

聚四氟乙烯多孔薄膜驻极体的电荷储存稳定性^{*}

夏钟福 邱勋林 张冶文

(同济大学波尔固体物理研究所 , 上海 200092)

Armin Wedel Rudi Danz

(Fraunhofer Institute of Applied Polymer Research , D-14476 Golm , Germany)

(2001 年 4 月 12 日收到 , 2001 年 8 月 19 日收到修改稿)

利用在室温和高温下的栅控恒压电晕充电 , 常温电晕充电后经不同温度老化处理后的表面电位衰减测量 , 及开路热刺激放电 (Thermally Stimulated Discharge , TSD) 研究了正负充电后 PTFE (Polytetrafluoroethylene) 多孔薄膜驻极体的电荷储存稳定性 . PTFE 多孔膜 , PTFE 非多孔膜 (Teflon PTFE) 和 FEP (Tetrafluoroethylene-hexa-fluoropropylene Copolymer) 非多孔膜 (Teflon FEP) 间的电荷储存稳定性的比较研究也已进行 . 通过等温退化程序 , 对上述三种薄膜驻极体的电荷储存寿命 (有效时间常数) τ_c 进行了定量估算 . 结果指出 : 在有机驻极体材料中 , 对正负充电后两种极性驻极体样品的 PTFE 多孔薄膜驻极体均呈现最优异的电荷储存稳定性 , 尤其是在高温条件下 . 通过扫描电镜 (SEM) 对这种新结构的氟聚合物驻极体材料的突出电荷储存能力和结构根源也已初步讨论 .

关键词 : 聚四氟乙烯 , 多孔膜 , 驻极体 , 电荷稳定性

PACC : 7220J , 7360H , 7390 , 8140

1 引 言

聚四氟乙烯 (PTFE) 和四氟乙烯-六氟丙烯稀共聚物 (或称氟化乙丙烯共聚物 , FEP) 薄膜是最重要的绝缘性有机聚合物驻极体材料 . 这类材料已经在驻极体的许多方面获得应用 , 例如驻极体传感器 , 驻极体发电机和电动机 , 驻极体辐射计量仪 , 和使用在高温条件下的气体 (或空气) 过滤器等^[1-4] . 近年来 , PTFE 和 FEP 已经用作为生物功能材料 , 例如人体病理组织和器官的代用品 , 像人造血管 , 人造皮肤 , 人造气管和心脏瓣膜等 . 而经单向机械拉伸制备的多孔 PTFE 膜已经在临床医学方面广泛的用作为促进人体病理和创伤组织或器官的恢复 (促进骨折愈合 , 烫伤) 治疗的功能膜等 ; 新近的研究指出^[5-9] , 它还可能用作为新一代的双极性空间电荷型驻极体压电传感膜 , 其压电活性大大高于 PVDF , 而接近于最优异的压电陶瓷 ; 用作为具有从分子级到纳米和微米级孔洞的介质液体的驻极体过滤膜 . 上述应用

的扩展是由于它们具有极好的空间电荷储存能力 , 优异的弹性顺度 , 突出的生物、组织和血液相溶性 , 以及良好的透气 (汽) 率等优异性质^[10-12] .

2 样品的制备和实验

本文中利用的样品是 Teflon PTFE (Dilectrix , Du Pont Co.) 和 Teflon FEP (Type A , Du Pont Co.) 商品膜 , 其中 25 μm 厚的膜用于 TSD 测量 , 而 12.5 μm 厚的膜用于表面电位衰减测量 ; 和在适当的高温下经单向机械拉伸形成的膜厚约为 30 μm 的 PTFE 多孔膜 (孔度 70% , 孔径 5—10 μm , 上海塑料研究所) . 为确保所用的样品具有近似的形貌特征 , 所有样品必须取自同一卷商品膜 . 样品被单面蒸镀厚度为 100nm 的圆形铝电极 (用于等温表面电位衰减测量和 TSD 实验的样品的直径分别为 38 和 53mm) . 常温和高温下的栅控恒压电晕充电 (Monroe Electronics , Model 152A , Coronatrol Power Supply , USA) 的电晕电压为 $\pm 10\text{kV}$, 充电时间 10min . 为了在上述不同厚度的样品内建立相同的内电场 , 栅压分别取 833 , 417 和 1000V . 开

^{*} 国家自然科学基金 (批准号 : 50073016) , 德国大众汽车厂基金会和德国 Fraunhofer Society 资助的课题 .

路 TSD 实验在一个含温控程序炉内(Heraeus T5 402 EK ,Germany)以 3℃/min 从室温至 300℃以线性升温完成.扫描电镜(S-2360N ,HITACHI ,Japan)用以拍摄不同结构样品的显微图像.

3 结果和讨论

3.1 电荷稳定性的实验结果及分析

3.1.1 PTFE 多孔薄膜驻极体的突出电荷储存稳定性

图 1 说明了经常温恒压负电晕充电,再经 200℃老化 5h 后的 PTFE 多孔膜的等效表面电位几乎没有变化.然而在同样充电和老化条件下的非多孔 PTFE(即 Teflon PTFE)和非多孔 FEP(Teflon FEP)膜的表面电位已分别衰减到初值的 70%和 25%.如果它们在相同的充电条件下经 300℃老化同样的时间则 Teflon PTFE 已衰减到初值的 40%和 Teflon FEP 已完全放电,而 PTFE 多孔薄膜驻极体仍保持充电后表面电位初值的 90%以上(图 2).

电位.实验结果再次证明和上述两种氟聚合物材料相比,PTFE 多孔薄膜驻极体仍然呈现出最好的电荷储存稳定性,而经正充电的上述三种薄膜驻极体在类似的老化条件下也已呈现出完全类似的规律(图 4).

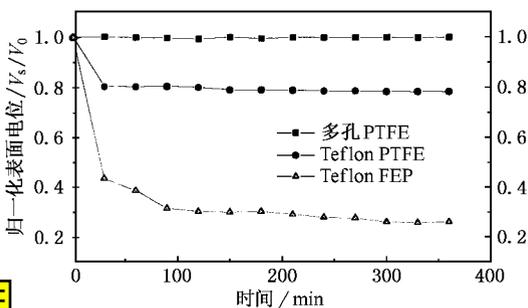


图 1 常温负电晕充电后,在 200℃老化过程中的等温表面电位衰减

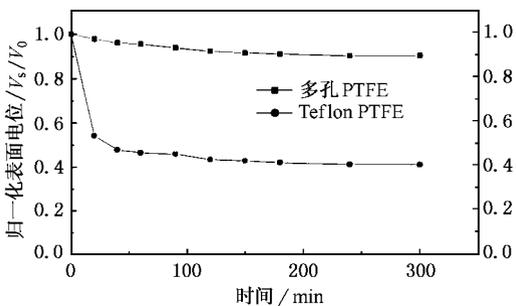


图 2 常温负电晕充电后,在 300℃老化过程中的等温表面电位衰减

图 3 给出了经常温负电晕充电的多孔 PTFE, Teflon PTFE 和 Teflon FEP 薄膜在几个选定温度(150 200 250 和 300℃)时经老化 5h 后的剩余表面

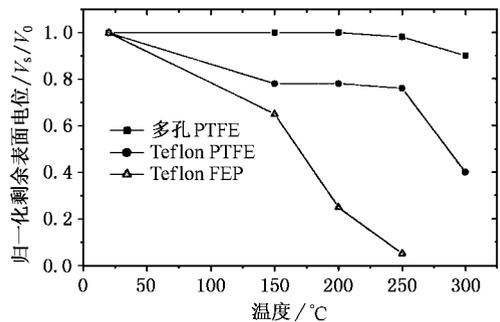


图 3 在几个选定温度下老化 5h 后的剩余负表面电位

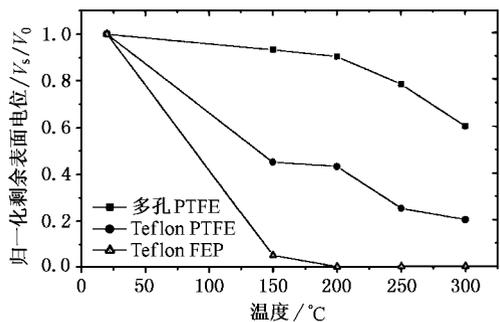


图 4 在几个选定温度下老化 5h 后的剩余正表面电位

图 5 分别给出经 200℃负充电 10min 后的 PTFE 多孔膜和非多孔的 Teflon PTFE 薄膜,再在 250℃的高温下老化 5.5h 的等温表面电位衰减曲线.实验结束时,Teflon PTFE 的等效表面电位已衰减到初值的约 78%,而 PTFE 多孔膜几乎未发生明显的电荷衰减现象(仍保持初值的约 98%).高温充电后电荷稳定性的进一步改善是由于高温激发限制了材料中较浅陷阱对注入电荷载流子的捕获,提高了驻极体的深阱捕获电荷比例,并改善了电荷储存的稳定性.从而证实了受控条件下的热处理导致电荷稳定性的改善.

十分有趣的是,如果正充电的 PTFE 多孔膜的栅压取值为负充电 PTFE 多孔膜的 110%,经栅控常温恒压电晕充电,并在 200℃老化数小时后,即可实现具有高电荷稳定性、等值异性的双极性空间电荷层(图 6).利用这一特性可望研制出具有高电荷稳定性的驻极体推挽元器件的储电膜(用于耳机,助听器等声讯传输系统).

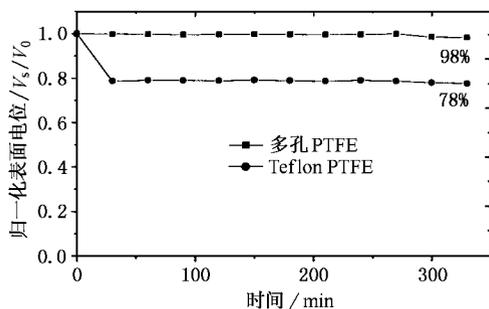


图 5 经 200℃ 负充电的 PTFE 多孔膜和 Teflon PTFE 膜在 250℃ 老化时的等效表面电位衰减

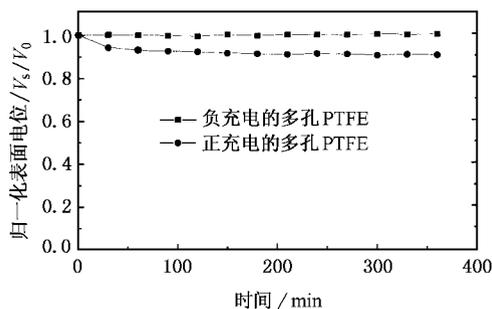


图 6 常温正、负充电后 PTFE 多孔膜在 200℃ 老化时的等效表面电位衰减

3.1.2 PTFE 多孔膜的热刺激退极化特性

对在 150℃ 经负电晕充电的 PTFE 多孔膜、Teflon PTFE 和 Teflon FEP 薄膜驻极体的开路 TSD 电流谱的分析结果(图 7)显示出:在 TSD 期间由沉积于深阱中的电荷脱阱所形成的位于在高温区的电流谱主峰温分别位于约 300、275 和 215℃。这说明和 Teflon PTFE、Teflon FEP 相比较,在相近的几何尺寸条件下,PTFE 多孔薄膜驻极体不仅在样品内储存有较高的电荷密度,而且也包含了较高浓度的深阱捕获电荷,从而导致了沉积电荷较长的寿命。如果对在室温及不同高温下经正电晕充电多孔膜的开路 TSD 电流谱(图 8)进行比较则说明:随着充电温度的升高(从室温至 200℃),电流谱的高温峰逐步迁移向更高的温区,而低温峰(210℃)消失。是由于高温充电时注入到浅阱中的载流子被高温热活化遏制,或者部分已捕获在浅阱中的电荷被热活化脱阱,继而其中的一部分被再捕获在较深的陷阱中。即当样品经 200℃ 充电后,在室温充电时出现的 210℃ 低温峰消失,而 235℃ 峰已迁移到 265℃。这一结果进一步说明了经过受控条件的热处理已导致电荷储存稳定性的明显改善(类似的结果也已从经室温和高温下负

充电的上述驻极体的开路 TSD 电流谱的比较中得到)。

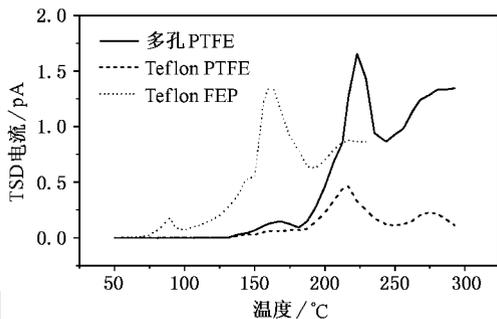


图 7 经 150℃ 负充电的氟聚合物驻极体的开路 TSD 电流谱图

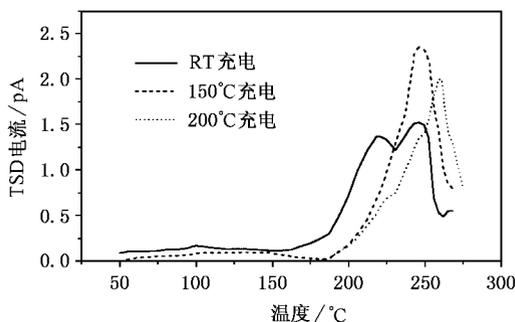


图 8 经不同温度正充电的 PTFE 多孔膜的开路 TSD 电流谱

3.1.3 电荷储存寿命的估算

驻极体电荷稳定性的定量描述,即驻极体电荷寿命的确定对这类材料的应用具有重大意义。作为驻极体质量指标的重要参量——驻极体电荷储存寿命(或称电荷衰减的有效时间常数)的精确定义只有当电荷的衰减规律可用一个解析关系式来表述时才能给出。一般地说,驻极体电荷衰减的最简单形式是一个近似于指数型的变化:

$$\alpha(t, T) = \sigma_0(0, T) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1)$$

这里的 $\alpha(t, T)$ 表示了和时间及温度相关的等效面电荷密度, τ 表示在温度 T 时的电荷衰减时间常数。而以如此简单的形式去描述大多数的真实驻极体电荷的衰减仅仅是近似的,有时甚至是十分粗糙的。尽管如此,从这一简单的指数衰减关系出发,研究驻极体的稳定性及由此引发的偏差能给人们提供对实际驻极体自发老化或退极化过程物理机制的认识和理解。众所周知,对具有长寿命的驻极体,要想在合理的时间跨度内,通过在常温(T_R)常湿条件下直接测量 σ 的寿命是十分困难的。然而利用驻极体的等温热退极化程序,通过提高驻极体的温度以加速驻极

体储存电荷的衰减所得到的实验结果并组合数据处理,可能定量描述长寿命驻极体的电荷衰减规律

$$\alpha(t)|_{T=T_R}$$

为了确定上述三种不同驻极体的电荷储存寿命,我们利用在选定温区内实施驻极体的等温退极化,以确定相应温区内驻极体的寿命.因为这时的电荷密度变化是和该温区的退极化处于同一阶段^[13,14].其步骤是:在选定温区内,通过调节老化时间,总可以使等效面电荷密度 σ 衰减一个确定值(如百分之几),并测量 σ 在等温条件下随时间的变化.按照我们的测量数据,在每一个设定的退极化温度 T_i 时的有效时间常数可由

$$\tau|_{T=T_i} = -\frac{dt}{d \ln \sigma}|_{T=T_i} \quad (2)$$

确定.如果在退极化过程中,待测样品的平均电荷重心 \bar{r} 未发生明显的迁移,根据式 $\sigma = \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot V_s / \bar{r}^{[1]}$,也可用下列关系式

$$\tau|_{T=T_i} = -\frac{dt}{d \ln V_s}|_{T=T_i} \quad (3)$$

代替(2)式.这里的 V_s 是等效表面电位,进而再描绘出 $\tau(T)$ 曲线.结果,上述的三种驻极体中电荷的有效衰减时间常数 τ 与温度间呈现 Arrhenius 关系:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (4)$$

这里 E 是捕获在各类陷阱内电荷的活化能, k 为玻耳兹曼常数, τ_0 为常数(前置因子).从(1)式可得

$$\ln \alpha(t, T) = -\frac{t}{\tau} + \ln \sigma_0(0, T), \quad (5)$$

或者根据

$$V_s(t, T) = V_{s0}(0, T) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (6)$$

导出

$$\ln V_s(t, T) = -\frac{t}{\tau} + \ln V_{s0}(0, T).$$

我们的实验结果指出:由于 PTFE 多孔膜和 Teflon PTFE(非多孔 PTFE)膜等驻极体在整个热处理温区内平均电荷重心的迁移并不明显(仅仅是样品厚度的大约 5%).因此在等温退极化程序中,对 $\alpha(t, T)$ 的测量可能直接由 $V_s(t, T)$ 的测量来代替.按照(4)式得

$$\ln \tau(T) = \frac{E}{k} \cdot \frac{1}{T} + \ln \tau_0. \quad (7)$$

如图 9,将函数曲线 $\ln \tau(1/T)$ 外推至室温 T_R ,即可得到在常温条件下电荷的储存寿命.结果指出:经常

温负电晕充电后在常湿条件下,在几个选定的特征温度(PTFE 多孔膜在 150, 170, 200, 250 和 300°C; Teflon PTFE 在 150, 170, 190, 200, 220 和 250°C; 以及 Teflon FEP 在 150, 170, 190, 220 和 230°C)时经等温退极化测量,PTFE 多孔膜, Teflon PTFE 和 Teflon FEP 薄膜驻极体的电荷储存寿命分别是 2.63×10^5 , 1.01×10^5 和 2.16×10^4 a.显然,PTFE 多孔膜负极性驻极体的电荷寿命是相应极性的非多孔 PTFE 驻极体寿命的近 3 倍,而比 Teflon FEP 驻极体约长一个数量级(图 9).在同样充电和退极化条件下正充电的 PTFE 多孔膜, Teflon PTFE 和 Teflon FEP 薄膜驻极体的电荷储存寿命分别是 3.45×10^4 , 4.82×10^3 和 3.43×10^3 a(图 10).众所周知,实际驻极体的寿命由于环境因素的影响,例如在驻极体的使用或储存周期内,由于环境辐照引起的辐射感应电导率效应,或者由于驻极体的外场效应引起异性电荷在样品自由面的沉积等原因会导致观察到的电荷储存寿命比上述估算出的结果要短,甚至短得多,因此上述估算值并不表征存储于大气环境中上述三类实际驻极体的真实寿命.然而和在相同条件下正负充电的 PTFE 多孔膜估算的寿命的相对比较,非多孔的 Teflon PTFE 和 Teflon FEP 的电荷储存寿命要短得多,这是 PTFE 多孔薄膜驻极体具有突出电荷储存稳定性的另一表征.

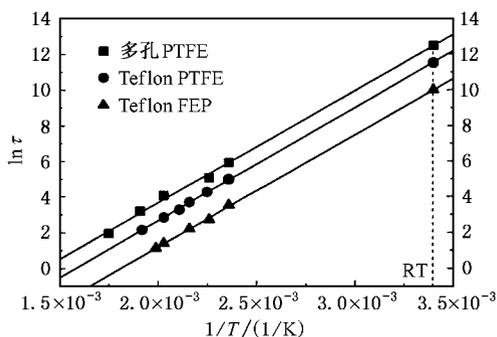


图 9 负充电的氟聚合物驻极体的电荷衰减时间常数作为温度函数图

3.2 PTFE 多孔薄膜驻极体的电荷稳定改善的结构根源

由一定温度下经单向拉伸工艺形成的多孔 PTFE 薄膜具有较大界面,较低的密度和形成了更多更复杂的缺陷,或许这类新结构材料电荷稳定性的结构根源.图 11 给出了这类多孔膜扫描电镜的表面形貌照片.由图可见,沿该多孔膜的厚度方向,存在两层结构,上层呈现絮状轮廓较大的孔洞(十到几十

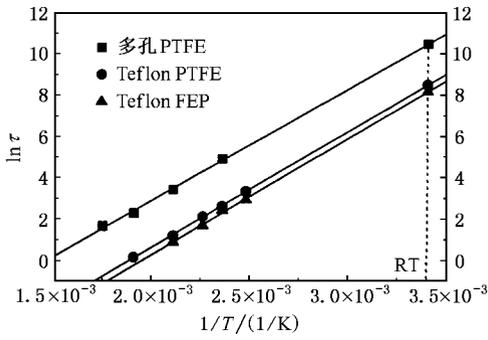


图 10 正充电的氟聚合物驻极体的电荷衰减时间常数作为温度函数图

μm) ,底层由于单向拉伸形成了狭缝状长为 $5\text{--}10\mu\text{m}$ 的有序孔状分布.而图 12 中非多孔 PTFE 的表面态照片中仅仅呈现少量的圆形孔洞.比较之,由于 PTFE 多孔膜高密度的孔洞伴随产生的大得多界面,必然会形成大量的断链,和被氧化产物导致的表面缺陷(如 CO , CH , COH 和 CF),以及形成在表面和体内间的短程有序的差异等,其结果可能产生含有较高浓度深阱的更多、更复杂的缺陷(这已由图 7 中的 TSD 结果所证实).此外较大的比表面积必然导致空间电荷分布的变化,例如,当一定的外场或者压力提

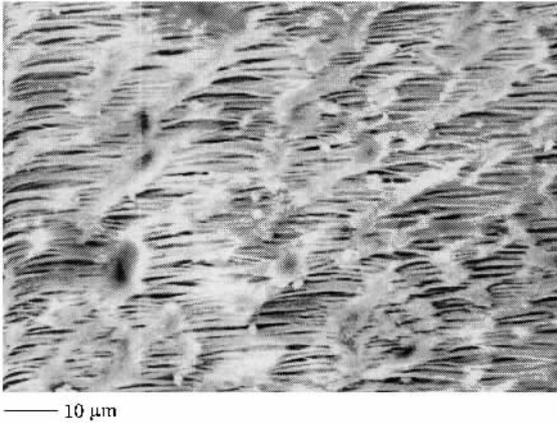


图 11 PTFE 多孔膜表面的扫描电镜图

供到样品上时,由于在界面间空间电荷的漂移和含有大量缺陷的晶格的形变,会引起陷阱内或界面间更多的空间电荷的捕获或积累,以及压电活性^[15,16].所有这些都可能引起 PTFE 多孔薄膜驻极体驻极态的增强.

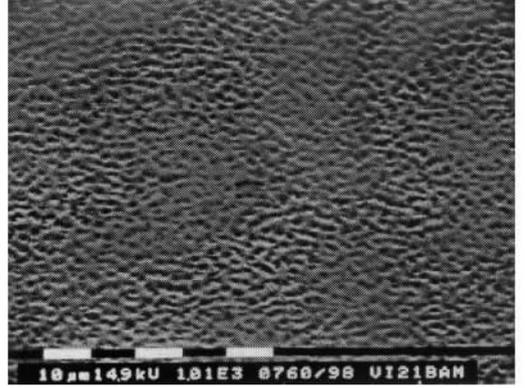


图 12 非多孔(Teflon)PTFE 膜的表面扫描镜图

4 结 论

1. 在有机驻极体材料中,由 PTFE 多孔膜形成的正负极性两类驻极体都表现出最好的电荷储存稳定性.
2. 利用等温退极化程序已估算出 PTFE 多孔膜,非多孔的 Teflon PTFE 和 Teflon FEP 薄膜正负极性驻极体的电荷储存寿命.它们说明了正负极性的多孔 PTFE 驻极体的电荷储存寿命比非多孔的 Teflon PTFE 要长,而比 Teflon FEP 要长得多.
3. 如果正充电的 PTFE 多孔膜的栅压取值为负充电同一样品栅压的 110%,则具有高电荷稳定性等值异号的双极性空间电荷层的 PTFE 多孔驻极体可能通过常温电晕充电后,再经 200°C 老化几小时后获得.这一成果具有商业价值.

[1] Sessler G M 1987 Ed. *Electrets, Second Enlarged Edition* (New York: Springer-Verlag) 347
 [2] Remke R L, Von Seggern H 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 5262
 [3] Xia Z F 1992 *J. Appl. Science* **10** 174 (in Chinese) 夏钟福 1992 应用科学学报 **10** 174]
 [4] Xia Z F 2001 *Electrets* (Beijing: Science Press) [in Chinese] 夏钟福 2001 驻极体(北京:科学出版社)]

[5] Gerhardt-Mulhaupt R, Xia Z F, Kuestler W and Pucher A 1999 *IEEE Report 99CH36256 Proc. Intern. Sym. On Electrets* 273
 [6] Kuestler W, Xia Z, Weinhold T, Pucher A, Gerhardt-Mulhaupt R 2000 *Appl. Phys.* **A70** 5
 [7] Gerhardt-Mulhaupt R, Kuestler W, Goerne T, Pucher A, Weinhold T, Seiss M, Xia Z F, Wedel A, Danz R 2000 *IEEE Trans. Dielectrics EI* **7** (4) 480

- [8] Schwoediauer R , Neugschwandtner G S , Bauer-Gogonea S , Bauer S , Heitz J and Baeuerle D 1999 *IEEE Report 99CH36256 Proc. Intern. Symp. On Electrets* 313
- [9] Neugschwandtner G S , Schwoediauer R , Bauer-Gogonea S , Bauer S 2000 *Appl. Phys.* **A70** 1
- [10] Xia Z F 1997 *IEEE Annual Report-CEIDP* 471
- [11] Xia Z F , Gerhard-Multhaupt R , Kuestler W , Wedel A and Danz R 1999 *J. Phys.* **D32** L83
- [12] Xia Z F , Wedel A and Danz R 1999 *IEEE Report 99CH36256 , Proc. Of 10 th Intern. Symp. On Electrets* 23
- [13] Collings R E 1973 *AWA Technical Rev.* **15** 53
- [14] Hilzer B , Malecki J 1986 *Electrets* (Oxford ,New York :Amsterdam)
- [15] Fuhrmann H 1978 *J. Electrostat.* **4** 109
- [16] Wang W X *et al* 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 321

The charge storage stability of porous polytetrafluoroethylene film electret*

Xia Zhong-Fu Qiu Xun-Lin Zhang Ye-Wen

(Pohl Institute of Solid-State Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China)

Armin Wedel Rudi Danz

(Fraunhofer Institute of Applied Polymer Research ,D-14476 Golm , Germany)

(Received 12 April 2001 ; revised manuscript received 19 August 2001)

Abstract

The excellent charge storage stability both for negatively and positively corona charged porous polytetrafluoroethylene (PTFE) was studied by the isothermal surface potential decay measurements after constant voltage corona charging at room and elevated temperatures the corona charging at room temperature and then aged at different temperatures as well as open-circuit Thermally Stimulated Discharge (TSD) experiments. The comparison of the charge storage stability was investigated among porous PTFE, non-porous PTFE (Teflon PTFE) and non-porous FEP (Teflon FEP) electrets. Their charge lifetimes (effective time constant) τ were estimated by means of isothermal depolarization program. The results show that porous PTFE has the best charge storage stability both for negatively and positively charged samples in organic electret materials especially at high temperatures. The structure source of the excellent charge storage stability for the porous film electret was investigated by the scanning electron microscope.

Keywords : Polytetrafluoroethylene , porous film , electret , charge stability

PACC : 7220J , 7360H , 7390 , 8140

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50073016) and supported by Volkswagen Foundation of Germany and the International Bureau (IB) of the German Federal Ministry for Education and Research (BMBF) at DLR.