

# 等温结晶化条件对氟化孔洞聚丙烯膜电 荷稳定性的显著影响\*

姚俊兰 安振连<sup>†</sup> 毛明军 张冶文 夏钟福

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

(2009 年 12 月 5 日收到; 2010 年 1 月 5 日收到修改稿)

基于开路热刺激放电电流和电荷等温衰减测量系统地研究了等温结晶化条件对氟化孔洞聚丙烯(PP)膜电荷稳定性的影响. 结果表明等温结晶化温度和时间对氟化 PP 膜的电荷稳定性或电荷陷阱的构造具有显著的影响, 即使 90 °C, 0.5 h 的等温结晶化处理也能显著地加深其电荷陷阱、改善电荷的稳定性. 而且随着等温结晶化温度的提高和时间的延长, 电荷陷阱进一步被加深、电荷稳定性进一步被改善, 如 130 °C, 2 h 以上的等温结晶化情形. 衰减全反射红外分析和宽角 X 射线衍射分析表明, 电荷稳定性的改善归因于 PP 膜的组成和结构变化.

**关键词:** 孔洞聚丙烯膜, 电荷稳定性, 氟化, 等温结晶化条件

**PACC:** 7220J, 7360R, 8160, 8140

## 1. 引 言

由于聚丙烯(PP)的易加工、廉价及较好的驻极特性, 经常被作为驻极体应用. 尤其是经气体压力膨化处理及合适的电极化处理的孔洞 PP 驻极体膜具有强压电性<sup>[1]</sup>, 被称之为铁电驻极体. 其相应的产品如接触感应垫(touch pads, Screentec 公司)及床用传感器(bed sensors, Emfit 有限公司)等已投放市场, 许多其他的应用如大面积平板扬声器及“防入侵地板”(intruder-sensitive flooring)也正在研发中<sup>[2, 3]</sup>. 然而, 由于 PP 欠佳的电荷热稳定性使得由其制作的压电传感器件的工作温度一般不能超过 60 °C, 从而限制了广泛的开发应用. 因此, 改善 PP 的电荷稳定性对拓宽其作为功能材料的应用至关重要, 近年来备受关注. 为此国外一些研究者已做了相应的努力, 如在 PP 中添加成核剂或填充剂, 并已取得了一定的改善效果<sup>[4, 5]</sup>.

众所周之, 材料的性能取决于其化学组成和结构. 直接氟化作为非常成熟和有效的聚合物化学改性技术, 已被广泛地应用于改善聚合物表层的阻挡性、黏附性、润湿性、化学稳定性、生物相容性、或耐

磨性能等<sup>[6]</sup>. 然而, 关于氟化对聚合物电学性能影响的研究却很少见到他人的报道. 我们的研究结果已表明氟化能显著地改变聚合物的电学特性<sup>[7-9]</sup>, 如在工业条件下氟化的 PP 膜的电荷和压电稳定性被显著地改善<sup>[7, 8]</sup>. 但近来我们也发现实验室氟化结果与工业氟化结果间的差异. 本文研究了等温结晶化处理对氟化 PP 膜电荷稳定性的影响, 并通过材料的组成和结构分析研究了电荷稳定性显著改善的根源, 同时讨论了实验室氟化结果与工业氟化结果间存在差异的原因.

## 2. 试样处理与实验方法

本文所用的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/m<sup>3</sup>). 孔洞 PP 膜的氟化处理在实验室压力反应釜中完成, 氟化处理的温度和时间及反应釜中氟氮混合气(国产, 12.5% 的氟气体积浓度)的压力分别约为 55 °C 和 30 min 及 1 bar (1 bar = 10<sup>5</sup> Pa). 通气处理前与氟化处理后反应釜被抽真空, 并用氮气多次净化. 氟化试样的随后等温结晶化处理在烘箱中进行, 具有不同的处理温

\* 国家自然科学基金(批准号:50677043)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: zan@tongji.edu.cn

度(90, 110, 130 °C)和时间(0.5, 1, 2, 4 h).

衰减全反射(ATR)红外光谱和宽角X射线衍射(WAXD)分别被用于样品在氟化和等温结晶化处理前后的组成和结构分析. 热刺激放电(TSD)技术被用于样品的电荷稳定性研究. 开路TSD电流谱的测量在一个由线性升温炉(升温速率约为3 °C/min, T 5042 EK, 德国 Heraeus 公司)、Keithley 6514 多功能表和计算机所组成的自动测量系统中完成, 电荷等温衰减测量采用一种原位实时的测量方法<sup>[10]</sup>. 在这些测量被实施前, 具有单面铝电极的试样在常温、常压下被电晕充电, 充电的针压、栅压和充电时间分别为-10 kV, -2 kV 和 5 min.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 等温结晶化氟化试样显著改善的电荷稳定性

TSD 电流测量广泛地被应用于研究聚合物的电荷陷阱, 由于电荷陷阱不仅对材料的组成而且对其结构的敏感性, 这种方法也被用于聚合物的相变研究<sup>[11]</sup>. 一个电晕充电的非极性试样的开路TSD电流谱反映了其表层的电荷陷阱分布.

图1显示了孔洞PP原膜(V)、氟化膜(F)和130 °C, 4 h等温结晶化处理的氟化膜(FIC1304h)的开路TSD电流谱. 如上所述, 这些试样的电晕充电栅压均为-2 kV, 因此它们具有近-2 kV的初始表面电位. 由图1可见这些谱具有明显不同的形状和峰温. 原样的谱(a)在139 °C和160 °C附近有一主峰和肩膀, 氟化样的谱(b)由一个大约在118 °C处的宽峰和一个在167 °C附近的峰构成, 而130 °C, 4 h等温结晶化的氟化试样的谱(c)呈现一个非对称的强峰(峰温约为185 °C), 具有陡峭的下降沿和准抛物线的上升沿(约在161 °C处有一肩膀). 这表明氟化或氟化后的等温结晶化导致电荷陷阱的显著变化. 氟化导致了中等深度陷阱(在145 °C附近)的减少及浅陷阱俘获的显著增加, 因此降低了电荷的热稳定性. 这一实验室氟化结果与工业氟化结果间存在明显的不一致<sup>[7]</sup>, 其原因在下文中将被讨论. 然而, 氟化试样随后的等温结晶化处理产生了非常深的电荷陷阱, 对-2 kV的充电栅压、电荷主要都被俘获在这些深陷阱中、几乎无浅陷阱俘获. 这表明等温结晶化处理显著地提高了氟化膜的电荷稳定性.

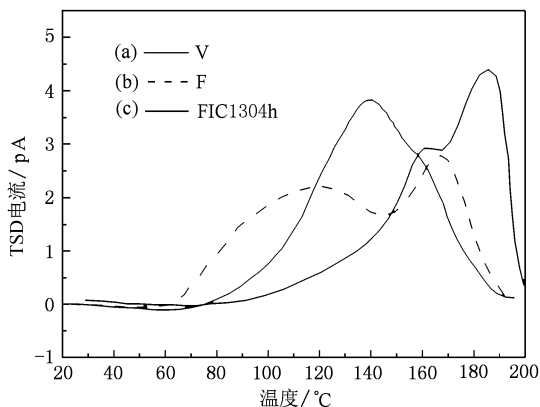


图1 孔洞PP原样(V)、氟化样(F)及130 °C, 4 h等温结晶化氟化试样(FIC1304h)的开路TSD电流谱

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和标准的方法. 为进一步验证氟化和随后等温结晶化处理对改善PP膜电荷稳定性的显著效果, 这些试样的90 °C原位实时等温电荷衰减测量被执行, 图2给出了这些测量结果. 从图中看出, 90 °C等温电荷衰减7 h后, 原样和氟化样的电荷已衰减到初始值的27%和30%, 而等温结晶化氟化试样仍保有初始电荷的72%, 显示出良好的电荷稳定性. 在图2中原样和氟化样的电荷等温衰减曲线在152 °C附近的交越能够基于图1的结果得到解释. 相对原样, 氟化样的电荷在这个等温过程的早期和中期较快的衰减主要是由于大量浅阱俘获电荷(相应于118 °C附近的宽峰)的脱阱, 而后期较慢的衰减是因为氟化样具有较多的深阱俘获电荷, 尽管较少的中等深度陷阱俘获电荷.

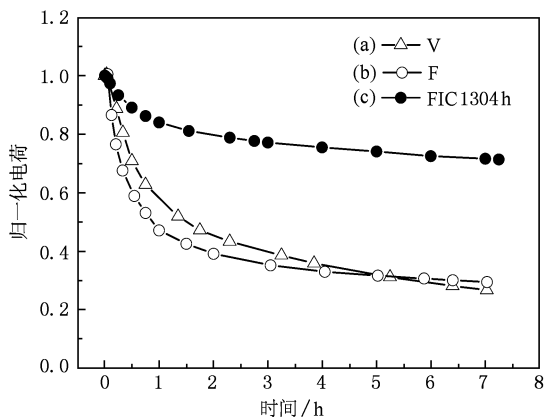


图2 孔洞PP原样(V)、氟化样(F)及130 °C, 4 h等温结晶化氟化试样(FIC1304h)的90 °C等温电荷衰减

### 3.2. 等温结晶化条件对电荷稳定性的影响

为考察等温结晶化的温度和时间对氟化试样电荷陷阱的影响,对氟化试样在不同的温度(90, 110, 130 °C)下,等温结晶化了不同的时间(0.5, 1, 2, 4 h),通过开路 TSD 电流谱的测量,研究了它们的电荷陷阱构造. 作为等温结晶化温度对电荷陷阱影响的示例,图 3 给出了 90, 110, 130 °C 等温结晶化相同时间(4 h)氟化试样的开路 TSD 电流谱. 为了比较,氟化试样的 TSD 电流谱(图 1(b))在图 3 中被再次显示. 如图 3 所表明尽管这三个温度下的等温结晶化都产生了具有高陷阱密度的深陷阱,显著地增加了电荷的深阱俘获,但等温结晶化温度对 TSD 电流谱或电荷陷阱有明显的影响. 随着等温结晶化温度的升高,浅阱和中等深度陷阱的电荷俘获量减少,而深阱俘获电荷量相应增多,尤其是 130 °C 的等温结晶化与 90 °C 和 110 °C 的情形相比产生了更深的电荷陷阱.

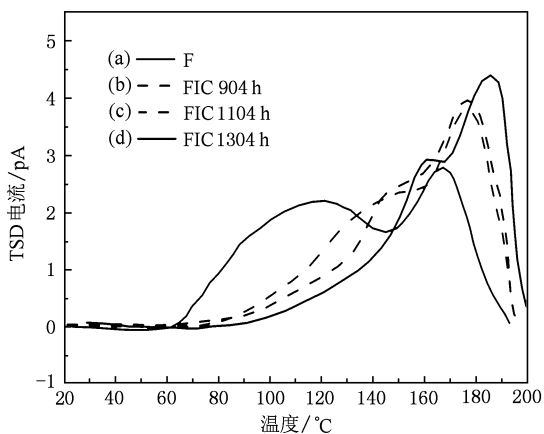


图 3 90, 110, 130 °C 等温结晶化 4 h 的氟化试样的开路 TSD 电流谱

对等温结晶化时间为 0.5, 1, 或 2 h 的情形,与图 3 类似的电流谱随结晶化温度的变化被看到. 然而,如所预料的,等温结晶化时间对电荷陷阱也产生明显的影响. 作为示例,图 4 给出了经历不同时间 90 °C 等温结晶化的氟化试样的开路 TSD 电流谱. 可见在等温结晶化的前 2 h 内,尤其是前 0.5 h 内, TSD 电流谱的变化显著,而在 2 h 后它们几乎不再发生明显的变化. 因此我们能够总结:较高的温度(130 °C)下、足够长时间(2 h 以上)的等温结晶化处理能显著改善氟化试样的电荷稳定性.

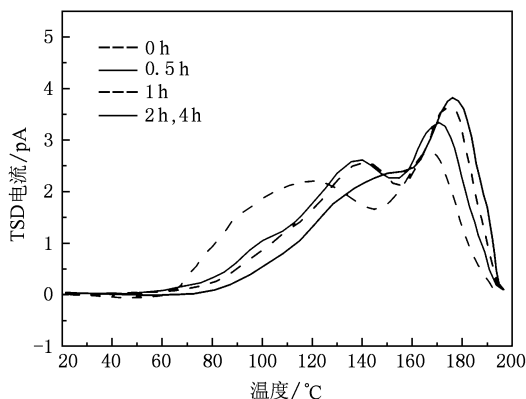


图 4 90 °C 不同结晶化时间的氟化试样的开路 TSD 电流谱

### 3.3. 电荷稳定性改善的组成与结构根源

试样电荷稳定性的变化应起因于其组成与结构的变化. 图 5 部分地给出了上述试样的 ATR-IR 光谱. 与原膜的 IR 谱相比,氟化膜的 IR 谱中 C—H 伸缩振动吸收(波数为 2990—2810  $\text{cm}^{-1}$ )显著地减弱,并在波数 1300—1000  $\text{cm}^{-1}$  范围出现了强的 C—F 伸缩振动吸收,表明氟化导致了膜的成分的本质变化. 另外,如所预料的,氟化膜在等温结晶化处理前后的 IR 谱几乎完全相同,表明即使 130 °C, 4 h 的等温结晶化处理也未改变氟化膜的成分. 因此,原膜在氟化后的电荷陷阱变化能被归因于其组成变化及可能伴随的结构变化,而等温结晶化氟化试样电荷稳定性的显著改善无疑应是由于结晶化过程导致的结构变化. 这一结构变化被 WAXD 测量及相

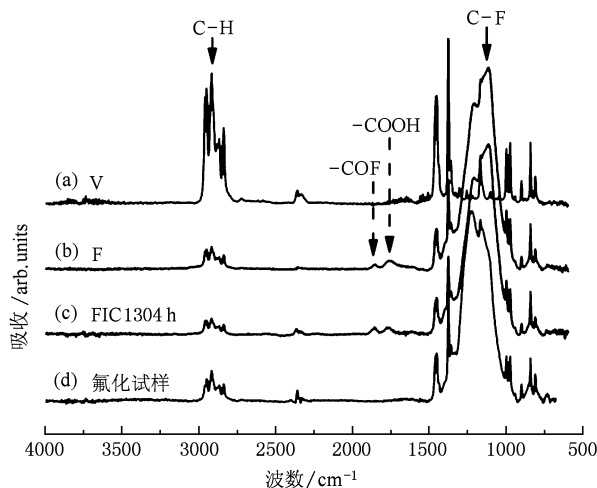


图 5 PP 膜的 ATR-IR 光谱(波数在 2300—2400  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰为空气中未完全补偿的  $\text{CO}_2$  吸收) (a) 原膜; (b) 氟化膜; (c) 130 °C 等温结晶化 4 h 氟化膜; (d) 工业氟化试样<sup>[7]</sup>

应的结晶度计算结果所证实。

等规 PP (iPP) 是半结晶性聚合物, 具有三种晶形  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$ 。 $\alpha$ -晶的 (110), (040) 和 (130) 特征反射分别出现在  $2\theta = 14.10^\circ$ ,  $17.05^\circ$  和  $18.61^\circ$ <sup>[12-14]</sup>,  $\beta$ -晶的 (300) 和 (301) 反射定位在  $2\theta = 16.1^\circ$  和  $21.4^\circ$ <sup>[14]</sup>, 而  $\gamma$ -晶的 (111) 和 (008) 分别出现在  $13.84^\circ$  和  $16.71^\circ$ <sup>[12, 13, 15]</sup>。图 6 给出了 PP 原膜、氟化膜和不同温度等温结晶化 4 h 的氟化膜的 WAXD 轮廓。为了便于比较, iPP 的这三种晶形的特征反射位置也被标记在图 6 中。可见, 在这些膜中没有  $\beta$ -相的存在。原膜表现为  $\gamma$ -相与  $\alpha$ -相共存, 尽管由于  $\gamma$ -相与  $\alpha$ -相的相应反射峰非常接近、难以定量地分析原膜中它们的组成比, 但从其反射峰的位置来看, 原膜应含有较多的  $\gamma$ -相比  $\alpha$ -相。氟化膜和不同温度等温结晶化 4 h 的氟化膜的反射峰, 相对原膜的相应反射峰向高衍射角方向发生了不同程度的位移。而且相对氟化膜或  $90^\circ\text{C}$  等温结晶化氟化膜的反射峰,  $110^\circ\text{C}$  或  $130^\circ\text{C}$  等温结晶化氟化膜的反射峰的进一步位移也能观察到。氟原子对氢原子的替换及替换引起的高分子链极性的增加, 都将影响分子间或晶面间的距离, 因此不能断定氟化膜或  $90^\circ\text{C}$  等温结晶化氟化膜中比原膜包含更多的  $\alpha$ -相, 尽管它们的反射峰更接近  $\alpha$ -晶的反射。但氟化膜在  $130^\circ\text{C}$  或  $110^\circ\text{C}$  等温结晶化 4 h 后, 类似于 iPP 的  $\gamma$ -相到  $\alpha$ -相的相变应该发生。

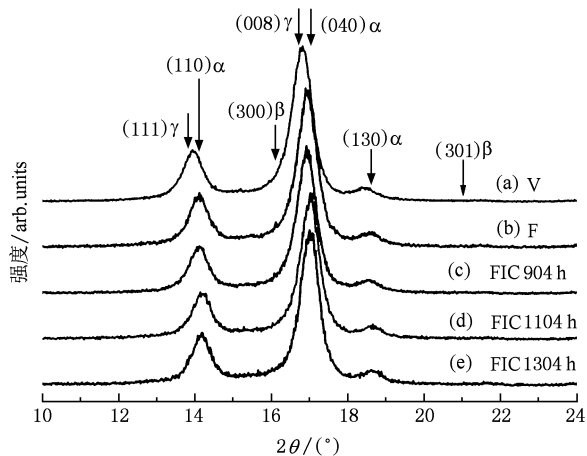


图 6 PP 原膜、氟化膜和不同温度等温结晶化氟化膜的 WAXD 轮廓

应该指出与可能发生的相变相比, 这里更为关心的应是在氟化和等温结晶化后试样的结晶性变化, 因为电荷深陷阱被认为定域在晶相与非晶相的界面处。基于这些被测得的 WAXD 轮廓、使用 MDI

Jade 5 软件通过对非晶相散射轮廓和晶相衍射峰的拟合, 计算了试样的结晶度。结晶度被定义为晶相衍射的面积与晶相衍射和非晶相散射的总面积之比。计算结果 (如表 1 所示) 表明: 氟化导致结晶度的降低, 从原膜的 75.7% 到氟化膜的 71.4%; 而等温结晶化处理明显地提高了氟化膜的结晶度, 且随着结晶化温度的增加, 结晶度进一步增大,  $130^\circ\text{C}$ , 4 h 结晶化的氟化膜的结晶度高达 81.1%。因此, 等温结晶化氟化试样被改善的电荷稳定性及其随结晶化条件的变化, 应与结晶化过程引起的氟化试样结晶度的提高及可能发生了的相变密切相关。另外, 过程中很可能发生的晶相尺寸的变化也直接影响电荷稳定性, 尽管这一变化不能从 WAXD 的测量结果得到确切的信息。

表 1 原样、氟化样及不同温度等温结晶化 4 h 的氟化样的结晶度

试样	V	F	FIC904h	FIC1104h	FIC1304h
结晶度/%	75.7	71.4	74.3	76.5	81.1

最后, 基于材料的驻极特性对其组成和结构的敏感性, 我们能够解释这个实验室氟化结果与工业氟化结果不同的原因。为了比较, 在图 5 中给出了这个工业氟化试样的 IR 谱<sup>[7]</sup>, 在这个 IR 谱中不存在  $\text{C}=\text{O}$  振动吸收。而实验室氟化膜的 IR 谱中存在明显的  $\text{C}=\text{O}$  振动吸收, 它们能被归因于 COF 和 COOH 中的碳氧双键振动吸收<sup>[16]</sup>。这表明实验室氟化时存在迹量的氧, 某种程度的氧氟化伴随氟化同时发生。这些迹量的氧被认为主要来自所使用的国产氟气 (氟氮混合气) 源中的氧杂质, 而这个工业氟化使用的是美国空气化工产品有限公司提供的氟气源。氧参与氟化反应不仅导致氟化试样成分的微变化还可能导致其结构的变化, 形成的过氧活性基甚至引起高分子链的切断<sup>[6]</sup>。这种组成的微变化及可能的结构不同被认为是实验室氟化与工业氟化结果间存在差异的原因。

## 4. 结 论

研究结果表明: 仅氟化处理甚至导致 PP 膜的电荷稳定性降低, 然而氟化 PP 膜的等温结晶化处理能明显提高其电荷稳定性, 尤其是在较高的温度 (如  $130^\circ\text{C}$ ) 下, 经历足够长时间 (2 h 以上) 的等温结晶化处理能够产生比原膜显著改善的电荷稳定性。这被归因于氟化引起 PP 膜的组成变化及等温

结晶化导致的氟化 PP 膜的结构调整(结晶度的提高,可能的晶相变化及晶相尺寸的变化). 另外,氟

化时存在的微量氧、由于参与反应,会对氟化 PP 膜的电荷稳定性产生不良影响.

- 
- [1] Zhang X, Hillenbrand J, Sessler G M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1226
- [2] Buchberger G, Schwödauer R, Bauer S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 123511
- [3] Graz I, Kaltenbrunner M, Keplinger C, Schwödauer R, Bauer S, Lacour S P, Wagner S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 073501
- [4] Mohmeyer N, Müller B, Behrendt N, Hillenbrand J, Klaiber M, Zhang X, Smith P, Altstädt V, Sessler G M, Schmidt H W 2004 *Polymer* **45** 6655
- [5] Behrendt N, Mohmeyer N, Hillenbrand J, Klaiber M, Zhang X, Sessler G. M, Schmidt H W, Altstädt V 2006 *J. Appl. Polym. Sci.* **99** 650
- [6] Kharitonov A P 2008 *Prog. Org. Coat.* **61** 192
- [7] An Z L, Zhao M, Tang M M, Yang Q, Xia Z F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5859 (in Chinese) [安振连、赵敏、汤敏敏、杨强、夏钟福 2008 物理学报 **57** 5859]
- [8] An Z, Zhao M, Yao J, Zhang Y, Xia Z 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 015418
- [9] An Z, Yang Q, Xie C, Jiang Y, Zheng F, Zhang Y 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 064102
- [10] 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]
- [11] Ikezaki K, Kaneko T, Sakakibara T 1981 *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** 609
- [12] Turner-Jones A, Aizlewood J M, Beckett D R 1964 *Makromol. Chem.* **75** 134
- [13] Angelloz C, Fulchiron R, Douillard A, Chabert B, Fillit R, Vautrin A, David L 2000 *Macromolecules* **33** 4138
- [14] Somani R H, Hsiao B S, Nogales A, Fruitwala H, Srinivas S, Tsou A H 2001 *Macromolecules* **34** 5902
- [15] Lezak E, Bartczak Z 2007 *Macromolecules* **40** 4933
- [16] Le Roux J D, Paul D R, Arendt M F, Yuan Y, Cabasso I 1994 *J. Membr. Sci.* **90** 37

# Significant influence of isothermal crystallization conditions on charge stability of fluorinated cellular polypropylene films<sup>\*</sup>

Yao Jun-Lan An Zhen-Lian<sup>†</sup> Mao Ming-Jun Zhang Ye-Wen Xia Zhong-Fu

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

(Received 5 December 2009; revised manuscript received 5 January 2010)

## Abstract

On the basis of the measurement of open-circuit thermally stimulated discharge current and isothermal charge decay, the influence of isothermal crystallization conditions on charge stability of fluorinated cellular polypropylene (PP) film was systematically investigated. The results indicate that the time and temperature of isothermal crystallization of the fluorinated PP film have significant influences on its charge trap structure and charge stability. Charge traps and charge stability can be significantly deepened or improved even by isothermal crystallization at 90 °C for 0.5 h. And with the increase of crystallization temperature and time, charge traps are deepened further, presenting further improved charge stability, as observed in the case of isothermal crystallization at 130 °C for more than 2 h. Attenuated total reflection infrared analysis and wide angle X-ray diffraction measurement indicate that the improvement of charge stability results from the changes in chemical composition and structure of the PP film.

**Keywords:** cellular polypropylene film, charge stability, fluorination, isothermal crystallization conditions

**PACC:** 7220J, 7360R, 8160, 8140

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50677043).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: zan@tongji.edu.cn