

大气压介质阻挡放电对聚丙烯隔膜表面改性的研究

吴云枫, 孟月东, 舒兴胜

(中国科学院等离子体物理研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要: 为了提高聚丙烯电池隔膜亲水性,用大气压氦气/空气介质阻挡放电(DBD)等离子体对其表面改性。用示波器测量了 DBD 的伏安特性,通过蒸馏水的接触角测量、X 射线光电子能谱(XPS)分析、扫描电子显微镜(SEM)观察等手段对大气压氦气/空气 DBD 等离子体处理前后聚丙烯隔膜表面性质进行表征,同时分析样品亲水性的时效性。实验结果表明,大气压 DBD 等离子体处理过后聚丙烯隔膜表面引入了含氧极性基团(如 C-OH, C=O, HO-C=O 等),使表面蒸馏水的接触角显著下降,样品表面亲水性显著提高。

关键词: 介质阻挡放电; 聚丙烯; 表面改性; 亲水性

中图分类号: TM911; O539

文献标志码: A

文章编号: 1001-1609(2010)02-0059-04

Study on the Surface Modification of Polypropylene Membrane by Using Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure

WU Yun-feng MENG Yue-dong SHU Xing-sheng

(Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: In order to improve the hydrophilicity of polypropylene(PP)battery membrane, atmospheric pressure helium/air dielectric barrier discharge(DBD)was used to modify the characteristics of PP membrane surface. Voltage-current waveform was measured by oscillograph. The properties and microstructures of the PP membrane were characterized with water contact angle measurement, X-Ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)and scanning electron microscopy(SEM). Besides, aging effect was studied. The PP membrane, modified with the atmospheric pressure helium/air DBD, showed a significant decrease in water contact angle due to the incorporation of oxygen-containing groups, such as C-OH, C=O, HO-C=O et al.

Key words: dielectric barrier discharge; polypropylene; surface modification; hydrophilicity

0 引言

聚丙烯(PP)是一种应用广泛的聚合物材料,它具有优良的耐化学腐蚀性能、电绝缘性和良好的机械加工性能,在高新技术领域获得了广泛应用。但是高分子聚合物表面能低,粘贴性和印染性差^[1],这大大限制了其应用范围,所以研究人员研究了不同方法对 PP 进行表面改性来适应不同的应用要求。与传统的化学和物理方法相比,等离子体方法对环境污染少,而且等离子体的处理只涉及改变样品的表面化学成分,对聚合物内部结构无影响,可保持聚合物固有的性质^[2-3]。不少研究人员研究了各种等离子体放电形式对 PP 性质的影响,如文[4]在低气

压下用直流辉光放电等离子体处理了聚丙烯薄膜,经过处理过的薄膜表面自由能显著提高,表面电阻减少。文[5]在低气压下用射频电源获得丙酮和氧气的混合物等离子体,并用之处理聚丙烯薄膜,结果显示处理后表面自由能提高,表面接枝上了多种含氧基团,由于介质阻挡放电(DBD)可运行于很宽的气压范围,其电极结构可根据需要制成任意形状,放电参数(电源电压、功率、电源频率、气体流量等)调节方便,受到广泛关注。

为提高聚丙烯电池隔膜亲水性及羧基的含量,从而提高其离子交换能力,笔者用介质阻挡放电在大气压氦气/空气气氛下所产生的低温等离子体对聚丙烯电池隔膜表面进行了改性,研究了 DBD 放电的性质,通过蒸馏水的接触角测量、X 射线光电子

收稿日期:2009-03-05; 修回日期:2009-11-08

作者简介:吴云枫(1983—),男,硕士研究生,研究方向为大气压放电、低气压放电和介质阻挡放电及其对高分子聚合物的表面改性。

能谱分析(XPS)和扫描电子显微镜(SEM)观察等手段研究了处理前后聚丙烯隔膜表面的物理化学变化。

1 实验部分

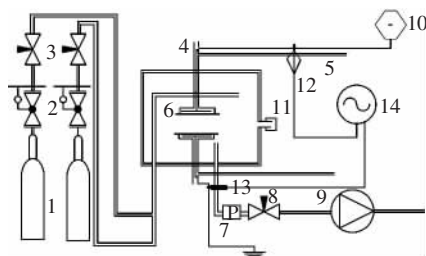
1.1 实验装置

介质阻挡放电实验装置和气路见图 1。采用直径 50 mm 不锈钢圆形电极,下电极固定,上电极可以升降,两电极的调节范围为 0~4 cm,上下电极分别覆盖有 0.4 mm 厚的石英玻璃片作为放电的介质板,样品放在下电极,高压交流电源的输出电压峰值为 0~20 kV,频率为 10~50 kHz,放电电压采用高压探头(Tektronix P6015 A)测量,放电电流由电流探头(Tektronix P6021)测量,并把信号接入连有微机的数字示波器 (TektronixTDS3054B, 带宽 75 MHz),测量出放电电压和电流的波形图。采用了文[6]提出的等效电路模型计算 DBD 放电气体电压、电流和放电区的功率,其模型见图 2。C_g 和 C_d 表示电极间的气体等效电容和介质的电容。在该实验中介质的电容是两玻璃介质的电容串联之和,I_{pg} 表示等离子体的传导电流,它是个电压控制电流源,是 U_g 的函数 (U_g 和 U_d 分别表示放电气隙间的电压和外加电压)。这个模型的好处是用电压控制电流源取代了非线性电阻,给计算带来方便,所得的公式如下

$$U_g = U_a - \frac{1}{C_d} \int_0^t I_{ia} dt + \frac{1}{2} C_d \int_0^{t^2} I_{ia} dt \quad (1)$$

$$I_{pg} = (1 + \frac{C_g}{C_d}) I_{ia} - C_g \frac{dU_a}{dt} \quad (2)$$

$$P = f \int_0^T U_g I_{pg} dt \quad (3)$$



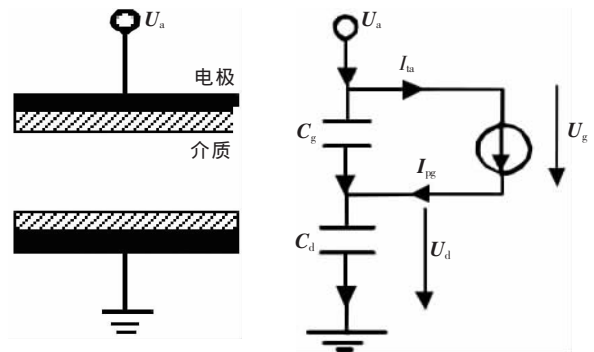
1—气瓶;2—减压阀;3—针阀;4—水冷电极入口;5—水冷电极出口 (电极间距可调);6—玻璃介质;7—真空计;8—阀门;9—真空泵;10—交流高压电源;11—探针诊断口;12—高压探头;13—电流探头;14—示波器。

图 1 DBD 反应装置

1.2 实验方法及测试手段

1.2.1 基材洗涤

将聚丙烯隔膜制成 30 mm×30 mm 的正方片



(a)DBD 放电电极结构 (b)相应的等效电路图

图 2 等效电路模型

状,置于丙酮溶液中清洗 12 h,然后用蒸馏水洗涤干净,放入 60 ℃的烘箱中烘干。

1.2.2 等离子体处理

将清洗后的聚丙烯隔膜放入下电极的玻璃介质板上,先将本底抽到 100 Pa 以下后,氦气和空气按 20:1 的流量比例通入反应腔体(气压可以通过图 1 中的针阀 8 来调节)。调整到相应的参数进行放电处理,记录参数,放电结束后取出样品进行相应的测试。

1.2.3 分析与表征

接触角的测定用接触角测试仪测量样品与蒸馏水的接触角,由微量注射器滴 2 μL 的蒸馏水水滴,观察样品表面的接触角变化,每次都测样品的 4 个不同位置的值,取其平均值记录。用 XPS 测量 (Thermo-VG Scientific company) 处理前后样品表面的化学成分变化,采用 SEM (FEI Sirion200,扫描电镜) 观察等离子体处理前后样品表面形态微变化。

2 实验结果与讨论

2.1 DBD 的伏安特性

示波器测得的一个大气压氦气/空气 DBD 的伏安特性曲线见图 3、4。测量出放电时外加电压和放电总电流的数据,其中 $C_d = \frac{\epsilon s}{4\pi k d}$,有机玻璃的介电常数取 4,可求得: $C_d = 8.86 \times 10^{-11}$ F, $C_g = 5.79 \times 10^{-12}$ F,通过式(1)、(2)、(3)可求出放电间隙间的电压和放电电流,进而求出气体放电区的功率为 2.75 W。从图 3、4 中可看出,放电气体间距电压小于外加电压,部分外加电压被介质板分压了。从图 3、4 还可看出,气体电压的相位超前于外加电压,这是由于气体发生击穿后,等离子体中电子和带正电粒子在外加电压形成的电场作用下分别向两个电极运动,于是介质板上的电荷量不断增加,介质板上的电荷形成的电场和外加电压形成的电场方向相反,随着介质板上电荷增加总电场不断减小,放电很快熄灭,从而抑制了放电电流无限增加,限制了电弧的产生,而介质

板上积累的电荷形成的电压与下半个周期外加电压方向相同,所以放电气体间的电压比外电压超前一定的相位,这也有助于气体的击穿。根据式(2)计算放电电流值时,计算出公式第2项值比较小,在两项相减后得出来的放电电流值和总电流值差别并不大,见图4,图4中的放电电流曲线和总电流曲线几乎重合。

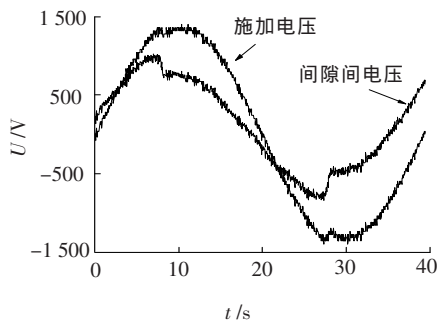


图3 一个大气压下氦气/空气 DBD 等离子体电压波形(电极间距是 3 mm)

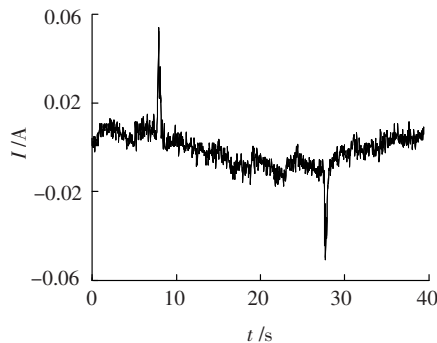


图4 一个大气压下氦气/空气 DBD 等离子体电流波形(电极间距是 3 mm)

2.2 接触角分析

PP 隔膜表面蒸馏水的接触角随氦气/空气 DBD 处理时间变化的曲线见图5。从图5可看出,PP 隔膜表面接触角随氦气/空气 DBD 等离子体处理时间增加而明显减少,表明等离子体处理后 PP 隔膜表面亲水性增加,当处理时间达到 15 s 时,样品表面被蒸馏水浸润,定义此时的接触角为零。

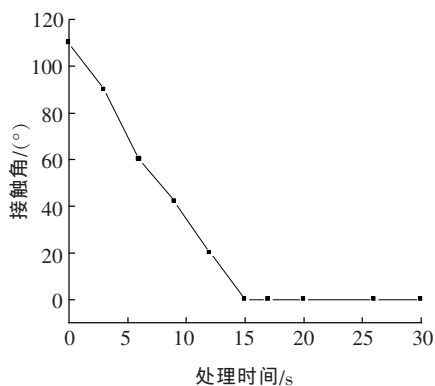


图5 样品表面接触角随 DBD 处理时间的变化关系

氦气/空气 DBD 3 min 处理后的样品表面蒸馏水的接触角随放置在空气中时间的变化关系见图6 (3 min 处理过后样品表面接触角为零)。其接触角随放置在空气中时间的增加而增大,亲水性效果渐渐变差,但是始终优于处理前的,亲水性的时效性是由以下两个原因引起的: 处理后的材料表面置于空气中,由于吸附空气中的小分子,使表面自由能逐渐降低; 引入大分子链上的极性基团随大分子链的自由旋转从表面潜入本体,即改性表面被埋覆了^[7]。

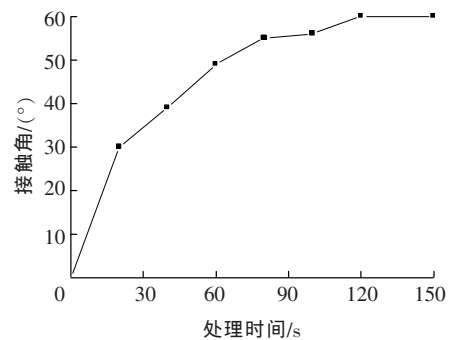


图6 等离子体处理后样品表面接触角的时效性

2.3 XPS 分析

为了研究氦气/空气 DBD 等离子体对 PP 隔膜表面化学成分的影响,用 XPS 分析了氦气/空气 DBD 处理前后 PP 隔膜表面的化学成分。处理前和氦气/空气 DBD 等离子体处理 3 min 后样品表面的 XPS 全扫描谱图(其中 285 eV 处是碳的峰值,而 533 eV 是氧的峰值)见图7。从图7和表1中可看出,未处理(曲线(a))的 PP 膜表面主要含有碳峰和微弱的氧峰,处理前的微弱氧峰的出现主要是 PP 薄膜本身含有增塑剂以及暴露在空气中被氧化的结果。从图7中可见,DBD 等离子体处理使样品表面氧的相对含量增加。

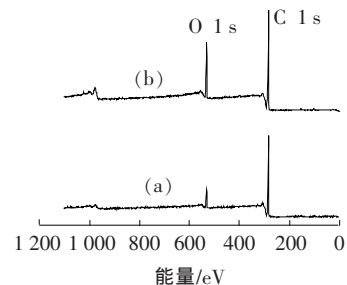


图7 处理前后样品表面的 XPS 全扫描谱图

注:(a)为未处理;(b)为一个大气压氦气/空气 DBD 等离子体处理。

	C 含量	O 含量
未处理样品	87.3	12.7
处理后样品	78.25	21.75

图 8 为碳谱的曲线拟合图。在图 8 中,曲线 a 表示未处理样品的 C1s 峰分解为 C-C (285 eV)和 C-O (286.5 eV)。曲线 b 表示 3 min 氦气/空气 DBD 等离子体处理样品的 C1s 峰可分解为 C-CH (285 eV)、C-OH(286.5 eV)、C=O (288 eV)、HO-C=O(289 eV),根据样品表面的 C1s 谱的各个含氧基团峰的相对面积,得各个含氧基团的相对含量见表 2,氦气/空气 DBD 处理过后的样品表面含氧基团显著提高。空气/氦气氛围的 DBD 产生大量的如电子、氧原子、臭氧、氮的氧化物、亚稳态粒子、中性粒子和紫外光等^[8]。这些活性基团对改进样品亲水性起主要作用的是氧原子和含氧基团,其中电子可以通过撞击氧分子分裂出氧原子。样品表面的主要化学键是 C-C 和 C-H,其键能分别是 2.6~5.2 eV 和 3.2~4.7 eV,等离子体中的电子温度是 1~10 eV^[9],可以认为 C-C、C-H 是很容易被等离子体中的活性粒子或电子氧化打开,对表面产生活化作用,被活化的样品表面与等离子体中的氧的活性粒子反应生成亲水性极性基团(如 C-OH, C=O, HO-C=O 等),从而使得样品表面的亲水性得到显著提高。

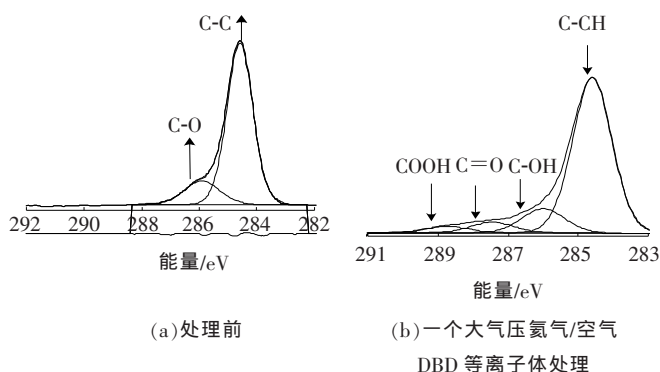


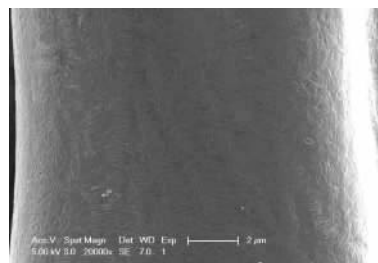
图 8 碳谱的曲线拟合图

表 2 样品表面碳谱含氧基团相对含量 %

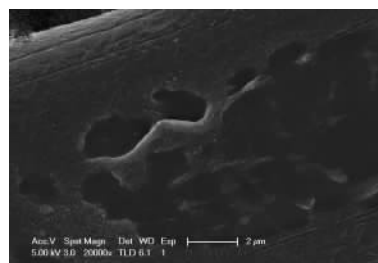
	C-CH	C-OH	C=O	COOH
处理前样品	83.55	16.45	0	0
处理后样品	77.30	13.22	5.90	3.58

2.4 SEM 分析

一个大气压下氦气/空气 DBD 等离子体对样品进行 3 min 处理前后的样品表面扫描电镜 SEM 照片见图 9。处理前的样品表面较为平坦,经过一个大气压氦气/空气 DBD 处理过后,表面有凸凹不平的现象,说明等离子体作用对样品表面有刻蚀作用,氦气/空气 DBD 等离子体中的带电粒子在电场力作用下不断冲击样品表面,从而使表面粗糙度增加,进而增强了样品表面的亲水性效果。



(a)处理前



(b)一个大气压氦气/空气 DBD 等离子体处理

图 9 处理前后样品表面扫描电镜照片

3 结语

采用了介质阻挡放电的等效电路模型,推导出放电电压和放电电流的公式,从公式可以总结出 DBD 装置中介质板的主要作用是:在放电过程中,介质板通过积累电荷,把外电路压降转移到介质层上,产生一个与驱动放电的外部电场反向的内部电场,从而减少间隙间的电压,当积累电荷达到一定量时,间隙内部的电场强度不足以维持放电,放电熄灭,从而抑制了放电电流无限增加,限制了电弧的产生,而且这部分积累电荷可以使下半个周期的外加击穿电压值减少。经过大气压氦气/空气 DBD 等离子体处理过的聚丙烯隔膜表面蒸馏水的接触角明显下降,样品表面形貌均发生了变化。经过 XPS 分析,发现接触角下降是由于表面引入了含氧极性基团(如 C-OH, C=O, HO-C=O 等);经过 15 s 氦气/空气 DBD 等离子体处理后蒸馏水水滴在样品表面发生浸润;大气压氦气/空气 DBD 等离子体处理过后的样品表面亲水性具有一定的时效性,但是等离子体处理后,样品放置在空气中 150 h 后表面的亲水性效果仍优于处理前的。

参考文献:

[1] GEYTER N D, MORENT L R, GENGEMBRE L. Treatment of Polymer Films with a Dielectric Barrier Discharge in Air, Helium and Argon at Medium Pressure[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(16/17):7 066.
 [2] MUKHOPADHYAY S M, JOSHI P, DATTA S. Waterproofing of Carbon Paper by Plasma Polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 35(3):1 927.

(下转第 66 页)

铸造铝 ZAlSi7Mg 因其流动性好而便于浇铸,抗拉强度中等,电导率虽不高,和 5052、5A02 差不多,但导电性能在其他牌号的铸造铝中相对较好。高压隔离开关导电部位上的复杂零件,如基座都可以用铸造铝,尺寸较大的零件也可做为导体。

2 总体分析

以上几种铝及铝合金材料按电导率优先排序为:1050>1060>6063>6061>5A02>5052>ZAlSi7Mg-T6>2014>2A14>5056;按抗拉强度优先排序为:2A14>2014>5056>6061>ZAlSi7Mg-T6>6063>1050>1060。

3 使用示例

根据上述分析,公司在已开发的 252 kV 伸缩式高压隔离开关的导电部位应用了多种铝及铝合金材料。各部位应用具体材料见图 1。

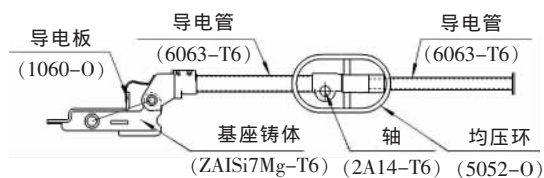


图 1 多种铝及铝合金材料用于高压隔离开关的不同导电部位

导电板起导电作用,需要良好的电导率,而且需要弯曲加工,因此选择工业纯铝板 1060-O;基座铸体因其形状复杂,选择了铸造铝 ZAlSi7Mg-T6;导电管起导电作用,需要良好的电导率,又因其外形尺寸细长,需要较高的抗拉强度,选择了锻铝管 6063-T6;轴因外形尺寸较小,要求很高的抗拉强度,选择了硬铝棒 2A14-T6;均压环需要细长管弯曲形成环

状,起到平均电场的作用,选择防锈铝管最合适,这里选择了管 5052-O。产品在沈阳机械工业高压实验室进行了型式实验,主要有机械实验、温升实验、短时耐受电流及峰值耐受实验等,各部位均合格,顺利通过实验。

4 结语

综合考虑,一般用 1050、1060、6063、6061 做为导电零部件,1050 和 1060 可用做板进行弯曲加工或不要求抗拉强度的地方,6061 和 6063 可用做型材(如管、槽等)长杆状导电部件,其中 6063 导电性能更好。5A02 和 5052 可用做各种中等抗拉强度的零件或结构件(可进行弯曲加工、焊接),和铸造铝 ZAlSi7Mg-T6 一样,在特殊情况时,也可用于导电部位,只是导电截面最好比 1050、1060、6061、6063 大一倍左右。轴系零件可用 2A14、2014、5056、6061,其中高抗拉强度可用 2A14、2014,中等抗拉强度可用 5056、6061。另外各种材料的状态对抗拉强度和伸长率影响较大,但对电导率影响微小,选材时应考虑其状态。上述铝及铝合金材料的牌号执行国家新标准,旧牌号可参照《国内、外常用金属材料手册》^[3]。

铝及铝合金材料种类比较多,在这里只罗列几种常见的已确认可行的材料,其他种类也可用在高压隔离开关上,都有待同行们共同研究。

参考文献:

- [1] 李维荣.五金手册[M].北京:机械工业出版社,2002.
- [2] YS-T439—2001 有色金属行业标准[S].
- [3] 贾沛泰,海一峰,宋 崧.国内、外常用金属材料手册[M].江苏:江苏科学技术出版社,1998.

(上接第 62 页)

- [3] WEI Qu-fu, QI Li, WANG Xue-qian. Dynamic Water Adsorption Behaviour of Plasma-treated Polypropylene Nonwovens[J]. Polymer Testing, 2006, 25(5): 717.
- [4] KUMAR R, SINGH R K, KUMAR M. Sudhir Kumar Barthwal Effect of DC Glow Discharge Treatment on the Surface Energy and Surface Resistivity of Thin Film of Polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(3): 767-772.
- [5] BHAT N V, UPADHYAY D J, DESHMUKH R R, et al. Gupta Investigation of Plasma-Induced Photochemical Reaction on a Polypropylene Surface[J]. Phys. Chem. B, 2003, 107(19): 4 550-4 559.
- [6] LIU Shu-hai, NEIGER M. Electrical Modelling of Homogeneous

- [7] Dielectric Barrier Discharges under an Arbitrary Excitation Voltage[J]. J. Phys. D: Appl. Phys. 2003, 36(24): 31 44-3 150.
- [7] CUI N Y, BROWN N M D. Modification of the Surface Properties of a Polypropylene (PP) Film Using an Air Dielectric Barrier Discharge Plasma[J]. Applied Surface Science, 2002, 189 (1-2): 31-38.
- [8] GEYTER D, MORENT R, LEYS C. Treatment of Polymer Films with a Dielectric Barrier Discharge in Air, Helium and Argon at Medium Pressure[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201 (4): 7 066-7 075.
- [9] 邱介山. 低温等离子体技术在炭材料改性方面的应用[J]. 新型炭材料, 2001, 16(3): 6.