

氟气处理孔洞聚丙烯膜显著改善的电荷存储特性^{*}

安振连[†] 赵 敏 汤敏敏 杨 强 夏钟福

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

(2007 年 5 月 10 日收到 2007 年 6 月 6 日收到修改稿)

通过衰减全反射(attenuated total reflection, ATR)红外光谱分析与开路热刺激放电(thermally stimulated discharge, TSD)电流、原位实时电荷 TSD 和电荷等温衰减的测量,研究了氟气对孔洞聚丙烯(PP)膜的氟化改性及氟化改性对其驻极性能的影响.研究表明,尽管在负压状态且较低的氟气分压及较低的反应温度(约 60℃)和较短的反应时间(约 15 min)下,氟气能有效地氟化孔洞 PP 膜,更易于氟化预氧化的孔洞 PP 膜,氟化改性的孔洞 PP 膜,尤其是预氧化后的氟化改性膜的电荷储存热稳定性较原膜得到显著的改善.

关键词:孔洞聚丙烯膜,氟气,氟化改性,电荷稳定性

PACC: 7220J, 7360R, 8160, 8140

1. 引 言

氟气是极具反应性的一种气体,早在上世纪 70 年代人们已发现氟气很容易对聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯腈等许多聚合物进行直接氟化改性^[1,2].如当氟气与碳氢结构(C-H)的聚合物接触时,氟原子取代聚合物表层的氢原子,发生氟取代化学反应,形成类似于聚四氟乙烯(PTFE)中的碳氟键(C-F)结构层.由于这种取代反应过程的不可逆性,反应生成的 C-F 结构层与整个聚合物基体以非常稳定的化学键结合,而聚合物基体本身的特性不发生变化.聚合物氟气直接氟化的研究至今已取得了许多重要的成果^[3-7].与其相应的氟化改性技术也已越来越多地应用于化学品包装、汽车塑料油箱的处理等诸多工业中.然而,关于氟气氟化对聚合物驻极特性影响等方面的研究,国内外至今尚未见相关报道.理论和近年来的实验研究结果表明:经气体压力膨化处理的孔洞 PP 驻极体膜具有强压电性^[8-10].PP 由于易加工成内部孔洞型结构以及其质轻、声阻抗与水和人体相匹配等优点,因此孔洞 PP 近年来已迅速发展成一类具有重要商业价值和应用前景的非极性空间电荷型孔洞结构的压电材料,在超声传感器和驱动器、水声传感器及医疗诊断和无损检测所涉及的功

能元器件等方面都显现出诱人的应用前景.然而,由于 PP 欠佳的电荷热稳定性使得由其制作的压电器件的工作温度一般不能超过 60℃,从而限制了广泛的开发应用.另外,PP 作为通用的驻极体空气过滤材料,同样存在因电荷稳定性欠佳而影响其驻极体空气过滤器的有效使用寿命和过滤效率的问题.因此,改善 PP 的储电稳定性是近年来备受关注的课题.

在我们前期的研究结果中已介绍了一种氧化和随后氢氟酸处理的氟化改性方法能较显著地改善孔洞 PP 膜的电荷热稳定性^[11].本文使用强氟化剂氟气对孔洞 PP 原膜及其氧化膜进行氟化处理,利用衰减全反射(attenuated total reflection, ATR)红外光谱分析、热刺激放电(thermally stimulated discharge, TSD)技术及原位实时电荷 TSD 和电荷等温衰减测量,研究了氟气对孔洞 PP 薄膜的化学改性及其电荷存储热稳定性的影响.

2. 样品的氟气处理及实验

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 μm,密度 550 kg/m³).PP 膜氧化使用的氧化剂为硫酸和镉酸的混合酸(硫酸、三氧化铬和水的重量比为

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50677043)资助的课题.

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

1/1/2) 氧化温度和时间分别为 70℃ 和 6 h. 孔洞 PP 原膜和氧化膜的氟气处理在扬州亚普汽车部件有限公司的氟化装置中随汽车油箱的氟化一道完成. 氟化过程中是在氟气和氮气混合气的负压下进行, 且具有较低的氟气分压, 反应温度和反应时间分别约为 60℃ 和 15 min. 用于储电性研究的所有试样(孔洞 PP 原膜和氟化处理膜)被单面蒸镀厚度约为 100 nm 的圆形铝电极(样品的直径约为 40 mm)后, 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, 充电的针压、栅压、栅膜间距和充电时间分别为 -10 kV, -2 kV, 8.5 mm 和 5 min. TSD 电流谱的测量使用由升温速率约为 3℃/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)所组成的自动测量系统完成. 电荷 TSD 和电荷等温衰减测量采用一种原位实时的测量方法^[11].

3. 结果及讨论

3.1. 氟气处理孔洞聚丙烯膜的红外光谱分析

图 1 曲线 *a*, *b*, *c* 和 *d* 分别是孔洞 PP 原膜、氧化膜、原膜氟气处理膜和氧化膜氟气处理膜的衰减全反射红外(ATR-IR)光谱. 其中(*a*)为整个波数(4000—675 cm^{-1})范围内的红外光谱(*b*)单独地显示了波数在 1800—700 cm^{-1} 范围的红外谱(为清晰地比较). 作为参考, PTFE 的红外光谱(曲线 *e*)也被显示在(*b*)中. 我们曾详细比较过孔洞 PP 原膜和氧化膜的 ATR-IR 光谱(纵坐标放大)^[11], 指出了由于氧化处理产生的氢氧伸缩(3500—3200 cm^{-1})振动、碳氧双键的伸缩振动(1710 cm^{-1} 附近)及碳氧伸缩振动与氢氧平面变角振动(875 cm^{-1} 附近)的偶合吸收, 表明了氧化处理产生含氧官能基团-COOH, -CO, -OH. 这也被其他研究者的实验结果表明^[12]. 比较图 1 曲线 *a* 和 *b* 尽管在 ATR-IR 完整吸收峰谱中不能清晰地看到氢氧伸缩振动和碳氧双键伸缩振动的吸收, 但在图 1 曲线 *b* 中仍可分辨碳氧伸缩振动与氢氧平面变角振动的偶合吸收(875 cm^{-1} 附近). 比较原膜和氧化膜氟气处理后(图 1 曲线 *c* 和 *d*)与处理前(图 1 曲线 *a* 和 *b*)的 ATR-IR 光谱, 可见氟气处理后不仅波数位于 3050—2750 cm^{-1} 范围内的碳氢伸缩振动吸收明显减弱, 而且在 1317—1019 cm^{-1}

范围内出现新的强振动吸收峰. 如图 1(*b*)清晰地所示, 这一新的吸收峰与 PTFE 的 C-F 振动特征吸收峰(图 1(*b*)曲线 *e*, 1263—1080 cm^{-1})相对应, 表明氟气处理的孔洞 PP 原膜和氧化膜的表层已被氟化, 氟取代氢或含氧基团生成了碳氟键(C-F). 另外, 图 1 曲线 *d* 较 *c* 中进一步减弱的碳氢伸缩振动吸收(波数 3050—2750 cm^{-1})表明预氧化的 PP 膜较原膜更易于氟化.

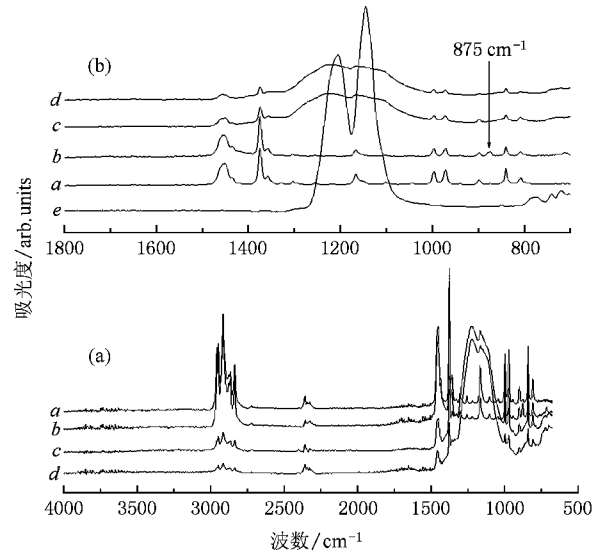


图 1 孔洞 PP 驻极体膜的 ATR-IR 光谱(曲线 *a* 原膜, *b* 氧化膜, *c* 原膜氟气处理膜, *d* 氧化膜氟气处理膜, *e* PTFE)

3.2. 氟化孔洞聚丙烯膜的电荷存储特性

TSD 电流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方法. 当驻极体处于某一温度下, 与之相应深度能级上的电荷将被激发、脱阱, 并在自身空间电荷电场的作用下向背电极运动, 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. 驻极体中的空间电荷主要被俘获于其晶区与非晶区的界面态及结构缺陷能级上. 其驻极特性不仅与它的晶相组成和结构有关, 还取决于化学组成. 因此, 孔洞 PP 膜的氟化改性应引起其储电性能的变化.

图 2 中分别显示了栅压为 -2 kV 电晕充电的孔洞 PP 驻极体原膜、氧化膜、氟化原膜和氟化氧化膜的开路 TSD 电流谱. 与原膜的 TSD 电流谱相比, 氧化膜的 TSD 电流谱除了在高温部分稍微变宽外, 形状等几乎没有发生明显的变化, 表明氧化仅微弱地

改变了孔洞 PP 驻极体膜的电荷稳定性.但是,氟化原膜的 TSD 电流谱明显地不同于原膜,出现两个分别约位于 130℃ 和 161℃ 的电流峰(低温峰和高温峰),两电流峰温位相距较远(约 31℃)且高温峰的强度明显强于低温峰.显然,氟化原膜的 TSD 电流谱的这种变化起因于氟化产生的组成变化(C—F 键的形成)和可能的结构变化,从而改变了氟化原膜中电荷陷阱的能量分布或不同能量深度的陷阱对空间电荷的俘获概率,导致较多的深阱电荷俘获.另外,特别值得注意的是氟化氧化膜的 TSD 电流谱呈现与氟化原膜的 TSD 电流谱相似的双峰(低温峰和高温峰)构造,但两峰的温位(133℃和 172℃)进一步向高温方向漂移,两峰间距(约 39℃)和高低温峰强度比进一步增大.这一结果表明氟化氧化膜(原膜预氧化后氟化)比氟化原膜(原膜直接氟化)能够产生更高密度的、更深的陷阱能级.这应起因于 PP 膜预氧化对氟化的促进作用,如图 1 曲线 d 较曲线 c 中进一步减弱的碳氢伸缩振动吸收所示.

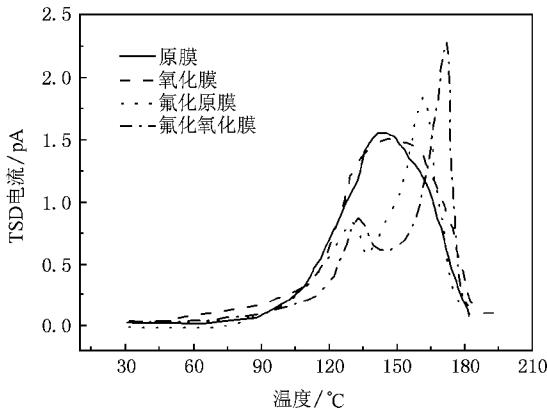


图 2 孔洞 PP 原膜、氧化膜、氟化原膜和氟化氧化膜的开路 TSD 电流谱

图 3 给出了氟化原膜和氟化氧化膜的原位实时电荷 TSD 的测量结果,作为比较,原膜的原位实时电荷 TSD 谱也被显示在图中.从图中清晰可见,在整个电荷 TSD(线性升温)过程,原膜、氟化原膜和氟化氧化膜的上电极感应电荷(正比于膜中的电荷^[11])的衰减规律与图 2 所表明的结果一致,即氟化氧化膜具有最佳的电荷存储热稳定性、氟化显著地改善了孔洞 PP 膜的电荷稳定性.例如,当温度升至 120℃ 时,原膜中的电荷衰减为初始值的 82%,而氟化原膜和氟化氧化膜的电荷仍然分别保持为其初始值的 97%、98%;当温度升至 160℃ 时,氟化原膜和氟化氧化膜中的电荷分别保持为其初始值的

47%、59%,而原膜的相应值已经衰减至 15%.

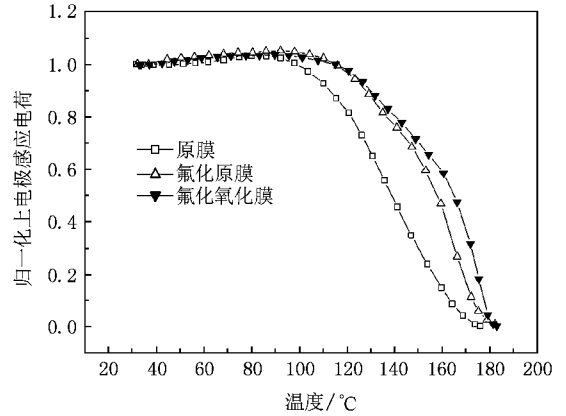


图 3 孔洞 PP 原膜、氟化原膜和氟化氧化膜的实时电荷 TSD 谱

电荷储存的稳定性是驻极体最重要的质量指标之一,而电荷等温衰减测量是衡量电荷储存长期稳定性的更加确切方法.图 4 为原膜、氟化原膜和氟化氧化膜在 100℃ 下的原位实时等温电荷衰减曲线.从图中看出,经过 100℃ 等温电荷衰减 4 h 后,孔洞 PP 原膜的电荷衰减为初始值的约 26%,而氟化原膜的电荷衰减到初始值的 39%,氟化氧化膜的电荷仍然保持在其初始值的 52% 左右;8 h 以后,原膜、氟化原膜和氟化氧化膜的电荷分别衰减至其相应初始值的 20%、31% 和 41%.因此,电荷等温衰减的结果进一步表明了氟化改性对改善孔洞 PP 膜电荷稳定性的意义及氟气氟化前对孔洞 PP 膜预氧化的作用.

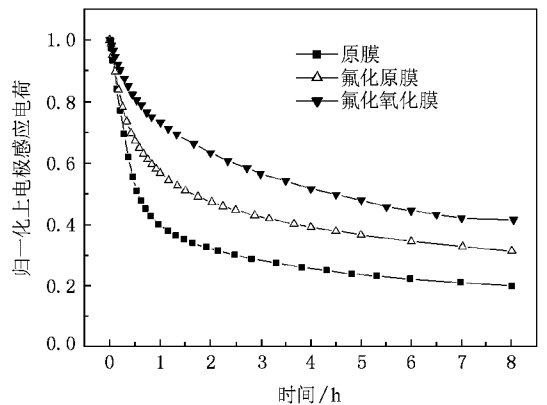


图 4 孔洞 PP 原膜、氟化原膜和氟化氧化膜 100℃ 原位实时等温电荷衰减

4. 结 论

ATR 红外光谱分析结果表明:即使在负压状态

且较低的氟气分压及较低的反应温度(约 60°C)和较短的反应时间(约 15 min)下,氟气能有效地氟化孔洞 PP 膜、更易于氟化预氧化 PP 膜;开路 TSD 电流、原位实时电荷 TSD 和电荷等温衰减的测量结果

初步表明了氟化改性的孔洞 PP 膜,尤其是预氧化后的氟化改性膜的电荷储存热稳定性得到显著的改善.

- [1] Lagow R J ,Margrave J L 1974 *Polym. Lett.* **12** 177
- [2] Lagow R J ,Margrave J L 1970 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **67** 8A
- [3] Nazarov V G ,Kondratov A P ,Stolyarov V P ,Evlampieva L A ,Baranov V A ,Gagarin M V 2006 *Polym. Sci. Ser. A* **48** 1164
- [4] Kharitonov A P ,Kharitonova L N ,Taeye R ,Ferrier G ,Durand E ,Tressaud A 2006 *Actualite Chimique* **130-134** Suppl. 301
- [5] Dubois A ,Guerin K ,Giraudet J ,Pilichowski J F ,Thomas P ,Delbe K ,Mansot J L ,Hamwi A 2005 *Polymer* **46** 6736
- [6] Kharitonov A P ,Taeye R ,Ferrier G ,Tepliyakov V ,Syrtsova D A ,Koops G H 2005 *J. Fluorine Chem.* **126** 251
- [7] Kharitonov A P ,Moskvin Y L ,Syrtsova D A ,Starov V M ,Tepliyakov V V 2004 *J. Appl. Polym. Sci.* **92** 6
- [8] Wada Y ,Hayakawa R 1976 *Jpn. J. Appl. Phys.* **15** 2041
- [9] Qiu X L ,Xia Z F ,An Z L ,Wu X Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 402 (in Chinese)[邱勋林、夏钟福、安振连、吴贤勇 2005 物理学报 **54** 402]
- [10] Zhang P F ,Xia Z F ,Qiu X L ,Wu X Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 397 (in Chinese)[张鹏锋、夏钟福、邱勋林、吴贤勇 2005 物理学报 **54** 397]
- [11] An Z L ,Tang M M ,Xia Z F ,Sheng X C ,Zhang X Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 803 (in Chinese)[安振连、汤敏敏、夏钟福、盛晓晨、张晓青 2006 物理学报 **55** 803]
- [12] Tao G L ,Gong A J ,Lu J J ,Sue H J ,Bergbreiter D E 2001 *Macromolecules* **34** 7672

Significantly improved charge deposit properties of the cellular polypropylene film modified by gaseous fluorine^{*}

An Zhen-Lian[†] Zhao Min Tang Min-Min Yang Qiang Xia Zhong-Fu

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

(Received 10 May 2007 ; revised manuscript received 6 June 2007)

Abstract

Fluorination modification and electret properties were studied on the cellular polypropylene (PP) films modified by gaseous fluorine by attenuated total reflection (ATR) infrared analysis and the measurement of open-circuit thermally stimulated discharge (TSD) current ,in situ TSD charge and isothermal charge decay. The results showed that the PP cellular films ,especially the preoxidized ones ,can be effectively fluorinated by gaseous fluorine ,and that charge storage thermal stability of the fluorinated films ,especially the fluorinated preoxidized ones ,is significantly improved compared with that of the virginal PP film ,even under conditions of negative pressure with a low partial pressure of gaseous fluorine ,low reaction temperature about 60°C and short reaction time of 15 min.

Keywords : cellular polypropylene film , gaseous fluorine , fluorination modification , charge stability

PACC : 7220J , 7360R , 8160 , 8140

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50677043).

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