



以四个参数为主线讲授高分子电学性质

黄兴溢*, 江平开

(上海交通大学高分子科学与工程系, 上海 200240)

摘要:高分子的电学性质物理概念抽象、数理内容多,初学者难以掌握要领。不少学生学完课程后仍不清楚表征高分子的电学性质需要哪些参数,在选择特定应用的高分子材料时不知采用何种参数为判据。本文结合作者的教学实践,提出将介电常数、介电损耗、介电强度以及电导率等四个参数作为教学主线,明确学习目标,以提高教学效果。文中针对一些难教和难学的内容介绍了作者的教学体会,重点介绍了介电常数的物理意义和介电损耗的起源,希望有利于相关老师的教学。

关键词:高分子的电学性质; 介电常数; 介电损耗; 介电强度; 电导率

高分子的电学性质是高分子物理的重要内容。学生要掌握好高分子的电学性质不仅需要深刻理解高分子的结构及运动规律,还需要有电磁学等数理方面的背景知识,因此很多同学学习起来很吃力,甚至会望而却步。作者与学过高分子物理课程的研究生一年级同学交流时,发现有不少同学对这部分内容的印象不深,更不用说在实际科研实践过程中进行灵活运用了。例如,大部分同学不清楚表征高分子电学性质的物理参数有哪些。下面这则发生在作者实验室的小故事则清楚说明了一位同学的学习效果。某导师指导学生合成了几种新颖结构的高分子,想让某同学到作者所在实验室测试这几种样品的电学性质,于是这位同学把样品送给作者说要测试电学性质,至于测试什么电学性质以及为什么要测试电学性质,这位同学则完全不清楚。这样的故事几乎每年在作者的实验室都会上演,某种程度上说明不少同学学习高分子电学性质的效果不好。因此,让同学们掌握高分子电学性质的内容主线,让抽象的概念容易理解,就成为提高高分子电学性质教学效果的关键。作者将介电常数、介电损耗、介电强度以及电导率等四个参数作为高分子电学性质的教学主线,并将从事高分子电学性质科学研究的体会融入到基本概念的讲述中,收到了很好的教学效果。

介电常数和介电损耗反映了组成材料的原子和分子响应电场变化的性质,电导率反映了材料导电能力的大小,这三种参数通常反映了材料在弱电场下的电学性质。击穿强度则表征了材料耐受电场的的能力,反映的是材料在强电场下的电学性质。因此,知道了这四个具体参数,就基本上了解了特定材料的电学性质,这就是为什么选择这四个参数作为高分子电学性质教学主线的最主要原因。下面将针对教科书中对这个四个参数经常忽视的地方或教学难点进行说明。

1 介电常数

介电常数是一个相对值,没有量纲,这是难以理解其物理意义的主要原因。实际上,它表示的是电介质相对真空来说存储电荷的能力,也就是将一种电介质插入真空电容器后,电容器极板上的电荷量会发生改变,介电常数正是用于表征这种电荷量改变的物理量。电荷量改变越大,表示插入物质的介电常数

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.12.008

收稿:2017-06-16;修回:2017-09-25;

基金项目:国家自然科学基金项目(51522703);

* 通讯联系人:黄兴溢(1979—),男,副研究员,主要从事绝缘与功能电介质材料的研究与教学工作。E-mail:xyhuang@sjtu.edu.cn.

越大。这一解释也说明了电介质存储电荷的本质是极化(电场作用下,电介质内部电荷发生了再分布,靠近电容器上下极板的电介质表面出现了束缚电荷,整个电介质表现出宏观的偶极)。存储的电荷不是物质内部电荷量的增加,而是电介质极化产生的表面束缚电荷引起了电容器极板上电荷量的增加。

以上说明了介电常数的大小是由电介质的极化能力决定的。电介质的极化机理分为电子极化、原子(离子)极化、偶极极化和界面极化。电子极化的物理图景最为简单,即电子云和原子核在外场作用下发生位移,不同的教科书对此都有清楚的描述,但普遍缺少对电子极化在何种程度上影响介电常数的描述。以下几点关于电子极化的描述有助于学生深刻理解极化的过程:(1)一个质子带电 $1.6 \times 10^{19} \text{C}$,原子核的半径 10^{-13}mm ,因此原子内电子的电场高达 10^8V/mm 。现实中由于受到高压电源的限制,电介质在实际工况或测试中所施加的电场不超过 10^6V/mm 。例如,测试介电常数时,对所测试样品施加的电场通常低至 $1 \sim 10 \text{V/mm}$ 。由于外加电场远小于原子内部的电场,电子云的极化程度很小^[1];(2)电子极化对介电常数的贡献约为 2.0。由于电子的质量很小,极化过程很快,约为 10^{-15}s ,因此只要外加电场频率不高于 10^{15}Hz ,电子极化都会发生;反过来,说明凝聚态电介质的介电常数都会大于 2.0。在所有高分子中,聚四氟乙烯分子具有对称结构,总的分子偶极矩接近 0,因此介电常数几乎全部来自电子极化,介电常数约为 2.0。理解了这些,也就不难理解为何绝大多数非极性高分子的介电常数大多只是略高于 2.0 了^[1];(3)电子极化响应的时间相当于紫外线的频率,夏天时人的皮肤晒黑就是因为皮肤表面原子的电子极化在紫外线的照射下发生共振,吸收能量所致^[2]。

数值上,高分子的介电常数取决于所有链段偶极距的矢量加和,而偶极距的矢量加和与大分子的链运动密切相关。因此,极性高分子的介电常数与分子运动是紧密相关的:当高分子链处于玻璃态时,链段运动处于冻结状态,偶极基团取向困难,总的偶极距矢量和很小,对介电常数的贡献不大;当高分子链处于高弹态时,链段运动变得容易,偶极基团容易取向,总的偶极距矢量和比玻璃态时增加很多,对介电常数的贡献大;在玻璃化转变温度附近,链段运动由冻结转变为解冻结,介电常数随着温度增加会有大幅增加。同样的道理,凡是能够增强极性高分子链运动的方式,如支化、增塑等,都有可能提高介电常数;而那些限制极性高分子链运动的方式,如交联、拉伸、施加压力等,都有可能使介电常数降低。非极性高分子的偶极距很小,链运动状态对总的偶极距影响不大。因此,非极性高分子的介电常数受高分子链运动的影响很小。

除了以上内容外,以下观点或事实有助于同学们掌握介电常数的内涵,并做到活学活用:(1)真空的介电常数为 1,空气的介电常数略大于 1,说明了常见物质的介电常数不可能小于 1。介电常数的测试结果与样品的几何、电极以及仪器状态有关,实际测试中,经常会出现所见不是所得的情况,初学者往往难以判断测试结果是否合理,了解物质的最小介电常数有助于判断测试数据的合理性;(2)介电常数的大小与材料介电性能的高低没有对应关系,有教科书认为提高介电常数就是提高介电性能,这是不对的,介电性能的高低只能根据材料的实际应用来判断。例如,同样是聚烯烃材料,用做电缆绝缘材料时,希望介电常数尽可能小,以减少电缆本身的电容,降低能量在输电线路中的损失。而当用做电容器的电介质时,则希望介电常数越大越好,因为高介电常数意味着存储电能的能力大;(3)一些人工设计的具有新奇结构的材料(超材料,metamaterials)可以具有负的介电常数,这种材料的设计和应用是目前的研究前沿和热点^[3]。

2 介电损耗

交变电场下,电介质在极化过程中会消耗电能,一部分电能以极化的方式存储在电介质中,也有一部分因为发热而消耗,电能转变成热能的现象即为介电损耗。除了极化过程消耗的电能产生介电损耗,电场作用下电介质内部产生的电流也是导致介电损耗的重要原因。电子极化和原子极化都属于位移极化,变形过程是弹性的,发生的时间极短,介电损耗可以忽略不计,只有当外加电场频率高到电子或原子的固

有振动频率($10^{13} \sim 10^{15}$ Hz)时,才会发生共振吸收,产生较大的能量损耗。因此,通常情况下,极化造成的损耗主要是松弛机理,也就是偶极极化对电场响应的滞后造成的。

高分子链中的偶极基团在交变电场下的运动比较抽象,作者将学生做广播体操的过程引入到介电损耗的教学中来,使抽象的概念变得容易理解。首先用学生做广播体操的例子解释电场频率与介电损耗的关系。假设全体同学都在某一适宜的温度下在操场上做广播体操,由于学生多,地方有限,每位同学在队形中的距离不能太远,按照每个人都能跟上节拍、动作协调一致则刚好不会发生肢体接触来确定。假设不同同学的熟练程度不同,如果播放广播体操音乐的速度很慢所有同学都能跟上节拍、动作协调,此时每位同学所做的功都用于完成广播体操的动作,没有因肢体碰撞造成能量损失;随着播放广播体操音乐的速度增加,一部分同学开始跟不上节拍,动作无法和周围同学协调一致,致使在完成广播体操动作时发生肢体碰撞,造成碰撞能量损耗。随着播放速度进一步增加到一个临界速度,越来越多同学的节拍变得不协调,达到最大肢体碰撞程度,此时碰撞能量的损耗达到最大。超过临界播放速度后,更多的同学开始来不及反应,肢体碰撞减少,能量损失开始减少。如果播放广播体操音乐的速度变得很快,所有同学完全来不及反应,都静止不动,能量损失又变为零。利用有可能发生在学生现实生活中的实例,可使得抽象的介电损耗概念不再晦涩难懂。

下面用学生做广播体操的例子解释温度与介电损耗的关系。假设播放广播体操音乐的速度不变,但不同同学对温度的适应能力不同。温度很低时,所有同学都不能运动,因此不会发生肢体碰撞,不造成能量损耗;随着温度增加,有同学开始运动,且不同同学的动作和周围同学不一致,会发生肢体碰撞造成能量损耗。随着温度增加开始运动的同学越来越多,达到某一温度时肢体碰撞最严重,能量损耗达到最大值。当温度继续增加到适宜所有同学运动时,每位同学都可跟上节拍,步调一致,没有肢体碰撞,能量损耗又降低到最小;如果温度继续增加,又有越来越多的同学不能适应,动作越来越不协调,能量损耗又开始增加。

上面两个例子可用于形象解释高分子链段在不同频率和温度下的运动规律。如果以介电损耗与频率或者温度作图,即可得到频率谱或温度谱,也就是高分子的介电松弛谱。高分子的不同运动单元对温度或频率的响应不同,因此,会在频率谱或温度谱的不同位置出现多个介电损耗的极大值,可通过研究这些极大值的出现频率、温度等来研究高分子的分子运动规律^[4]。

介电损耗和介电常数相似,其大小与材料介电性能的高低没有对应关系,只能根据材料的实际应用来判断。一般来说,用作绝缘或透波材料时,希望介电损耗越小越好^[5]。相反,如果用作吸波材料或电磁屏蔽材料,则希望介电损耗越大越好。

3 电导率

电导率表征材料导电性的好坏,是判断某种材料是绝缘、半导电还是导电的唯一判据。通常所说的电导率是指材料在直流电场下的电导率,很多时候用电导率的倒数(电阻率)来表征导电性。对于绝缘材料来说,表面和体内的电阻率不同,因此采用表面电阻率和体积电阻率来表征其导电性。介电常数、介电损耗以及击穿强度等参数在一定程度上可反映材料电导率的大小,但不能用于判断一种材料是绝缘、半导电还是导电。

高分子的电导率跨越范围极广,其范围可以超过 20 个数量级,既存在电导率极低的绝缘材料(如聚苯乙烯的电导率低至 10^{-18} S/cm),也有电导率极高的超导材料(如掺杂的反式聚乙炔的电导率高至 8×10^4 S/cm^[6])。对于半导性的导电高分子,电导率与时间的依赖关系不大。但对于电导率很低的绝缘高分子,表观电导率与时间有关,如何正确理解电导率的概念则非常重要。给一个绝缘高分子材料施加一个固定的直流电场,所测得的电流随着时间的变化逐渐减小,这是因为施加电场后,流经绝缘材料的电流包括瞬态充电电流、吸收电流以及稳态泄露电流。瞬态充电电流是因为几何电容的充电、电子极化及原

子极化造成的。吸收电流是由于偶极极化和界面极化等慢极化过程造成,特别是当电场强度较低时,吸收电流的衰减过程可能会非常长。泄露电流反映了材料内部载流子的运动,表征了材料的电导率。理解绝缘高分子的电导率与时间的关系对于同学们在科研、生产过程中正确获得绝缘高分子的电导率非常重要,为了减少吸收电流的存在时间,通常可在较高的电压下进行电导率的测试。有不少测试标准则规定了电导率以施加电场一定时间后测得的电流为准^[7]。

在外界条件(湿度、施加电压)相同的情况下,绝大多数高分子的电导率主要受温度影响,一般随着温度的增加呈指数性增加,这主要是因为导电载流子(离子、电子、空穴等)的运动需要一定的活化能,温度增加会使更多的载流子活化并参与到导电过程中。高分子的分子运动增加可以提供更多的自由体积,提高载流子的迁移率,使电导率增加。

4 击穿强度

电击穿是指电介质在电场作用下变为导体的破坏行为,可分为短时间和长时间击穿。长时间击穿是指材料在工作电场强度下逐渐发生电劣化,经过较长时间而发生击穿的现象。短时击穿是指材料在短时间内因为电场强度逐渐增加最终导致破坏的现象。通常采用短时击穿强度表征材料的击穿强度。理论上,击穿存在电击穿、热击穿及电机械击穿三种机理,由于每种机理都是抽象的理论假说,并有严格的适用条件,大部分同学难以理解高分子材料的结构与击穿行为的关联。作者讲授高分子的电击穿行为时引入了自由电子能量这一判据,收到了很好的教学效果。高分子材料的短时击穿主要与内部的自由电子获得的能量大小有关,任何阻碍自由电子能量增加的因素都有助于提高击穿强度^[7]。表 1 给出了不同因素对高分子材料击穿强度的影响以及原因。一般来说,高分子的电击穿强度随着分子运动的增加而降低,主要原因有两个:一方面,分子运动增加导致材料力学模量降低,耐受高能电子冲击的能力降低;另一方面,分子运动增加导致自由体积增加,电子自由程增加,获得的能量增加。

表 1 高分子材料击穿强度的影响因素及原因
Table 1 Factors influencing the breakdown strength of polymeric materials

影响因素	力学状态	击穿强度	主要原因
结晶度	玻璃态	随着结晶度增加而减小	结晶度增加,晶格有序区增加,电子自由程增加,电子获得的能量增加
	高弹态	随着结晶度增加而增加	高分子链的力学模量增加,电子破坏高分子链需要较高的能量
极性基团	玻璃态高弹态	引入极性基团或极性分子使击穿强度增加	极性基团对自由电子具有散射作用,可降低电子自由程,使电子在电场中获得的能量减少
分子量	玻璃态	与分子量的关系不明显	高分子链的力学模量在玻璃态与分子量的关系不大
	高弹态	随着分子量增加而增加	高分子链的力学模量在高弹态随分子量的增加而增加,电子破坏高分子链需要较高的能量
等规度	玻璃态	随等规度增加而减小	等规度增加,晶格有序区增加,电子自由程增加,电子获得的能量增加
	高弹态	随等规度增加而增加	等规度增加,高分子链的力学模量增加,电子破坏高分子链需要较高的能量
自由体积	玻璃态高弹态	随着自由体积增加而减小	自由体积增加,电子自由程增加,获得能量增加
球晶尺寸	玻璃态高弹态	随着球晶尺寸增加而减小	球晶边界是介电强度的薄弱处,球晶尺寸增加,使介电强度薄弱区域的长度减小,
添加剂	玻璃态高弹态	与添加剂的分子结构以及添加剂对高分子材料的影响有关	具有芳香结构的分子,如电压稳定剂等使击穿强度增加;使自由体积增加的添加剂,如增塑剂等使击穿强度降低

5 结语

以介电常数、介电损耗、介电强度及电导率等四个参数作为高分子电学性质的教学主线,有助于同学们明确高分子电学性质的具体学习目标。针对以上电学参数概念抽象、难教难学这一情况,本文介绍了帮助学生深入掌握高分子电学性质的教学体会。

(1)讲授高分子的介电常数时,通过一些基本参数数值让抽象的理论解释生动、具体起来,以加深同学们对介电常数的起源以及数值大小的理解;

(2)讲授高分子的介电损耗时,可将高分子的链段运动与同学们做广播体操进行类比,让抽象的概念变得“鲜活”起来,易于掌握;

(3)讲授高分子的电导率时,需要强调电场作用下绝缘高分子材料的电流不但与其真实导电能力有关,还与极化过程有关。极化的存在通常使电流实测值随着时间增加而减小,不再随时间变化而变化的稳恒电流才是高分子材料真实的电导率;

(4)讲授高分子的击穿强度时,引入自由电子能量这一判据,通过不同因素对自由电子能量的影响来理解高分子材料的结构与击穿强度的关系。

参考文献:

- [1] Ku C C, Liepins R 著. Electrical Properties of Polymers: Chemical Principles. New York, Hanser Publisher, 1987, 26.
- [2] 小崎正光 编著, 高电压与绝缘技术; 李福寿, 金之俭译, 北京: 科学出版社, 2011, 21.
- [3] Liu Y M, Zhang X. Chem Soc Rev, 2011, 40, 2494~2507.
- [4] 何曼君, 陈维孝, 董西侠 编. 高分子物理(修订版), 上海: 复旦大学出版社, 2001, 383~393.
- [5] 王汝敏, 郑水蓉, 郑亚萍 编著. 聚合物基复合材料(第二版), 北京: 科学出版社, 2011, 349.
- [6] Heeger A J, Sariciftci N S, Namdas E B. 半导体与金属性聚合物. 帅志刚, 曹镛 等译. 科学出版社, 2010, 17.
- [7] 中华人民共和国国家标准 GB/T 10064-2006, 测定固体绝缘材料绝缘电阻的试验方法, 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [8] Ieda M, Nagao M, Hikita M, IEEE Trans Dielectr Electr Insul, 1994, 1(5), 934~945.

Using Four Parameters as the Core Teaching Content of Electrical Properties of Polymers

HUANG Xing-yi*, JIANG Ping-kai

(Department of Polymer Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Electrical Properties of Polymers contains many abstract basic concepts and much mathematical and physical knowledge, and thus it is not easy to master the core content for many undergraduate students. Some students don't know which parameters should be used to characterize the electrical properties of polymers and also don't know which parameters should be used to select a polymer for a specific application. According to the experience of the authors, the teaching effect can be improved using four parameters (i. e., dielectric constant, dielectric loss tangent, breakdown strength and electrical conductivity) as the core teaching content. In this article, the authors give their teaching experience on the contents which are difficult to teach and/or learn, and emphasis is given to the physical meaning and the origin of the dielectric loss. These may be referred by other teachers.

Key words: Electrical properties of polymers; Dielectric constant; Dielectric loss tangent; Breakdown strength; Electrical conductivity