

聚丙烯孔洞驻极体膜的化学表面处理 及电荷稳定性*

安振连[†] 汤敏敏 夏钟福 盛晓晨 张晓青

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

(2005 年 4 月 20 日收到, 2005 年 8 月 26 日收到修改稿)

利用热刺激放电(Thermally Stimulated Discharge, TSD)电流谱、在线电荷 TSD、电荷等温衰减测量和衰减全反射(Attenuated Total Reflection, ATR)红外光谱分析, 本文系统地研究了经化学表面处理(萃取、氧化及氢氟酸)的聚丙烯(PP)孔洞驻极体膜的电荷储存稳定性及电荷稳定性提高的原因. 结果表明: 经适当地氧化和氢氟酸室温处理试样的 TSD 电流谱中在温位约为 184°C 处出现原膜所没有的非常强的新峰, 电荷热稳定性得到显著的提高, 这一电荷热稳定性通过高温充电工艺得到进一步地改善. 适当延长室温下氢氟酸处理的时间或延长氧化时间, 都会使处理膜的电荷稳定性得到提高. 理论分析表明在线电荷 TSD 测量法可给出线性升温过程中电荷重心及驻极体电荷量变化的综合信息, 结合 TSD 电流谱和初始电荷重心位置的测量, 可精确地考察线性升温过程中电荷重心的在线变化.

关键词: 聚丙烯孔洞膜, 表面氧化, 氢氟酸处理, 电荷稳定性, 在线电荷 TSD

PACC: 7220J, 7360R, 8160, 8140

1. 引 言

氟碳聚合物中稳定的 C—F 键造就其卓越的物理化学性质^[1]: 优异的电荷储存能力、突出的化学惰性、十分低的吸湿性、良好的高低温特性, 且具有薄膜型、力学柔顺性及与水或人体良好的声阻抗匹配等优点. 因此, 在传感器、能源工程、环境净化和辐射剂量等方面得到广泛的应用. 但是由于氟碳单体的种类有限及共聚反应时单体间的竞聚率, 使得商品化氟聚物的种类有限. 另外, 其价格较昂贵等原因也在很大程度上阻碍了其更广泛的应用. 然而, 利用化学方法直接在碳氢等类廉价的或具有其他特殊性能的聚合物基质内或表面层引入氟原子或含氟基团, 使人们能够得到穿着“氟基团外衣”的、廉价的或具有特殊功能的高分子材料.

20 世纪 70 年代, 人们已发现单质氟(F_2)可对聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯腈等聚合物氟化修饰^[2,3];

Nuyken 等^[4,5]报道了羰基氧原子易于被 SF_4 中的 F 原子选择取代生成二氟亚甲基- CF_2 -, 单独使用 SF_4 对聚丙烯酸氟化改性时, 会发生副反应, 加入适量的 HF 可避免副产物的生成. Pinazzi 等^[6]于 1965 年最先报道聚丙烯与卤化卡宾的反应, 从此利用二氯卡宾、氯氟卡宾、二氟卡宾对聚合物改性的例子相继出现; 另外, 为提高氟化效率, 人们也探索了在聚合物上引入全氟烷基^[7].

聚合物氟化改性方面的研究至今已取得了重要的成果. 经表面氟化改性的聚合物不仅可因疏水性的增加而提高电荷储存的稳定性, 而且由于多数聚合物驻极体以工业上广泛采用的电晕充电法充电时, 电荷位于材料的表面或近表面层, 因此表面层的氟化还将直接改变电荷的俘获、脱阱和输运动态特性. 然而, 关于聚合物表面氟化对其电荷储存特性等方面的影响的研究, 国内外至今尚未见到相关的报道. 理论和近年来的实验研究成果已证实具有非均

* 教育部留学归国基金和同济大学学术队伍建设基金资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zan@mail.tongji.edu.cn

匀机械性能的空间电荷驻极体具有强压电性^[8,9]. 如具有封闭孔洞结构的聚丙烯(PP)膜的压电系数 d_{33} 比著名的铁电性聚合物 PVDF 高一个数量级以上^[10],但其电荷的热稳定性较低,这除与其组成、结构有关外,还与其表面层性能密切相关.

为考察由于化学处理可能引起的表面层改性对 PP 孔洞驻极体膜电荷储存稳定性(尤其对热稳定性)的影响,本文通过热刺激放电(Thermally Stimulated Discharge, TSD)电流谱和在线电荷 TSD 的测量,对经化学表面处理(萃取、氧化及氢氟酸)的 PP 孔洞驻极体膜的电荷储存稳定性进行了较系统地研究,并且利用衰减全反射(Attenuated Total Reflection, ATR)红外光谱分析对不同化学表面处理阶段的 PP 孔洞驻极体膜进行了初步的研究.

2. 样品的化学表面处理及实验

样品为南亚塑胶工业股份有限公司生产的内部具有微孔洞结构的 PP 合成纸 PQ50 型,厚度 $50\mu\text{m}$,密度 $550\text{kg}/\text{m}^3$. 样品经历如下的化学表面处理:首先样品在二氯甲烷(CH_2Cl_2)溶液中室温萃取 24h,然后在重量比为 1:1:2 的硫酸(H_2SO_4)、三氧化铬(CrO_3)和水(H_2O)的混合氧化剂中于 70°C 氧化 5min 或 15min,最后经氧化处理的试样在 25°C 的室温下经历了不同时间的氢氟酸溶液处理. 试样在各过程之间及氢氟酸处理之后都经历了去离子水洗涤和 12h 以上的真空干燥. 对原膜试样及各阶段处理样品进行了 ATR-IR 光谱分析. 用于储电性研究的所有试样被单面蒸镀厚度约为 100nm 的圆形铝电极(样品的直径约为 40mm). 样品在常温、常压下利用充电装置(HNCs20000-1 ump,德国 Heinzinger 公司生产)采用栅控恒压负极性电晕充电,其中针压为 -10kV ,栅压为 -2kV ,栅膜间距为 8.5mm,充电时间均为 5min. TSD 电流谱的测量使用由升温速率约为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的温控线性升温程序炉(T 5042 EK,德国 Heraeus 公司),美国 Keithley 公司制造的 6514 多功能表和计算机(数据处理)所组成的系统完成, TSD 电流谱由计算机自动记录. 电荷 TSD 测量采用的是一种在线测量方法(详见下节讨论),为消除可能存在的多功能电表零点漂移的影响,上电极感应电荷每次直接由多功能表读取前多功能表被清零.

3. 结果及讨论

3.1. PP 孔洞驻极体膜的衰减全反射红外光谱分析

图 1(a, b, c)和(d)分别是 PP 孔洞驻极体原膜及经二氯甲烷萃取(室温、24h)膜,硫酸、三氧化铬和水的混合氧化剂氧化(70°C 、15min)膜和室温(25°C)下在氢氟酸溶液中 150min 处理膜的 ATR-IR 光谱,图 1 中的(A)和(B)分别是波数 $1800\text{—}1500\text{cm}^{-1}$ 和 $950\text{—}800\text{cm}^{-1}$ 的放大部分. 原膜和萃取膜的 ATR-IR 光谱(图 1(a)和图 1(b))几乎呈现相同的特征,但比较混合氧化剂处理膜的 ATR-IR 光谱(图 1(c))和原膜或萃取膜的 ATR-IR 光(图 1(a)和图 1(b)),除在波数 $3500\text{—}3200\text{cm}^{-1}$ 范围内可看到新生的氢氧及碳氢伸缩振动吸收外,在 1710cm^{-1} 附近(图 1(A))和 875cm^{-1} 附近(图 1(B))分别可看到碳氧双键($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动和较强的羧基中的碳氧($\text{C}-\text{O}$)伸缩振动与氢氧($\text{O}-\text{H}$)平面变角振动耦合引起的吸收. 表明氧化剂处理的 PP 孔洞驻极体膜表面已被氧化,形成了含氧官能基团: $-\text{COOH}$, $-\text{CO}$, $-\text{OH}$. 这也被其他研究者的实验结果证明^[11]. 从图 1(B)和(A)清晰可见,氧化膜经室温氢氟酸处理后(图 1(B)(d)) 875cm^{-1} 附近的羧基中的碳氧($\text{C}-\text{O}$)伸缩振动与氢氧($\text{O}-\text{H}$)平面变角振动的耦合吸收峰完全消失(图 1(A)中(c)和(d))波数 $1800\text{—}1500\text{cm}^{-1}$ 范围内氧化膜和氢氟酸处理膜的 ATR-IR 光谱的特征明显不同,表明氢氟酸和氧化膜发生了反应,但由于氢氟酸处理膜的 ATR-IR 光谱(图 1(B)(d))中羧基特征峰 1710cm^{-1} 仍然存在,因此氢氟酸处理后氟应主要通过取代羟基形成含氟表面层. 图 1(C)(d)中波数 $3500\text{—}3200\text{cm}^{-1}$ 范围内氢的伸缩振动吸收反应是由于极性氟的引入导致的碳氢伸缩振动的左移,说明表面化学反应应引起薄膜储电性能的改变.

3.2. 化学表面处理的 PP 孔洞驻极体膜的电荷稳定性的改善

TSD 法是一种研究驻极体宏观和微观规律及电荷稳定性的快速有效的方法. 非极性 PP 孔洞驻极体中的空间电荷主要被捕获于由于结构缺陷、杂质引起的缺陷和杂质能级及晶区与非晶区的界面态能级上. 当试样处于某一温度下,与之相应深度能级上的电子将被激发、脱阱,并在自身空间电荷电场的作

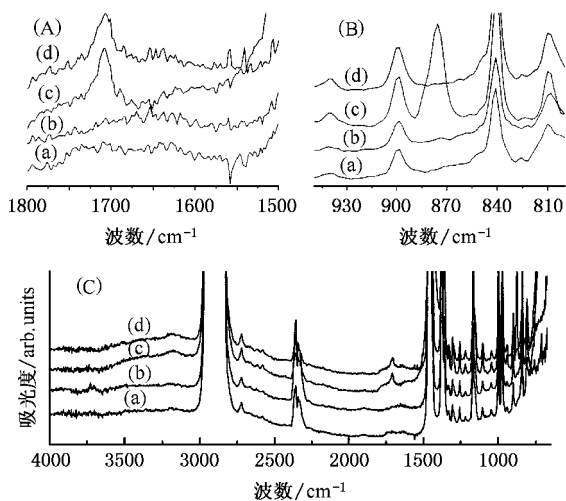


图1 PP孔洞驻极体膜的ATR-IR光谱 (a)原膜 (b)萃取膜, (c)混合氧化剂处理膜 (d)室温氢氟酸处理膜 (A)波数1800—1500 cm^{-1} (B)波数950—800 cm^{-1} (C)波数4000—650 cm^{-1}

用下向背电极运动,从而在外电路中形成 TSD 电流.因此,TSD 电流谱直接反映了驻极体中空间电荷的能量分布,同时也综合反映了驻极体中陷阱的能量分布和不同能量深度的陷阱对空间电荷的俘获概率.

图2分别显示了栅压为 -2kV 电晕充电的PP孔洞驻极体原膜及萃取膜、氧化膜和室温氢氟酸处理膜的TSD电流谱.与原膜的TSD电流谱相比:萃取膜的电流谱除主电流峰温位(约 132°C)较原膜有近 7°C 的低温方向移动外,形状上和原膜相比几乎没有明显的变化,表明经二氯甲烷的表面小分子萃取没有明显改变PP孔洞驻极体膜的电荷稳定性.氧化膜的TSD电流谱除主电流峰温位(约 143°C)较原膜有近 3°C 的高温方向移动外,主电流峰较其肩膀峰比原膜有较明显的增强,且其肩膀峰较原膜变圆滑.氧化膜的TSD电流谱变化应主要归因于试样表面层内含氧官能基团的形成.特别值得注意的是室温(25°C)150min氢氟酸处理膜,在其TSD电流谱的高温侧、温位约 176°C 处出现原膜或氧化膜都没有的非常强的新电流峰,且该峰的强度明显地强于温位约为 136°C 的低温峰.氢氟酸处理试样的TSD电流谱中这一非常强的新高温电流峰的出现表明由于相继地化学处理已在PP孔洞驻极体膜的表面层中引入了新的深阱能级,且该能级具有很强的电荷俘获能力.这一新的高温电流峰的出现起因于氢氟酸和试样表面层中的含氧官能基团反应生成的含氟表面层.

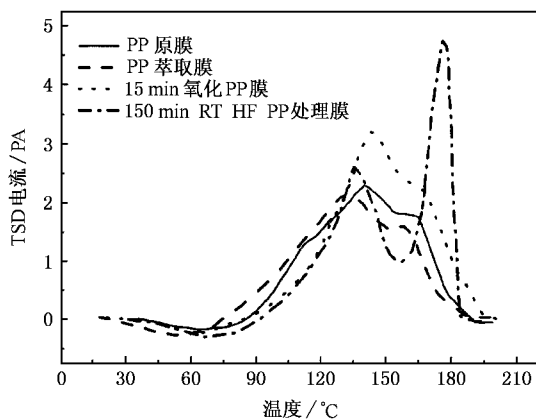


图2 PP孔洞驻极体原膜、萃取膜、氧化处理膜及室温氢氟酸处理膜的开路TSD电流谱(常温负栅压 -2kV 充电5min)

为了克服以往电荷TSD谱测量时由于必须将试样从炉中频繁取出和放入、整个测量过程中试样实际经历了多次的高温—室温—高温的循环淬火过程、测得的等效电荷密度实际上是样品温度在近室温下的量值、且温控炉的频繁开闭使温控炉升温的线性或炉温的稳定性受到较大的影响,本文采用在线测量的方法系统地考察了试样中的电荷在线性升温过程中的动态变化.图3为在线电荷TSD测量系统的示意图.为消除测量过程中多功能表的零点漂移,在每次从温度表(8)和多功能表(9)分别读取温度和相应的上电极(3)感应电荷前,在试样(4)和上电极间引入接地金属屏蔽电极(7),多功能表被清零、移去接地金属屏蔽电极后读取温度和感应电荷值.

在TSD线性升温过程中,电荷重心在膜内的移动、电荷量的变化及试样膜因受热而鼓起都将会引起上电极上感应电荷量的变化.由于PP孔洞膜是非极性驻极体材料,假定升温过程中试样膜的等效电荷面密度为 $-\rho$ (栅控恒压负极性充电),电荷重心距试样膜的上下表面分别为 d_{21} 和 d_{22} (膜厚度为 d_2),上下电极内表面上的感应电荷密度分别为 σ_1 和 σ_2 ,空气间隙中及试样膜内上部和下部的电场强度分别为 E_1 , E_{21} 和 E_{22} ,空气层的厚度为 d_1 ,PP孔洞膜的相对介电常数为 ϵ_r (空气层的相对介电常数近似取为1).如图4所示,在闭路条件下根据高斯定理和基尔霍夫定律可得

$$E_1 = \sigma_1 / \epsilon_0, \quad (1)$$

$$E_{21} = \sigma_1 / \epsilon_0 \epsilon_r, \quad (2)$$

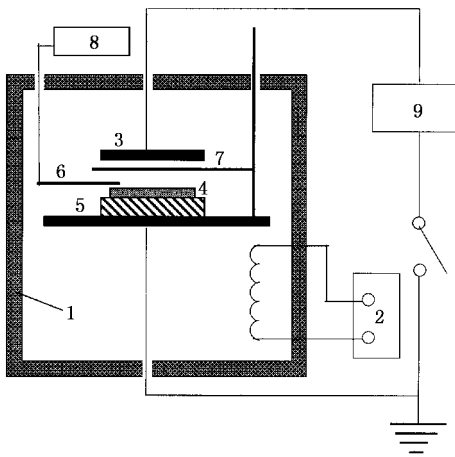


图3 在线电荷 TSD 测量系统示意图 1 烘箱 2 温控系统 3 上电极 4 试样 5 试样底座 6 热电偶 7 接地屏蔽电极 8 数字温度表 9 Keithley 6514 多功能表

$$E_{22} = \sigma_2 / \epsilon_0 \epsilon_r, \quad (3)$$

$$\sigma_2 = \sigma - \sigma_1, \quad (4)$$

$$E_1 d_1 + E_{21} d_{21} - E_{22} d_{22} = 0, \quad (5)$$

将(1)(2)(3)和(4)式代入(5)式,可解得

$$\sigma_1 = \frac{d_{22}}{\epsilon_r d_1 + d_2} \sigma, \quad (6)$$

PP 孔洞膜的厚度 $d_2 = 50 \mu\text{m} = 0.05\text{mm}$, 室温下上电极与膜的镀铝背电极间距 $d = 5.50\text{mm}$, 上电极与膜上表面间的气隙大小 $d_1 = d - d_2 = 5.45\text{mm}$, PP 孔洞膜的相对介电常数 $\epsilon_r = 1.53^{[10]}$. 因此室温下(6)式的分母值为 8.39mm , 升温过程中即使 PP 孔洞膜鼓起量为膜厚的 10 倍(分母变为 7.70mm), 引起的上电极感应电荷的变化(增加)也不会超过 10%(约为 9%). 与之相反, PP 孔洞膜的电荷重心位置(d_{22})对上电极感应电荷产生敏感的影响.

图 5 为利用在线测量的方法测得的原膜和室温 150min 氢氟酸处理的试样在线性升温过程中上电极感应电荷的动态变化情况(以室温时的初始感应电荷值归一化的在线电荷 TSD 谱). 由于采用专制的试样夹具, 线性升温过程中 PP 孔洞膜的鼓起已消除. 上述理论分析结果((6)式的分母在升温过程可看作常量)表明在线电荷 TSD 谱(上电极感应电荷)综合反映了升温过程电荷重心和 PP 孔洞膜中电荷量的变化($\sigma_1 \propto d_{22} \sigma$). 从图 5 可见, 原膜和氢氟酸 150min 室温处理的 PP 孔洞膜在室温到 133°C 的范围内上电极的感应电荷不仅未因热刺激放电而减少, 却呈现从升温一开始就显著上升, 然后下降到初

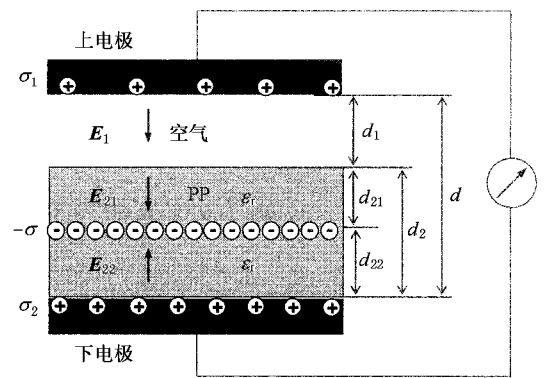


图4 在线电荷 TSD 测量原理的结构模型

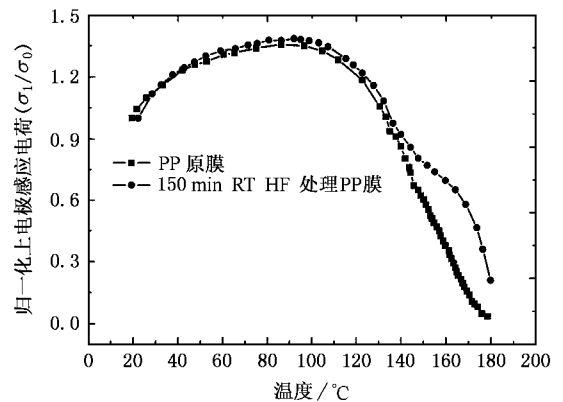


图5 PP孔洞驻极体原膜和150min室温氢氟酸处理膜的在线电荷 TSD(常温负栅压 -2kV 充电 5min)

始值(1)的过程. 表明薄膜中电荷重心从加热一开始就存在显著的上移(d_{22} 增大)^[12]. 由于从室温升温的初期, PP膜中的电荷量(σ)可看作常量(σ_0), 因此升温初期的在线电荷 TSD 谱主要反映电荷重心距背电极的高度(d_{22})变化规律. 温度的进一步升高导致薄膜中的电荷量的明显地减少, 从而上电极上的感应电荷开始减少, 并于 133°C 左右减少到初始值. 结合图 2 中的开路 TSD 电流谱和在线电荷 TSD 谱(图 4)及理论分析结果((6)式)可计算得两种膜在 133°C 时的电荷重心位置. 原膜和氢氟酸 150min 室温处理膜在 133°C 时试样中的电荷量已分别约衰减为初值的 65% 和 80%, 由热脉冲技术测得室温下的电荷重心距膜上表面约为膜厚的 60%^[12], 因此在升温到 133°C 时两种膜的电荷重心已分别上升到距膜表面约为膜厚的 8% 和 25% 处. 由于在以后的升温过程中电荷重心已接近表面层(几乎不变), 在线电荷 TSD 谱主要反映了试样中电荷的衰减情况. 由图

5 可见,在线电荷 TSD 的结果再次表明了室温氢氟酸 150min 处理的 PP 孔洞膜比原膜具有明显的电荷稳定性,160℃时原膜试样的上电极感应电荷已衰减到初值的 35%,而氟酸处理膜的上电极感应电荷仍保留初始值的近 70%、呈现非常好的电荷稳定性。因此,通过高温充电抑制材料中较浅能阱对注入电荷的捕获、提高驻极体中深阱捕获电荷的比例,利用这种氢氟酸处理膜可获得具有高电荷稳定性的 PP 孔洞驻极体膜。

3.3. 化学处理时间对 PP 孔洞驻极体的电荷稳定性的影响

3.3.1. 氢氟酸室温处理时间的影响

图 6 是 PP 孔洞驻极体膜经室温 24h 萃取、70℃,15min 氧化及氢氟酸室温处理不同时间后的 TSD 电流谱。比较不同氢氟酸室温处理时间的三种试样的 TSD 电流谱,可见氢氟酸室温处理时间对 PP 孔洞驻极体膜的 TSD 电流谱的形状,从而对其电荷储存的稳定性产生显著的影响。30min 氢氟酸室温处理的试样分别在 145℃和 167℃附近出现峰值较低的、峰的温位间距(约为 22℃)较小的电流峰;90min 氢氟酸室温处理的试样双峰的温位间距明显增大(分别出现在 133℃和 176℃附近、峰的温位间距约为 43℃),高温峰较低温峰明显增强、峰谷变深;150min 氢氟酸室温处理的试样较 90min 处理的试样双峰的温位几乎没有发生变化,但是高温峰较低温峰进一步增强(以峰值归一化的电流谱将呈现进一步加深的峰谷)。这一变化表明:70℃15min 氧化处理的试样随着氢氟酸室温处理时间的延长,具有强电荷捕获能力的新生深阱能级增多。因此适当延长氢氟酸室温处理时间有利于 PP 孔洞驻极体膜的电荷稳定性的提高。这一结论得到了图 7 中这三种试样的在线电荷 TSD 谱的进一步证实。这应归因于由于室温氢氟酸处理时间的延长试样表面层内的含氧官能基团与氢氟酸得到较充分的反应、试样表面形成了较厚的含氟反应层。

3.3.2. 氧化处理时间的影响

为考察氧化处理时间对 PP 孔洞膜的电荷稳定性的影响,对 70℃经 5min 氧化处理的试样与 70℃经 15min 氧化处理的试样进行了相同时间的氢氟酸室温处理。图 8 是这两种氧化处理试样经 30min 和 150min 氢氟酸室温处理后的 TSD 电流谱的对比结果。这两种氧化试样经 30min 室温氢氟酸处理后的

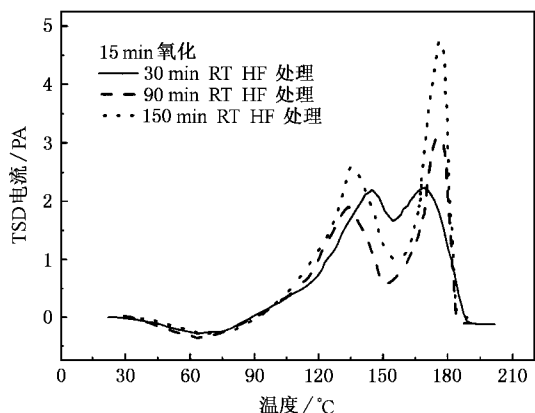


图 6 70℃,15min 氧化、氢氟酸室温处理不同时间的 PP 孔洞膜的开路 TSD 电流谱(常温负栅压(-2kV)充电 5min)

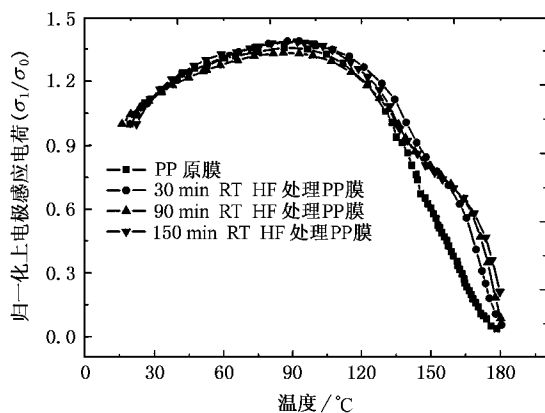


图 7 70℃15min 氧化、氢氟酸室温处理不同时间的 PP 孔洞膜的在线电荷 TSD(常温负栅压(-2kV)充电 5min)

TSD 电流谱,尽管高温峰的温位和高温部分的形状几乎相同,但是氧化处理时间为 5min 的试样的低温峰的温位明显低于氧化处理时间为 15min 的试样的相应值,前者呈现较差的电荷稳定性,这两种氧化处理试样经 150min 氢氟酸室温处理后的 TSD 电流谱,尽管高温峰和低温峰的温位相差较小,但是氧化处理时间为 5min 的试样的高温峰和低温峰的相对强度显著地低于氧化时间为 15min 的试样的相应值。表明在适当长的氢氟酸处理时间下,延长氧化处理时间有利于电荷稳定性的提高。这是由于氧化处理时间的延长导致表面氧化层厚度的增加,从而在适当长的氢氟酸处理时间下试样表面层内含氧官能基团与氢氟酸形成的反应层的厚度增加,引起电荷稳定性的改善。

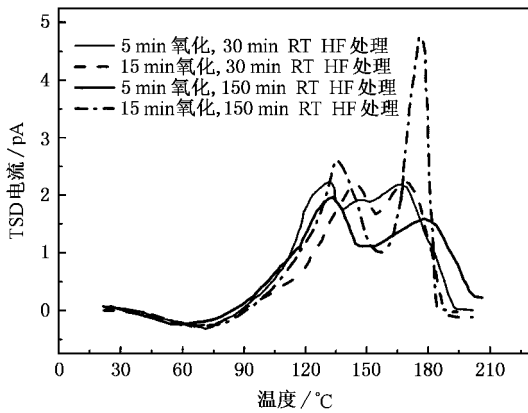


图 8 70℃ 5min 与 15min 氧化处理的试样经相同时间的氢氟酸室温处理后的开路 TSD 电流谱(常温负栅压(-2kV)充电 5min)

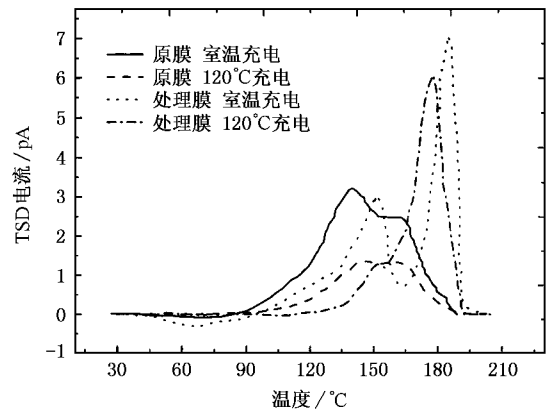


图 9 室温和 120℃ 充电的 PP 原膜及 180min 氢氟酸室温处理膜的开路 TSD 电流谱

3.4. 高温充电下化学处理 PP 孔洞驻极体膜电荷稳定性的进一步改善

大多数驻极体材料的电荷稳定性都能通过充电期间或充电前对材料的热处理加以改善.对前者,这种改性一方面是源于热处理引起了材料的微结构变化或材料物性的变迁^[13,14],从而导致材料的陷阱构造变化;另一方面,高温充电时的热激发有效地抑制了充电期间浅阱对注入电荷的捕获,从而提高了深阱捕获电荷与浅阱捕获电荷的比例^[15].根据 Boltzmann 统计,深度为 U (对应于活化能)的陷阱内的电荷的逃逸频率服从^[16]

$$\nu = \nu_0 \exp(-U/kT). \quad (7)$$

图 9 中分别显示了在室温和 120℃ 下充电的 PP 原膜及经 70℃ 下氧化 20min、氢氟酸室温处理 180min 后的试样的开路 TSD 电流谱.从图中可以看出,无论是 PP 原膜还是处理膜,在高温充电时低温峰相对高温峰均被有效地抑制.但与高温充电的原膜相比,高温充电的处理膜的低温峰相对高温峰被显著地抑制,从而极大地提高了深阱捕获电荷与浅阱捕获电荷的比例,显著改善了电荷的储存稳定性.这是因为处理膜的高低峰分别位于 150℃ 和 184℃,而原膜的高低峰温位分别为 140℃ 和 163℃,处理膜的高低峰的温位差(34℃)比原膜(23℃)约高 10℃,且处理膜的高温峰比原膜的高温峰约高 20℃、远高于充电温度(120℃).

为了进一步研究处理膜的电荷热稳定性,对室温和 120℃ 下充电的上述 180min 氢氟酸室温处理膜进行了等温电荷衰减测量.图 10 是这两种充电温度下的处理膜在 100℃ 时的等温电荷衰减曲线,作为

比较,室温和 120℃ 下充电的原膜的 100℃ 时的等温电荷衰减曲线也被显示在该图中.从图 9 可以看出,室温充电时,经过 3h 100℃ 等温电荷衰减后,PP 孔洞原膜的电荷已衰减为初始值的约 26%,而 180min 氢氟酸室温处理膜的电荷衰减为初始值的 56%;120℃ 的高温充电时,经过 3h 100℃ 等温电荷衰减后,PP 孔洞原膜的电荷衰减为初始值的 45%,而 180min 氢氟酸室温处理膜的电荷仍为初始值的 73%.这一结果说明不管是室温充电还是高温充电,氢氟酸室温处理膜的电荷等温衰减速率都比原膜要慢得多,其电荷稳定性比原膜显著地提高.因此,通过高温充电抑制材料中较浅能阱对注入电荷的捕获,提高驻极体中深阱捕获电荷的比例,利用这种氢氟酸处理膜已获得具有高电荷稳定性的 PP 孔洞驻极体膜.

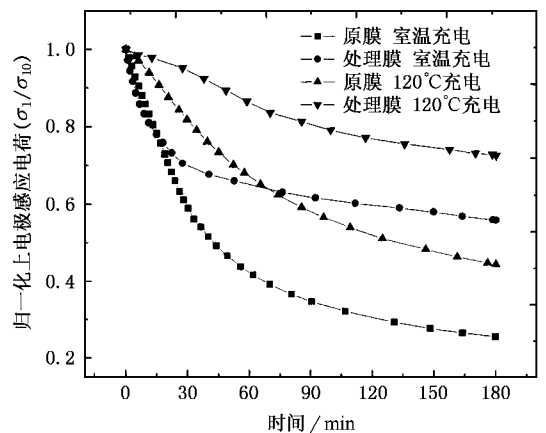


图 10 室温和 120℃ 充电的 PP 原膜及 180min 氢氟酸室温处理膜的 100℃ 等温电荷衰减

4. 结 论

通过开路 TSD 电流谱、在线电荷 TSD、电荷等温衰减测量和衰减全反射 (Attenuated Total Reflection, ATR) 红外光谱分析, 本文系统地研究了化学表面处理对 PP 孔洞驻极体膜的电荷储存稳定性的影响及电荷稳定性提高的原因, 得到如下有益的结果:

1) 经适当化学表面处理的 PP 孔洞驻极体膜的电荷稳定性较原膜得到显著的提高。如经 20min 氧化和 180min 氢氟酸室温处理试样的 TSD 电流谱中

在温位约 184℃ 处出现了原膜所没有的非常强的新峰。ATR-IR 光谱分析的初步结果表明: 电荷稳定性的提高起因于氢氟酸和试样表面氧化层的化学反应。

2) 在线电荷 TSD 测量法是一种能够综合反映升温过程中驻极体膜的电荷重心和剩余电荷量的变化规律的方法, 结合 TSD 电流谱可研究升温过程中电荷重心的动态变化。

3) 在相同的氧化时间下、延长氢氟酸室温处理时间或在适当长的氢氟酸室温处理时间下、延长氧化时间, 都会使处理膜的电荷稳定性提高。

-
- [1] Sessler G M 1987 *Electret* (Berlin : Springer)
- [2] Lagow R J , Margrave J L 1974 *Polym. Lett.* **12** 177
- [3] Lagow R J , Margrave J L 1970 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **67** 8A
- [4] Nuyken O , Dannhorn W , Obrecht W 1994 *Macromol. Chem. Phys.* **195** 3025
- [5] Nuyken O , Dannhorn W , Obrecht W 1994 *Macromol. Chem. Phys.* **195** 3531
- [6] Pinazzi C , Levesque G 1965 *CR Acad. Sci. Paris* **260** 3393
- [7] Ren Y , Lodge T P , Hillmyer M M 2001 *Macromolecules* **34** 4780
- [8] Wada Y , Hayakawa R 1976 *Jpn. J. Appl. Phys.* **15** 2041
- [9] Qiu X L , Xia Z F , An Z L *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 402 [in Chinese] 邱勋林、夏钟福、安振连 等 2005 物理学报 **54** 402]
- [10] Zhang P F , Xia Z F , Qiu X L *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 397 (in Chinese) 张鹏锋、夏钟福、邱勋林 等 2005 物理学报 **54** 397]
- [11] Tao G L , Gong A J , Lu J J *et al* 2001 *Macromolecules* **34** 7672
- [12] Wang F P , Xia Z F , Qiu X M *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4400 (in Chinese) [王飞鹏、夏钟福、裘晓敏 等 2005 物理学报 **54** 4400]
- [13] Gross B , Sessler G M , West J E 1974 *Appl. Phys. Lett.* **24** 351
- [14] Zhang P F , Xia Z F , An Z L , Wu X Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3560 (in Chinese) [张鹏锋、夏钟福、安振连、吴贤勇 2004 物理学报 **53** 3560]
- [15] Xia Z F , Qiu X L , Zhang Y W , Wedel A , Danz R 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 389 (in Chinese) [夏钟福、邱勋林、张冶文 , Armin Wedel , Rudi Danz 2002 物理学报 **51** 389]
- [16] Xia Z F 2001 *Electrets* (Beijing : Science Press) (in Chinese) [夏钟福 2001 驻极体 (北京 : 科学出版社)]

Chemical surface treatment and charge stability of polypropylene cellular electret film ^{*}

An Zhen-Lian[†] Tang Min-Min Xia Zhong-Fu Sheng Xiao-Chen Zhang Xiao-Qing

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

(Received 20 April 2005 ; revised manuscript received 26 August 2005)

Abstract

The charge stability has been systematically studied by measuring open-circuit thermally stimulated discharge (TSD) current spectra , in situ TSD charge spectra and isothermal charge decay for the polypropylene (PP) cellular films after chemical treatments (extraction , oxidation and HF solution treatment). The results showed that a very strong new current peak , which the virginal film does not have , appeared at about 184°C in the TSD current spectrum of the PP cellular film properly oxidized and then HF-treated at room temperature (RT) , and that its charge storage thermal stability is significantly improved compared with that of the virginal PP film , and is enhanced further by high temperature charging method . The reason that charge stability of the HF-treated PP films is improved has been clarified by attenuated total reflection infrared (ATR-IR) spectroscopy . The charge stability of treated films can be improved by appropriately prolonging either HF treatment time at RT or oxidation time . The theory of in situ TSD charge indicates that an in situ TSD charge spectrum contains combined information on the changes of the mean charge depth of the deposited charge layer and the deposited charge value . Combining the TSD current spectrum and the initial mean charge depth of a PP cellular film at RT , the change of the mean charge depth can be in situ investigated in heating process .

Keywords : polypropylene cellular film , surface oxidation , HF treatment , charge stability , in situ TSD charge

PACC : 7220J , 7360R , 8160 , 8140

^{*} Project supported by the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars , State Education Ministry and the Academic Development Foundation of Tongji University .

[†] Corresponding author. E-mail : zan@mail.tongji.edu.cn