

DOI: 10.7652/xjtuxb201404011

氩等离子体射流对聚四氟乙烯表面改性的研究

郝致远, 汲胜昌, 宋莹

(西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 采用氩等离子体射流对有机材料聚四氟乙烯(PTFE)进行表面改性,通过接触角测量、扫描电子显微镜(SEM)观察、X射线光电子能谱(XPS)和衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)分析,以及表面电阻率和沿面闪络电压等参量的测量,研究了等离子体射流处理前后 PTFE 的表面特性。实验结果表明:氩等离子体射流产生的粒子主要有 OH、N^{*}、Ar 和少量的 O。PTFE 经大气压氩等离子体射流处理后,其表面水接触角下降,表面粗糙度变大,表面突起和裂痕显著增加,且表面有新的含氧基团生成;增加表面改性时间,表面改性效果会达到饱和状态;另一方面,表面改性后的 PTFE 存在微弱的老化效应,当在空气中放置 10 d 后,其表面水接触角为 66.2°,仍然低于表面处理前的值。由于等离子体改性使 PTFE 表面形态及化学成分发生变化,粗糙度增加,使 PTFE 表面电阻率降低,导致其沿面闪络电压升高。

关键词: 等离子体射流;表面改性;聚四氟乙烯;水接触角;闪络电压

中图分类号: TM89 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2014)04-0059-09

Experimental Research on Surface Modification of Polytetrafluoroethylene by Ar Atmospheric Pressure Plasma Jet

HAO Zhiyuan, JI Shengchang, SONG Ying

(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Atmospheric pressure plasma jet is employed for surface modification of polytetrafluoroethylene (PTFE). The microstructures and properties of the PTFE are investigated, including water contact angle measurements, surface morphology observation by scanning electron microscopy (SEM), surface chemical composition analysis by Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and surface resistivity and flashover voltage measurements. It is found that the argon plasma surface modification enhances surface hydrophilic, increases the surface roughness and introduces oxygen-containing polar functional groups on the surface. With the increasing discharge period, the water contact angle decreases to the saturation value. After setting the modified surface in air for ten days, its water contact angle of 66.2° is still much lower than that of the control sample. The surface resistivity of the modified PTFE reduces and the plasma modification heightens the surface flashover voltage due to increasing surface roughness.

Keywords: atmospheric pressure plasma jet; surface modification; polytetrafluoroethylene; water contact angle; flashover voltage

聚四氟乙烯 (PTFE) 具有良好的电气性能、耐化学腐蚀性能和机械性能, 因此被大量地用于电工、电子、医学、建筑等领域中。由于 PTFE 的表面能比较低, 其组成元素为碳和氟, 分子由极牢固的 C—F 键和被氟原子所强化的 C—C 键组成, 所以限制了应用的范围。因此, 在工业和科研中经常利用不同的方法对 PTFE 进行表面改性处理, 包括紫外光辐照法、湿化学法、离子束照射法和低温等离子体处理法等, 以期提高其表面性能和沿面闪络耐压性能。低温等离子体处理法由于具有多重优点, 在工业中得到了较为广泛的运用^[1-2]。在现在的工业生产中, 一般采用低气压下放电获得所需的低温等离子体。这通常需要真空设备提供低气压环境, 不但明显地增加了生产成本, 而且降低了处理材料的效率, 所以常压下生产的低温等离子体才是适合工业大规模应用的低温等离子体^[3]。

各国的科研工作者在工业生产和实验室研究中研发了多种低温等离子体源, 主要有介质阻挡放电、电晕放电、弧光放电、辉光放电、射流放电。通常材料改性所使用的等离子体是利用平板电极通过介质阻挡放电获得的。这种等离子体源只适用于一些平整且较薄的材料, 而且有时会产生丝状放电灼伤材料表面。大气压低温等离子体射流 (APPJ) 是一种新型的等离子体源, 其优势在于 APPJ 的离子和电子能量高, 而且其等离子体能量分布均匀, 不会灼伤材料表面。另外, APPJ 的形式更加灵活多变, 几乎不受改性空间的影响, 特别适合对二维和三维高分子材料物体的表面进行改性, 所以利用大气压低温等离子体射流对有机材料表面改性在近几年受到了广泛的关注。

文献[4]采用介质阻挡放电 (DBD) 与大气压辉光放电 (APGD) 两种形式对 PTFE 进行表面改性, 并通过水接触角测量、X 射线光电子能谱分析 (XPS) 及扫描电镜 (SEM) 对改性后的结果进行了分析, 发现 APGD 对 PTFE 的改性更为有效, 也更加均匀, 在 PTFE 表面上引入了更多的氧元素, 水接触角也更小。文献[5]采用氧等离子体射流对 PTFE 薄膜进行表面改性, 改性后水接触角从 70.1° 下降到 35.8° , XPS 的分析结果表明, 采用等离子体处理 PTFE 表面后, 其表面的不饱和碳键断裂, 并且形成了新的官能团。文献[6]采用同轴棒-环电极产生 Ar 等离子体对 PTFE 材料进行改性, 改性后水接触角由 128.35° 降低至 34.92° , 并研究了不同气体流速时产生的等离子体射流对 PTFE 改性后水

接触角的影响, 发现随着气体流速变大, 改性后水接触角也逐渐变大, 但仍然远低于改性前的值。文献[7]采用不同气体种类 (如 O_2 、 O_2/N_2 、 NH_3) 的微波等离子体对 PTFE 表面改性, 使用 NH_3 可使改性后的 PTFE 表面获得最佳的湿润性。文献[8]采用 H_2O/Ar 混合气体在低气压下产生微波等离子体对 PTFE 改性, 使其水接触角由 110.0° 降低到 23.6° , 认为与化学法、离子辐射及单一气体形成的等离子体改性相比, 此种方法可以使改性后的 PTFE 表面水接触角更小, 可湿性更好, 同时在其表面引入了更多的氧元素, 形成了新的亲水性基团。文献[9]利用混合气体 (NH_3 和 O_2) 产生等离子体用来改性 PTFE 表面, 提高其表面化学和生物学特性。目前, 虽然已有一些研究采用 APPJ 对 PTFE 进行表面改性, 但是这些研究的对象大多是 PTFE 薄膜, 且主要关注处理后材料表面水接触角和亲水性的变化, 而对改性后材料表面的电特性, 如表面电阻率、沿面闪络电压等涉及较少。

本文采用 APPJ 对 PTFE 进行表面改性处理。利用对氩气放电时的发光特性和电气特性的测量来分析研究氩等离子体射流的放电特性。采用测量水接触角, 利用 SEM、傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和 XPS 分析等方法对 PTFE 表面特性进行诊断, 同时测量改性前后的 PTFE 表面电阻率与闪络电压, 研究处理时间等参数对各种表面参数的影响, 并结合之前的表面特性分析, 总结 PTFE 沿面闪络电压的变化规律。

1 实验装置及方法

1.1 Ar 等离子体射流产生装置

实验在大气压环境下进行, 实验温度为 $20^\circ C$, 图 1 为环-板电极结构等离子体射流的实验装置及其实验框图。实验电源为交流电压源, 幅值为 $0\sim 20\text{ kV}$ 、频率为 $1\sim 30\text{ kHz}$ 可调。射流装置为环状铜质高压电极套于石英玻璃管的环-板电极结构。石英玻璃管的两端开口, 长度为 180 mm , 内径为 2 mm , 外径为 4 mm ; Ar 气从一端管口通入, 流量可根据流量计示数进行手工调节 (经过对比, 将 Ar 气流量确定为 6 L/min)。石英玻璃管外环状铜皮作为高压电极, 环宽为 10 mm , 与管口的距离为 10 mm 。地电极直径为 90 mm 的圆形金属铝板, 距离石英玻璃管口 10 mm , 其上放置直径为 100 mm 、厚为 1 mm 的圆形石英玻璃片作为阻挡介质。

1.2 Ar 等离子体特性测量

由高压探头 (Tektronix P6015A, 分压比为 1000 : 1, 带宽为 75 MHz) 测得放电电压波形, 在放电回路中串联一个阻值为 400 Ω 的无感电阻 R (其阻抗远小于射流装置的阻抗) 来获得回路的电流波形, 将二者的波形叠加在一起得到电压-电流波形。如图 1 所示, 实验时测得的电压、电流波形由 Tektronix DPO-4104B 数字示波器记录 (带宽为 1 GHz, 采样率为 $5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$)。

在射流装置和地电位之间串联一个测量电容 C_M (0.1 μF), 获得 Ar 等离子体射流装置中的传输电荷, 利用上述示波器记录的 Lissajous 图形, 计算得到放电功率。

在实验中对等离子体射流所用光谱测量装置为 Acton 2300i 光谱仪, 光谱仪与计算机相连接, 用于保存光谱数据, 光谱的测量范围是 200 ~ 900 nm。同时, 测得的光谱利用汞灯进行了校准。

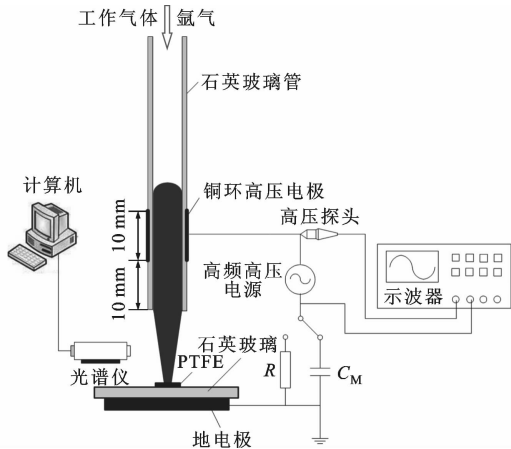


图1 环-板电极等离子体射流实验装置

1.3 改性材料及表面特性测试方法

本文处理的聚合物材料为商用的 PTFE, 厚度为 1 mm, 改性处理时材料置于覆盖地电极的石英玻璃之上。在进行处理前, 先将 PTFE 剪成 20 mm $\times$ 20 mm 的试样, 并用蒸馏水清洗其表面污秽, 然后将清洗过的试样放入丙酮溶液与酒精中再次清洗, 并分别浸泡 10 min。最后, 取出清洗过的试样, 再用蒸馏水冲洗干净, 并放置于敞开的空气环境中自然晾干。已经制备好的 PTFE 试样被分为两组, 一组储存于干燥器中作为实验对照组, 另一组用于不同条件下的低温等离子体射流表面改性处理。

在等离子体处理后立即进行水接触角测试, 测量仪器为 JY-82 视频接触角测定仪, 每一次测量所用蒸馏水液滴为 5 μL 。为了降低测量的误差, 在每

一个试样上选取不同的位置各测量 5 次然后取平均值。处理前、后 PTFE 的表面形貌通过 SEM (日本 VE-9800s 型) 进行观察。改性前、后 PTFE 表面的化学键和化学成分通过衰减全反射傅里叶红外光谱 (ATR-FTIR, 德国 Vertex 70 型) 和 XPS (日本 AX-IS-ULTRA DLD 型) 进行分析, XPS 采用 Mg K α 射线源 ($h\nu = 1\,253.6 \text{ eV}$), 分析室的真空度调整为 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 。

1.4 表面电阻率与沿面闪络电压

PTFE 的表面电阻率及沿面闪络电压是其作为绝缘材料的重要属性, 其在等离子射流处理后可能会发生改变, 因此本文利用平面结构的电极模型对处理前、后的 PTFE 的表面电阻率及沿面闪络电压进行了测量, 结果如图 2 所示。样品置于两个铜棒电极下方, 电极间距离为 5 mm, 其他部分均为绝缘材料, 起固定支撑作用。由于 PTFE 为驻极体材料, 具有较强的存储电荷的能量, 因此在测量前利用乙醇清洗其表面以除去电荷。测量时用调压器调节高压电极所加工频交流高压, 地电极经 400 Ω 电阻接地, 用数字示波器分别记录高压端和电阻上的电压用于计算表面电阻率。实验中所加电压为工频电压, 所测试样品的闪络电压为样品表面沿空气击穿产生放电时瞬间加在两电极间的电压值, 并记录其峰峰值。大气中沿面闪络实验存在分散性, 因此对同一样品至少进行 10 次实验以减少数据的分散, 测量 10 次沿面闪络电压数据, 求其平均值。

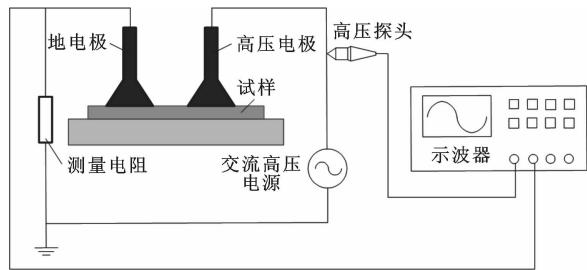


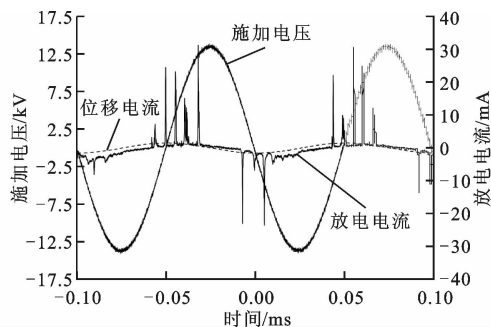
图2 实验装置示意图

2 实验结果及讨论

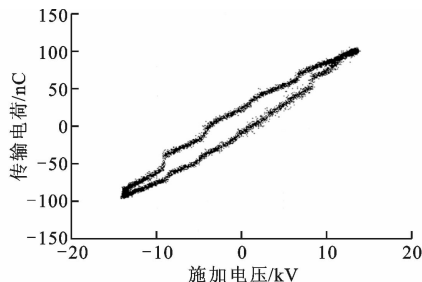
2.1 大气压 Ar 等离子体射流电气特性

当环板电极外加电压幅值为 14 kV、频率为 10 kHz、气体流速固定为 6 L/min 时, Ar 等离子体射流放电的电压电流波形、位移电流波形 (虚线) 及 Lissajous 图形如图 3 所示。从中可得, 在此种电极结构和外加条件下的放电形式为伪辉光放电^[10]。在放电电流波形的正负半周期各发生 5 次放电, 由

于空间电荷效应,负半周期的放电电流幅值较小。如图3b所示,Lissajous图形不是一个正规的平行四边形,它垂直的两边各有5个阶跃,与放电电流波形中正、负半周的放电相对应。这说明放电电流中含有一部分阻性分量,放电不是理想的电容放电。根据文献[11],可以通过Lissajous图形计算出每个周期的放电功率为7.01 W,传输电荷为340.5 nC。



(a)外加电压、放电电流及位移电流的波形



(b)Lissajous图形

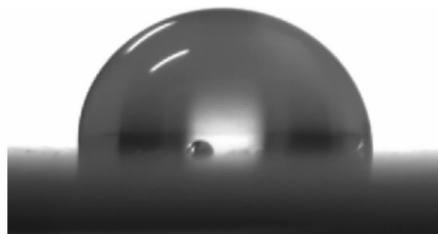
图3 Ar等离子体射流放电的电气特性

2.2 水接触角

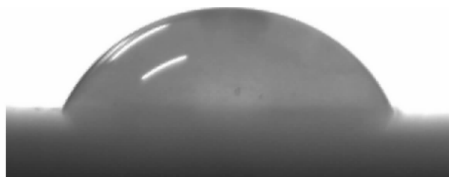
在上述的实验条件下,PTFE(面积为20 mm×20 mm,厚度为1 mm)放置于距离玻璃管口10 mm处的地电极上,处理时间分别为0、20、40、60、80、100 s和2、4、6、8、10 min。未处理及经过等离子体射流处理20 s后的PTFE的水接触角如图4所示。

从图4可以看出,在经过等离子体处理20 s后,PTFE表面的水接触角从105.7°迅速降低至65.53°。这表明,在通过Ar等离子体处理后,PTFE表面润湿性有了显著提高。随着处理时间的增加,PTFE表面水接触角变化情况如图5所示。

Ar等离子体处理使有机物表面水接触角减小、亲水性增强是因为在处理过程中改变了表面形态,引入了亲水性极性官能团。射流中撞击产生的活性粒子到达表面材料,清除表面杂质,刻蚀表面,增大材料表面的粗糙度,粒子撞击使有机物表面的化学键断裂,从而形成大分子自由基^[12]。高分子自由基

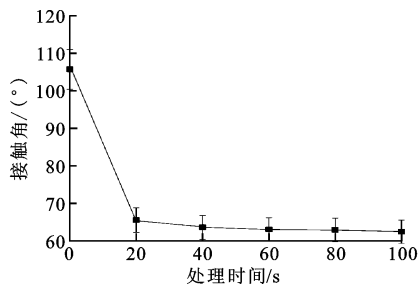


(a)处理前(接触角为105.7°)

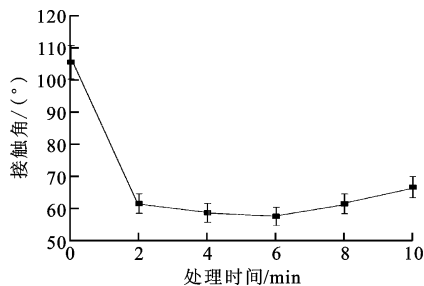


(b)处理20 s后(接触角为65.53°)

图4 Ar等离子体处理前、后的水接触角



(a)处理时间为20~100 s



(b)处理时间为2~10 min

图5 PTFE水接触角随处理时间变化的曲线

与放电产生的活性粒子和空气接触并发生反应,这样在材料表面引入了亲水性的含氧和含氮的极性基团。从图5可以看出,短时间内接触角已经变化很大,随着处理时间增加,接触角缓慢减小,在6 min时达到最小值57.45°。在这个过程中,接触角并没有随处理时间的增加呈现明显变化的趋势,考虑到测量中的误差,可以看做是近似的稳定。这说明处理时间对接触角的影响并不明显,特别是当时间较长时,处理效果已达到饱和,处理时间的延长不能再增强处理效果。

由于在很短时间内材料表面的化学键都已被打开,其表面的物理化学作用过程会趋向动态平

衡^[13],所以继续增加时间也不会使表面水接触角继续减小,故处理达到了饱和状态。从实验结果来看,当管口距地电极 10 mm 时,达到饱和的时间很短,最多不会超过 20 s。但是,由图 5b 可得,当处理时间持续增加到 8、10 min 后,PTFE 表面水接触角不但没有继续减小或保持稳定,反而变大了。这是由于当处理时间过长后,不仅在其表面引入了亲水性的极性基团,而且对 PTFE 材料的表面也造成了过度的蚀刻,说明表面水接触角既受到表面极性基团的影响,也和材料表面的物理微观形态有关。当处理时间过长时,PTFE 表面被过度蚀刻,表面形成了更多的突起和裂痕,使已经达到稳定的水接触角再次变大。

经等离子体处理后的材料在空气中放置时,它的表面特性会发生一定的退化现象,这就是所谓的“老化效应”。为了检验 PTFE 的老化效应,将前面实验中处理 4 min 后的 PTFE 材料在空气中放置,每隔 2~3 d 测量其接触角,结果见图 6。

由图 6 可得,在空气中放置一段时间后,PTFE 表面水接触角缓慢地增大,从刚处理后的 58.59°增大到放置 13 d 后的 66.20°。由于表面水接触角增大不多,可认为在此种条件下处理的 PTFE 是比较

稳定的。

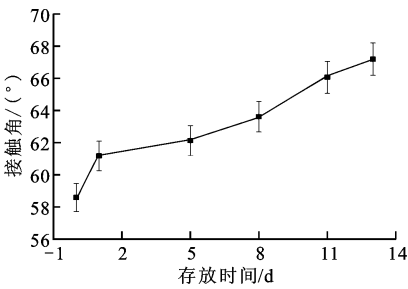
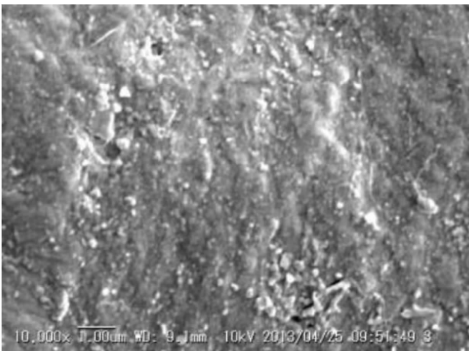


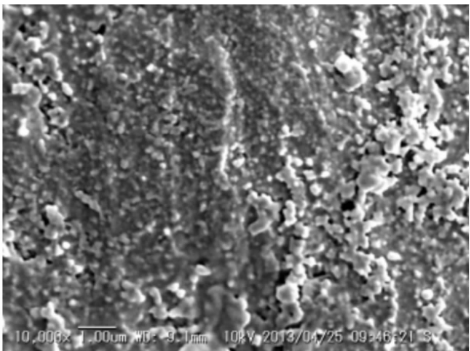
图 6 存放时间对水接触角的影响

2.3 表面微观形态分析

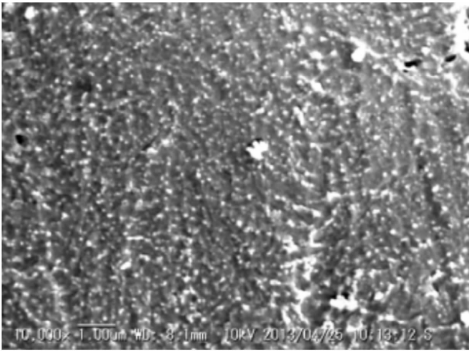
固体有机材料表面性能主要是由其表面的化学成分和物理结构所决定的。在上述 Ar 等离子体射流对 PTFE 表面改性并增加其亲水性的过程中,必然会使 PTFE 表面的化学成分及物理结构发生相应的变化,所以在实验中分别利用 SEM 和 ATR-FTIR、XPS,采用大气压氩等离子体射流对 PTFE 进行表面改性前、后微观形态和化学成分的变化进行分析。电压峰值为 14 kV,处理时间为 4 min,气流量为 6 L/min,管口距地电极 10 mm,处理前、后 PTFE 表面的 SEM 观测结果如图 7 所示。



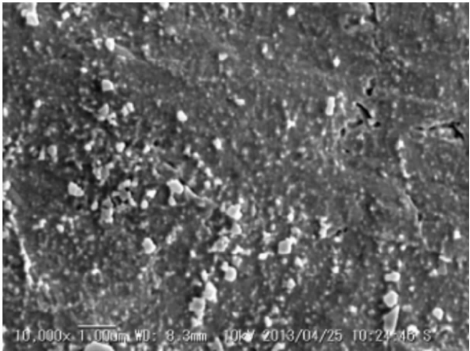
(a)未处理



(b)处理 4 min 后



(c)处理 4 min 后并在空气中放置 3 d



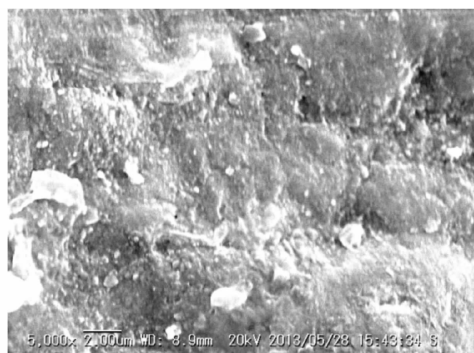
(d)处理 4 min 后并在空气中放置 6 d

图 7 PTFE 处理前、后的表面形态(10 000×)

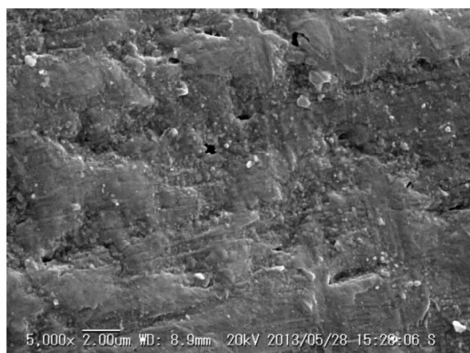
PTFE 处理前、后的 SEM 图像如图 7a、图 7b 所示,可见经过 Ar 等离子射流体处理后,PTFE 表面杂质被清理,并产生密集的颗粒状突起,这些突起都是微米级别的,使表面粗糙度增加,这是由等离子体对 PTFE 表面的刻蚀、溅射等作用造成的。在空气中放置 3 d、6 d 后的图像中,表面形态与刚处理

后的几乎一致,但是放置 6 d 后,PTFE 表面突起还是有一定程度的减少。由上述分析可得,处理后的 PTFE 表面生成物化学性质比较稳定,这也是 PTFE 老化效果不强的原因。

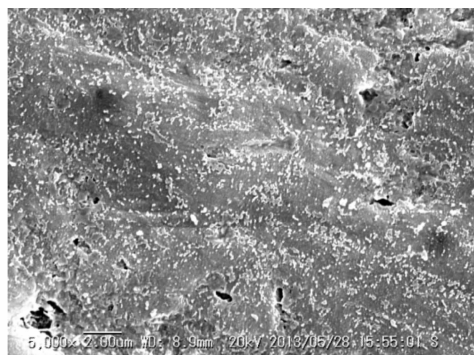
当处理条件不变,处理时间分别为 20、40、60、100 s 时,SEM 观测结果如图 8 所示。



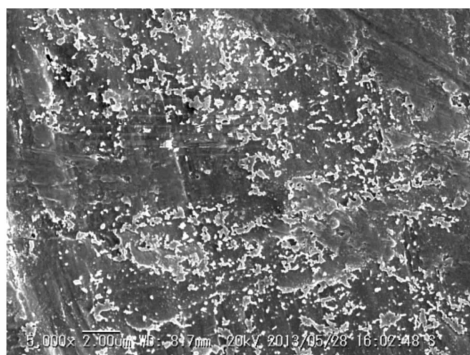
(a) 20 s



(b) 40 s



(c) 60 s



(d) 100 s

图 8 不同处理时间后的 PTFE 表面 SEM 图像(5 000×)

由图 8 可得,随着处理时间的增加,PTFE 表面杂质越来越少,突起变得密集,粗糙度在持续增加。但是,当处理时间为 100 s 时,可以看出,等离子体对 PTFE 表面的刻蚀作用也变得非常明显。当处理时间增加到一定程度,材料表面的裂痕和突起的尺寸较之前更大。根据 Wenzel 理论^[11],当接触角小于 90° 时,增加粗糙度使得接触角更小。相反,当接触角大于 90° 时,增加粗糙度使得接触角更大。实验中测得未处理 PTFE 材料的表面水接触角为 105.7° ,因此处理后粗糙度的增加是引起 PTFE 表面润湿性改善的原因之一。

2.4 表面化学成分的变化

在研究表面改性前、后 PTFE 表面的化学变化时,采用 ATR-FTIR 和 XPS 分别分析了表面改性前后的 PTFE 表面的化学键、化学基团和化学成分

的变化,从而得到的 ATR-FTIR 结果如图 9 所示(处理条件与图 7 相同)。

由图 9 可知,PTFE 有两个强特征吸收峰,分别是在 $1\,150\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,205\text{ cm}^{-1}$ 处的 C—F 特征吸收峰。由此可得,Ar 等离子体射流处理后,PTFE 表面的 $1\,150\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,205\text{ cm}^{-1}$ 两处含 C—F 特征吸收峰的相对吸收强度明显下降。与未处理的 PTFE 表面相比,在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的—OH 伸缩振动特征吸收峰。这些表明,在等离子体处理过程中,表面 C—F 键断裂,同时引入了含氧极性基团。

采用 Ar 等离子体射流对有机材料表面改性处理是等离子体和材料表面相互作用、反应的过程。在等离子体射流中存在着大量的活性粒子^[14],这些活性粒子与材料表面接触,会使 PTFE 表面的 C—F 键发生断裂,形成新的具有反应活性的自由基。

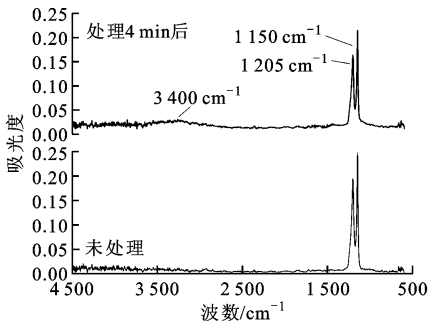


图 9 PTFE 的 ATR-FTIR 谱图

这些高分子自由基与射流等离子体中的活性含氧粒子或空气中的氧、氮元素结合,在材料表面发生氧化反应,形成新的含氧的极性基团,使 PTFE 表面极性增强,进而使其亲水性得到加强。

采用 XPS 测试分析 Ar 等离子体射流处理前、后的 PTFE 表面的化学成分变化,结果如图 10 所示。由图 10 可得,未处理的 PTFE 表面主要是 C1s 峰和 F1s 峰,O1s 峰值很小,基本可以忽略不计。处理之后表面 C1s 峰和 F1s 峰值明显减小,同时 O1s 峰强度增加。这表明,在处理过程中,表面引入了含氧极性官能团,使得表面亲水性得到改善,这个结果与傅里叶-红外光谱分析的结果相符合。

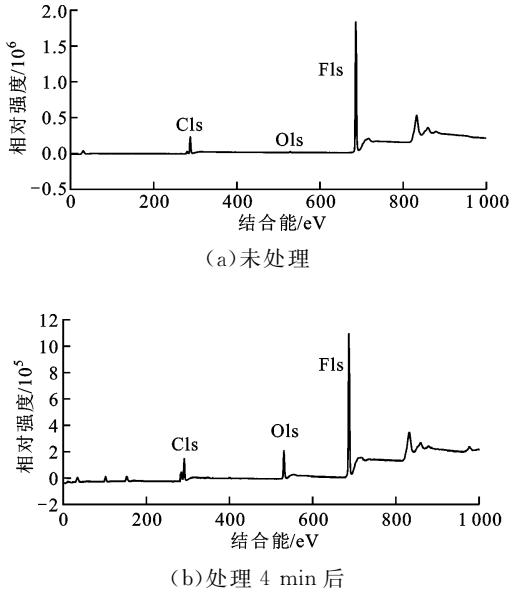
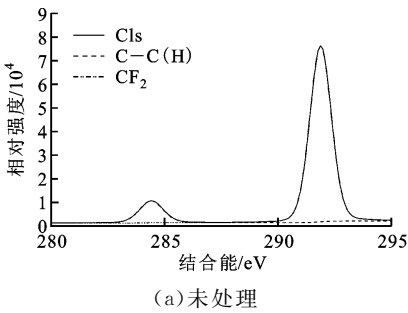


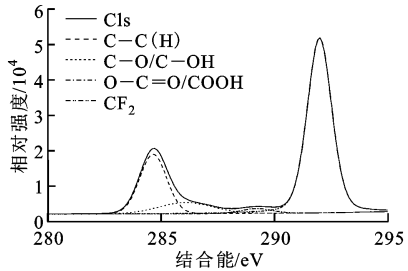
图 10 处理前、后 PTFE 的 XPS 全扫描谱图

对图 10 中的 C1s 峰和 O1s 峰进行了精细的窄谱扫描,分别得到其中各含 C 和含 O 基团的变化情况。利用 Gaussian/Lorentzian 混合函数曲线拟合的方法对其进行分峰,结果如图 11、图 12 所示。

由图 11 可知,未处理 PTFE 的 C1s 峰分解为 2 个峰,分别对应着 C—C(H) (284.6 eV)、和 CF₂

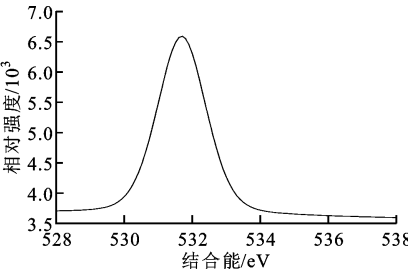


(a) 未处理

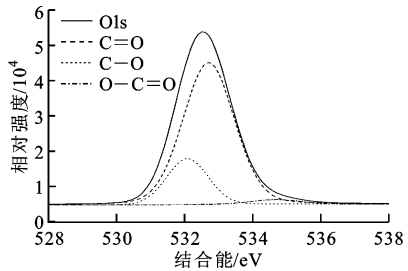


(b) 处理 4 min 后

图 11 处理前、后 PTFE 表面的 C1s 谱的曲线拟合图



(a) 未处理



(b) 处理 4 min 后

图 12 处理前、后 PTFE 表面的 O1s 谱的曲线拟合图

(291.9 eV)。经等离子体改性后的 PTFE 的 C1s 峰分解之后,在原有的峰之间又出现了 2 个峰,分别对应 C—O/C—OH(286.2 eV)、O—C=O/COOH (289 eV)。表 1 为由各峰的面积得到的相对含量,其中 C—C(H)、C—O/C—OH、O—C=O/COOH 等基团的相对含量都增加了,而 CF₂ 相对含量降低,同样说明了在等离子处理过程中,表面 C—F 键打开,引入了含氧极性官能团。

根据图 12 可得,处理后表面引入大量的含氧基

团,总含量远大于处理前,由分解峰的位置可知分别为 C=O(532.1 eV)、O—C(533.0 eV)、O—C=O (534.1 eV),其中以 O—C 为主,这些含氧基团的存在进一步验证了等离子体处理 PTFE 表面的过程中发生了化学反应。

表 1 处理前、后 PTFE 表面的 C 基团含量

峰位 /eV	可能 基团	x(C)/%	
		处理前	处理后
284.6	C—C(H)	12.85	24.01
286.2	C—O/C—OH		6.47
289.0	O—C=O/COOH		3.49
291.9	CF ₂	87.15	66.03

2.5 表面电阻率及闪络电压

表面电阻率与闪络电压是考量绝缘材料表面性能的重要参数,因此研究两者随等离子体射流处理时间变化的规律是必要的。在保持处理电压和气体流速分别为 14 kV 和 6 L/min 时,测量了 PTFE 表面电阻率与闪络电压随处理时间变化的情况,所得结果如表 2 所示。

表 2 PTFE 表面电阻率与沿面闪络电压

处理条件		表面电阻率	闪络电压
电压峰值/kV	处理时间/s	/kΩ	/kV
0	0	14.88×10 ⁷	16.94
14	20	7.802×10 ⁷	19.57
14	40	8.129×10 ⁷	19.76
14	60	8.556×10 ⁷	19.88
14	100	10.21×10 ⁷	20.44
14	240	8.847×10 ⁷	20.1

从表 2 可得,PTFE 的表面电阻率在经过 Ar 等离子体射流处理后迅速降低,而后随着处理时间的增加,其表面电阻率先增加而后略有降低,但是仍然远小于处理前的值。PTFE 的闪络电压在等离子体处理 20 s 后由之前的 16.94 kV 升高至 19.57 kV,闪络电压大约提升了 15.5%。随着处理时间的增加,其闪络电压逐渐升高,大致保持稳定。当处理时间为 4 min 时,闪络电压又略有降低,但仍然高于处理前的 PTFE 沿面闪络电压。

表面电阻率的变化受等离子处理过程中表面刻蚀造成的粗糙度变化以及在其表面的化学变化和活化作用的影响。在经过等离子体射流处理后,PTFE 表面的杂质被清除,并且在表面上出现了很多

密集的突起,表面变得粗糙。由于这些产生的突起尺度很小,基本在微米量级,所以经过处理后的 PTFE 表面是一种粗糙且近似均匀分布的形态。在这种情况下,在材料表面两端施加电压,其表面电场分布均匀,且局部的场强畸变较小,所以在材料表面积聚的电荷降低,导致其沿面流过的电流增大,从而表面电阻率降低。

虽然对 PTFE 的表面进行处理的结果是使其表面电阻率减小,但同时表面粗糙度等参数的变化对表面闪络电压有较大影响。之前 PTFE 表面 SEM 照片显示,改性后的 PTFE 表面更加粗糙,突起和裂痕数目增加。首先,当 PTFE 表面改性后,其表面的粗糙度增大,同时也使得电子在沿面电场中的运动路径变长,即 PTFE 表面的爬电距离相应的有所增加,因此使 PTFE 的沿面闪络电压有所提高。其次,根据文献[15]的研究结果,增加表面粗糙度能够阻止 PTFE 表面充电,从而使其表面的积聚电荷降低,这对提高其沿面闪络电压有利。再次,根据二次电子发射雪崩(SEEA)模型[16],材料的表面突起能够阻挡二次电子的运动,使其运动轨迹发生变化,在碰撞材料表面时有可能产生漫发射现象。另外,二次电子再次碰撞材料表面的行进距离减小,能量均降低,减少了此时材料的二次电子的发射。这两者共同导致产生的二次电子减少,因此闪络电压会升高。当处理时间过长时,材料表面出现不均匀的裂痕,表面积聚电荷分布不均匀,其表面电场可能会发生较大畸变,从而导致表面闪络电压不会继续升高,反而会有所降低。

3 结 论

(1)等离子体射流表面改性后,PTFE 材料表面特性发生变化,表现为:亲水性有一定程度的增强,水接触角减小,但随着处理时间的增加,在波动中呈现出总体降低的趋势;物理形态发生变化,表面变得较为粗糙,随着处理时间增加,表面粗糙度有所增大;改性后 PTFE 表面氧元素含量明显增加,在改性中引入了含氧极性官能团。

(2)等离子体对聚合物表面作用主要有清除表面杂质、表面刻蚀、表面交联、形成新化学结构。等离子体中的高能粒子使高聚物材料表面的 C—H、C—C 等键断裂,形成自由基,自由基重新结合,在材料表面形成了网状交联结构,从而形成了新的化学结构。此外,表面自由基或离子与放电空间活性粒子发生反应,在表面引入新的官能团,形成表面改

性层。这几种综合作用使材料的表面性能得到改善,使改性后材料表面的接触角下降,表面能上升。

(3)与改性之前相比,等离子体射流处理后的PTFE表面更为粗糙,电阻率减小,沿面闪络电压却大幅提高。上述结果表明,等离子体处理增加了材料表面粗糙度,构造了绝缘材料表面化学附着层,并改变了表面电阻率,提高了PTFE的沿面闪络电压。其主要原因是改性后PTFE的表面突起能够阻挡二次电子的运动,从而使得产生的二次电子减少。另外,增加PTFE的表面粗糙度能够使其爬电距离增加,从而使闪络电压升高。

参考文献:

- [1] KOGELSCHATZ U. Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2003, 23(1): 1-46.
- [2] 牛铮,邵涛. 空气中纳秒脉冲均匀 DBD 增加聚合物的表面亲水性 [J]. *高电压技术*, 2011, 37(6): 1536-1541.
NIU Zheng, SHAO Tao. Hydrophilic improvement of polymers treated by homogeneous nanosecond pulse dielectric barrier discharge in atmospheric air [J]. *High Voltage Engineering*, 2011, 37(6): 1536-1541.
- [3] KUNHARDT E E. Generation of large-volume, atmospheric-pressure, nonequilibrium plasma [J]. *IEEE Trans on Plasma Science*, 2000(1): 189-200.
- [4] FANG Z, QIU Y. Surface modification of polytetrafluoroethylene film using the atmospheric pressure glow discharge in air [J]. *J Phys: D Appl Phys*, 2003, 36(23): 2980-2985.
- [5] NOH J H, BAIK H K, NOH I, et al. Surface modification of polytetrafluoroethylene using atmospheric pressure plasma jet for medical application [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(9/10/11): 5097-5101.
- [6] SHAO Xianjun, ZHANG Guanjun. Research on surface modification of polytetrafluoroethylene coupled with argon dielectric barrier discharge plasma jet characteristics [J]. *IEEE Trans Plasma Sci*, 2011, 39(11): 3095-3102.
- [7] BADEY J P, ESPUCHE E, SAGE D, et al. A comparative study of the effects of ammonia and hydrogen plasma downstream treatment on the surface modification of polytetrafluoroethylene [J]. *Polymer*, 1996, 37(8): 1377-1386.
- [8] XU Hua, HU Zheng, WU Shihua, et al. Surface modification of polytetrafluoroethylene by microwave plasma treatment of H₂O/Ar mixture at low pressure [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 80(1): 278-282.
- [9] CHEN Meng, ZAMORA P O, SOM P, et al. Cell attachment and biocompatibility of polytetrafluoroethylene (PTFE) treated with glow-discharge plasma of mixed ammonia and oxygen [J]. *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition*, 2003, 14(9): 917-935.
- [10] RADU I, BARTNIKAS R, WERTHEIMER M R. Frequency and voltage dependence of glow and pseudoglow discharge in helium under atmospheric pressure [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2003, 31(6): 1363-1378.
- [11] WAGNER H E, BRANDENBURG R. The barrier discharge: basic properties and application to surface treatment [J]. *Vacuum*, 2003, 71(3): 417-436.
- [12] ZHANG Cheng, SHAO Tao, LONG Kaihua, et al. Surface treatment of polyethylene terephthalate films using DBD excited by repetitive unipolar nanosecond pulses in air at atmospheric pressure [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2010, 38(6): 1517-1526.
- [13] UPADHYAY D J, CUI Nai-Yi, ANDERSON C A, et al. Surface oxygenation of polypropylene using an air dielectric barrier discharge: the effect of different electrode platen combinations [J]. *Applied Surface Science*, 2004, 229(1/2/3/4): 352-364.
- [14] SHAO Tao, ZHANG Cheng, LONG Kaihua, et al. Surface modification of polyimide films using unipolar nanosecond-pulse DBD in atmospheric air [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(12): 3888-3894.
- [15] YAMAMOTO O, TAKUMA T. Improving withstand voltage by roughening the surface of an insulating spacer used in vacuum [J]. *IEEE Trans DEI*, 2003, 10(4): 550-556.
- [16] MILLER H C. Surface flashover of insulators [J]. *IEEE Trans Electr Insul*, 1989, 24(5): 765-786.

(编辑 杜秀杰)