

TS 及 PTS 聚合过程的介电性质研究

阮耀钟 李立平

(中国科学技术大学物理系)

何平笙 姚 刚

(中国科学技术大学材料科学和工程系)

1988年3月16日收到

测量了TS的介电常数与温度的关系,在160K和203K附近观察到异常;同时也跟踪测量了TS在固态聚合过程中介电常数与聚合度的关系,发现在聚合初期,介电常数先是下降,当聚合度高于30%时,介电常数迅速上升.我们认为这些变化与侧链极性基团和碳链 π 电子的行为有关,并对此进行了定性的讨论.

一、引 言

聚双(对甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯 (Polybis-(p-Toluene-Sulphonate) of 2,4-hexadiyne-1,6-dial)(简称PTS)作为固态聚合体系中重要的一员,对其结构^[1,2]和性能^[3-6]都进行了大量的研究.我们也对它的热电势率^[7]、热膨胀系数^[8]、介电常数和介电损耗^[9,10]等进行了研究,表明在200K附近存在一个从高温公度相到低温公度相的反铁电相变,属二级相变.为了进一步深入了解这类体系的性质,对其聚合前的单体TS及聚合过程作系统的对照研究是十分必要的.

PTS之所以能制成尺寸为厘米量级的单晶,主要是因为它具有固态晶相聚合反应性.即在生成大分子链以前,能先把单体TS规整地排列起来(如图1上所示);然后再让这些规整排列的单体发生聚合作用,可得到完整的聚合物单晶PTS(如图1下).结构分析指出^[11,12],TS在聚合过程中晶体外形不变,与PTS同属单斜晶系,只是晶胞参数略有变化.固态聚合的这种独特性质,使我们有可能通过对聚合过

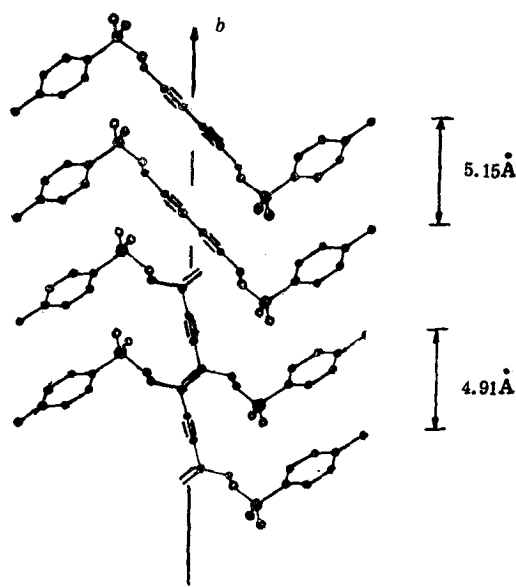


图1 TS(上), PTS(下)单晶的分子结构在链平面上的投影
● 为C原子; ○ 为O原子; ● 为S原子

程的研究,获得有关物理本质的信息.

本文研究了 TS 的介电常数与温度的关系,发现介电常数在 160K 和 203K 附近出现异常. 同时也跟踪测量了 TS 在固态聚合过程中介电常数与聚合度的关系,发现在聚合初期,介电常数先是下降;当聚合度高于 30% 时,介电常数迅速上升. 我们认为这些变化与侧链极性基团和碳链 π 电子的行为有关,并对此进行了定性的讨论.

二、实 验

我们采用 Wegner^[13] 方法制备 TS, 用溶剂蒸发法培养, 得到尺寸在 10mm 以上的淡红色 TS 单晶, 估计聚合度小于 1%. 然后, 用丙酮浸湿的镜头纸把样品抛磨成与链方向垂直的两个平面, 涂上银胶作为电极. 设电极面积为 S , 电极间距离(即样品厚度)为 d , 测得样品两端的电容 c , 则可根据平板电容公式

$$c = \frac{\epsilon S}{d}, \quad (1)$$

求得样品的介电常数 ϵ . 详细的测量装置及线路见文献[9,10], 电容测量精度为 10^{-3} PF, 测量时样品上所加电场约为 10^2 V/cm, 测试频率为 9kHz.

介电常数与温度的关系是在升温过程中测量的, 温度用 DWT-702 精密温度控制器改装的控制器控制, 精度为 0.01K. 聚合度与介电常数的关系是在 60℃ 的恒温烘箱中测量, 烘箱的控温精度为 1℃. 进行上述两项测量时, 样品始终处于真空中.

三、结果与讨论

图 2 中曲线 a 和 b 分别表示 TS 和 PTS 沿链方向的介电常数与温度的关系. $\epsilon(T_0)$

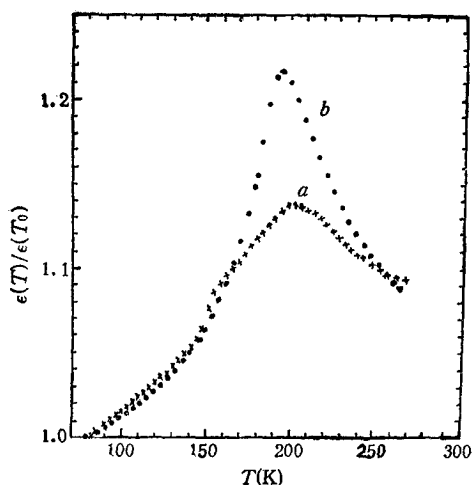


图 2 TS(a), PTS(b) 单晶沿链方向的介电常数与温度的关系

为液 N_2 温度下的介电常数, 对 TS 约为 4.8, 对 PTS 约为 5.9. 从图 2 可以看出, 在 77—160K 之间, TS 和 PTS 的介电常数与温度的关系两者符合得相当好. 高于 160K, 开始出现偏离, TS 的介电常数随温度上升的速度明显减慢, 在 203K 出现峰值. 高于这个温度后, 介电常数随温度升高而减少, 其程度也小于 PTS 的变化, 在 260K 附近两者又重合.

由图 1 可见, TS 单体是由单叁键组成, 单体之间靠范德瓦耳斯力连结; PTS 主链为共轭的单双键和叁键大分子. 所以我们认为 TS 和 PTS 的介电常数均来自两方面的贡献: 一是共轭键中 π 电子的不定域, 二是侧

链极性基团. 从分子结构可以明显地看到 TS 和 PTS 的碳链骨架有很大差别, 所以两者

π 电子的贡献有较大的差别。但从 77—160K 区间 TS 和 PTS 的介电常数与温度关系的相当一致, 可以认为虽然两者 π 电子状况差别较大, 但 π 电子对介电常数的贡献在 77—160K 区间近似与温度无关。由此我们可以近似地把这个结论推广到整个温区 (77—300K), 因此在分析介电性质与温度的关系时可以不考虑 π 电子的贡献。

关于 PTS 中侧链极性基团的行为已有过详细讨论^[9,14,15]。在高温相 ($T > 196\text{K}$), 侧链极性基团的运动比较自由, 按照统计规律取向, 样品呈非极性态, 随着温度的升高, 极化率遵从 Curie-Weiss 定律, 介电常数随温度上升而下降。在 196K, 由于侧链基团反方向转动, 出现自发极化, 电极矩在 b 方向的分量反平行排列, 呈反铁电性, 低于 196K 时, 介电常数随温度降低迅速减少。

比较图 2 曲线 a 和 b , 可以发现在 77—160K 中, TS 和 PTS 的极性基团的行为相同, 具有反平行排列的反铁电性。在 160K 时, 曲线 a, b 发生偏离, 表明 TS 在 160K 附近自发极化遭到部分破坏。即侧链极性基团开始偏离低温下 ($T < 160\text{K}$) 所处的状态, 碳链上极性基团的转动角度并不一致, 符合某个复杂的取向波或几率波, 于是形成了非公度相。这种自发极化的破坏宏观上就表现为介电常数随温度上升速度减慢。到 203K 时, 侧链基团由于热运动加剧, 最后变为其运动相对自由的新非公度相, 呈非极性态。而对 PTS, 可能由于分子间的约束力较强, 抑制了 160K 左右的侧链取向, 直到 196K, 侧链分子才可能转动, 变为相对自由, 这样 PTS 中就不存在非公度相。

TS 的聚合度是利用单体 TS 溶于丙酮, 而聚合后的 PTS 完全不溶于丙酮这一特性进行测量的。用丙酮萃取不同聚合时间的可溶物来测定聚合转化率^[16]。图 3 表示介电常数与聚合时间 (a) 和聚合度与聚合时间 (b) 的关系。图 4 为介电常数随聚合度的变化。从图 4 可见, 在聚合反应初期, 聚合比较缓慢, 介电常数下降; 当转化率约为 30% 时, 介电常数随聚合度的增加而迅速上升; 经 30h 后, 聚合已基本完成, 聚合度和介电常数均渐趋平坦。

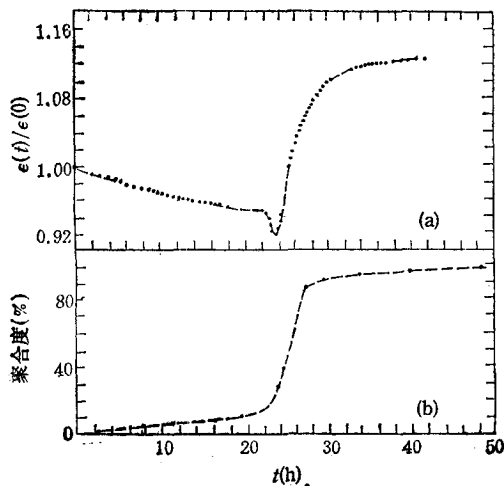


图 3

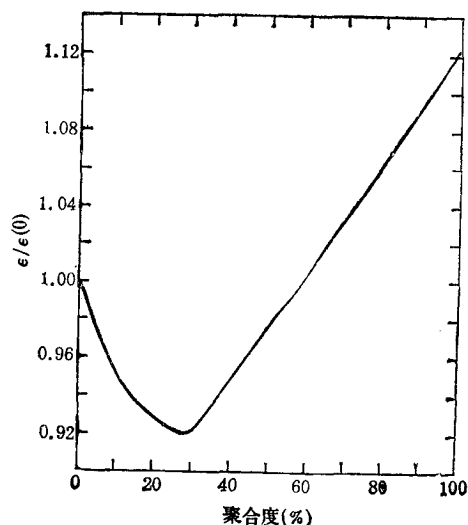


图 4

对这一现象的分析,也必须考虑 π 电子和极性分子两方面的贡献。对于 π 电子的贡献,根据 Alouy^[17] 等关于聚合链长度和聚合度关系的报道,碳链长度是随聚合度增大而加长的。这样链上 π 电子的不定域将随碳链的变长而增大,即随聚合度的增加而增大。这一点可从 PTS 的宏观光学性质的研究中得到证实。Bloor 和 Preston^[18] 报道了折射率的研究结果。对聚合度约为 0.1% 的单体,折射率 n 为 1.60; 对完全聚合的 PTS, n 为 1.91。根据电磁理论,对于电介质或半导体材料,折射率与介电常数的关系为

$$n = \sqrt{\epsilon^*}. \quad (2)$$

这里 ϵ^* 可以近似地认为是 π 电子对介电常数的贡献部分,所以 π 电子的贡献是使介电常数随聚合度的增大而增大。

另一方面,在聚合过程中侧链极性基团的运动状态对介电常数也有重要的贡献。由图 1 可见,单体 TS 变为聚合体 PTS 时, b 方向由范德瓦耳斯距离变为化学键距离,在该方向必然要收缩,这样就会影响侧链极性基团的自由运动。但要注意,在聚合初期,由于反应是在固体晶格中进行,生成的小部分聚合物必须适应 TS 母体的晶格,即这部分链必须伸展才行。由此引起的效应是沿链方向键角的增大,也在一定程度上束缚了极性基团的运动。总之,无论是收缩还是键角的增大,两者均使得极性基团的这部分贡献随着聚合度的增大而减少。

将 PTS 和 TS 的折射率 n 的数据^[18],代入(2)式,得

$$\epsilon_{PTS}^* - \epsilon_{TS}^* = n_{PTS}^2 - n_{TS}^2 = 1.088.$$

这里 ϵ_{PTS}^* 和 ϵ_{TS}^* 分别表示 PTS 和 TS 的介电常数中 π 电子的贡献部分。我们实验测得 77K 时, PTS 和 TS 的介电常数之差为

$$\epsilon_{PTS}(77K) - \epsilon_{TS}(77K) = 5.9 - 4.8 = 1.1$$

与从折射率 n 的推算结果相当一致。由此可以推断,在低温下 PTS 和 TS 的侧链极性基团的行为差别很小,它们的介电常数之差主要是由于 π 电子的贡献不同而引起的。

在聚合温度(60°C)附近,情况有所不同。由图 3 可知, TS 在聚合过程中介电常数的最大相对变化约为 28%, 而 π 电子的贡献为

$$\frac{n_{PTS}^2 - n_{TS}^2}{n_{TS}^2} = 42\%.$$

由此推测,在较高温度, PTS 和 TS 的极性基团对介电常数的贡献存在显著的差别。聚合过程中介电常数随聚合度的变化是侧链极性分子和 π 电子综合贡献的结果,前者趋向于使介电常数降低,后者趋向于使介电常数增大。在聚合初期,侧链极性基团的作用占优势,介电常数随聚合度的增加而下降;当聚合度大于 30% 时, π 电子的作用加强,介电常数随聚合度的增加而增大。

- [1] J. N. Patillon, P. Robin, P. A. Albouy, J. P. Pouget, R. Commes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **76**(1981), 297.
- [2] P. A. Albouy, P. Keller and J. P. Pouget, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**(1982), 6556.
- [3] D. Bloor, F. H. Preston and D. J. Ando, *Chem. Phys. Lett.*, **38**(1976), 33.
- [4] G. J. Exarhos, W. M. Risen, Jr. and R. H. Baughman, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**(1976), 481.
- [5] D. Q. Xiao, D. J. Ando and D. Bloor, *Chem. Phys. Lett.*, **90**(1982), 247.
- [5] I. Engeln and M. Meissner, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**(1980), 2227.
- [7] 彭建邦、阮耀钟、何平笙、汤宏, *低温物理*, **6**(1984), 317; *Chinese phys.*, **5**(1985), 1017.

- [8] 阮耀钟、李立平、吴志强、何平笙, 物理学报, **36**(1987), 1219.
- [9] 阮耀钟、李立平、陈友君、何平笙, 低温物理, **9**(1987), 144.
- [10] 阮耀钟、李立平、陈友君、何平笙, 物理学报, **36**(1987), 1503.
- [11] V. Enkelmann and G. Wegner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**(1977), 416.
- [12] W. Rehwald, A. Vonlanthen and W. Meyer, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **75**(1983), 219.
- [13] G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **154**(1972), 35.
- [14] R. Nowak, J. Sworakowski, B. Kuchta, M. Bertault, M. Schott, R. Jakubas and H. A. Kolodziej, *Chem. Phys.*, **104**(1986), 467.
- [15] R. Zielinski and J. Kalinowski, *J. Phys. C*, **20**(1987), 177.
- [16] 何平笙、江志坚、朱志伟, 中国科学技术大学学报, **14**(1984), 371.
- [17] P. A. Alouy, J. N. Patillon and J. P. Pouget, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **93**(1983), 239.
- [18] D. Bloor and F. H. Preston, *Phys. Stat. Sol.*, **37a**(1976), 427.

DIELECTRIC PROPERTIES OF BIS-(p-TOLUENE SULPHONATE) OF 2,4-HEXADIYNE-1,6-DIAL (TS) AND EFFECT OF THE SOLID STATE POLYMERIZATION

RUAN YAO-ZHONG LI LI-PING

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

HE PING-SHENG YAO GANG

(Department of Material Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

The temperature dependence of the dielectric constant of monomer single crystal TS has been determined for the range 77—300 K, two anomalies have been observed near 160 K and 203 K. The variation of the dielectric constant of TS during thermal solid state polymerization is obtained. In the initial stage of polymerization, the dielectric constant decreases slowly; when sample conversion to polymer exceeds 30%, the dielectric constant increases rapidly. We suggest that this behavior may be related to side-group and π -electron and hence explain the results qualitatively.