

γ 辐照新型聚芳醚酮的介电行为

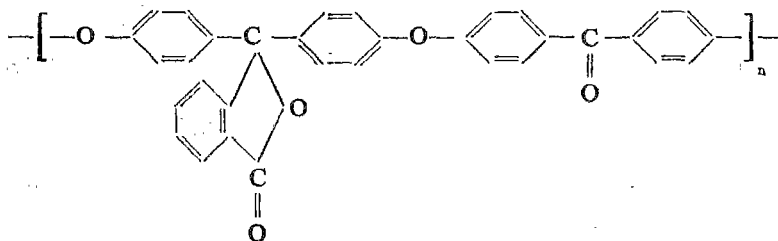
李树忠 张万喜 何忠达 徐俊

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春130022)

摘要 对 γ 辐照新型聚芳醚酮 (PEK-C) 的介电行为进行研究。20—200°C 范围内的介电温度谱和 30 Hz—1 MHz 的频率谱表明。经过 2.02 MGy 剂量辐照后, PEK-C 的介电行为发生了明显变化, 不仅谱图形状有了改变, 而且因辐照的 PEK-C 结构中产生了稳定的三苯自由基, 介电系数 ϵ' 和介电损耗因子 ϵ'' 大幅度增加, 在 20°C, 1 kHz 时前者由 3 上升到 5, 后者由 5.4×10^{-3} 上升到 4.6×10^{-1} 。

关键词 聚芳醚酮(PEK-C), γ 辐照, 辐照剂量, 介电行为, 温度谱, 频率谱

带有酚酞侧基的聚芳醚酮(PEK-C)具有如下结构:



它与聚醚醚酮(PEEK)一样, 具有优良的力学和介电性能, 耐辐射和耐化学药品, 且比 PEEK 耐温等级更高, 是很有发展前景的高性能树脂。本工作着重探讨 γ 辐照对 PEK-C 介电行为的影响, 由于 PEK-C 链结构中含有庞大侧基, 使其经 ^{60}Co γ 辐照后的介电行为与聚烯烃类高聚物的介电行为^[1]有着本质区别。

20—200°C 范围内 γ 辐照 PEK-C 的介电温度谱和 20°C 附近 30 Hz 至 1 MHz 时的频率谱的研究结果, 进一步揭示介电方法是研究聚合物辐射效应的灵敏方法和重要手段^[2,3], γ 辐射 PEK-C 介电行为的研究, 可表明聚合物分子运动所表现出来的宏观转变和松弛与聚合物的结构密切相关。

1 实验部分

1.1 试样的制备

将本所研制的 PEK-C 粉料 (\overline{M}_n 为 12000 左右) 用平板硫化机于 330°C 温度下压成薄片, 制得直径为 60 mm 三个样品: 1*, 2* 和 3*, 测得其厚度分别为 0.595、0.795 和 0.904 mm, 供辐照和测定介电性能用。为了排除不同样品之间差异, 只用这几个样品反复改变处理条件用于测量。

1.2 辐照

将试样放置于玻璃管中, 抽真空度至 0.133 Pa, 用 ^{60}Co γ 源于常温下辐照。

1.3 性能测试

用日本安藤电气株式会社制 TRS-10 C 型介电损耗测量装置测介电谱, 采用几电极系统有效

国家自然科学基金资助课题

收稿日期: 1992-01-22

电极直径为 38 mm, 用厚 0.02 mm 的铜箔贴于试样表面作为辅助电极, 以使电极系统与试样表面电接触良好。

2 结果和讨论

2.1 γ 辐照对 PEK-C 介电频率谱的影响

图 1 表示 PEK-C 1* 试样辐照前后介电系数随频率的变化规律。未辐照 PEK-C 的介电系数 ϵ' 很小, 约为 3.1, 基本上不随频率而变化(曲线 1)。未热处理的试样经 2.02 MGy 辐照后, 测定其室温下介电谱观察到 ϵ' 明显增大, 30 Hz 时 ϵ' 大于 5.5, 而且随频率增加而减小(见曲线 2)。若将辐照过的试样经过 200°C 退火升至 200°C 后在恒温炉中恒温 1 h, 自然冷却至室温(下同), 因辐照产生的自由基逐渐消亡, ϵ' 大大降低, 30 Hz 时 ϵ' 仅为 4.2(曲线 3)。当累积辐照剂量增至 3.06 MGy 时, 由于剂量愈高, 试样中自由基浓度愈大, 其宏观表现的 ϵ' 值升高到接近 10 (30 Hz), 见曲线 4, 同时 ϵ'' 的频率响应与曲线 2 基本一致, 但曲线 4 的斜率比曲线 2 的大。

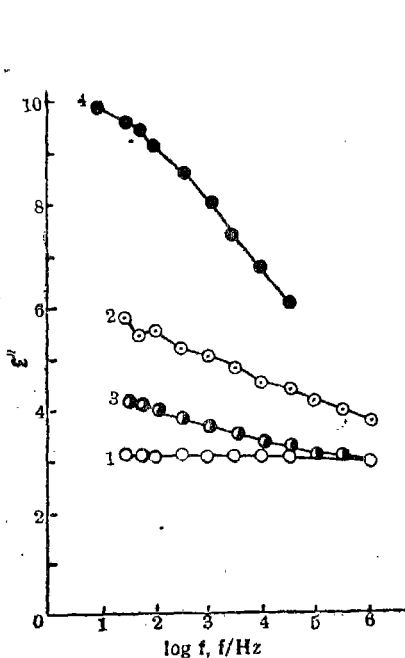


Fig 1. Relation between dielectric constant ϵ' and frequencies for unirradiated and irradiated PEK-C (20°C)
(1) unirradiated sample 1* (2) irradiated sample 2.02 MGy (3) irradiated 2.02 MGy sample for annealing (4) radiated sample accumulated dose 3.06 MGy

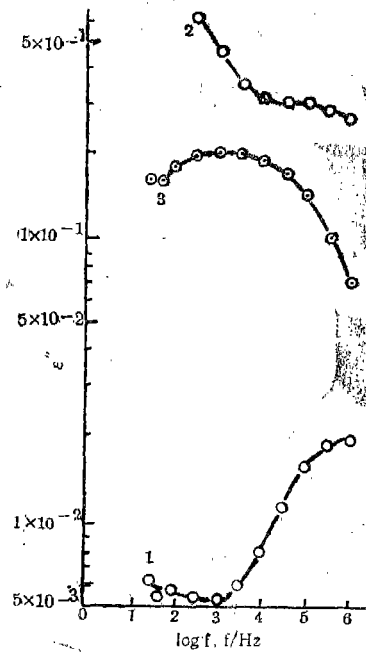
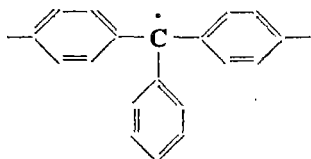


Fig 2. Frequency spectra of sample 1* for dielectric loss factor ϵ'' , (20°C)
(1) Unirradiated
(2) Irradiated 2.02 MGy
(3) Annealing 1 h at 200°C

图 2 表示了 γ 辐照对 1* 试样介电损耗因子 ϵ'' 的影响。未辐照样品 30 Hz 时 ϵ'' 较大, 随着测试频率增加 ϵ'' 逐渐降低, 在 1 kHz 附近出现一个谷, 而后随频率增加直至 1 MHz ϵ'' 不断增大。经 2.02 MGy 辐照试样 ϵ'' 频率谱发生了显著变化, 不仅损耗峰位置发生了变化, 而且 ϵ'' 值增加了 1 至 2 个数量级, 在频率小于 110 Hz 时 ϵ'' 增值超过两个数量级, 以致于用本文所用仪器无法精确检测, 这是因为试样被辐照后产生大量自由基, 导致电导大量增加的结果。

根据聚合物辐射化学交联知识及色谱研究结果^[4], 可知 PEK-C 经辐照后产生三苯型自由基



而且这种自由基是相当稳定的。这可从辐照试样经 200℃ 退火后 ϵ'' 值仍然很大, 自由基未完全消亡得到证明。

图 2 中未辐照试样 ϵ'' 曲线(曲线 1)形状与一般弱极性聚合物结果雷同。值得指出的是曲线 2 和曲线 3 不仅损耗峰大小不同, 而且峰位也发生了变化。前者归因于自由基浓度的差异, 后者反映出退火辐照试样和未退火试样具有不同的松弛机制。前面已说明辐照后的样品。由于产生大量自由基致使 ϵ'' 显著增大, 带有活性自由基的偶极基团, 频率愈低, 极化愈完全, 在介电谱上反映出低频时 ϵ' 和 ϵ'' 均较大。退火以后情形则不同, 随着自由基复合, PEK-C 中产生了交联网络结构^[5], 自由基浓度的减少和三维网络形成限制了偶极的运动, 导致损耗峰位置发生了变化。

用 3* 试样进行辐照, 研究 ϵ' 和 ϵ'' 与频率的关系, 得出了与 1* 试样相似的结果。

2.2 PEK-C 的介电温度谱

经 γ 辐照的 PEK-C 的介电系数 ϵ' 和介电损耗因子 ϵ'' 的变化, 在其温度谱上也得到了明显的反映。

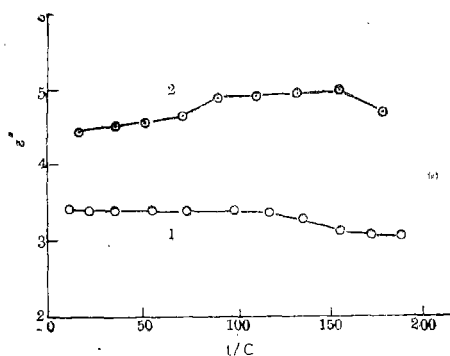


Fig 3. Temperature spectra of dielectric constant ϵ' for sample 1* (3 kHz)
(1) Unirradiated
(2) Irradiated (dose 2.02 MGy)

从图 3 曲线 1 可见未辐照试样在 120℃ 以内 ϵ' 不随温度变化, 120℃ 以后由于热膨胀引起厚度增加使 ϵ' 随温度升高略有下降。而辐照试样的曲线 2, 因为试样在电场中的极化和试验温度改变引起体积变化两方面的贡献, 带有自由基的偶极基团极化程度对温度敏感, 致使 ϵ' 随温度升高而增加。温度升高到 180℃ 开始降低, 这一方面来自试样的厚度增加, 另一方面可能是一部分自由基复合所致。

PEK-C 介电损耗因子 ϵ'' 随温度的变化规律以及 γ 辐照对 ϵ'' 温度谱的影响, 从图 4 可见, 15—100℃, 随着温度升高 ϵ'' 降低, 在 100℃ 左右曲线出现一个谷, 低谷温度与测试频率有关,

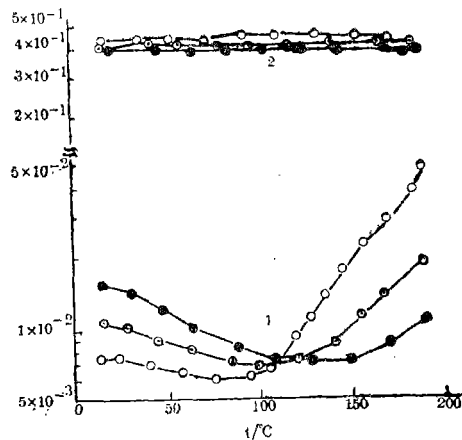


Fig 4. Temperature spectra of dielectric loss factor ϵ'' for sample 1*
(1) Unirradiated (2) Irradiated (dose 2.02 MGy)
Frequencies (kHz) (○) 3 (◐) 10 (●) 30

频率低者谷温低,随着测试频率增加,谷温升高。例如,频率为 3 kHz 时,谷温为 80°C 附近,10 kHz 时谷温约为 100°C,30 kHz 时谷温为 130°C 左右。从图中注意到,低于谷温阶段的 ϵ'' 随测试频率增加而升高,高于谷温时 ϵ'' 的频率响应刚好相反,这一现象充分表明高分子中的基团和链段运动的松弛性质, ϵ'' 曲线通过谷阶段以后随着温度增加而上升,这恰好反映了 PEK-C 同其它高聚物一样所具有的松弛性质。同时愈接近玻璃化转变温度 T_g (由 DSC 测得 T_g 为 227°C),较大链段运动愈加剧,进一步引起 ϵ'' 增加,因仪器测量范围只能达到 200°C,图中 $\epsilon''-t$ 曲线仅限制在 200°C 以内。

经 2.02 MGy 剂量辐照后的 PEK-C ϵ'' 温度谱与未辐照 $\epsilon''-t$ 的有着本质区别,见图 4 曲线 2。从图中看到不仅 ϵ'' 增加 1—1.5 个数量级,而且辐照后的 $\epsilon''-t$ 曲线形状与未辐照的比也截然不同,未辐照样 ϵ'' 温度谱反映的是高聚物运动单元的松弛性质,而辐照后的 ϵ'' 曲线是几乎不随温度变化的水平线,仅随频率增加略有降低。这个现象,象 PEK-C 这类耐高温聚合物所特有的,反映了经 γ 辐照后 PEK-C 微观结构发生了变化,辐照引发大分子断链产生了大量的自由基,自由基附着在偶极基团或分子链上,增加了分子的极性。再者尽管在真空条件下辐照,也还有少量氧化产生,形成极性基团。所有这些微观结构的变化,在宏观上反映的综合效应则是测量电导和电容的显著增加,即 ϵ'' 和 ϵ' 的增大。前面已讨论,三苯自由基稳定性极强,这样在试验的时间和温度范围内未来得及消亡,维持了辐照后 PEK-C ϵ'' 的数值。导致 ϵ'' 增大的综合作用掩盖了未辐照试样原来所具有的松弛特性,致使如图 4 曲线 2 所显示的 ϵ'' 不随测试温度而变化。

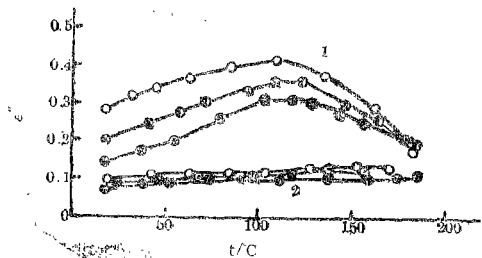


Fig 5. Temperature spectra of dielectric loss factor (ϵ'') for radiation a second time and annealing sample 1*

- (1) Unannealing, accumulated (dose 3.06 MGy)
 (2) Annealing 1 h at 200°C Frequencies (kHz) (○) 3 (◻) 30 (◻) 100

自由基。图 5 曲线 2 是累积剂量为 3.06 MGy 的 1* 样退火后重新贴辅助电极,测得的 ϵ'' 温度谱曲线,在曲线 1 中出现的松弛峰在曲线 2 上消失了, ϵ'' 值降低了,但仍在 10^{-1} 数量级。这一方面说明经退火后自由基消亡了一部分,另一方面从退火后试样的 ϵ'' 仍比未辐照的 ϵ'' 大 0.5—1 个数量级,反映出三苯自由基是极其稳定的。

3 结 论

通过 γ 辐照 PEK-C 介电行为,诸如,介电常数 ϵ' 和介电损耗因子 ϵ'' 的频率谱和温度谱的研究,表明该带有酚醚侧基的弱极性聚合物,经过辐照后因产生三苯自由基而增大了极性。退火后有一部分自由基复合产生交联结构,束缚了链段的运动,极性又有所减弱。 ϵ' 和 ϵ'' 谱图的变

为了考察辐照产生的俘陷三苯自由基的稳定性,将经 2.02 MGy 辐照后的 1* 试样再辐照,累积辐照剂量增达 3.06 MGy,测量辐照后样品的 ϵ'' 温度谱,结果示于图 5 曲线 1。由图可见经累积剂量为 3.06 MGy 辐照后的 PEK-C 与 2.02 MGy 剂量辐照后样品的 ϵ'' 值具有相同数量级,所不同的是第二次辐照后试样的 ϵ'' 曲线于 110°C 左右呈现出平滑峰,其峰温随着测试频率增加向高温移动,这表明产生损耗峰的运动单元具有松弛性质。用 Arrhenins 公式计算出这种运动单元的活化能为 30 kJ/mol,从这样小的活化能和较大损耗值来判断运动单元是带有强极性的端基即三苯自

化是其宏观表现, 由未辐照 PEK-C 较低的 ϵ' 和 ϵ'' 值到辐照后的样品具有较高的值, 退火后 ϵ' 和 ϵ'' 值有所降低。同时该聚合物辐照后所具有的松弛特性更明显地表现出来。宏观的介电行为所反映的是微观分子运动, 从而揭示了辐照后样品微观结构的变化, 即把结构和性能有机结合起来。可见介电方法是研究聚合物特别是弱极性聚合物辐射效应的强有力工具。

参 考 文 献

- 1 李树忠, 刘海英, 王利聪. 第三次中日辐射化学讨论会论文集. 长春, 1987: 199
- 2 Hedvig P. "Dielectric Spectroscopy of Polymers" Budapest: Akademiai Kiado, 1977
- 3 李树忠, 何忠达, 张自成. 辐射研究与辐射工艺学报, 1988, 6 (1): 24
- 4 洪 维, 陈天禄. 色谱, 1987, 5: 283
- 5 张万喜, 徐 俊, 阎美兰, 薄淑琴, 陈天禄. 高分子科学(英文版), 1991, 2: 1

THE DIELECTRIC BEHAVIOR OF γ -IRRADIATED POLYETHER KETONE WITH CARDO GROUP

Li Shuzhong Zhang Wanxi He Zhongda Xu Jun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

ABSTRACT In this paper, the dielectric behavior of γ -irradiated polyether ketone with cardo group (PKK-C) was studied. It was found that the obvious change of dielectric behavior exists after irradiated at the certain dose (2.02 MGy). The temperature spectra of dielectric loss factor ϵ'' within the range of 20—200°C and the frequency spectra of dielectric coefficient ϵ' in the range of 30 Hz—1 MHz have shown that ϵ' increases from 3 to 5 and ϵ'' increases from 5.4×10^{-3} to 4.6×10^{-1} for the irradiated PEK-C.

KEYWORDS Polyether ketone (PEK-C), γ -irradiation, Irradiation dose, Dielectric behavior, Temperature spectra, Frequency spectra