



·等离子体及应用技术·

交流和纳秒脉冲 Ar/H₂O 介质阻挡放电聚丙烯材料表面亲水改性对比研究*

庄 越, 刘 峰, 储海靖, 方 志

(南京工业大学 电气工程与控制科学学院, 南京 211816)

摘 要: 为了提高等离子体对聚合物材料表面处理的应用效果, 优化亲水处理的条件, 研究了交流和纳秒脉冲氩气介质阻挡放电 (DBD) 中添加适量 H₂O, 对聚丙烯 (PP) 亲水改性的处理效果。利用电学和光学诊断方法, 系统地对比了交流 DBD 和纳秒脉冲 DBD 的放电特性, 结果表明, 纳秒电源驱动 DBD 具有更高的放电瞬时功率, 更好的放电均匀性和更高的能量效率。通过测量不同水蒸气含量下 DBD 的 OH 发射光谱强度, 确定了 PP 材料亲水性处理中 H₂O 添加的最优含量。利用交流和纳秒脉冲电源驱动 DBD 分别对 PP 材料进行亲水改性的处理, 测量了不同条件下改性处理后的表面水接触角, 并利用原子力显微镜 (AFM) 和傅里叶红外光谱 (FTIR) 分别对处理前后 PP 材料的表面物理形貌和表面化学成分进行分析。结果发现, 经 DBD 处理后 PP 材料的水接触角明显降低, 表面粗糙度明显增大, 表面的亲水性含氧基团, 羟基 (—OH) 和羰基 (C=O) 的数量大幅增加。相比交流电源, 纳秒脉冲 DBD 处理的改性效果更好, 其处理后的材料表面水接触角, 比交流 DBD 处理的低 5° 左右, 表面粗糙度也有所提升。而水蒸气的加入可使 PP 材料的表面水接触角进一步减小 4° 左右, 表面粗糙度明显提升。研究结果为优化 DBD 聚合物材料表面改性实验条件及处理的效果提供了重要的参考依据。

关键词: 聚丙烯; 材料表面改性; 水蒸气; 介质阻挡放电; 纳秒脉冲电源

中图分类号: TM213

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202133.210021

Comparison study of PP hydrophilic surface modification by Ar/H₂O dielectric barrier discharge excited by AC and nanosecond pulse voltage

Zhuang Yue, Liu Feng, Chu Haijing, Fang Zhi

(College of Electrical Engineering and Control Science, Nanjing Tech University, Nanjing 230026, China)

Abstract: To improve the effect of plasma on the surface modification of polymer materials and optimize the hydrophilic treatment conditions, the hydrophilic modification of polypropylene (PP) by AC and nanosecond pulse argon dielectric barrier discharge (DBD) was studied. The discharge characteristics of AC DBD and nanosecond pulse DBD were systematically compared by using electrical and optical diagnostic. The results show that the DBD excited by nanosecond power supply has higher instantaneous discharge power, better discharge uniformity and higher energy efficiency. The optimal content of H₂O in hydrophilic treatment of PP was determined by measuring the intensity of OH. The hydrophilic modification of PP was carried out by using DBD driven by AC and nanosecond pulse power supply, respectively. The water contact angle of PP was measured under different conditions. The surface physical morphology and chemical composition of PP were analyzed by atomic force microscopy (AFM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The result shows that, after DBD treatment, the water contact angle of PP surface was obviously reduced, the surface roughness increased significantly, and the number of hydrophilic oxygen-containing groups, hydroxyl (—OH) and carbonyl groups (C=O), increased significantly. Compared with the AC power supply treatment, the modification effect of nanosecond pulse DBD treatment is obviously better, by which the water contact angle of the treated material surface is about 5° lower and the surface roughness is larger. In addition, the water contact angle of PP was further reduced about 4° and the surface roughness was significantly improved with the addition of

* 收稿日期: 2021-01-18; 修订日期: 2021-05-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51777091)

作者简介: 庄 越 (1994—), 男, 硕士研究生, 从事大气压低温等离子体介质阻挡放电研究。

通信作者: 刘 峰 (1981—), 男, 博士, 教授, 从事等离子体诊断、低温等离子体应用研究。

water vapor. The results have significant value for optimizing the experimental conditions and treatment effect of surface modification of DBD polymer materials.

Key words: polypropylene; surface modification; water vapor; dielectric barrier discharge; nanosecond pulse power supply

聚丙烯(PP)是一种性能优良的热塑性聚合物材料,具有耐腐蚀性、电绝缘性、高强度机械性能和良好的高耐磨加工性能等,广泛应用于食品包装、医疗器械、化工容器、电气零件等领域^[1-4]。但由于该类材料分子结构高度对称,结晶度高且不含活性基团,导致其表面粘接性、亲水性等性能较差,为此需要对其进行表面改性,以提高其应用范围,目前已有颇多研究^[5-8]。介质阻挡放电(DBD)是一种非平衡低温等离子体源,能够在大气压下产生大面积、高活性、高能量密度的低温等离子体,由于其中含有种类繁多的活性粒子,将DBD用于聚合物表面处理,可以有效改善聚合物的亲水性、染色和印刷效果^[9-12]。利用DBD对材料表面进行改性处理,可以按照改性需求对材料表面几纳米至几百纳米的深度范围进行物理性能和化学性能的改变,而保持材料的基体性质。相比传统的湿法化学法和低气压辉光放电处理,DBD材料表面改性具有改性效果好、高效节能、工艺简单、操作方便等优点,具有广泛的工业应用前景。

随着DBD表面改性研究的深入,研究人员发现在DBD工作气体中添加适量的水蒸气、氧气等活性气体可以增加等离子体化学反应活性,得到含有大量羟基、氧原子与高能电子的等离子体,从而在材料表面引入大量亲水性的活性基团,进一步提高材料的亲水性能。所以研究水蒸气添加对DBD放电特性以及材料表面改性效果的影响,对于提高表面处理效果、优化表面处理参数以及推动等离子体材料表面改性的工业广泛应用具有重要的意义。Deynse等人^[13]研究在Ar中添加水蒸气对PE表面改性影响,相比纯Ar处理,加入水蒸气可使水接触角降低30%,同时增加材料表面粗糙度。Collette等人^[14]研究了水蒸气的添加对射频等离子体的影响。Liu等人^[15]研究发现PTFE的亲水性与OH密度、蚀刻效果和水含量有关。Kehrer等人^[16]采用大气压等离子射流(CAPPJ)处理聚丙烯,研究了表面性能随水含量的变化。

驱动电源的选择也会对DBD表面改性效果产生很大的影响。通常用于材料改性的DBD的电源是工频或交流电源,近些年来,随着脉冲电源技术的发展^[17-18],国内外许多实验室已开展了将纳秒脉冲DBD用于聚合物改性的研究,章程等人^[19-20]利用纳秒脉冲DBD对聚对苯二甲酸乙二酯(PET)进行亲水改性,而后他们又在CF₄气体条件下对PET进行了憎水试验,均有明显效果。Shao等人^[21]利用纳秒脉冲电源研究并比较了丝状模式和均匀模式DBD对聚酰亚胺薄膜的表面处理效果,发现均匀模式能引入更多极性官能团。Liu等人^[22]利用双极纳秒脉冲电源驱动DBD改性PET,研究了不同模式下的改性效果。Yang等人^[23]利用双极纳秒脉冲驱动的大气均匀DBD等离子体改善聚丙烯的亲水性。Yuan等人^[24-25]利用纳秒脉冲电源驱动线-板电极结构,改善芳纶纤维的亲水性,发现表面粗糙度的增加和极性官能团的形成对处理效果有明显影响。但是目前纳秒脉冲DBD放电及其与改性材料的作用机制尚不完善,对DBD能量利用率和活性粒子浓度只能通过改变宏观参数优化,缺乏对机理的认识,且系统地比较不同电源条件下添加水蒸气对改性效果影响的研究较少。

因此,为了提高等离子体对聚合物材料表面处理的应用效果,本文利用交流和纳秒脉冲两种电源驱动氩气和氩/水混合DBD对聚丙烯材料表面进行改性处理,研究了两种电源驱动DBD的放电特性,包括电学特性、放电图像、发射光谱等。通过材料表面液体接触角测量、原子力显微镜(AFM)测试和傅里叶红外光谱(FTIR)分析等手段,研究了不同电源、不同气氛条件处理后聚丙烯材料表面物理化学特性的变化。

1 实验装置及测量系统

图1给出了实验装置以及测量系统的电气接线。交流电源(苏曼CTP-2000K)的输出电压幅值0~15 kV,频率15~25 kHz。纳秒脉冲电源(西安灵枫源HV-2015)的输出电压0~15 kV、频率0~100 kHz。DBD反应器为有盖圆柱形封闭容器,容器材质为石英玻璃,厚度为1 mm。容器上预留有直径6 mm的进气管道口和排气管道口。高压电极和地电极均为直径50 mm的不锈钢圆柱形平板,放电气隙固定为2 mm。实验采用高纯度氩气(99.999%)作为工作气体,分成两路通过质量流量计(Sevenstar D08-4F),一路氩气作为主气流,另一路通过装有蒸馏水的烧瓶,采用鼓泡法携带水蒸气与主气流混合。通过改变主气流与载气流流速比,调整进入反应空间中氩气所含水蒸气的比例。混合气体持续通入,使得反应器空间内的氩气水蒸气含量保持不变。使用高压探头(North star PVM-5,衰减比1000:1)采集电压数据,由接地端的电流线圈(Pearson 6560)测量电流数据,电压、电流的测量结果由数字示波

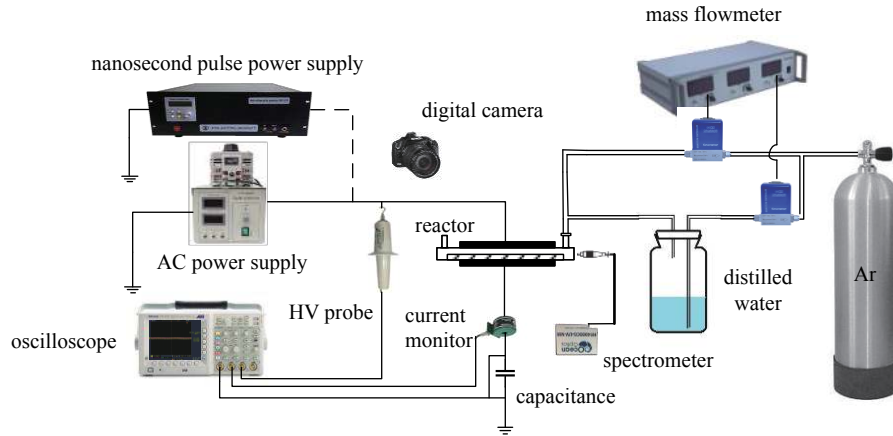


Fig. 1 Experimental device for DBD surface modification

图 1 DBD 表面改性实验装置

器(Tek 3052B)记录。由光谱仪(Ocean Optics HR4000CG, 200~1100 nm, 分辨率为 0.75 nm)用于测量放电产生的发射光谱。发光图像由数码相机(Canon EOS 6D)拍摄记录。

2 不同电源驱动 DBD 的特性对比

2.1 电学特性

在纯氩条件下,交流电源的参数设置如下:电压幅值 10 kV, 频率 20 kHz, 纳秒脉冲电源参数设置如下:电压幅值 8 kV, 重复频率 20 kHz, 脉冲宽度 1000 ns, 脉冲上升和下降时间均 50 ns。为了对交流和纳秒脉冲电源驱动 DBD 的放电特性进行深入分析与对比,将外加电压和测量电流(U_t , I_t)分离计算^[26],得到气体间隙电压 U_g 、介质板电压 U_d ,以及放电传导电流 I_g 、容性位移电流 I_d ,可以用来分析放电击穿、熄灭过程,且可计算出瞬时总功率 P_t 、瞬时气隙放电功率 P_g 、瞬时介质层功率 P_d 和能量效率 η 等电气参数,分离后的电压电流波形及瞬时功率如图 2 和图 3 所示。

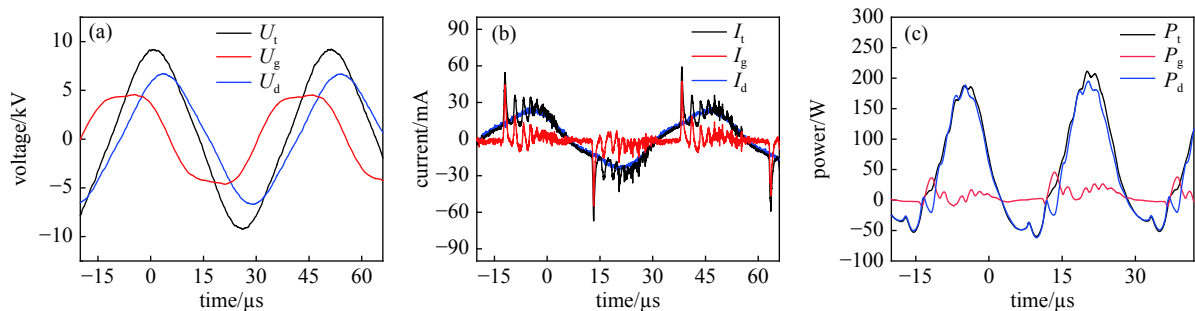


Fig. 2 Voltage, current and instantaneous power of DBD excited by AC power supply

图 2 交流 DBD 的电压、电流、瞬时功率的波形

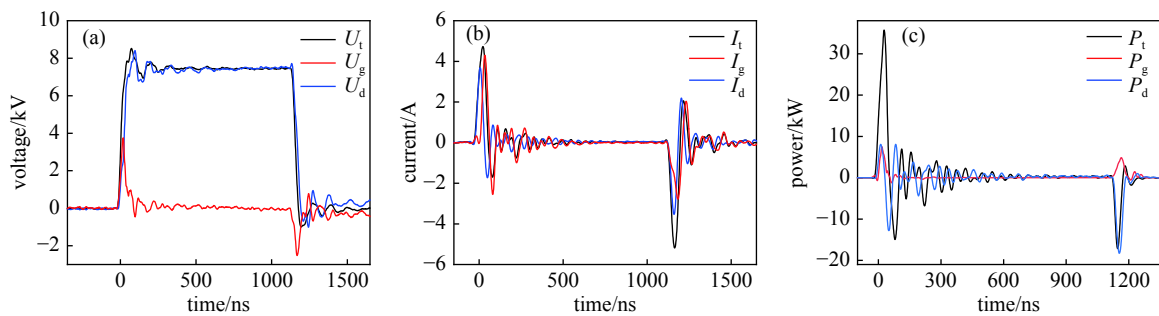


Fig. 3 Voltage, current and instantaneous power of DBD excited by nanosecond pulse power supply

图 3 纳秒脉冲 DBD 电压、电流、瞬时功率的波形

从交流 DBD 的电压电流分离波形中可以看出,放电出现在电压的每半个周期内,对应于放电传导电流 I_g 波形上的多个脉冲峰,并且放电峰时间短,数量多,其在电压正、负半周期内的最大峰值分别为 44.7 mA 和 53.1 mA。而纳秒脉冲 DBD 的放电传导电流波形为双极性脉冲,并且只在电压的上升沿和下降沿阶段出现单个脉冲峰,峰值分

别为 4.29 A 和 2.78 A, 其值远高于交流 DBD 的放电传导电流峰值。从瞬时气隙功率的波形可以看出, 交流 DBD 的瞬时气隙功率 P_g 在一个周期内出现两个脉冲, 都出现在电压幅值上升阶段, 对应正、负两个半周期放电, 峰值约为 45.6 W。纳秒脉冲 DBD 的瞬时气隙放电功率波形也与其放电传导电流波形相对应, 即同样在电压的上升沿和下降沿阶段分别有一个脉冲峰, 其峰值约为 7.45 kW。上述结果表明, 相比交流电源, 纳秒电源驱动 DBD 可以显著提高放电瞬时功率。

图 4 给出了两种电源驱动 DBD 的平均功率和能量效率随水蒸气含量的变化曲线。可以看出, 随着水蒸气含量的增大, 两种电源驱动 DBD 的平均总功率 \bar{P}_t 、气隙平均功率 \bar{P}_g 和介质平均功率 \bar{P}_d 均有一定程度的减小, 而能量效率变化并不明显。对比不同电源的数据可以看出, 虽然两种电源的气隙平均功率 \bar{P}_g 相差不多, 但纳秒脉冲电源的平均总功率明显小于交流, 即纳秒脉冲电源驱动 DBD 的能量效率远高于交流电源。分析可知, 因为能量效率主要与电荷利用率和介质热损耗有关, 由于纳秒脉冲两次放电的间隔时间极短, 纳秒脉冲 DBD 在电压上升沿阶段产生放电, 放电结束后, 能量不会立刻消散, 仍在阻挡介质表面或气隙中, 从而有助于在电压下降沿阶段放电的产生, 所以其电荷利用率较高。并且由于纳秒脉冲施加电压的持续时间很短, 一定程度上降低了能量在介质表面的集聚程度, 从而减少了能量损耗。

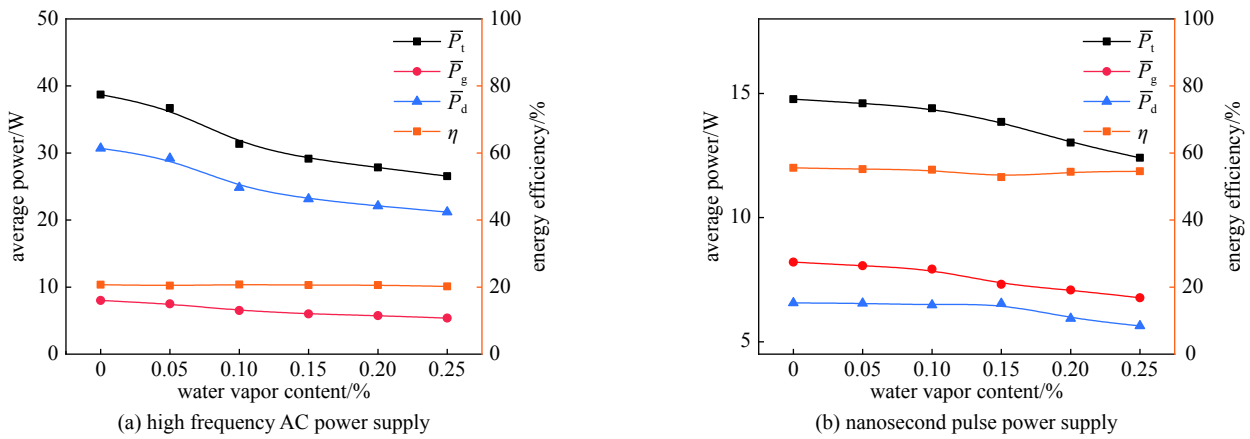
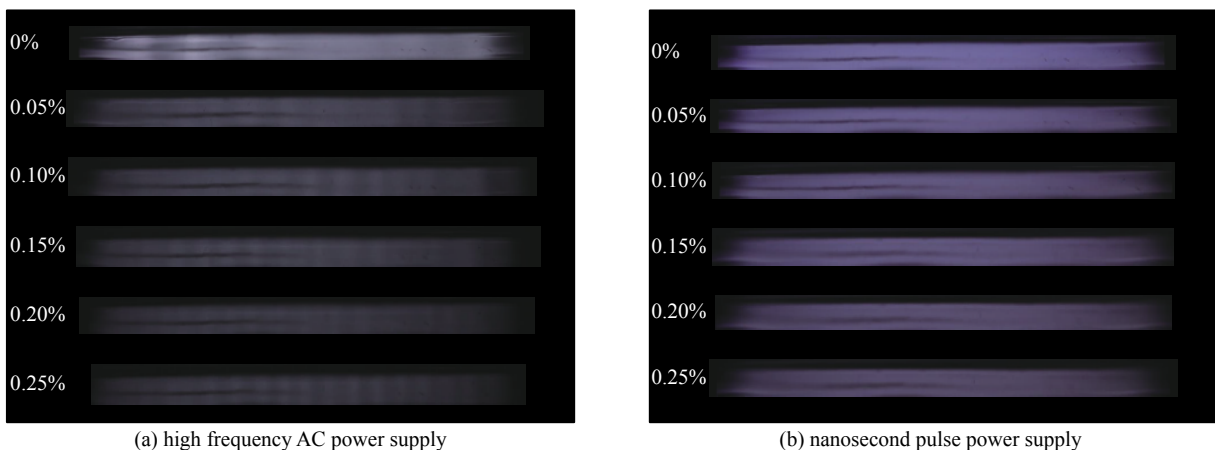


Fig. 4 Variation curve of average power and energy efficiency of DBD excited by different power supplies with water vapor content

图 4 不同电源的平均功率、能量效率随水蒸气含量变化曲线

2.2 光学特性

交流电源、纳秒脉冲电源激励在不同水蒸气含量条件下的 DBD 放电发光图像, 如图 5 所示。从图中可以看出, 在纯氩气的条件下, 纳秒脉冲电 DBD 的放电均匀性由明显优于交流电源。分析可知, 在放电过程中, 阻挡介质表面和放电气隙中会存在持续时间为微秒量级的残余电荷。当交流电源驱动 DBD 时, 放电空间产生大量随机分布的微放电, 其持续时间在纳秒量级。由于交流电压的施加时间较长, 受到残余电荷的“记忆效应”影响, 下一次的微放电通道将会重新建立在上一次放电的位置上, 从而导致放电空间出现细丝, 所以放电的均匀性较差。而当



(a) high frequency AC power supply

(b) nanosecond pulse power supply

Fig. 5 Lighting emission pictures of DBD excited by two power supplies under different water vapor content

图 5 两种电源激励 DBD 在不同水蒸气含量下的发光图像

纳秒脉冲电源驱动 DBD 时,由于脉冲电压的施加时间与微放电的持续时间在同一量级,残余电荷对其影响较小,使得放电空间的微放电发生在不同位置上,所以纳秒脉冲 DBD 的均匀性更好。从图 5 还可以看出,随着水蒸气含量的增加,两种电源激励 DBD 的放电强度均明显减弱,这主要是由于大量电子被水分子吸附,导致参与电离的有效电子数目减小,使得击穿电压升高,放电强度减弱。

图 6 给出了交流电源(AC)、纳秒脉冲电源(NS)激励的 DBD 在纯氩条件下,250~900 nm 波长范围的发射光谱图。从图中可看出,两种电源激励下 DBD 放电的谱线成分相同,Ar 原子发射谱线主要集中在 690~900 nm 波长范围内,由于纯氩条件放电时,也会有少量杂质气体,因此还出现了氮分子谱线(337.10, 357.7, 389 nm)、OH 谱线(308.8 nm)。可以看出,纳秒脉冲电源驱动 DBD 的谱线强度均高于交流电源,以 OH 谱线(308.8 nm)为例,相同条件下,纳秒脉冲 DBD 中的谱线强度为交流的 1.6 倍,而光谱强度反映了放电空间产生活性粒子密度的大小,表明采用纳秒脉冲驱动 DBD 可以产生更多的 OH 自由基。分析可知,由于纳秒脉冲电源的施加电压可以在短时间内上升到远高于气体击穿电压的数值,所以可以提供较大的初始电场强度,产生更大的瞬时功率,使得反应速率明显提高,从而在放电空间产生更多的活性粒子。

图 7 给出了交流电源和纳秒脉冲电源驱动的 DBD 发射光谱中,OH 谱线强度随水蒸气含量变化的曲线。可以看出,随着水蒸气含量的增加,两种电源条件下的 OH 谱线强度均有一定程度的增加,并在水蒸气含量为 0.15% 出现最大值,即此时等离子体中 OH 自由基的数量最多。而随着水蒸气含量的进一步增加,两种电源的 OH 谱线强度均明显减小。

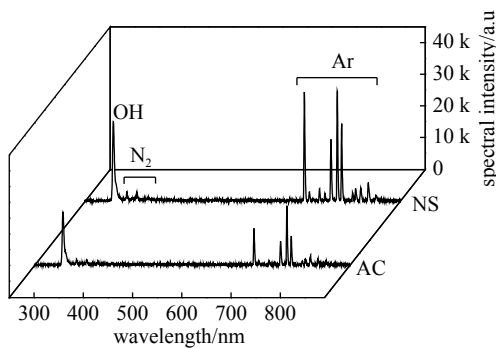


Fig. 6 Emission spectra of DBD excited by different power supplies

图 6 不同电源激励 DBD 的发射光谱

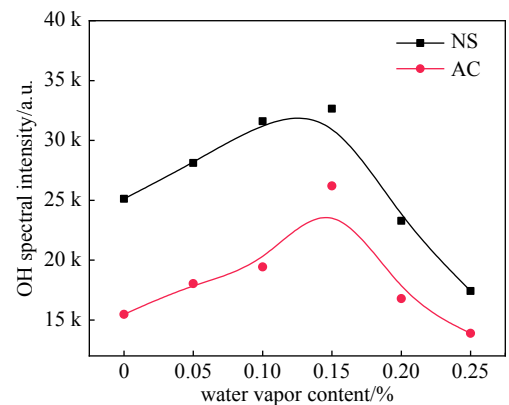


Fig. 7 Variation of the intensity of OH spectra with water vapor content for different power supplies

图 7 不同电源 OH 谱线强度随水蒸气含量的变化

水蒸气参与的主要反应过程如下^[27]



分析可知,当水蒸气含量较小时,高能电子和激发态 Ar 与水分子碰撞,使其被解离产生 OH,所以此时 OH 谱线强度随着水蒸气含量的增加而增加。而当水蒸气含量达到一定量后,由于水分子极强的电负性,会导致大量电子被其吸附,且水分子对激发态 OH 有一定的猝灭作用,所以当水蒸气含量大于 0.15% 时,OH 谱线强度开始明显减小。由于 OH 自由基是亲水性基团,在材料表面亲水改性方面有着重要的作用,因此,本文选取水蒸气含量为 0.15% 作为材料改性的实验条件,用于聚丙烯材料亲水改性的处理实验。

3 聚丙烯材料的亲水改性

3.1 改性条件与测试手段

被处理的 PP 材料为直径 70 mm,厚度 2 mm 的圆形薄片,处理前使用超声波清洗装置(KM-900T)进行清洁,深

度清洁 PP 表面的灰尘、油脂等杂质, 以免对实验结果造成误差。实验中, 交流电源的电压幅值设置为 10 kV, 频率设置为 20 kHz, 纳秒脉冲电源的电压设置为 8 kV, 频率为 20 kHz, 脉宽 1000 ns, 脉冲上升时间和下降时间为 50 ns。工作气体分别采用纯氩气和水蒸气比例为 0.15% 的氩水混合气体。

表面处理结束之后, 立即对处理过后的 PP 材料表面滴加去离子水和聚乙二醇, 并通过水接触角测量仪(中晨 JC2000A)使用固着滴落法进行静态水接触角测量, 每次测量滴液量为 2 μL , 为减少测量误差, 在同一片处理材料上测量 5 次水接触角取平均值。水接触角测量在室温下快速进行, 以防止液滴蒸发带来的接触角测量误差。用原子力显微镜(Bruker ICON)测试分析 PP 材料表面处理前后的表面形貌改变和粗糙度变化。并用傅里叶红外光谱测试仪(PerkinElmer FT-IR/FIR Spectrometer)对于处理前后的 PP 材料进行表面成分的测定。

3.2 表面水接触角的变化

图 8 给出了两种电源驱动 DBD 在不同气氛条件下处理 PP 材料的表面水接触角随时间的变化趋势。从图中可以看出, 材料处理 10 s 之后, 不同处理条件下 PP 材料表面静态水接触角均有明显的下降, 表明 DBD 处理能让 PP 材料表面的亲水性快速增加。处理时间达到 20 s 之后, 改性效果变化不明显, PP 材料表面静态水接触角在小范围内波动, 即处理效果达到了饱和值。对比不同气氛条件, 可以看出, 相比纯氩条件下的处理效果, 水蒸气的添加会使得水接触角下降更加明显, 即加入适量水蒸气可使亲水性的效果更好。对比不同电源的结果, 可以看出, 处理效果达到了饱和值后, 纳秒脉冲 DBD 的 PP 材料表面水接触角更小, 且由于纳秒脉冲 DBD 具有更好的均匀性, 其处理过后的材料水接触角的波动明显小于交流 DBD。

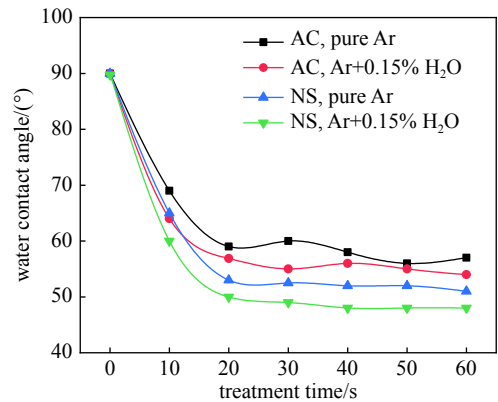


Fig. 8 Water contact angle of PP material under different treatment time

图 8 不同处理时间条件下的 PP 材料表面水接触角

3.3 表面形貌的变化

采用 AFM 测量未处理和不同条件下 DBD 处理 30 s 后的聚丙烯材料表面, 观测范围为 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, 得到表征其表面微观形貌的三维结构图和二维平面图, 并测得材料表面的平均粗糙度 R_a , 结果如图 9 所示。从图中可以看出, 未经处理的聚丙烯表面总体较为平整, 凸起沟壑较少且起伏程度较低, 样品表面的平均粗糙度仅为 2.5 nm。而经过 DBD 处理, 聚丙烯材料表面出现大量丘陵状凸起, 其材料表面的粗糙度也显著提高。对比图中不同电源的处理结果, 可以发现, 纳秒脉冲电源驱动 DBD 处理后聚丙烯表面的平均粗糙度大于交流电源处理后的。分析可知,

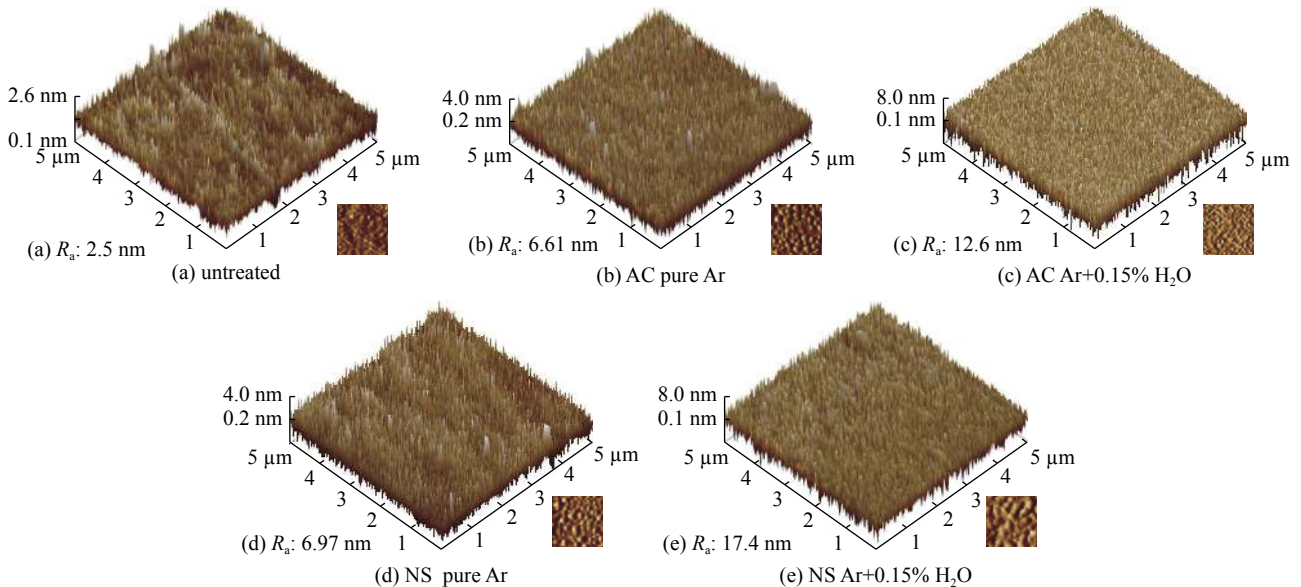


Fig. 9 Surface morphology of polypropylene measured by AFM (3D and 2D)

图 9 AFM 测量的聚丙烯表面形貌图(3D 和 2D)

由于在 DBD 处理过程中放电空间内会生成大量高能粒子, 通过高能粒子轰击材料表面, 使其产生刻蚀作用, 将表面的弱边界层有效去除, 造成高低起伏的表面形貌, 增大表面粗糙度和有效表面积, 从而使材料表面亲水性得到改善。另一方面, 相比交流电源, 纳秒脉冲 DBD 的折合电场强度 E/n 更大, 放电空间内高能电子的密度和平均电子能量更高, 其对材料表面的刻蚀程度更高, 所以纳秒脉冲 DBD 处理后的表面粗糙度更大。另一方面, 从图中可以看出, 加入水蒸气后, 聚丙烯表面的丘陵状凸起和沟壑更加明显且更加均匀, 即水蒸气的添加可使改性后的材料表面粗糙度更高, 且改性效果更加均匀。

3.4 表面化学成分的变化

对未处理和不同条件下 DBD 处理 30 s 后的聚丙烯材料表面进行了傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析, 研究 DBD 处理对聚丙烯材料表面化学成分的影响。图 10 给出了未经处理的聚丙烯材料 FTIR 光谱, 可以看出, 在 3000~2800 cm^{-1} 波数范围内呈现出 4 个较为强烈的吸收峰, 其中 2952 cm^{-1} 和 2868 cm^{-1} 处, 分别是 CH_3 的不对称和对称拉伸振动的吸收峰, 而 2920 cm^{-1} 和 2840 cm^{-1} 处的吸收峰, 分别对应于 CH_2 的不对称和对称拉伸振动^[28]。此外, 在 1460 cm^{-1} 和 1378 cm^{-1} 处也有两个较为强烈的吸收峰, 分别对应于 CH_3 不对称和对称变形振动^[28]。

如图 11 所示, 对比未处理的聚丙烯材料 FTIR 光谱, 不同条件的等离子体处理之后, 聚丙烯材料的 FTIR 光谱出现了新的吸收峰, 其中, 在 3620~3300 cm^{-1} 之间较宽的吸收峰, 对应于 OH 的拉伸振动, 而 1738 cm^{-1} 处的吸收峰, 则对应于羰基 (C=O) 的伸缩振动。结果表明, 经过 DBD 处理, 聚丙烯材料的表面生成了羟基 (—OH) 和羰基 (C=O) 等亲水基团。此外, 从图中还可以看出, 不同电源和不同气氛条件下, FTIR 光谱的峰型及峰宽基本相似, 主要的吸收峰并没有明显的峰型、峰位改变。表明本文实验条件下, 电源和工作气体条件的变化, 并不会明显改变聚丙烯材料表面化学基团的成分。

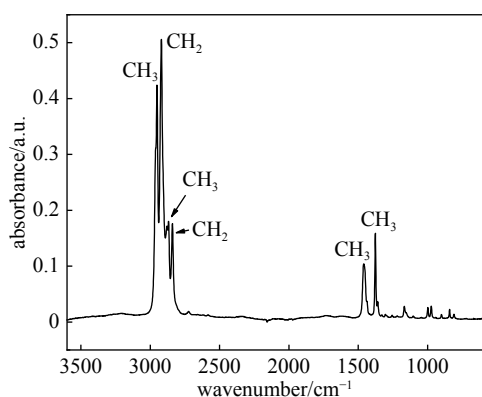


Fig. 10 FTIR spectra of untreated polypropylene material

图 10 未处理的 PP 材料 FTIR 图

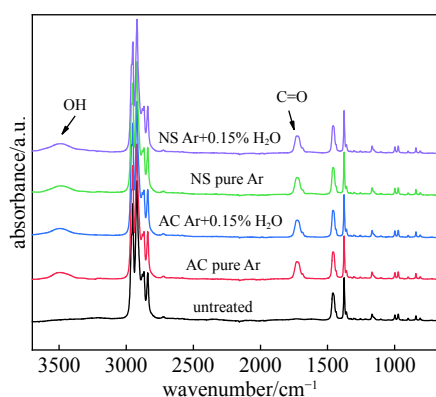


Fig. 11 FTIR spectra of polypropylene material under different conditions

图 11 不同条件下 PP 材料的 FTIR 图

4 结 论

采用纳秒电源驱动 DBD 可以显著提高放电瞬时功率, 提高注入能量的密度, 增加放电强度和能量效率。交流 DBD 的能量效率仅为 20%, 而纳秒脉冲的能量效率可达 54%; 纳秒脉冲电源驱动的 DBD 放电均匀性明显优于交流电源。采用纳秒脉冲驱动 DBD 可以产生更多的 OH 自由基等活性粒子, 实验的相同条件下, 纳秒脉冲 DBD 中的 OH 谱线强度为交流的 1.6 倍; 另一方面, DBD 处理后的聚丙烯材料, 其表面粗糙度明显增大, 且表面反应生成了亲水性含氧基团, 羟基 (—OH) 和羰基 (C=O), 表明聚丙烯表面物理形态和化学成分的变化是影响其亲水性能的重要因素。而采用纳秒脉冲 DBD 处理后的亲水改性效果明显好于交流, 其水接触角更小, 表面粗糙度更大。随着水蒸气含量的增大, 两种电源驱动 DBD 的放电强度明显降低, 但能量效率变化不大。同时, 水蒸气的添加会使得 DBD 处理后的水接触角下降更加明显, 材料表面粗糙度更高, 且改性效果更加均匀, 因此在工作气体中添加水蒸气是提高 DBD 材料改性效果的有效途径之一。

参考文献:

- [1] Zille A, Oliveira F R, Souto A P. Plasma treatment in textile industry[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2015, 12(2): 98-131.
- [2] Himma N F, Anisah S, Prasetya N, et al. Advances in preparation, modification, and application of polypropylene membrane[J]. *Journal of Polymer Engineering*,

- 2016, 36(4): 329-362.
- [3] 叶润峰, 裴家耀, 郑明胜, 等. 高介电聚丙烯基纳米复合薄膜介电及储能性能抗老化特性[J]. 电工技术学报, 2020, 35(16): 3529-3538. (Ye Runfeng, Pei Jiayao, Zheng Mingsheng, et al. Anti-aging characteristics of dielectric and energy storage of high dielectric polypropylene based nanocomposite films[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2020, 35(16): 3529-3538)
- [4] 李盛涛, 谢东日, 闵道敏. 聚丙烯/Al₂O₃纳米复合介质直流击穿特性与电荷输运仿真研究[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(20): 6122-6130. (Li Shengtao, Xie Dongri, Min Daomin. Numerical simulation on space charge transport and DC breakdown properties of polypropylene/Al₂O₃ nanocomposites[J]. Proceedings of the CSEE, 2019, 39(20): 6122-6130)
- [5] 迟晓红, 程璐, 刘文凤, 等. 聚丙烯基复合介质的结晶结构调控与性能提升[J]. 高电压技术, 2019, 45(7): 2249-2256. (Chi Xiaohong, Cheng Lu, Liu Wenfeng, et al. Crystalline modification and property improvement of polypropylene-based composites[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(7): 2249-2256)
- [6] 王婷婷, 章程, 张福增, 等. 氧含量对大气压等离子体薄膜沉积提高环氧树脂沿面耐压的影响[J]. 高电压技术, 2020, 46(10): 3708-3714. (Wang Tingting, Zhang Cheng, Zhang Fuzeng, et al. Effect of oxygen concentration on improvement of surface pressure resistance of epoxy resin by atmospheric pressure plasma deposition[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(10): 3708-3714)
- [7] 胡多, 任成燕, 章程, 等. 等离子体射流处理对聚全氟乙丙烯薄膜沿面绝缘特性的影响研究[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(15): 4633-4640. (Hu Duo, Ren Chengyan, Zhang Cheng, et al. Effect of deposited film on the surface insulation characteristics of FEP material by atmospheric pressure plasma jet[J]. Proceedings of the CSEE, 2019, 39(15): 4633-4640)
- [8] Wardani A K, Ariono D, Subagio, et al. Hydrophilic modification of polypropylene ultrafiltration membrane by air-assisted polydopamine coating[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30(4): 1148-1155.
- [9] 梅丹华, 方志, 邵涛. 大气压低温等离子体特性与应用研究现状[J]. 中国电机工程学报, 2020, 40(4): 1339-1358. (Mei Danhua, Fang Zhi, Shao Tao. Recent progress on characteristics and applications of atmospheric pressure low temperature plasmas[J]. Proceedings of the CSEE, 2020, 40(4): 1339-1358)
- [10] 张迅, 曾华荣, 田承越, 等. 大气压等离子体制备超疏水表面及其防冰抑霜研究[J]. 电工技术学报, 2019, 34(24): 5289-5296. (Zhang Xun, Zeng Huarong, Tian Chengyue, et al. Super-hydrophobic surface prepared by atmospheric-pressure plasma and its anti-icing, anti-frosting performance[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2019, 34(24): 5289-5296)
- [11] 储海靖, 刘峰, 庄越, 等. 水蒸气添加对纳秒脉冲氩气DBD放电特性的影响[J]. 高电压技术, 2021, 47(3): 885-893. (Chu Haijing, Liu Feng, Zhuang Yue, et al. Influence of H₂O addition on discharge characteristics of nanosecond pulsed Ar dielectric barrier discharge[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(3): 885-893)
- [12] 张兴涛, 吴广宁, 杨雁, 等. 介质阻挡放电等离子体处理对聚酰亚胺表面放电的影响[J]. 高电压技术, 2018, 44(9): 3097-3104. (Zhang Xingtiao, Wu Guangning, Yang Yan, et al. Influence of dielectric barrier discharge plasma treatment on the surface discharge of polyimide film[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(9): 3097-3104)
- [13] Van Deynse A, De Geyter N, Leys C, et al. Influence of water vapor addition on the surface modification of polyethylene in an argon dielectric barrier discharge[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2014, 11(2): 117-125.
- [14] Collette S, Dufour T, Reniers F. Reactivity of water vapor in an atmospheric argon flowing post-discharge plasma torch[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2016, 25: 025014.
- [15] Liu K, Lei J, Zheng Z, et al. The hydrophilicity improvement of polytetrafluoroethylene by Ar plasma jet: the relationship of hydrophilicity, ambient humidity and plasma parameters[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 458: 183-190.
- [16] Kehrner M, Duchoslav J, Hinterreiter A, et al. Surface functionalization of polypropylene using a cold atmospheric pressure plasma jet with gas water mixtures[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 384: 125170.
- [17] 饶俊峰, 李成建, 李孜, 等. 全固态高重频高压脉冲电源[J]. *强激光与粒子束*, 2019, 31: 035001. (Rao Junfeng, Li Chengjian, Li Zi, et al. All solid state high-frequency and high voltage pulsed power supply[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2019, 31: 035001)
- [18] 李家强, 黄懿赞, 潘圣民, 等. 多级磁阱装置脉冲电源系统研制[J]. *强激光与粒子束*, 2019, 31: 065002. (Li Jiaqiang, Huang Yiyun, Pan Shengmin, et al. Development of pulse power supply system for multi-stage magnetic trap[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2019, 31: 065002)
- [19] 章程, 邵涛, 于洋, 等. 重复频率纳秒脉冲介质阻挡放电对聚对苯二甲酸乙二酯表面改性[J]. *强激光与粒子束*, 2010, 22(3): 539-544. (Zhang Cheng, Shao Tao, Yu Yang, et al. Surface modification of polyethylene terephthalate films using dielectric barrier discharge driven by repetitive nanosecond pulses[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, 22(3): 539-544)
- [20] 章程, 许家雨, 邵涛, 等. 纳秒脉冲放电对聚对苯二甲酸乙二酯憎水改性[J]. *强激光与粒子束*, 2014, 26: 045020. (Zhang Cheng, Xu Jiayu, Shao Tao, et al. Hydrophobic modification of polyethylene terephthalate using nanosecond-pulse dielectric barrier discharge[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2014, 26: 045020)
- [21] 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.
- [22] Liu Yunfei, Su Chunqiang, Ren Xiang, et al. Experimental study on surface modification of PET films under bipolar nanosecond-pulse dielectric barrier discharge in atmospheric air[J]. *Applied surface science*, 2014, 313: 53-59.
- [23] Yang Dezheng, Wang Wenchun, Zhang Shuai, et al. Atmospheric air homogenous DBD plasma excited by bipolar nanosecond pulse used for improving the hydrophilic property of polypropylene[J]. *EPL (Europhysics Letters)*, 2013, 102: 65001.
- [24] Yuan Hao, Wang Wenchun, Yang Dezheng, et al. Atmospheric air dielectric barrier discharge excited by nanosecond pulse and AC used for improving the

- hydrophilicity of aramid fibers[J]. *Plasma Science and Technology*, 2017, 19: 125401.
- [25] Yuan Hao, Wang Wenchun, Yang Dezheng, et al. Hydrophilicity modification of aramid fiber using a linear shape plasma excited by nanosecond pulse[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 344: 614-620.
- [26] 苗传润, 刘峰, 王乾, 等. 电极长度对纳秒脉冲同轴介质阻挡放电特性的影响[J]. 高电压技术, 2019, 45(6): 1945-1954. (Miao Chuanrun, Liu Feng, Wang Qian, et al. Influence of electrode length on characteristics of coaxial dielectric barrier discharge driven by nanosecond pulsed power supply[J]. *High Voltage Engineering*, 2019, 45(6): 1945-1954)
- [27] Dilecce G, De Benedictis S. Laser diagnostics of high-pressure discharges: laser induced fluorescence detection of OH in He/Ar-H₂O dielectric barrier discharges[J]. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 2011, 53: 124006.
- [28] Mansuroglu D, Uzun-Kaymak I U. Argon and nitrogen plasma modified polypropylene: surface characterization along with the optical emission results[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 358: 551-559.