

压力膨化后的热处理温度对 PP 蜂窝膜 驻极体机电性质的影响^{*}

邱勋林[†] 夏钟福 王飞鹏

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

(2005 年 7 月 19 日收到, 2005 年 9 月 23 日收到修改稿)

研究了经压力膨化后的热处理温度对聚丙烯蜂窝膜 (cellular PP) 驻极体机电性能的影响. 结果表明, 在从常温至 PP 熔融温区内, 压力膨化工艺处理后 PP 蜂窝膜的厚度随着热处理温度的升高而逐渐增大, 然而热处理温度对 PP 蜂窝膜的压电活性及其相关性质的影响具有显著不同的规律. 在 90℃ 时, PP 蜂窝膜的弹性模量和机电耦合系数分别出现谷值和峰值, 同时压电 d_{33} 系数达到 377 pC/N 的最大值. 随着热处理温度的升高, 它们的谐振频率的变化范围约为 794 到 371 kHz.

关键词: 热处理温度, PP 蜂窝膜, 压电性, 压力膨化工艺

PACC: 7760, 7360, 7750

1. 引言

PP 蜂窝膜是上个世纪末至本世纪初研发出的孔洞结构功能电介质, 具有薄膜型, 高压电活性, 质轻, 易成形, 声阻抗与水及人体相匹配, 无毒和价廉等优点^[1-5]. 由于它组合了压电陶瓷和铁电聚合物的各自优势, 近年来已迅速发展成一类具有重要商业应用前景的非极性空间电荷型孔洞结构的压电材料^[6], 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呈现出诱人的应用前景, 是新世纪之初驻极体新材料的研究热点.

这类蜂窝结构的聚合物材料通常采用向聚合物熔体中添加成核介质 (如矿物微粒) 或者将两种不同的聚合物按照一定配比熔融后在结晶温度附近进行双向拉伸的方法制备^[7]. 由于上述两种方法制备的 PP 蜂窝膜的体内孔洞结构较为扁平, 使得充电过程中孔洞内的离子电荷由于行程较短, 难以加速获得足够的动能, 使孔洞中气体充分离子化; 另外, 扁平的孔洞也导致了薄膜的较高杨氏模量. 为了使其孔

洞型微结构向着有利于提高压电活性方向转化, 近年来人们采用压力膨化技术进行处理^[8-10]. 如果在压力膨化后辅以热处理, 则可能实现性能稳定, 高压电活性的优化结果. 本文研究了在压力膨化过程保持其他参数不变的条件下, 其热处理温度对一种国产商用 PP 蜂窝膜的压电活性及相关机电性质的影响, 研究成果为推动这类廉价的国产 PP 蜂窝膜广泛地用作为各种驻极体压电传感器和驱动器的芯片材料提供实验和理论基础.

2. 样品及实验

样品为南亚塑胶工业股份有限公司生产的 PP 合成纸 (PQ50 型, 原膜厚度 50 μm , 密度 550 kg/m³). 压力膨化处理是在高压釜和温控炉中实现的. 即将样品放入高压腔后通入设定的高压高纯氮气, 在室温 (RT) 下存放一定时间后打开高压腔放气, 使腔内压力迅速下降至常压并将样品取出放入事先已升温至特定温度的温控炉中, 进行老化处理. 样品在实验室条件下进行无栅恒压电晕充电 (PNC 20000-3ump, Heinzinger, Germany), 电晕针与薄膜自由面间的距

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 50073016) 和德国大众汽车基金会 (批准号: I/77365) 资助的课题.

[†] E-mail: xunlinq@163.com

离 $d = 4\text{cm}$, 充电时间 $t_p = 15\text{s}$, 充电电压 $V_p = -20\text{kV}$. 充电后样品经 RT 储存一段时间后将其双面蒸镀圆形铝电极. 介电谐振谱由阻抗分析仪(4294A, Agilent, 日本)测得. 热刺激放电(thermally stimulated discharge, TSD)实验在一个含有程控烘箱的 TSD 系统内(德国 Heraeus 公司的程控烘箱;与 PC 机相连的美国 Keithley 公司 6514 多功能静电表)以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 RT 至 200°C 线性升温完成.

3. 结果与讨论

3.1. 压力膨化后 PP 蜂窝膜在厚度伸缩(thickness-extension, TE)模式下的介电谐振特征

由于压电材料的谐振及反谐振频率与样品的相关尺寸成反比,对于横向尺寸远大于其厚度的压电薄膜,以 TE 模式工作的谐振频率比横向模式时要高得多,故可视为样品处于横向夹持状态.因此 TE 模式下压电材料的阻抗为^[11]

$$Z(\omega) = \frac{t}{iA\omega\epsilon_0\epsilon_r} \left\{ 1 - \frac{k_1^2 \tan[\omega(4f_a)]}{\omega(4f_a)} \right\}, \quad (1)$$

其中 ω , A 和 t 分别为角频率、电极的有效面积和样品厚度,而 ϵ_0 和 ϵ_r 分别为真空介电常数和薄膜的相对介电常数.若样品分别处于自由状态或者单面夹持状态,则根据不同的边界条件可得上述两种状态下的反谐振频率 $f_a^{[12]}$,即

$$f_a = \frac{1}{2t} \sqrt{\frac{c_{33}}{\rho}} \quad \text{和} \quad f_a^{\text{cl}} = \frac{1}{4t} \sqrt{\frac{c_{33}}{\rho}}, \quad (2)$$

式中 ρ 和 c_{33} 分别为样品密度和弹性模量,其 TE 模式的机电耦合系数 k_1 定义为

$$k_1^2 = \frac{d_{33}^2 c_{33}}{\epsilon_0 \epsilon_r}. \quad (3)$$

当将(1)式应用于介电损耗较大的聚合物压电材料时,式中的 ϵ_r , k_1 和 f_a 应表示为复数,其虚部表征了材料的损耗和相移^[13-15].从(1)式可导出 TE 模式下样品的电容为

$$\begin{aligned} \tilde{C} &= C' - iC'' = 1(i\omega\tilde{Z}) \\ &= \frac{A\epsilon_0\tilde{\epsilon}_r}{t} \frac{1}{1 - \frac{\tilde{k}_1^2 \tan[\omega(4\tilde{f}_a)]}{\omega(4\tilde{f}_a)}}. \end{aligned} \quad (4)$$

利用阻抗分析仪测得在 TE 模式下样品的电容频率谱的实部和虚部,和用具备复数运算能力的软件以(4)式对实验数据进行最小二乘法拟合,便可求得材料参数 ϵ_r , k_1 和 f_a ,再通过(2)式和(3)式即可

确定 c_{33} 和 d_{33} .

图 1 表示以 TE 模式在分别处于自由和单面夹持两种不同状态下同一样品的 $C'(f)$ 和 $C''(f)$ 的测量结果,两种状态的谐振频率分别为 440kHz 和 205kHz ,基本满足(2)式中的两倍关系.同时也证实了在自由状态下位于 440kHz 的谐振确实为样品在外电场激励时,在厚度方向产生的谐振.比较在自由和单面夹持两种状态下的介电谱可见,对于自由振动的样品,在 42kHz 处存在一个振幅较小的谐振,而在单面夹持样品的相应谱线上没有出现,是由于一旦样品被单面夹持,样品的振动仅发生在沿厚度方向,横向振动无法产生,相应的介电谐振也就不复存在.鉴于在自由振动模式下横向振动的谐振频率比厚度方向振动的谐振频率低一个数量级以上,且振幅也小得多,因此在对所测得的介电谐振谱进行拟合时可以忽略这类横向谐振的影响.

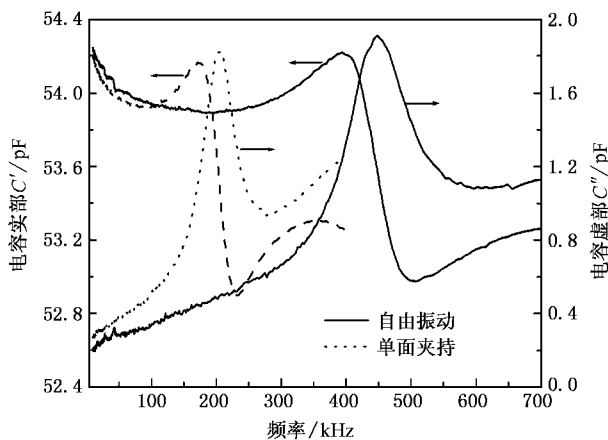


图 1 经压力膨化处理后的 PQ50 介电谐振谱

3.2. 压力膨化后的热处理温度对 PP 蜂窝膜驻极体机电参数的影响

测量结果指出,经压力膨化后 PP 蜂窝膜的厚度可高达 $155\mu\text{m}$,为膨化前厚度的 3 倍以上.然而,由于薄膜内应力的作用,膨化处理后的 PP 蜂窝膜的厚度极不稳定,例如在实验室条件下储存 1d,其厚度已逐渐恢复到膨化前的初始厚度($\sim 50\mu\text{m}$).因此,对压力膨化后的 PP 蜂窝膜进行受控的热处理以消除内应力的影响,并实现对材料改性是十分必要的.图 2(a)表示了膨化后立即进行热处理的样品的厚度稳定值(经蒸镀电极后在实验室条件下存放 1d 后)随热处理温度的关系,说明在从 RT 至 PP 熔融温度($160\text{--}180^\circ\text{C}$)的温区内,随着热处理温度的

上升,膨化处理后的 PP 蜂窝膜的稳定厚度不断增加,可能的原因是经较高温度的热处理能使膨化后的 PP 蜂窝膜内释放更多的内应力.图 2(b)示出了 PP 蜂窝膜的介电常数作为热处理温度的函数曲线.根据公式 $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{t}$,通过测定介电谐振谱上谐振频率处的电容值,可直接获得各样品相应的 ϵ_r 值;此外本文还测量了未充电各样品的相应 ϵ_r 值.所得结果和拟合值基本符合(图 2(b)).

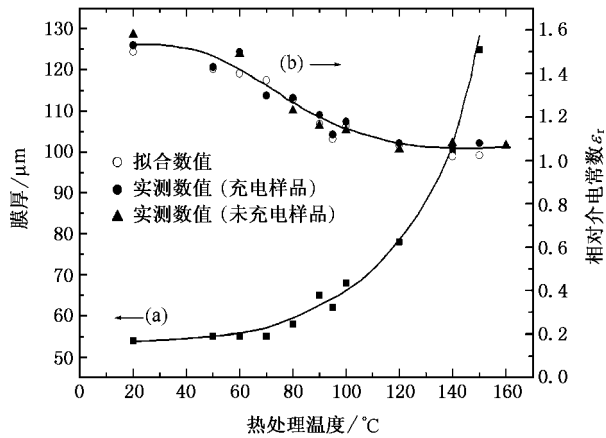


图 2 PP 蜂窝膜的厚度(a)和相对介电常数(b)与经压力膨化后的热处理温度的关系

与图 2(a)中厚度的增加相对应,PP 蜂窝膜的 ϵ_r 相应减小,是因为随着 PP 蜂窝膜厚度的增加,体内的气体含量上升.根据原生膜的密度($550\text{kg}/\text{m}^3$)和 PP 的密度(约 $900\text{kg}/\text{m}^3$),可以估算出原生膜的孔度约为 40%.由于经过压力膨化后 PP 蜂窝膜的孔度增加(如 150°C 热处理样品,其稳定厚度在 $125\mu\text{m}$ 相应孔度已达 76%;而 160°C 热处理样品,孔度约为 80%),导致了其低介电常数.

在将 PP 蜂窝膜驻极体用作传感器或驱动器的功能膜时,其谐振频率和机电耦合系数是两个重要的参数,因为它们直接影响到相关功能元器件的频响特性和能量转换效率.图 3 表示出 PP 蜂窝膜驻极体的谐振频率 f_r 和机电耦合系数 k_t 作为热处理温度的函数曲线.结果说明,通过调控压力膨化后的热处理温度,它们的 f_r 从 371 变化至 794kHz,可调范围达两倍以上(图 3(a)).显然,根据实用的需求选择热处理温度便可能得到合适的谐振频率,以使被设计器件能工作在谐振频率附近(或者远离谐振频率).另一方面,机电耦合系数也强烈依赖于热处理温度(图 3(b)),即随着热处理温度上升从 RT 时

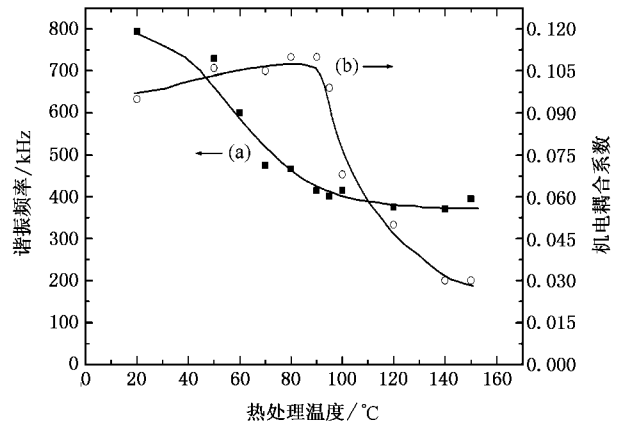


图 3 PP 蜂窝膜的谐振频率(a)和机电耦合系数(b)与经压力膨化后的热处理温度的关系

$k_t = 0.095$ 的较低值而增大,到 90°C 时到达最大值($k_t = 0.11$),此后,随着温度的进一步上升, k_t 剧烈下降至 0.03.由于机电耦合系数是表征压电体的机械能与电能耦合程度的参数,是衡量压电性强弱的主要物理量,因此合理的选择热处理温度对优化 k_t 参数是十分重要的.

PP 蜂窝膜厚度的变化必然引起这类功能膜密度的变化,从而可能导致其弹性模量 c_{33} 的改变.图 4(a)中 $c_{33}(T)$ 的结果说明,在从 RT 到 90°C 的温区内,随着热处理温度的升高,弹性模量不断减小,是由于其厚度不断增大和原生膜相比,孔洞内包含更多的气体,增加了这类孔洞膜的柔性;然而随着热处理温度的进一步升高,弹性模量又逐渐增加,可能的原因是过高的热处理温度不仅改变了 PP 蜂窝膜物性^[16],而且由于 PP 蜂窝膜的厚度大大增加,使得体内扁平的透镜状孔洞膨胀为接近球状,增加了孔洞结构的刚性^[17].

和弹性模量 c_{33} 随热处理温度变化的规律相比,压电 d_{33} 系数随热处理温度的变化关系则显示出完全不同的规律(图 4(b)),即在热处理的特征温度 90°C 时出现 $377\text{pC}/\text{N}$ 的最大值(该数值约为 PVDF 相关系数的 20 倍),并随着热处理温度远离 90°C 时,压电 d_{33} 系数不断减小.

根据 PP 蜂窝膜的介质和气隙呈层状交替的结构模型^[18],它们的压电 d_{33} 系数可表示为

$$d_{33} = -\frac{\epsilon_{pr} d}{c_{33}} \frac{d_1 \sum d_{2i} \sigma_i}{d_2 (d_1 + \epsilon_{pr} d_2)}, \quad (5)$$

其中 σ_i 为第 i 层孔洞上下界面处俘获的电荷量, d ,

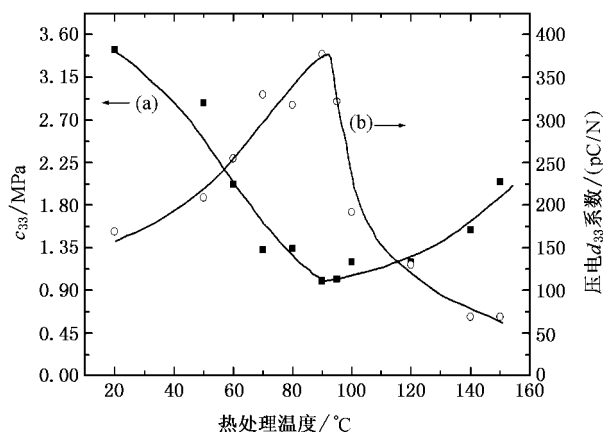


图4 PP蜂窝膜的弹性模量(a)和压电 d_{33} 系数(b)与经压力膨化后的热处理温度的关系

d_1 和 d_2 分别为样品、样品中的聚合物层和空气层的总厚度, ϵ_{pr} 为介质层的相对介电常数。(5)式说明, PP蜂窝膜的压电 d_{33} 系数和膜系的弹性模量、材料体内各界面处俘获的电荷密度、薄膜厚度及孔洞的尺寸密切相关。

通过测定的原生膜的介电谐振谱所计算出的 c_{33} 和 d_{33} 分别为8.7MPa和18pC/N。假定 σ_i 为定值,根据(5)式,可算得经90°C热处理的PP蜂窝膜的 d_{33} 约为原生膜的5.8倍(取 $\epsilon_{pr} = 2.2$),该值明显低于图4(b)的示值,说明压力膨化处理大大改善了其俘获电荷的能力。图5示出原生膜和经压力膨化后以90°C热处理的PP蜂窝膜的开路TSD电流谱。如果暂不讨论因压力膨化处理导致TSD电流谱主峰温的温位变化,压力膨化后以90°C热处理导致电流峰值的明显上升。由于在相同的实验条件下,开路TSD电流谱线和时间坐标所围的面积可以反映驻极体材料内储存电荷量的多少,曲线(b)与时间坐标的积分是曲线(a)的3倍以上,说明经90°C热处理后的PP蜂窝膜驻极体体内俘获的电荷量比原生膜高得多。图6给出了PP蜂窝膜内等效面电荷密度随压力膨化后的热处理温度的变化曲线,和原生膜(等效面电荷密度为 $259.9\mu\text{C}/\text{m}^2$)相比,再次说明经压力膨化后的PP蜂窝膜驻极体体内俘获的电荷量明显高于原生膜(高出一倍以上)。图6还说明,在本文的充电条件下,热处理温度高于90°C时会导致PP蜂窝膜驻极体体内俘获电荷量的明显下降,是由于PP蜂窝膜俘获的电荷量主要是由体内的孔洞在充电时形成的强电场作用下发生Paschen击穿引起^[18],而根据Paschen曲线,在受控的充电参数条件下,气隙

的厚度太薄或者太厚都不利于气体的击穿^[19]。由此可见PP蜂窝膜压电活性的改善来源于弹性模量减小和孔洞界面俘获电荷能力上升的共同作用的结果。

根据(3)式和(5)式中PP蜂窝膜驻极体的机电性质与 σ_i 及 c_{33} 密切相关的特性,本文的实验结果指出90°C是对这种国产PP蜂窝膜膨化后进行热处理的最优温度,是因为经过该温度的热处理的样品不仅能在充电后俘获较高的电荷密度,并且具有最低的弹性模量。

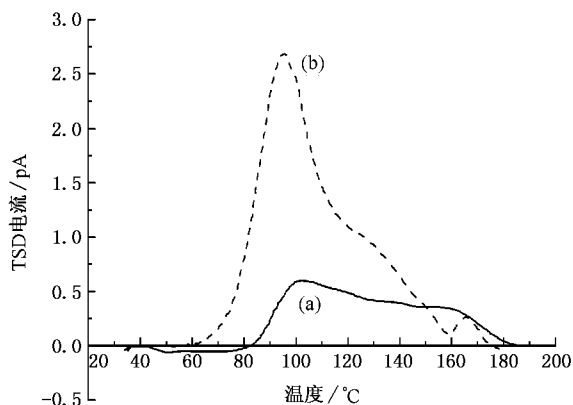


图5 原生膜(a)和压力膨化后经90°C热处理的PP蜂窝膜(b)的开路TSD电流谱

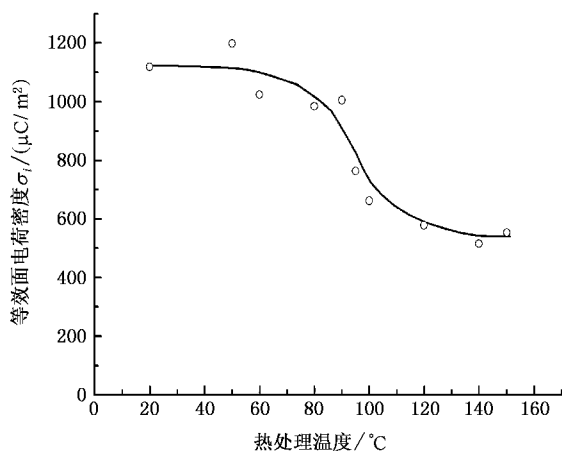


图6 PP蜂窝膜的等效面电荷密度与经压力膨化后的热处理温度的关系

4. 结 论

在从常温至PP熔融温度的温区内,随着热处理温度的升高,PP蜂窝膜的厚度随着经压力膨化工

艺处理后热处理温度升高而逐渐增大.对比之,热处理温度对 PP 蜂窝膜的压电活性及相关机电性质的影响具有显著不同的规律.在 90℃时,PP 蜂窝膜的弹性模量和机电耦合系数分别出现谷值和峰值,和压电 d_{33} 系数达到 377pC/N 的最大值.与原生膜相

比,经压力膨化处理的 PP 蜂窝膜电荷俘获能力大大增强,然而,热处理温度高于 90℃时会导致 PP 蜂窝膜驻极体体内俘获电荷量的明显下降.随着热处理温度的升高,PP 蜂窝膜的谐振频率从 794 到 371kHz 可调.

- [1] Kirjavainen K 1987 U.S. Patent No. 4 654 546
- [2] Savolainen A , Kirjavainen K 1989 *J. Macromol. Sci. Chem. A* **26** 583.
- [3] Backman J 1990 *J. Audio. Eng. Soc.* **38** 364
- [4] Savolainen A 1990 *Polym. Eng. Sci.* **30** 1258
- [5] Paajanen M 2001 *The cellular polypropylene electret material- Electromechanical properties Espoo* (Technical Research Center of Finland : VTT Publications) 436
- [6] Gerhard-Multhaupt R 2002 *IEEE Trans. D-EI* **9** 850
- [7] Raukola J , Kuusinen N , Paajanen M 2002 *IEEE Report* 02CH37383 Proc. Intern. Symp. On Electrets (Melbourne) 195
- [8] 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]
- [9] Hillenbrand J , Zhang X , Zhang Y , Sessler G M 2003 *IEEE Report* 03CH37471 Ann. Rep. Conf. Electr. Insul. Diel. Phenom. (Albuquerque) 40
- [10] Wegener M , Wirges W , Fohlmeister J , Tiersch B and Gerhard-Multhaupt R 2004 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **37** 623
- [11] IEEE standard on piezoelectricity 1987 ANSI/IEEE Std. 176
- [12] Mellinger A 2003 *IEEE Trans. D-EI* **10** 842
- [13] Sherrit S , Wiederick H D , Mukherjee B K , Sayer M 1997 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **30** 2354
- [14] Alemany C , Pardo L , Jimenez B , Carmona F , Mendiola J , Gonzalez A M 1994 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **27** 148
- [15] Alemany C , Gonzalez A M , Pardo L , Jimenez B , Carmona F , Mendiola J 1995 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **28** 945
- [16] Xia Z F , Gerhard-Multhaupt R , Kuenstler W , wedel A , Danz R 1999 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **32** L83
- [17] Wegener M , Wirges W , Gerhard-Multhaupt R , Dansachmuller M , Schwodiauer R , Bauer-Gogonea S , Bauer S , Paajanen M , Minkkinen H , Raukola J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 392
- [18] 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]
- [19] Xia Z F 2001 *Electret* (Beijing : Science Press) p67 (in Chinese) [夏钟福 2001 驻极体(北京 科学出版社)第 67 页]

Influence of heat treatment temperature after the pressure expansion on the electromechanical properties of cellular polypropylene electret^{*}

Qiu Xun-Lin[†] Xia Zhong-Fu Wang Fei-Peng

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

(Received 19 July 2005 ; revised manuscript received 23 September 2005)

Abstract

The influence of heat treatment temperature after the pressure expansion on the electromechanical properties of cellular polypropylene (PP) electret is studied. The results point out that over the temperature range from RT to the melting temperature of the sample , the thickness of the sample after pressure expansion increases with the heat treatment temperature. Compared to that mentioned above , obviously different influence of heat treatment temperature on the electromechanical properties of cellular PP is observed. The elastic modulus and electromechanical coupling factor of cellular PP electret reach minimum and maximum at 90°C heat treatment temperature , respectively. As a result , the piezoelectric d_{33} coefficient reaches its maximum of 377pC/N. Further , with the increase of heat treatment temperature , the resonance frequency of cellular PP could be regulated from about 794 to 371kHz.

Keywords : heat treatment temperature , cellular polypropylene electret , piezoelectricity , pressure expansion

PACC : 7760 , 7360 , 7750

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No.50073016) and the Volkswagen Foundation of Germany(Grant No.I/77365).

[†] E-mail :xunlinq@163.com