

用大气压下空气辉光放电对聚四氟乙烯进行表面改性

方志, 邱毓昌, 罗毅

(西安交通大学电气工程学院, 710049, 西安)

摘要: 通过放电的电气特性测量和发光特性观察,界定了空气中大气压下辉光放电(APGD)和介质阻挡放电(DBD)的不同放电特点.用扫描电子显微镜(SEM)观察、接触角测量和 X 射线光电子能谱分析(XPS)等手段,研究了空气中 APGD 和 DBD 对聚四氟乙烯(PTFE)表面进行改性的效果,并分析了 APGD 和 DBD 处理效果不同的原因.实验结果表明:PTFE 表面经 APGD 和 DBD 处理后,其表面微观样貌和表面化学成分均发生变化,且 APGD 的处理效果优于 DBD. APGD 可以对 PTFE 表面进行更为均匀的处理,经 APGD 处理 40 s 后,PTFE 表面的 $w(O)$ 从 0 增加到 21%,表面的水接触角从 118° 下降到 53° .

关键词: 等离子体;大气压下辉光放电;介质阻挡放电;表面改性

中图分类号: TM213 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2004)02-0190-05

Study on Surface Modification of Polytetrafluoroethylene Using Atmospheric Pressure Glow Discharge in Air

Fang Zhi, Qiu Yuchang, Luo Yi

(School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The differences in discharge characteristics between atmospheric pressure glow discharge (APGD) and dielectric barrier discharge (DBD) are determined by the measurement of their electrical discharge parameters and observations of light emission phenomena. The effects of APGD and DBD on polytetrafluoroethylene (PTFE) surface modification are studied. The surface properties are characterized by the contact angle measurement, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). Results show that the APGD and DBD treatments modify the PTFE surface in both morphology and composition, and the APGD is more effective than the DBD in PTFE surface modification. APGD can modify the surface more uniformly. After 40 s APGD treatment, the oxygen content of PTFE surface increases from 0 to 21%, and the water contact angle decreases from 118° to 53° .

Keywords: plasma; atmospheric pressure glow discharge; dielectric barrier discharge; surface modification

近年来,用介质阻挡放电(DBD)产生的低温等离子体对聚合物材料表面进行改性取得了很大的进展,目前在工业生产上已经获得了一定的应用^[1]. DBD 能够在常压下产生具有较高电子能量的非平衡等离子体,因此相对于当前工业生产中普遍采用的需要配备昂贵真空设备的低压辉光放电等离子体来说,其运行费与造价明显降低而批处理能力大大提高^[2].但是,DBD 等离子体在常压下一般表现为

在时间和放电空间随机分布的大量具有高能量密度的放电电流细丝的形式,使其难于对材料表面均匀处理,限制了其工业应用前景.因此,人们一直尝试在大气压下获得均匀、稳定的 DBD,即大气压下辉光放电(APGD).文献[3]在 1988 年首先报道了采用 DBD 的方法产生 APGD 的研究成果,但是需要在十分苛刻的实验条件下进行,并使用昂贵的氦气作为放电气体.1993 年以来各国的研究人员分别采

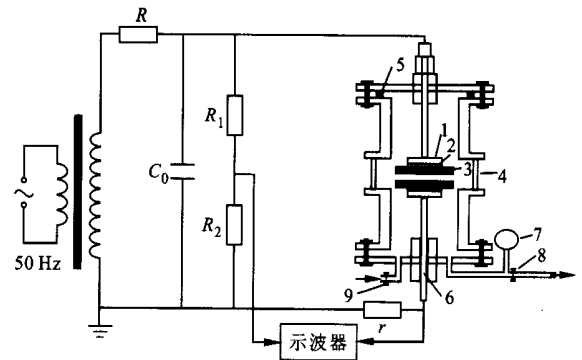
用不同电极结构 DBD 的方法用不同频率的电源和介质在一些气体和气体混合物中建立了 APGD^[4-7],并尝试用其进行聚合物材料表面改性,取得了一定的研究成果^[8,9]。目前,国际上对 APGD 的研究还处在理论探讨和实验探索阶段,其放电的机理还没有得到完全解释,其实现也仅限于在特定的气体和气体混合物中。

本文报道了用空气中 APGD 对聚四氟乙烯 (PTFE) 表面改性的研究成果。在实验室中,建立了产生 APGD 和 DBD 的实验装置,测量了它们的电气特性和观察了发光特点,比较了它们对 PTFE 表面改性的结果。通过扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线光电子能谱分析 (XPS) 和接触角测量等手段,研究了经等离子体处理后 PTFE 表面特性的变化。

1 实验装置及方法

图 1 为本文的实验装置及其电气接线图。APGD 和 DBD 分别在图 1 所示的放电室内通过改变电极布置产生,上下电极均为直径 40 mm 的圆形黄铜平板电极,在其表面分别覆盖厚度为 0.1 mm、面积为 55 mm × 55 mm 的陶瓷,用以产生 DBD。在上述电极与介质之间,放入与电极面积相同的 #325 筛网用以产生 APGD。处理材料的样本放在下电极的覆盖介质上,处理的气体为空气,电极间隙的调节范围为 1~4 mm。变压器采用输出电压范围为 0~50 kV 的工频变压器,为了防止放电时电源电压波动,在变压器的输出端并联一个 12 nF 的高压电容器。放电的电压波形通过由电阻 R_1 和 R_2 构成的高阻分压器来测量,其中 R_1 为 60 M、 R_2 为 200 k,分压比为 300。放电电流波形通过在放电回路中串联一个阻值为 100 Ω 的无感电阻获得,放电图像通过放置在观察窗附近的照相机拍摄。

处理的材料选为 PTFE 薄膜,样本的大小为 2 cm × 2 cm,其厚度为 0.1 mm,处理时保持放电间隙的距离为 3 mm。实验前先将 PTFE 放入酒精中洗净,然后在空气中晾干后放入放电空间处理。处理前后 PTFE 的表面微观形貌通过扫描电镜 (HITACHI S-2700) 观察。接触角测量在处理后立即进行,在材料表面滴上 2 μ L 的去离子水,选取 9 个测量点分别测量后取平均值。处理前后材料表面的化学成分通过 XPS (英国 VG ESCALAB, MK 型) 分析,采用 Mg K 射线源 (扫描范围 0~1 254.6 eV),分析室的真空度为 5×10^{-6} Pa。



1:电极;2:筛网;3:介质;4:观察窗;5:密封圈;6:动密封;
7:气压表;8:出气阀;9:进气阀
图 1 实验装置及电气接线图

2 放电特性的比较

2.1 发光特性

图 2a 为间隙距离为 2 mm 时用照相机拍摄到的 APGD 的发光图像,从图中可以看出,间隙上下靠近介质处的区域是比较明亮的发光层,均匀分布在介质表面,而间隙中间的发光强度低,相对亮度比较暗,这与辉光放电的特征是一致的。之所以会出现上下两条亮带,主要是由于所加的电压是交流的,上下电极交替为阴极。图 2b 为保持其他条件不变时去掉电极和介质之间的筛网后所得到的 DBD 放电图像,从图中可以看出,明显的丝状流注放电的形式并没有出现靠近上下电极的亮带,放电时以肉眼观察也看到了明亮的、跳动的细丝。



(a) APGD 发光图像



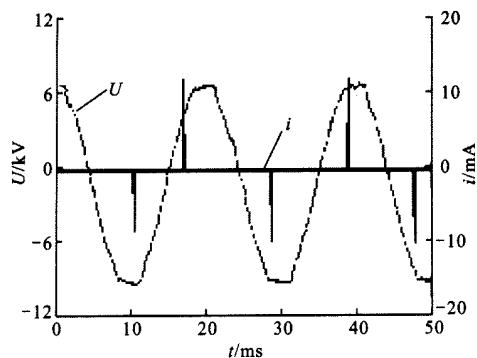
(b) DBD 发光图像

图 2 2 mm 间隙的放电发光图像

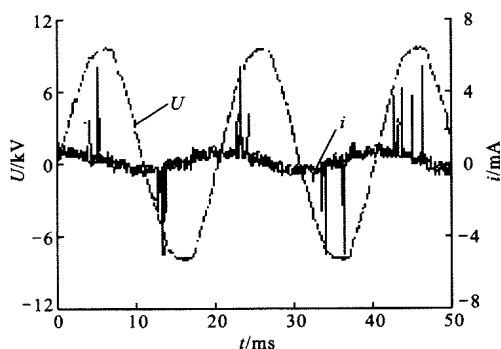
2.2 电气特性

图 3 为实验时测得的与图 2 中放电相对应的电气特性。从图 3a 可以看出,APGD 的电流为单脉冲形式,分别出现在所加正弦电压的正负半周,且放电脉冲的出现与外加电压有相同的周期性,不同于 DBD 中每半个周期所出现的许多微小的放电电流

脉冲(图3b)的形式,这与文献中的模拟^[5]和实验结果^[4,6]相一致.



(a) APGD 的电压电流波形



(b) DBD 的电压电流波形

图3 APGD 和 DBD 的电气特性

3 PTFE 膜处理效果比较

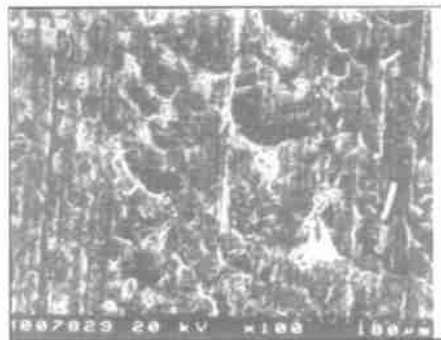
3.1 表面微观形貌

图4a为SEM观察到的等离子处理前PTFE表面的微观结构,图4b和4c分别为SEM观察到的经DBD和APGD处理60s后的PTFE表面的微观结构.从图中可以看出,等离子作用使材料表面受到刻蚀,表面粗糙度增加.相对于DBD(图4b)来说,APGD(图4c)处理的表面刻蚀程度较为均匀.

3.2 接触角变化

图5给出了PTFE的静态接触角随APGD和DBD处理时间变化的曲线.从图中可以看出,经APGD和DBD处理后,PTFE的接触角随处理时间的增加而下降,这说明PTFE的表面吸湿性明显增强.APGD的处理效果要比DBD的好,经APGD处理后,PTFE的表面接触角在处理时间为40s时达到最小值53°,经DBD处理后,PTFE表面的接触角也在处理时间为40s时达到最小值70°.当处理时间超过40s时,PTFE的表面接触角不再随处

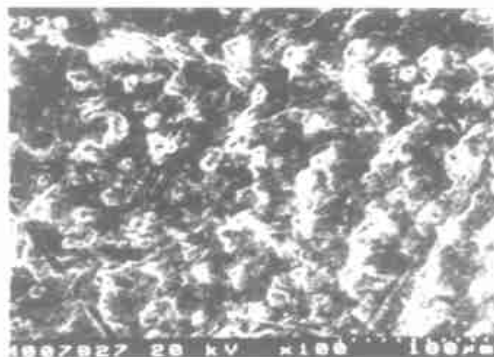
理时间的增加而发生明显的变化,说明当等离子体作用的剂量(作用时间)超过一定的限度时,等离子体在PTFE表面引起的物理和化学反应变化处于饱和状态,因而接触角不再发生明显变化.



(a) 未处理



(b) DBD 处理



(c) APGD 处理

图4 处理前后PTFE表面的微观结构

3.3 表面成分变化

表1给出根据XPS分析得到的PTFE表面各元素的质量分数随等离子体作用时间变化的情况.可以看出,未处理前PTFE表面仅含有C和F,APGD和DBD作用后出现了O.APGD处理后PTFE表面 $w(O)$ 高于DBD处理后的值,表明APGD处理在PTFE表面引入了更多的O元素.

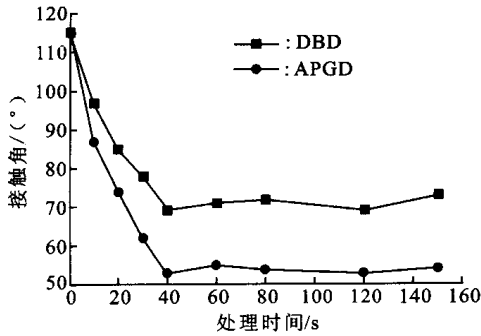


图5 接触角随DBD和APGD处理时间变化曲线

PTFE表面 $w(F)$ 随等离子体处理时间的增加而下降,而 $w(O)$ 随处理时间的增加而增加。 $w(O)$ 在处理时间为 40 s 时分别达到最大值 21% 和 12%, 此后遂达到饱和状态。这与前文所述的接触角的测量结果是一致的,表明了经 APGD 和 DBD 作用后,在 PTFE 表面引入的极性含氧基团是其表面特性改变的根本原因。当处理时间大于 40 s 时,等离子在 PTFE 表面引入的极性含氧基团达到平衡状态,并向次表层发展,其表层 $w(O)$ 不再增加,说明 PTFE 表面变化存在极限状态。

表1 PTFE 的表面成分随 APGD 和 DBD 处理时间的变化

时间 /s	APGD			DBD		
	$w(C)$ / %	$w(F)$ / %	$w(O)$ / %	$w(C)$ / %	$w(F)$ / %	$w(O)$ / %
0	32.81	67.19	0.00	32.81	67.19	0.00
20	34.09	44.15	12.76	41.13	50.22	8.65
40	38.29	40.17	21.44	42.07	46.09	11.84
60	38.73	40.49	20.78	44.05	45.87	10.08
80	38.13	41.01	20.86	43.39	46.24	10.37
120	38.10	40.77	21.13	42.53	46.63	10.84

3.4 讨论

本文通过在电极和介质之间加上的筛网来获得均匀、稳定的 APGD。目前,关于筛网电极的作用仍未得到完全的解释。文献[6]中的计算表明,筛网电极的引入并不影响放电间隙内的电场,因此认为筛网具有的阻抗更高(与电极相比),对获得均匀、稳定的放电具有重要的作用。

APGD 和 DBD 放电空间中存在大量的活性粒子,它们中的一部分和 PTFE 的表面作用,打开表面的化学键。打开的化学键重新组合使得表面发生刻

蚀(交联),或和等离子体中的反应粒子相互作用,在表面引入一些新的基团,提高表面性能。本文实验结果表明,与 DBD 相比,APGD 放电作用在 PTFE 表面引入的含氧基团更多,说明 APGD 放电等离子体和 PTFE 表面作用的活性粒子数也更多。由放电特性的实验结果可知,DBD 放电产生的活性粒子分布在从阳极发展起来贯穿到阴极的放电细丝通道内,而 APGD 产生的活性粒子主要在接近阴极的放电空间内均匀分布。在大气压下,离子和激发态的粒子的平均自由程十分短,只有几微米^[10]。因此,DBD 放电中产生的一些离子和激发态粒子在到达位于阴极介质上的 PTFE 表面时,已经恢复到基态,不能和 PTFE 表面发生作用。APGD 产生的活性粒子大部分都能到达阴极表面和 PTFE 表面相互作用,从而增加了和 PTFE 表面相互作用的活性粒子,提高了处理的效果。同时,DBD 放电细丝的出现时间和空间上随机分布,也决定了其处理材料的不均匀性。

本文研究的这两种放电等离子体可以在常压、室温下用工频电源通过简单的电极布置产生。在进行改性实验时也不需要特殊的工作条件,具有广阔的工业应用前景。在实际工业应用时,可以采用一些简单的方法来界定表面改性的效果,如本文中采用的接触角测量的方法。

4 结论

空气中 APGD 放电均匀稳定没有细丝出现,电流在电压的每半个周期内只出现一个电流单脉冲,DBD 放电表现为贯穿放电空间的丝状放电形式,在电压的每半个周期出现多个电流脉冲。

经 APGD 和 DBD 改性处理后,PTFE 的表面产生刻蚀,粗糙度增加,并在表面引入了极性含氧基团。APGD 的处理效果优于 DBD 的,处理程度均匀,处理后接触角下降值和表面含氧量均高于 DBD 处理后的值。

APGD 和 DBD 的处理效果不同与它们的放电特性有关。DBD 放电产生的活性粒子均匀分布在整个放电空间,而 APGD 放电的活性粒子主要在阴极附近产生,因而用 APGD 处理时有更多的活性粒子与 PTFE 表面相互作用,提高了处理效果。

参考文献:

[1] Cui N Y, Brown M D. Modification of the surface properties of a polypropylene (PP) film using an air dielectric

- barrier discharge [J]. Applied Surface Science, 2002, 189:31~38.
- [2] Kunhardt E E. Generation of large-volume, atmosphere-pressure, nonequilibrium plasmas [J]. IEEE Trans on Plasmas Science, 2002, 28(1): 189~200.
- [3] Kanazawa S, Kogoma M, Moriwaki T, et al. Stable glow plasma at atmosphere pressure[J]. J Phys D: Appl Phys, 1988, 21:838~840.
- [4] Okazaki S, Kogoma M, Uehara M, et al. Appearance of stable glow discharge in air, argon, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using 50 Hz source[J]. J Phys D: Appl Physics, 1993, 26:889~892.
- [5] Massines F, Rabehi A, Decomps P, et al. Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier[J]. J Appl Phys, 1998, 86(6): 2 950~2 957.
- [6] Trunec D, Brablec A, Stastny F. Experimental study of atmospheric pressure glow discharge[J]. Contrib Plasma Phys, 1998, 38(3): 435~445.
- [7] Thomos C M, Roth J R. An overview of research using the one atmosphere glow discharge plasma (OAU GDP) for sterilization of surface and materials[J]. IEEE Trans on Plasma Science, 2000, 28(41):41~49.
- [8] Tsai P P, Roth J R. Surface modification of fabrics using a one-atmosphere glow discharge plasma to improve fabrics wettability[J]. Textile Res, 1997, 67: 359~369.
- [9] Massines F, Gouda G. A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharge in helium at atmospheric pressure[J]. J Phys D: Appl Phys, 1998, 31: 3 411~3 420.
- [10] 徐学基, 诸定昌. 气体放电物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1996.

(编辑 杜秀杰)

《西安电子科技大学学报》2003 年第 4 期目录选登

NBTI 和 HCI 混合效应对 PMOSFET 特性退化的影响	韩晓亮, 郝 跃(429)
Si/ SiO ₂ 及 Si/ SiO ₂ / Si ₃ N ₄ 系统的总剂量辐射损伤	范 隆, 郝 跃, 余学峰(433)
任意长度余弦调制低延时多路器	石光明, 孙江敏, 李小平(437)
地波超视距雷达高频通信干扰抑制	苏洪涛, 保 铮, 张守宏(442)
大面积连续实时 SAR 成像技术	李真芳, 黄源宝, 保 铮(446)
基于 H. 26L 的视频抗误码方法研究	宋 彬, 常义林(450)
移动 IP 认证协议	刘东苏, 杨 波, 王新梅(455)
多跳分布式无线网络中不同路由协议的性能	张文柱, 李建东, 王 炫(458)
基于遗传算法求解全光网路由和波长分配问题	秦 浩, 刘增基, 张 爽(463)
正则低密度纠错码的分析	慕建君, 王 鹏, 王新梅(469)
一种新的 Square 攻击	韦宝典, 刘东苏, 王新梅(473)
基于安全双方计算的密钥协商方案	陈晓峰, 伍前红, 王育民(477)
8 进制星座下多层码调制的高斯信道容量研究	孙韶辉, 贺玉成, 王新梅(481)
图像检索技术综述	石 军, 常义林(486)
基于二进小波变换的图像去噪技术研究	费佩燕, 郭宝龙, 章正宇(492)
高斯波与明孤波的匹配及其演化	张都应, 刘劲松, 梁昌洪(497)
线面结构天线辐射的 MoM-PO 混合法分析	翟会清, 李 龙, 梁昌洪(502)