

电晕充电多孔 PTFE/PP 复合驻极体过滤材料的 电荷存储特性*

陈钢进¹⁾ 肖慧明¹⁾ 夏钟福²⁾

1) 浙江科技学院功能材料研究所, 杭州 310012)

2) 同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

(2005 年 8 月 11 日收到, 2005 年 11 月 12 日收到修改稿)

报道采用电晕充电方法, 对用高温熔融粘合工艺制备得到的双向拉伸多孔 PTFE 与 PP 复合过滤材料进行驻极体改性, 并采用热刺激放电和表面电位测量等方法研究了材料的电荷存储稳定性. 根据驻极体相关理论, 对实验结果进行了解释. 结果表明, 电晕充电的多孔 PTFE/熔喷或纺粘 PP 覆膜材料中, 既存在空间电荷又存在极化电荷, 复合膜的界面是电荷陷阱的主要来源. 从不同面对复合膜材料进行充电时, 材料具有完全不同的电荷存储特性. 由于材料体内空间电荷和极化电荷的极性相反、相互补偿, 表面电位测定并不能真正反映材料内部电荷的存储状态.

关键词: 驻极体, 电晕充电, 聚合物复合膜, 热刺激放电

PACC: 7220J, 7730, 7755, 8140G

1. 引言

以多孔聚四氟乙烯/熔喷聚丙烯 (porous polytetrafluoromethylene/melt-blown Polypropylene, PTFE/PP) 覆膜材料为代表的微孔薄膜复合材料是一类具有广阔应用前景的新型过滤材料^[1]. 对此类材料进行驻极体改性, 既可保持材料原有的拦截、惯性碰撞和扩散等过滤效应, 又增加了静电吸附作用, 在对具有致癌作用的亚微米级粒子的俘获和对常见细菌和病毒的抑制和杀灭作用等方面显示出独特的优势, 因而成为高效过滤器的首选材料. 在医疗设施洁净、制药工业和生物制品洁净、高新科技产业洁净及旅馆酒店、家庭和公共场所洁净等方面展现出广阔的应用前景^[2]. 但是, 由于目前人们对驻极体的认识还不够深入, 现有的驻极体理论还不能全面解释材料中电荷的存储和输运特性, 尤其是复合膜材料, 从而制约了驻极体空气过滤材料的开发和应用^[3].

驻极体是指那些能够长期储存空间电荷和偶极电荷的电介质材料, 即从时间跨度上来看, 它们是电荷衰减时间常数比形成周期大得多的材料^[4]. 驻极体空气过滤材料要求材料储存电荷的密度大、寿命长及稳定性高. 主要影响因素是材料性质、充电方

法、电荷分布状态、储存的环境条件等. 电晕放电法是目前应用最为广泛的驻极体制备方法. 本文采用电晕注极方法, 对用高温熔融粘合工艺制备得到的双向拉伸多孔 PTFE 与熔喷或纺粘 PP 复合过滤材料进行驻极体改性, 采用热刺激放电和表面电位衰减测量等方法研究了材料的电荷存储特性, 并采用驻极体相关理论, 对实验结果进行了解释.

2. 材料制备和实验方法

本文所用的多孔 PTFE/熔喷 PP 和多孔 PTFE/纺粘 PP 覆膜材料均来自上海大宫新材料有限公司, PTFE 层厚约 $60\mu\text{m}$ 、孔隙率约 70%、孔径 5— $10\mu\text{m}$, PP 层厚约 $200\mu\text{m}$. 该材料是采用特殊的加工工艺, 将多孔 PTFE 压粘在 PP 薄膜上制成. 复合膜的构成及有关特性如图 1 所示.

样品的注极采用大气条件下的针对面恒压电晕放电方法. 注极条件为: 针电极与样品表面的距离 4cm; 针电压 -10kV; 注极时间 1min, 注极温度 100°C . 注极后样品在大气条件下储存, 环境条件为室温, 相对湿度 45%.

表面电位测量采用 EST201 非接触式真空静电电位测量仪 (北京市劳动保护科学研究所). 热刺激

* 浙江省自然科学基金 (批准号 J503126) 资助的课题.

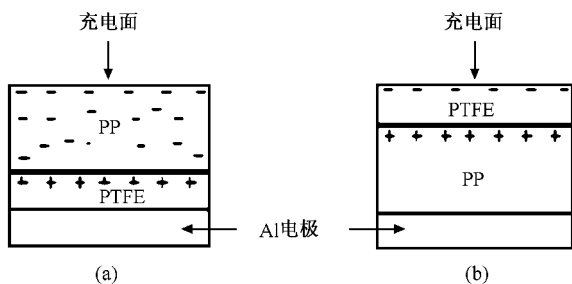


图 1 复合膜的构成

表面电位衰减测量通过一程序控温仪完成,线性升温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$,表面电位值每隔 10°C 记录一次.测量时将膜放在平板上,电位测量探头与膜之间的距离为 1cm .

热刺激放电技术是研究驻极体材料微观介电性质的基本方法之一^[5].它是将已注极的样品线性升温,在开路或短路条件下,测量出不同温度下由于脱阱空间电荷或取向偶极电荷释放而引起的电流温度谱.通过对谱线的分析、计算,可得到空间电荷和偶极电荷的束缚能级高低等信息.开路热刺激放电(thermally stimulating discharging, TSD)实验在一个含有温控程序炉的开路 TSD 系统(T5 402EK,德国 Heraeus 公司生产;614 多功能表,美国 Keithley 公司生产)内完成,线性升温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.测定前在样品的一个面上蒸镀一厚度为 100nm 的 Al 电极,测定时将镀有电极的一面接地.除非特别指出,开路 TSD 电流谱的测量都在样品充电 1 个月后进行.

3. 结果与讨论

用恒压电晕充电法制备的聚合物驻极体材料中,应存在两类电荷:一类是由材料表面或体内的各类陷阱俘获的空间电荷,这类电荷的符号一般与极化电极的符号相同;另一类是极性基团或界面和杂质离子的极化所产生的偶极电荷.在 TSD 谱中它们表现出不同的特性^[6].如图 2 所示,样品经负电晕充电,在开路 TSD 谱中空间电荷应为正峰,偶极电荷应为负峰.

3.1. 多孔 PTFE/熔喷 PP 覆膜材料的开路 TSD 电流谱

单一 PP 材料的开路 TSD 电流谱显示,在 70°C 和 100°C 附近有两个峰,是由于俘获在近表面和体内的电荷释放所致,在 150°C 附近有一个与界面条

件有关的峰^[7].多孔 PTFE 的空间电荷主峰温高于 220°C ^[8],由于在此温度下,PP 材料已完全熔化,本实验未能涉及.

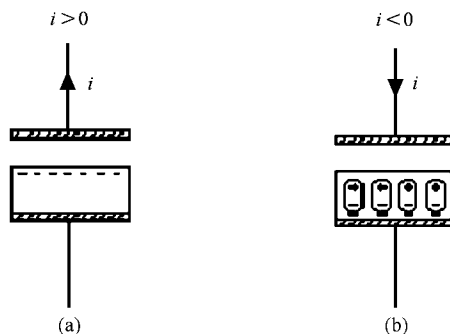


图 2 空间和偶极电荷在开路 TSD 电流谱中的表现 (a)空间电荷 (b)偶极电荷

图 3 为从 PP 面充电的覆膜材料开路 TSD 电流谱.由图中可看出,在温度低于 112.5°C 范围内有一弱的、缓慢的反向放电过程,文献[9]将这一放电过程归因于 Maxwell-Wagner 极化;而后在 149.6°C 附近出现正的强放电峰,该峰的峰温与文献[7]报道的单一 PP 材料的 TSD 结果相近.有趣的是在 182.9°C 出现了一个反向峰,此峰可能与材料的界面极化有关. 191.8°C 及以上的峰则是由于被 PTFE/PP 界面俘获的空间电荷释放所致.

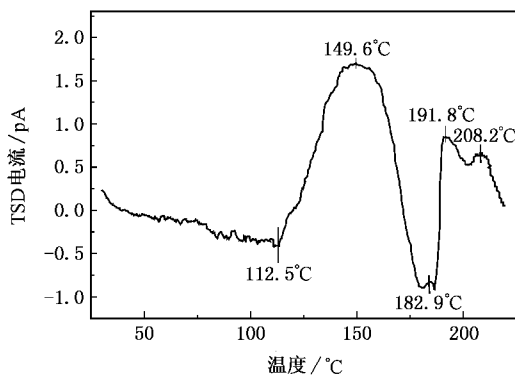


图 3 PP 面充电的熔喷 PTFE/PP 覆膜材料的开路 TSD 电流谱

图 4 为从 PTFE 面充电的覆膜材料开路 TSD 电流谱.结果显示,除了 Maxwell-Wagner 极化所产生的弱的反向放电过程外,只见到由 161.0°C 和 172.2°C 两峰叠加而成的宽峰.该宽峰与单一 PTFE 和 PP 的峰温位置都不同,可推测是被 PTFE/PP 界面俘获的空间电荷释放所致.

比较图 3、图 4 的结果可看出,充电面不同,材料的电荷行为差异很大,显然,这是由于不同充电面

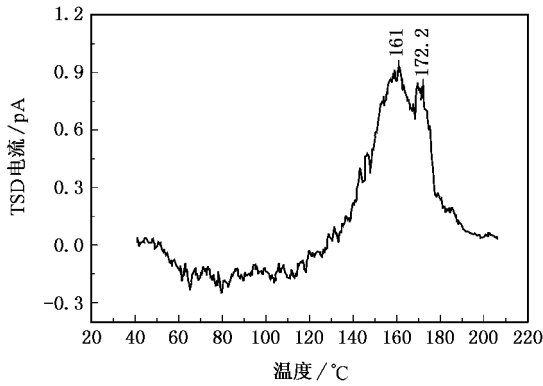


图 4 PTFE 面充电的熔喷 PP/PTFE 覆膜材料的开路 TSD 电流谱

材料的性质不同所致。

3.2. 多孔 PTFE/纺粘 PP 覆膜材料的开路 TSD 电流谱

图 5 为从 PP 面充电的多孔 PTFE/纺粘 PP 覆膜材料的开路 TSD 电流谱。结果显示, TSD 电流谱比较简单, 只有 180.1°C 的负峰和 208.0°C 的正峰, 在低温区没有任何放电峰出现。与图 3 所示的多孔 PTFE/熔喷 PP 覆膜材料相比, 180.1°C 的负峰为材料的界面极化所致, 208.0°C 的正峰则源于被 PTFE/PP 界面俘获的空间电荷的释放。低温区放电峰的消失则可能与纺粘工艺和熔喷工艺得到的 PP 材料的致密性和结晶状态不同有关。

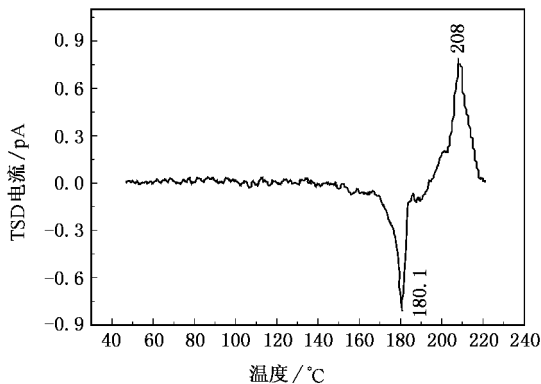


图 5 PP 面充电的纺粘 PP/PTFE 覆膜材料的开路 TSD 电流谱

图 6 为从 PTFE 面充电 1 个月后的多孔 PTFE/纺粘 PP 覆膜材料的开路 TSD 电流谱。与 PP 面充电时的情况不同, 此时的 TSD 电流谱较为复杂。在 156.7°C 处有一强的正向放电峰, 此峰与图 4 所示的多孔 PTFE/熔喷 PP 覆膜材料的 161.0°C 峰相近, 应为被 PTFE/PP 界面俘获的空间电荷释放所致。117.4°C 的宽峰与文献 [7] 报道的单一 PP 材料结果

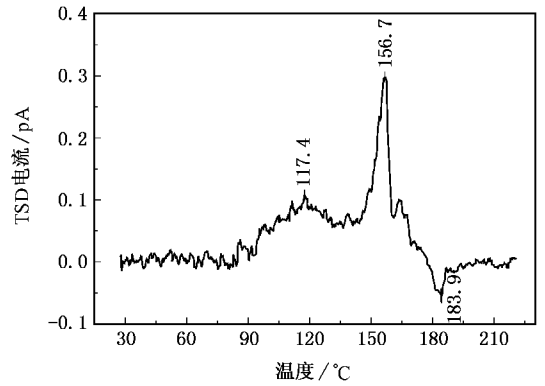


图 6 PTFE 面充电的纺粘 PP/PTFE 覆膜材料的开路 TSD 电流谱

相同, 而图 3 和图 5 中所示的 182.9°C 和 180.1°C 的负峰则可能与界面极化有关。

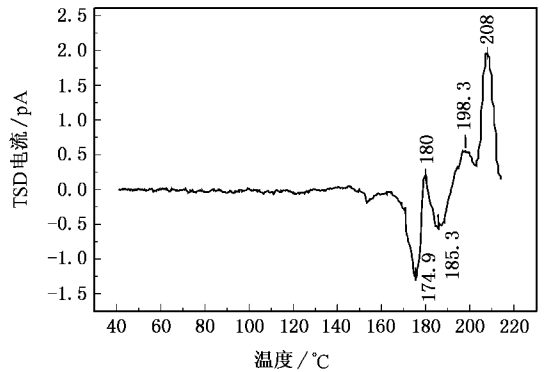


图 7 PP 面充电后立即测定的纺粘 PP/PTFE 覆膜材料的开路 TSD 电流谱

为了证明存储时间对材料电荷动态特性的影响, 图 7 列出了极化后马上测定的从 PP 面充电的多孔 PTFE/纺粘 PP 覆膜材料的开路 TSD 电流谱。与图 5 相比, 负峰峰温稍有下降, 正峰完全相同, 在 180.0°C 和 198.3°C 多出了两个肩峰, 在图 5 中也可看出此两个肩峰的痕迹。显然, 极化过程中被俘获在此能阱的电荷在存储过程中发生了迁移或衰减。

3.3. 驻极体复合膜材料中电荷的储存与运输

3.3.1. 空间电荷行为

通常, 驻极体中空间电荷的俘获可以在三种结构层次上发生^[10]: 第一, 电荷被俘获在分子结构的特殊位置如强的极性键或聚合物链段中。俘获在这个能级上的电荷其稳定性取决于原子的电负性和沿分子链的对称性, 这个结论已从随着储存电荷单元的结构对称性降低和电负性减弱而导致 TSD 电流谱的峰温向低温区漂移和电荷寿命降低得到证

实^[11] 第二,电荷被束缚在相邻分子间的原子基团内,由这些基团的电子亲合势来约束俘获电荷,而俘获电荷的稳定性随分子结构密度的增加而增加,随分子链支化程度的上升而减少。第三,电荷被俘获在聚合物高度有序的晶区内或晶相与非晶相的界面处。由前所述的电晕驻极复合膜样品的热刺激放电实验结果已知,当从不同的面对材料进行注极时,材料的电荷行为差异很大。显然,这与材料的组成结构不同有关,不同的材料其电荷储存机理存在较大的差别。

对复合膜材料从 PP 面充电时,注入电荷的俘获行为将主要取决于 PP 层的特性。由于 PP 材料中 C—H 键的电子亲合势较低,极性较弱,第一结构层次并不是空间电荷好的陷阱来源,第二结构层次的束缚能也不会很高,因此,不同晶相间的界面将是空间电荷陷阱的主要来源。文献[12]报道,PP 材料的热处理过程对其结晶度和晶体特性的影响非常敏感,而 TSD 电流谱中 100—160℃ 之间空间电荷峰随结晶度变化较大,并且与金属电极的沉积过程有关。结晶度越高峰温越高,77% 和 80% 结晶度的材料峰温在 ~ 160℃,68% 和 54% 结晶度的材料峰温在 ~ 140℃。图 3 所示的熔喷复合膜的 TSD 电流谱基本反映了这一特点。空间电荷主峰在 149.6℃ (结晶度大于 70%),而且,由于材料经历了覆膜、蒸镀电极等多次热过程,其结晶特性比较复杂,因此呈现出宽峰特性。但在图 5 所示的纺粘复合膜的 TSD 电流谱中未见空间电荷主峰,这可能与在复合膜形成过程中材料的自发极化导致电导增加有关^[8]。当复合膜材料从 PTFE 面充电时,注入电荷的俘获行为将主要取决于 PTFE 层的特性。

由于熔喷和纺粘工艺得到的 PP 材料和多孔 PTFE 材料的孔隙率都比较大,因此,在电晕注极时,电晕放电所产生的离子除了被注极面材料俘获外,还可穿过注极面中的孔隙,直接沉积在复合膜的界面上,被复合膜界面陷阱所俘获;另一方面,空间电荷由于自身电场的作用,在储存或热刺激放电过程中向背电极迁移时,将发生再俘获效应。因此,在复合膜材料的 TSD 电流谱中,除了单一组成膜的特征外,还将体现复合膜材料的上述特性。图 3 和图 5 中 190—210℃ 之间正向放电峰,图 4 和图 6 中低温区的正向放电峰正是这一特性的反映。

3.3.2. 极化电荷行为

驻极体中的极化电荷也有三个来源:一是分子

结构中的极性基团在外电场作用下的有序取向;二是介质内部杂质离子在极化电场的作用下作宏观位移,移至异号电极近旁的介质层内,被那里的陷阱所俘获。这类电荷的符号与相邻极化电极的符号相反,因而也称异号电荷;三是有些电介质,特别是高聚物,它们内部的结构是不均匀的,由结晶区和非结晶区交错在一起。结晶区通常是一些微小的晶粒。当电流通过介质时,产生 Maxwell-Wagner 效应,在晶粒的两个端面积聚相反的电荷。积聚的电荷为界面上的陷阱俘获,形成与取向极化类似的极化。这种极化可能生成同号电荷,也可能生成异号电荷,取决于结晶区与非结晶区两者的电导和介电常数的相对大小。

前已指出,极化电荷在 TSD 谱中将以反向放电峰出现。比较图 3、4、5 和 6 的结果可看出,反向放电峰的峰温都在 180℃ 附近。由于 PTFE 和 PP 都是非极性聚合物材料,前述一、二两种情况对极化电荷的贡献较少,因此,结晶区和非结晶区之间的界面极化将是极化电荷的主要来源。文献[8]指出,Maxwell-Wagner 极化的 TSD 电流峰在 50—60℃ 附近,而且较弱,因此,可以认为 180℃ 附近的反向放电峰应该是复合膜界面极化所致。

3.3.3. 复合膜材料的表面电位

通常,驻极体材料的带电状态可通过表面电位测量来进行表征。驻极体样品表面电位 V_s 和等效面电荷密度 σ 满足下式:

$$V_s = \frac{\sigma \bar{r}}{\epsilon_0 \epsilon}$$

其中, \bar{r} 为相对于样品背电极的平均电荷层深度(平均电荷重心)。由上式可看出,在平均电荷层深度一定的情况下,表面电位 V_s 与电荷密度 σ 成正比,通过测量表面电位就可了解材料内部电荷密度的大小。因此,测量表面电位随时间的变化也是考察驻极体电荷储存稳定性的有效方法。

然而,当材料内部同时存在空间电荷和极化电荷时,由于两者的极性相反,空间电荷密度和极化电荷密度在数值上相互抵消,表面电位测量并不能真实反映材料内部电荷的存储状态。图 5 和图 7 的结果清楚地反映了这一点。由图可见,正向峰和反向峰的面积几乎相同,表明材料内部空间电荷和极化电荷的电荷密度基本相同,反映在材料表面则表面电位很小,实验结果显示,在 TSD 谱测量前图 5、图 7 样品的表面电位仅为 -7V 和 -23V。而图 3、4、6 样

品的 TSD 谱显示,正向峰面积显著地大于反向峰,其 TSD 谱测量前的表面电位也比较高,分别为 -162V、-142V 和 -126V.

4. 结 论

电晕充电的多孔 PTFE/熔喷或纺粘 PP 覆膜材

料中,既存在空间电荷又存在极化电荷,复合膜的界面是电荷陷阱的主要来源.从不同的面对复合膜材料进行充电时,材料具有完全不同的电荷存储特性.由于材料体内空间电荷和极化电荷的极性相反、相互补偿,表面电位测定并不能真正反映材料体内电荷的存储状态.过滤器滤材采用多层复合结构,可大大提高电荷存储能力,改善电荷稳定性.

-
- [1] Inculet Ion I , Castle G S Peter , Slanina Mircea , Duca Mihai 2002 *IEEE Trans. Ind. Applicat.* **38** 64
- [2] Nifuku M , Zhou Y , Kisiel A , Kobayashi T , Katoh H , 2001 *J. Electrostatics* **51** - **52** 200
- [3] Chen G J , Xia Z F 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2715 (in Chinese)
[陈钢进、夏钟福 2004 物理学报 **53** 2715]
- [4] Xia Z F 2001 *Electrets* (Beijing : Science Press) p295 (in Chinese)
[夏钟福 驻极体 (北京 : 科学出版社) 第 295 页]
- [5] Turnhout J Van 1975 *Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electret* (Amsterdam : Elsevier).
- [6] Chen G J , Zhang H Y , Xia Z F , Zhang Y W , Zhu S X 1998 *J. Functional Materials* **29** 662 (in Chinese) [陈钢进、张红焰、夏钟福、张治文、祝生祥 1998 功能材料 **29** 662]
- [7] Kressmann R , Sessler G M , Günther P 1996 *IEEE Trans. Dielectrics EI.* **3** 607
- [8] Xia Z F , Gerhard-Multhaupt Reimund , Künstler Wolfgang 1999 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **32** L83
- [9] Kravtsov A G , Brünig H , Zhandarov S F 2002 *J. Materials Processing Technology* **124** 160
- [10] Winstle H 1973 *J. Acoust. Soc. Am.* **52** 1578
- [11] Creswell R A , Perlman M M 1972 *Dielectric Properties of Solids* (New York : Plenum)
- [12] Atsushi B , Kazuo I 1982 *Appl. Phys. Lett.* **40** 1027

Charge storage characteristics in hybrid electret film consisting of porous PTFE and PP with negative corona charging^{*}

Chen Gang-Jin¹⁾ Xiao Hui-Ming¹⁾ Xia Zhong-Fu²⁾

1 *✉ Institute of Functional Materials Research , Zhejiang University of Science and Technology , Hangzhou 310012 , China)*

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

(Received 11 August 2005 ; revised manuscript received 12 November 2005)

Abstract

The charge storage characteristics of hybrid electret film consisting of porous PTFE and PP , which come from Shanghai Dagong New Materials Co. Ltd. , are investigated by means of corona charging , open-circuit thermally stimulating discharge (TSD) analysis and isothermal surface-potential measurement . The results indicate that there are space charge and polar charge for the hybrid film charged by means of corona discharge method , and the interface between PP and PTFE layers are the main source of charge traps . When charging is carried out through different sides , the difference of TSD current spectra is very large . The electric field generated by space charge can cause polarization of polymer and give rise to polar charge , which exists as compensative charge of space charge , so that the surface potential measurement can 't reveal the charge characteristics inside hybrid films .

Keywords : electret , corona charging , hybrid polymer film , thermally stimulating discharging

PACC : 7220J , 7730 , 7755 , 8140G

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province(Grant No. M503126).