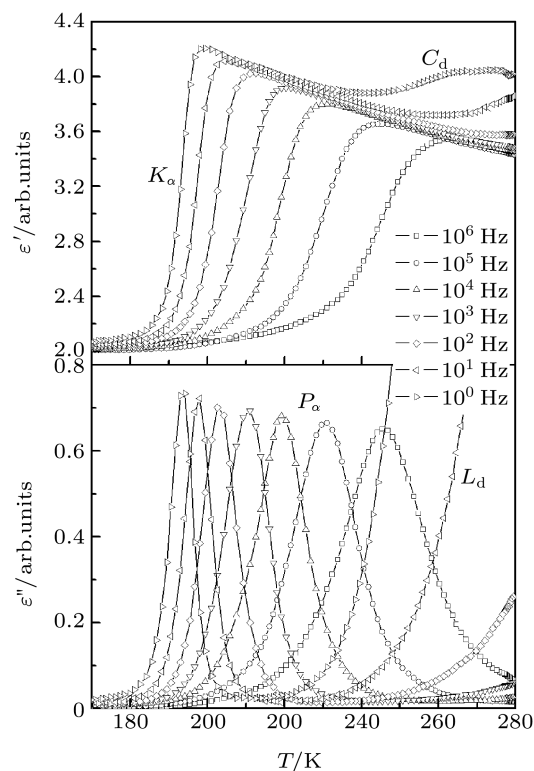


图5 以 1 K/min 的降温过程中, 邻苯二甲酸二异辛酯的介电常数的实部  $\epsilon'$  和虚部  $\epsilon''$  随温度  $T$  的变化

离子扩散与分子的取向运动以及与电子扩散相关的介电过程,既有相似性又有明显的不同.具体表现为:1)离子扩散与分子的取向运动的  $\epsilon'$  较为相似,而  $\epsilon''$  则明显不同;2)离子扩散与电子扩散的  $\epsilon''$  较为相似,但  $\epsilon'$  明显不同.材料中杂质离子的扩散过程  $C_d$  和  $L_d$  的深入分析将另文详细讨论.

基于图2—5的结果,给出  $\alpha$ -弛豫的平均弛豫时间  $\tau_\alpha^a$  与温度  $T$  的具体关系.由 Debye 弛豫理论 [4-8,24],上述  $\epsilon''$  损耗峰  $P_\alpha$  的峰温  $T_P$  处,有  $2\pi f\tau_\alpha^a(T_P) = 1$ ,由此得出的  $\tau_\alpha^a$  与  $T$  的关系如图6所示.

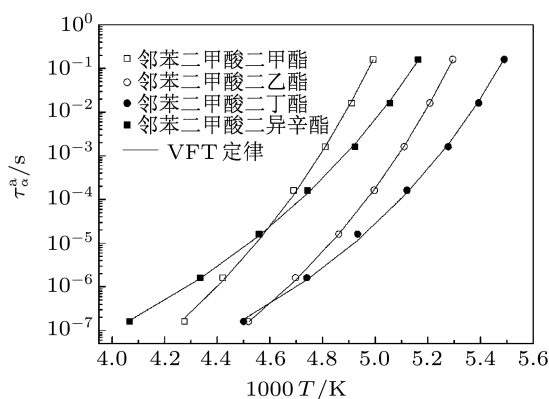


图6 邻苯二甲酸二甲酯系列材料中  $\alpha$ -弛豫的平均弛豫时间  $\tau_\alpha^a$  随温度  $T$  倒数的变化关系

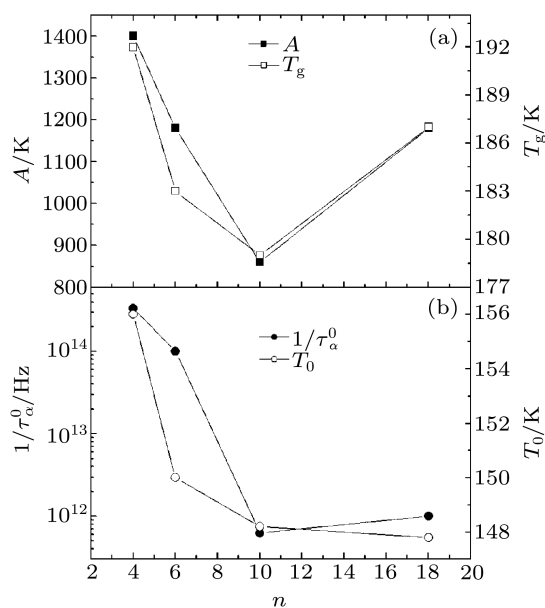


图7 邻苯二甲酸二甲酯系列材料的  $A$ ,  $T_g$ ,  $1/\tau_\alpha^0$  和  $T_0$  随  $n$  的变化关系

近,  $\tau_\alpha^a$  随  $T$  的变化可以用如下的 Vogel Fulcher-Tammann (VFT) 经验规律来描述 [25-67]:

$$\tau_\alpha^t = \tau_\alpha^0 e^{A/(T-T_0)}, \quad (3)$$

其中  $\tau_\alpha^0$  和  $A$  为与温度无关的材料常数,  $T_0$  为 VFT 温度.

图6的结果同样表明邻苯二甲酸二酯系列材料  $\tau_\alpha^a$  与  $T$  的关系满足 VFT 规律.通过(3)式对实验结果的拟合如图6中的实线所示,所得的  $\tau_\alpha^0$ ,  $A$  和  $T_0$  如表2的第二至第四列所示.具体的拟合方案为:给定系列的  $\tau_\alpha^0$ ,  $A$  和  $T_0$  值,然后对邻苯二甲酸二酯系列材料,分别  $\tau_\alpha^t$  与  $\tau_\alpha^a$  随  $T$  变化的所有数据点的差平方和  $\sigma = \sum_{i=1}^N (\tau_\alpha^a(i) - \tau_\alpha^t(i))^2$ ,其中  $N$  为数据点数目,所得到的对应  $\sigma$  最小值的一组  $\tau_\alpha^0$ ,  $A$  和  $T_0$  值,即为最佳拟合结果.表2中还给出了相应材料的玻璃化转变温度  $T_g^{[15]}$  (第五列) 和侧链中碳原子的数目  $n$  (第六列).

表2 邻苯二甲酸二甲酯系列样品的  $\tau_\alpha^0$ ,  $A$ ,  $T_0$ ,  $T_g$  和  $n$  值

	$\tau_\alpha^0/s$	$A/K$	$T_0/K$	$T_g/K$	$n$
邻苯二甲酸二甲酯	$3.0 \times 10^{-15}$	1400	156.0	192	4
邻苯二甲酸二乙酯	$1.0 \times 10^{-14}$	1180	150.0	183	6
邻苯二甲酸二丁酯	$1.6 \times 10^{-12}$	860	148.2	179	10
邻苯二甲酸二异辛酯	$1.0 \times 10^{-12}$	1180	147.8	187	18

表2表明,随  $n$  的增加,邻苯二甲酸二甲酯系列材料的  $\tau_\alpha^0$ ,  $A$ ,  $T_0$  和  $T_g$  表现出一定的规律性,具体如图7所示.其中  $T_g$  是通过 DSC 测量所得,具体见文献 [15] 及其中相关文献.有趣的是,随  $n$  的增加,即分子内部自由度的增多,  $A$  和  $T_g$  都表现出近乎相同的先减小然后增加的趋势,而  $1/\tau_\alpha^0$  和  $T_0$  则表现出基本相同的先快速减小,然后保持基本上不变的趋势.

对邻苯二甲酸二甲酯系列材料,随  $n$  变大,分子内部自由度增加.可以想象,随分子内部自由度的增加,分子的可动性增强,需要在更低的温度才能出现分子运动的冻结现象,即  $T_g$  降低.另一方面,侧链的增加必然导致相邻分子间运动的阻碍,使分子的可动性降低,因此有增加  $T_g$  的趋势.上述两种趋势可能是导致邻苯二甲酸二甲酯系列材料随  $n$  变大,  $T_g$  先减后增的原因.至于对图7中的相似性,目前仍然不能给出进一步的解释,但是可以预期,对它们的深入研究,将对理解玻璃化转变机制无疑有启发价值.

感谢南京大学化学化工学院薛奇教授与王晓亮博士提供邻苯二甲酸二甲酯系列样品以及进行有益的指导与讨论.

现有的实验结果表明,玻璃化转变温度  $T_g$  附

- [1] Anderson P W 1995 *Science* **267** 1615
- [2] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2007 *Science* **315** 1385
- [3] Zhao Z F, Wen P, Sheck C H, Wang W H 2007 *Phys. Rev. B* **75** 174201
- [4] Huang Y N, Wang C J, Riande E 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 144502
- [5] Lunkenheimer P, Schneider U, Brand R, Loidl A 2000 *Contemp. Phys.* **41** 15
- [6] Brand R, Lunkenheimer P, Loidl A 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 10386
- [7] Lunkenheimer P, Loidl A 2006 *J. Non-Cryst. Solids* **352** 4556
- [8] Huang Y N, Saiz E, Ezquerro T A 2002 *Macromolecules* **35** 1785
- [9] Weeks E R, Crocker J C, Levitt A C, Schofield A, Weitz D A 2000 *Science* **287** 627
- [10] Pouligny B, Malzbender R, Ryan P, Clark N A 1990 *Phys. Rev. B* **42** 988
- [11] Glotzer S C 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **274** 342
- [12] Wu W H, Zhang J L, Zhou H W, Huang Y N, Zhang L, Ying X N 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 011918
- [13] Zhang J L, Zhou H W, Wu W H, Huang Y N 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 131906
- [14] Zhang L L, Zhang J L, Jiang J G, Zhou H W, Huang Y N 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5817 (in Chinese) [张丽, 张晋鲁, 蒋建国, 周恒为, 黄以能 2008 物理学报 **57** 5817]
- [15] Zhou H W, Zhang J L, Huang Y N, Ying X N, Zhang L, Wu W H, Shen Y F 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6547 (in Chinese) [周恒为, 张晋鲁, 黄以能, 应学农, 张亮, 吴文惠, 沈异凡 2007 物理学报 **56** 6547]
- [16] Guo X Z, Zhou H W, Zhang L L, Wu W H, Zhang J L, Huang Y N 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 417 (in Chinese) [郭秀珍, 周恒为, 张丽丽, 吴文惠, 张晋鲁, 黄以能 2010 物理学报 **59** 417]
- [17] Zhou H W, Wang L N, Guo X Z, Wu N N, Zhang L, Zhang J L, Huang Y N 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2120 (in Chinese) [周恒为, 王丽娜, 郭秀珍, 吴娜娜, 张丽, 张晋鲁, 黄以能 2010 物理学报 **59** 2120]
- [18] Zhou X M, Chen X M, Wu X B, Shui J P, Zhu Z G 2001 *Acta Phys. Sin.* **60** 036102 (in Chinese) [周学懋, 陈晓萌, 吴学邦, 水嘉鹏, 朱震刚 2011 物理学报 **60** 036102]
- [19] Huang Y N, Wang C J, Ngai K L, Wang Y N, Riande E 2001 *Phys. Rev. E* **64** 041202
- [20] Huang Y N, Wang Y N, Riande E 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 8503
- [21] Ying Y N, Yuan Y H, Zhang L, Huang Y N 2006 *Rev. Sci. Instrum.* **77** 053902
- [22] Dixon P K 1990 *Phys. Rev. B* **42** 8179
- [23] Sterner E S, Rosol Z P, Gross E M 2009 *J. Appl. Polym. Sci.* **114** 2963
- [24] Yin Z W 2003 *Dielectrics Physics* (Beijing: Scientific Publication) (2nd Ed.) (in Chinese) [殷之文 2003 电介质物理 (第二版) (北京: 科学出版社)]
- [25] Vogel H 1921 *Phys. Z* **22** 645
- [26] Fulcher G S 1925 *J. Am. Ceram. Soc.* **8** 339
- [27] Tammann G, Hesse W 1926 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **156** 245

# Measuring and analyzing the cooling dielectric spectra of the $\alpha$ -relaxation in dimethyl phthalate series materials\*

Wei Lai<sup>1)</sup> Zhou Lan-Lan<sup>1)</sup> Lu Gui-Hua<sup>1)</sup> Zhang Wen<sup>1)</sup> Zhang Wu-Zhi<sup>1)</sup> Zhang Shang<sup>1)</sup> Feng Yong-Hong<sup>1)</sup> Zhou Heng-Wei<sup>1)2)</sup> Zhang Jin-Lu<sup>1)</sup> Huang Yi-Neng<sup>1)2)†</sup>

1) (Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures in Condensed Matters, and College of Physical Science Technology, Ili Normal University, Yining 835000, China)

2) (Department of Physics and National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 14 July 2010; revised manuscript received 8 April 2011)

## Abstract

The cooling dielectric spectra of the  $\alpha$ -relaxation in dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate, and dioctyl phthalate series materials are measured, and the average relaxation time of the  $\alpha$ -relaxation  $\tau_\alpha^a$  as a function of temperature  $T$  is obtained. By fitting the  $\tau_\alpha^a$  data to the empirical Vogel-Fulcher-Tammann law  $\tau_\alpha^a = \tau_\alpha^0 \exp(A/(T - T_0))$ , the values of  $\tau_\alpha^0$ ,  $A$  and  $T_0$  of the series materials are obtained. The results of  $\tau_\alpha^0$ ,  $A$ ,  $T_0$  and  $T_g$  show some variation regularities with the carbon number  $n$  in the side-group of dimethyl phthalate series molecules. And specifically, with the increase of  $n$ , the internal degrees of freedoms of the molecules,  $A$  and  $T_g$  indicate almost the same tendencies, i.e. first coming down and then going up, while  $1/\tau_\alpha^0$  and  $T_0$  have quite similar behaviors, i.e. first reducing rapidly and then keeping at near constant values.

**Keywords:** glass transition, dielectric spectra,  $\alpha$ -relaxation, dimethyl phthalate series

**PACS:** 77.22.Gm, 64.70.pm

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10774064, 30860076), the Key National Science Foundation of Xinjiang Educational Department, China (Grant No. XJEDU2007137), and the National Science Foundation of Xinjiang Science-Technology Department, China (Grant Nos. 200821104, 200821184).

† E-mail: yn Huang@nju.edu.cn