



·等离子体及应用技术·

等离子体介质阻挡放电氟化改性环氧树脂的时效性

康玉婵¹, 闫纪源^{1,2}, 彭程凯¹, 宋岩泽¹, 马国爽¹, 张亚辉¹, 吕天舒¹, 谢庆^{1,2}

(1. 华北电力大学 电力工程系, 河北 保定 071000; 2. 华北电力大学 新能源电力系统国家重点实验室, 北京 102206)

摘要: 等离子体对材料的改性效果随放置时间会有所减弱, 即表现出一定的时效性, 限制了等离子体改性技术的进一步发展。为了探究等离子体介质阻挡放电(DBD)氟化改性环氧树脂的时效性, 利用等离子体介质阻挡放电实现了环氧树脂表面氟化改性, 并利用扫描电镜(SEM)、表面轮廓仪、X射线光电子能谱分析(XPS)、接触角测试仪、高阻计和闪络电压、表面电位测试系统对改性前和改性后放置在 25 °C 老化箱中 0~30 d 的环氧树脂表面进行了物理形貌和化学组分的表征以及电气性能的测试。测试结果表明, DBD 氟化改性实现了氟元素在环氧树脂表面接枝, 这使得环氧树脂表面能降低, 表面电阻率减小, 陷阱能级变浅, 从而加快了表面电位衰减速度, 进而提升了沿面闪络电压。同时, 等离子体 DBD 氟化改性环氧树脂表现出一定的时效性, 放置 30 d 后, 氟元素含量减少, 表面能增大, 表面电位衰减速度略有减慢, 闪络电压也有所下降, 但仍高于未处理的试样。

关键词: 等离子体; 氟化改性; 环氧树脂; 时效性; 沿面闪络; 表面电荷

中图分类号: O53

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202133.210102

Plasma dielectric barrier discharge fluorination modified epoxy resin and its ageing behavior

Kang Yuchan¹, Yan Jiuyan^{1,2}, Peng Chengkai¹, Song Yanze¹, Ma Guoshuang¹,

Zhang Yahui¹, Lü Tianshu¹, Xie Qing^{1,2}

(1. Department of Electrical Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071000, China;

2. State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: The modification effect of plasma on the material will be weakened with the storage time, that is, it shows a certain timeliness, which limits further development of plasma modification technology. To explore ageing behavior of plasma dielectric barrier discharge (DBD) fluorinated epoxy resin, the surface fluorination of epoxy resin was realized by plasma dielectric barrier discharge. Scanning electron microscopy (SEM), surface profilometer, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), contact angle tester, high resistance meter, flashover voltage and surface potential testing system were used to characterize the physical morphology, chemical composition and electrical properties of epoxy resin surface before modification as well as being placed in 25 °C aging box for 0–30 d after modification. The experimental results show that fluoride grafting on the surface of epoxy resin is realized by DBD fluorination modification, which reduces the surface energy, surface resistivity and trap level of epoxy resin, thus speeds up the surface potential decay rate and increases the flashover voltage along the surface. After storage of 30 d, the fluorine content decreased, the surface energy increased, the attenuation rate of surface potential slowed down slightly, and the flashover voltage also decreased, but it is still higher than that of the untreated sample.

Key words: plasma; fluorination modification; epoxy resin; timeliness; surface flashover; surface charge

* 收稿日期: 2021-03-22; 修订日期: 2021-05-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(51777076); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2019MS083); 新能源电力系统国家重点实验室自主研究课题(LAPS2019-21)

作者简介: 康玉婵(1994—), 女, 硕士研究生, 主要从事等离子体、高电压与绝缘技术相关研究。

通信作者: 谢庆(1979—), 男, 博士, 教授, 主要从事电气设备在线监测与故障诊断、新型传感材料与绝缘材料研究。

环氧树脂凭借其良好的机械性能、热性能与电气性能等广泛应用于电力设备绝缘中^[1]。在气体绝缘输电线路中,常将掺杂微米氧化铝填料的环氧树脂作为绝缘材料^[2]。长期运行在直流高压下的环氧树脂材料表面易积聚电荷,引发沿面闪络,造成绝缘失效,目前国内外学者在绝缘材料改性领域开展了大量研究^[3-6]。章程等^[7]研究发现纳秒脉冲介质阻挡放电能够改变绝缘材料表面的亲水性;杜伯学等^[8]发现直接氟化处理环氧树脂材料表面能够使其电气性能明显提升;陈昌华等^[9]通过对有机玻璃表面进行喷砂处理改善了其沿面闪络性能。

在众多改性技术中,大气压低温等离子体表面技术凭借其设备简单,可控性强,节能环保,处理时间短等优点,成为国内外学者的研究热点^[10-13]。谢庆等^[14]采用大气压等离子体射流技术在环氧树脂表面引入含 Si 的无机基团,材料表面电导率增大,表面电荷消散速度加快,沿面闪络电压有所提升。Shao 等^[15-16]采用纳秒脉冲电源激励的氩气等离子体射流对聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)表面进行亲水性改性,以及改善其真空沿面闪络性能,另外还通过介质阻挡放电产生等离子体在 PMMA 表面引入氟基团,增强了材料的疏水性,以及对电荷的捕捉能力,提升了 PMMA 的绝缘性能。海彬等^[17]以正硅酸乙酯作为前驱物,采用滑动放电产生低温等离子体在环氧树脂表面沉积类 SiO₂ 薄膜,从而抑制环氧树脂表面电荷积聚,提升其绝缘性能。Shinya 等^[18]采用介质阻挡放电的形式处理 PTFE 薄膜,改善了其憎水性。

虽然等离子体表面改性技术有很多优点,但其改性效果不是永久的,有研究表明,随着等离子体改性后放置时间的增长,改性效果会有所降低,即等离子体改性表现出一定的时效性^[19-21]。Juana 等^[22]研究发现空气等离子体处理可以改善聚碳酸酯(PC)丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)材料表面润湿性,提高材料表面 O/C 比,但放置一段时间后,材料表面的润湿性变差,O/C 比下降。任荣等^[23]通过等离子体技术改性芳 III/双马复合材料耐湿热性能,发现处理后材料吸水率下降,剪切强度提高,放置一段时间后吸水率有所恢复,剪切强度下降,但仍大于未处理试样。Zhang 等^[24]探究了 DBD 刻蚀、沉积和直接氟化法表面处理 Al₂O₃/EP 对表面电荷消散的影响,以及 3 种处理方法的老化效果,实验结果表明,DBD 改性的试样存储 5 d 后的电荷耗散特性与未处理的相近。马翊洋等^[25]采用次大气压介质阻挡放电处理环氧树脂,加快其表面电荷消散,老化 10 d 后,环氧树脂表面电荷消散率较刚处理完的试样减小。上述研究虽然比较全面,但关于等离子体改性环氧树脂时效性的机理鲜有研究。本文通过等离子体 DBD 氟化改性微米氧化铝/环氧树脂复合材料表面,结合材料的理化表征与电气性能测试,分析 DBD 氟化环氧树脂的改性机理,以及 DBD 氟化改性环氧树脂的时效性规律。

1 试样制备与测试系统

1.1 试样制备与处理

本实验所用试样为掺杂微米氧化铝(Al₂O₃)填料的环氧树脂圆形块材,直径 4.5 cm,厚度 2 mm,由实验室自行制备,制备流程如图 1 所示。其中,环氧树脂是上海树脂厂生产的型号为 E-51 的双酚 A 型环氧树脂(EP),固化剂为甲基四氢邻苯二甲酸酐(MTHPA),促进剂为 2,4,6-三(二甲胺基)苯酚(DMP30),氧化铝颗粒(Al₂O₃)由上海超威纳米科技有限公司生产,粒径 100 μm。环氧树脂、固化剂、促进剂、氧化铝的质量分数比为 100 : 80 : 1 : 300。

在进行等离子体处理前,将制备好的试样用无水乙醇去离子水清洗,然后放入超声波清洗机中清洗 1 min,最后放入 60 °C 干燥箱中干燥 2 h。本实验采用的大气压等离子体 DBD 氟化改性平台如图 2 所示。该实验平台由南京苏曼等离子体科技有限公司搭建,正弦低温等离子体实验电源型号为

CTP-2000K,输出电压 0~30 kV,中心频率 50 kHz;流量计由北京七星华创电子股份有限公司生产,型号为 D07-19B;DBD 反应釜材质为石英玻璃,内直径 7 cm,高度 4 mm,反应釜出气口接尾气处理单元(TGTU);高压电极与地电极均为圆形平板电极,直径 5 cm。实验时,将试样放在 DBD 反应釜中,盖上石英玻璃片,再将反应釜放置在高压电极与地电极之间,保证上下表面与两电极紧密贴合,通过流量计控制 Ar 流速为 4 L/min,CF₄ 流速为 0.4 L/min,气体通入 3 min 后再接通高压电源,缓慢加压至 5.0 kV,调节电流为 20 mA,可以观察到反应釜内稳定的等离子体放电。

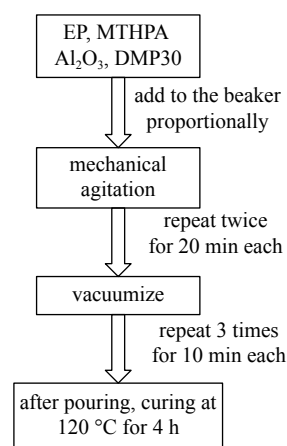


Fig. 1 Preparation process of epoxy resin sample

图 1 环氧树脂试样制备流程

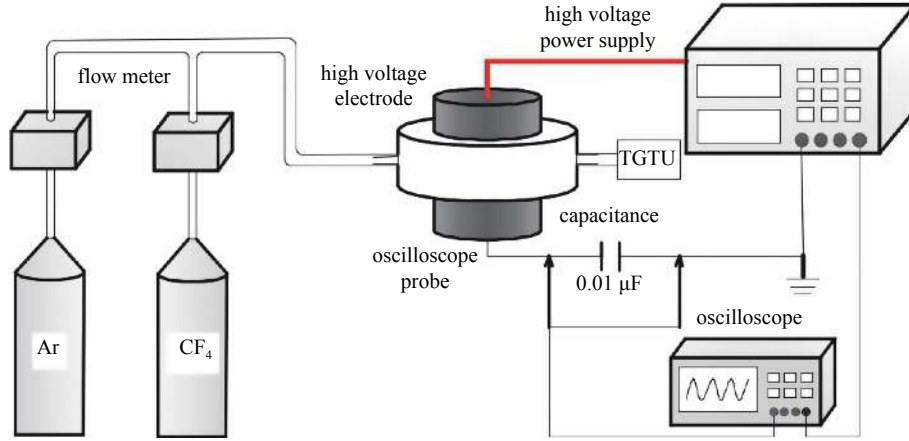


Fig. 2 Plasma DBD fluorination modification platform

图2 等离子体 DBD 氟化改性平台

图3 为等离子体放电时的李萨如图。又有放电功率

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T V I dt = f \int_0^T V \frac{C_m dV_m}{dt} dt = f C_m \int V dV_m = f C_m A \quad (1)$$

式中： V 是电源电压；电容 $C_m=0.1 \mu\text{F}$ ； V_m 是电容 C_m 两端电压；频率 $f=50 \text{ kHz}$ ；对李萨如图进行积分，可得到 $A=3.21 \text{ V}^2$ 。考虑到电源电压经示波器有1000倍衰减，得出放电功率 $P=16.05 \text{ W}$ 。等离子体氟化5 min，样片表面温度达 $63.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ，放置2 min后降到 $32.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ，5 min后基本降到室温。

1.2 表征与测试

为探究等离子体 DBD 氟化对环氧树脂的改性效果及时效性，对等离子体 DBD 氟化处理后6 h内的一组试样进行表面物理形貌与化学组分表征及电气性能测试；并将同批处理的其余足量试样放置在老化箱内样片架上，文献[24-25]中对改性时效性的研究均为大气环境下，本实验对时效性的研究也在大气环境下进行，但为减少温度对实验结果带来的影响，设置老化箱温度为恒温 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。将老化箱中试样分为7组，分别在放置1, 3, 5, 7, 13, 20, 30 d后取出再次进行以下表征测试。

采用扫描电子显微镜 (SEM)、表面轮廓仪对试样表面的物理形貌进行表征，测量粗糙度时，同一处理情况下的样片在处理区域内随机选取3个位置进行测量，结果取平均值；采用X射线光电子能谱分析(XPS)对处理前后的试样表面的化学组分进行表征；利用SM7110型高阻计对试样表面电阻率进行了测试；采用JC2000DM接触角测量仪测量试样的水接触角和二碘甲烷接触角，结合Owens二液法计算试样表面能^[26]。

$$\gamma_{L1} (1 + \cos \theta_1) = 2(\gamma_S^D \gamma_{L1}^D)^{1/2} + 2(\gamma_S^P \gamma_{L1}^P)^{1/2} \quad (2)$$

$$\gamma_{L2} (1 + \cos \theta_2) = 2(\gamma_S^D \gamma_{L2}^D)^{1/2} + 2(\gamma_S^P \gamma_{L2}^P)^{1/2} \quad (3)$$

$$\gamma_L = \gamma_L^D + \gamma_L^P \quad (4)$$

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P \quad (5)$$

式中： γ_L 为液体表面能； γ_L^D 为液体色散力； γ_L^P 为液体极性力； γ_{L1} 、 γ_{L2} 分别为水、二碘甲烷的表面自由能； γ_{L1}^D 、 γ_{L2}^D 分别为水、二碘甲烷的色散力； γ_{L1}^P 、 γ_{L2}^P 分别为水、二碘甲烷的极性力； θ_1 、 θ_2 分别为试样的水接触角、二碘甲烷接触角； γ_S 为固体表面自由能， γ_S^D 为固体试样色散力， γ_S^P 为试样极性力。已知 $\gamma_{L1}^D=21.8$ ， $\gamma_{L2}^D=48.5$ ， $\gamma_{L1}^P=51$ ， $\gamma_{L2}^P=2.3$ ，结合式(2)~式(5)的计算结果得出试样的表面能。测量时，每个试样的接触角重复测量5次取平均值。

试样表面电位衰减特性测试系统与沿面闪络电压测试系统由实验室自行搭建。表面电位测试平台如图4所示，主要仪器设备包括：高压直流电源(0~50 kV)、充电针、静电计(Trek P0865, $\pm 10 \text{ kV}$)、数据采集卡(阿尔泰科技有限公司, USB2884)、配套计算机及软件等。充电针为不锈钢材质，长5 cm，针尖曲率半径约 $25 \mu\text{m}$ 。实验时，

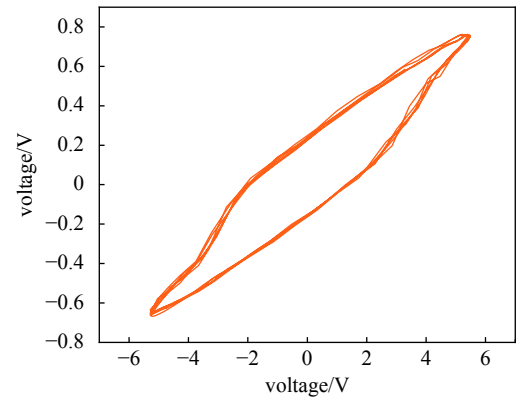

 Fig. 3 Lissajous figure, $P=16.05 \text{ W}$

 图3 李萨如图, $P=16.05 \text{ W}$

首先采用电晕充电方式对试样表面进行电荷注入,设置直流电源电压为 -7 kV ,电晕针距离试样表面 5 mm ,充电时长 1 min ;充电结束后通过二维移动平台将试样移至静电探头下 1 mm 处,设置数据采集卡采样频率为 10 Hz ,利用静电计对表面电位连续监测 30 min 。沿面闪络电压测试系统如图5所示,测量时,将试样放置在针-针电极(不锈钢材质,极间距离 7 mm)下,保证试样上表面与电极紧密贴合,以 0.2 kV/s 匀速加压至试样发生沿面闪络。测量过程中高压探头(带宽 200 MHz ,采样频率 1 GHz)将电压数据传送至示波器(Tektronix DPO),闪络瞬间示波器通过上升边沿触发捕捉并记录沿面闪络发生瞬间的电压值及电压波形。为减小实验误差,对试样每间隔 2 min 重复测量,共测量 10 次,取平均值。

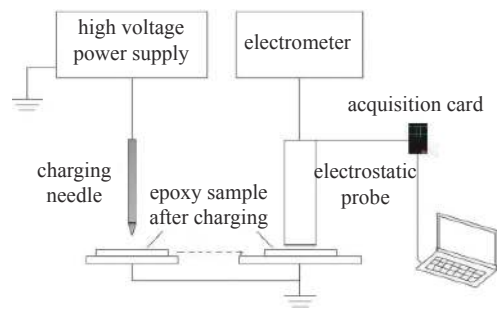


Fig. 4 Surface potential attenuation characteristic test system
图4 表面电位衰减特性测试系统

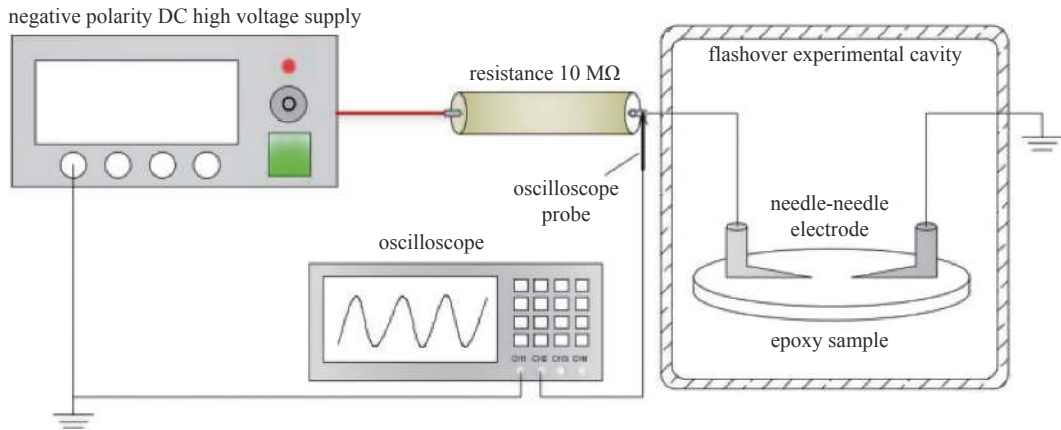


Fig. 5 Surface flashover voltage test system
图5 沿面闪络电压测试系统

2 实验结果与讨论

2.1 物理形貌测试

图6为等离子体处理前后环氧树脂试样的表面轮廓。未处理环氧树脂试样表面较为平整,经等离子体DBD

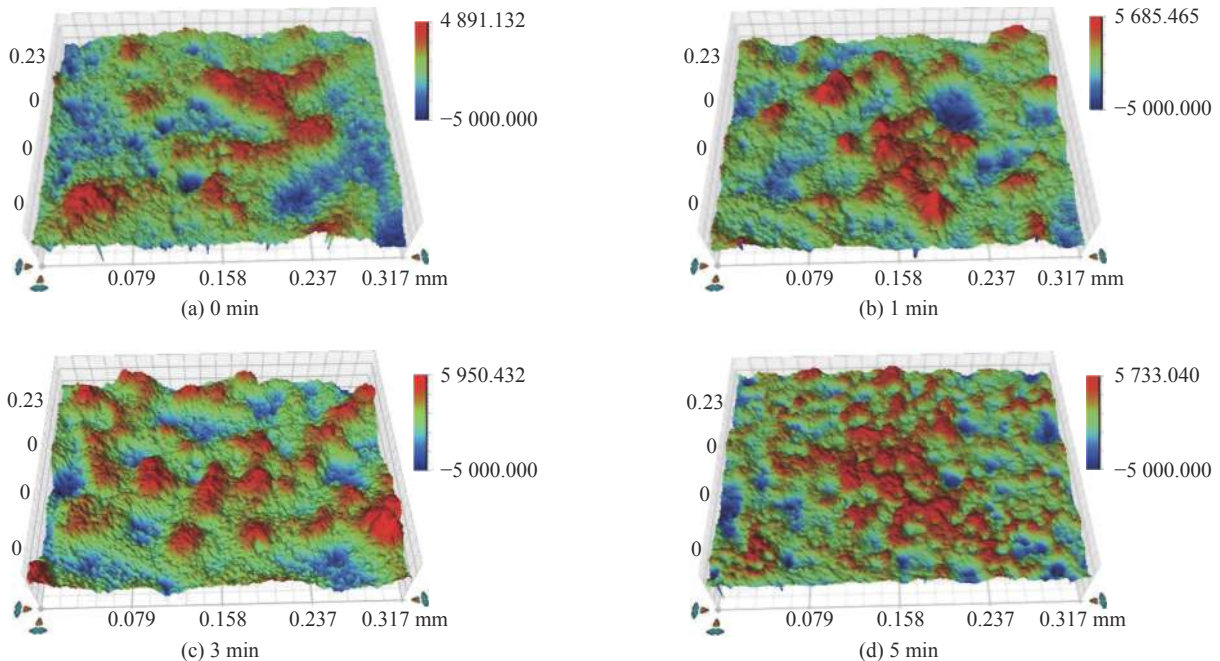


Fig. 6 Surface profile of epoxy resin before and after treatment
图6 处理前后环氧树脂表面轮廓

氟化处理后试样表面出现凸起,且处理 5 min 试样表面凸起明显更密集。分析认为由于等离子体放电的刻蚀作用使得试样表面出现凸起。

图 7 为改性前后环氧树脂试样表面粗糙度 R_a , 由图可以看出,相较于未处理试样, DBD 氟化后粗糙度有所提升,但处理 5 min 试样粗糙度略小于 3 min 试样,这可能是由于 5 min 试样表面凸起增多但起伏相对较低。放置 30 d 后,试样表面粗糙度变化不明显,结果表明放置时间增长对样片表面粗糙度无明显影响。

DBD 氟化处理前后的 SEM 扫描结果如图 8 所示。未处理的环氧树脂表面较为平整, DBD 氟化处理,试样表面显现出一定的凸起。在处理 5 min 的试样 SEM 图像中可以看到较为明显的颗粒状凸起,分析认为这是因为在长时间的等离子体放电作用下试样表层被破坏,导致基体内的 Al_2O_3 填料暴露出来。

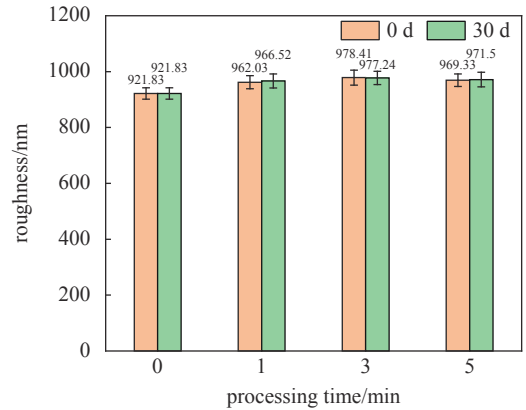


Fig. 7 Roughness test results

图 7 处理前后环氧树脂表面轮廓

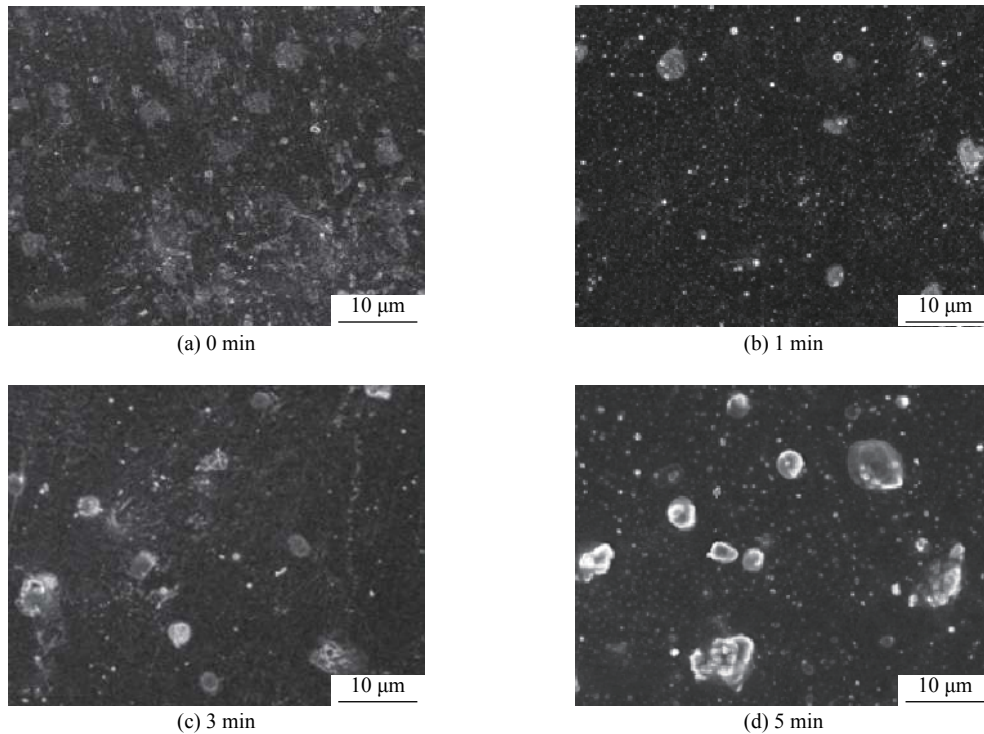


Fig. 8 SEM images before and after fluorination treatment

图 8 SEM 扫描结果

2.2 化学成分与表面能测试

图 9 为改性前后试样表面 XPS 测试结果。图 9(a) 为不同等离子体 DBD 氟化处理时间下环氧树脂表面 XPS 全扫图谱, 图 9(b) 为处理 3 min 试样的 F 元素精扫图, 图 9(c) 为处理 5 min 试样的 Al 元素, 分峰后可以看出 Al_2O_3 填料暴露到表面后, 在等离子体放电过程中也可以为 F 元素的接枝提供活性点, 形成 $AlOFl_x$ 。图 9(d)~图 9(f) 分别为改性 1, 3, 5 min 试样在放置 0, 7, 30 d 的 XPS 测试结果。由图可以看出, 相较于未处理试样, 氟化处理后试样的 XPS 图谱中 C, O 元素对应的吸收峰减弱, 且出现了明显的 F 元素吸收峰。改性后随放置时间增长, 试样表面各元素的吸收峰有所变化, 其中 F 元素的吸收峰均有减小趋势。图 10 为未处理和处理 5 min 的试样放置不同时间后的 C 元素分峰图谱, 由图可以看出, 等离子体 DBD 氟化处理能够在环氧树脂表面引入大量 F 元素, 并形成 C—F 键, 实现对其表面化学组分的改性, 但随放置时间的增长, 其表面化学组分发生明显变化。

为分析改性前后及放置不同时间的试样表面各元素的具体变化情况, 对各试样表面 Al, C, O, F 原子分数进行了统计, 结果如表 1 所示。对比未处理试样的 XPS 测试结果可以看出, 等离子体氟化处理后, 环氧树脂试样表面

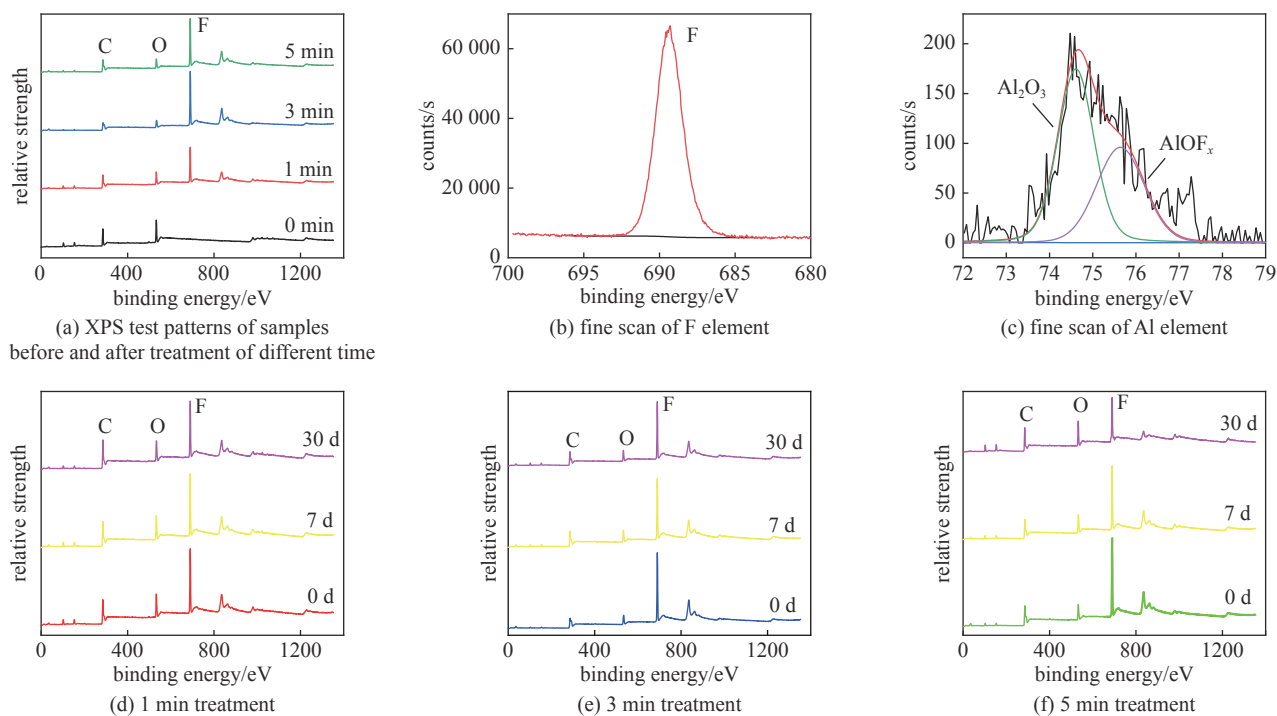


Fig. 9 XPS test results

图 9 XPS 测试结果

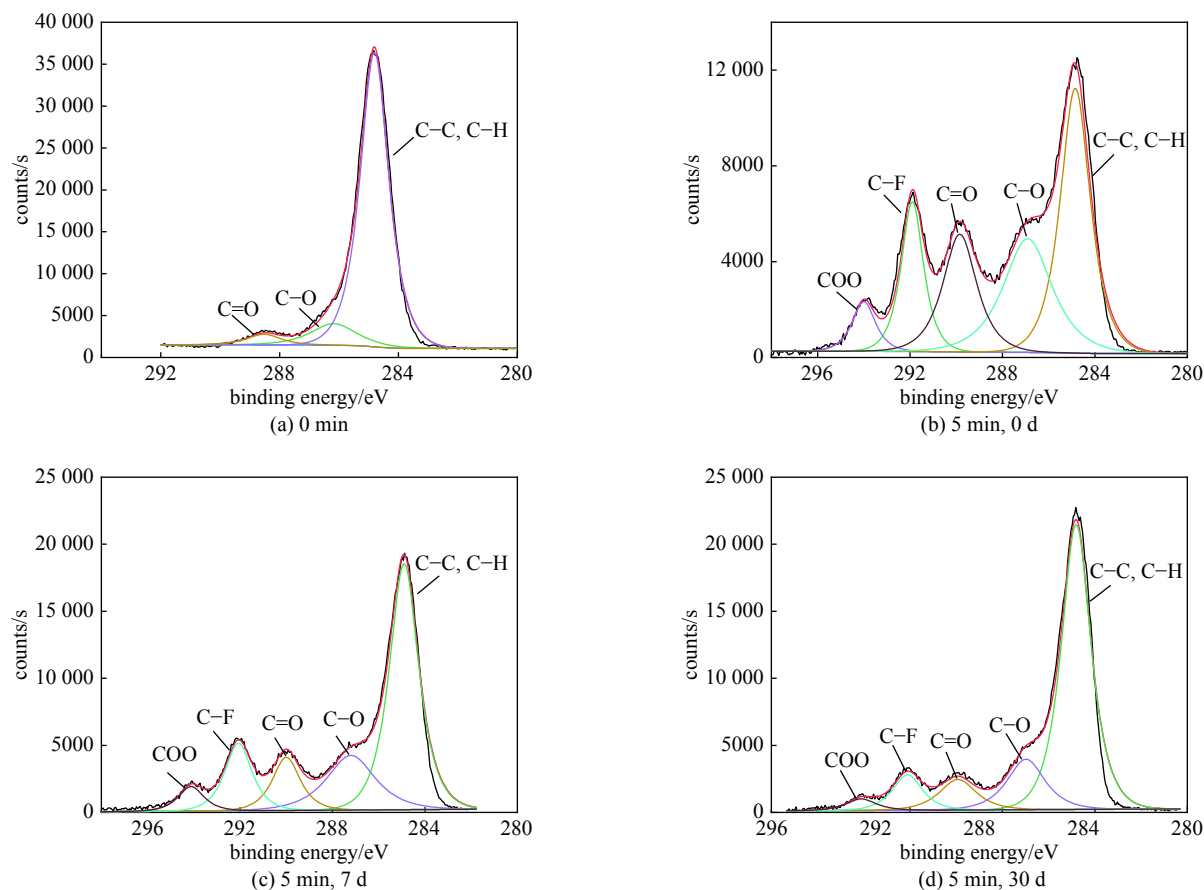


Fig. 10 Peak patterns of C element in samples not treated and treated for 5 min then stored for different time

图 10 不同处理时间的试样 C 元素分峰图谱

的 F 原子含量明显上升, 处理 3 min 试样表面 F 原子分数达 40.41%, 处理时间为 5 min 时略有下降; 另外, 处理 5 min 试样表面的 Al 原子分数明显增大, 这与 SEM 测试结果相符。放置 30 d 后, 试样表面 F 原子含量均有所下降, 其中

表 1 试样表面 Al, C, O, F 原子分数

Table 1 Atom fraction of Al, C, O and F atoms on the surface of the sample

element	atom fraction/%									
	0 d				7 d			30 d		
	0 min	1 min	3 min	5 min	1 min	3 min	5 min	1 min	3 min	5 min
Al	0.25	0.22	0.26	0.5	0.21	0.24	0.58	0.28	0.21	0.66
C	66.43	51.34	47.33	48.99	51.49	48.46	50.31	53.44	49.53	54.45
O	33.26	17.21	11.99	11.85	17.57	13.77	18.79	17.58	16.7	22.14
F	0.06	31.23	40.41	38.66	30.73	37.53	30.32	28.69	33.56	22.76

处理时间为 5 min 的试样变化更为明显。

由以上结果可以看出改性后环氧树脂试样表面化学组分发生变化, F 元素明显增多, 但随放置时间增长, F 元素含量又有所下降, 处理 5 min 试样尤为明显, 这可能是因为长时间的等离子体放电导致环氧树脂试样表面遭到一定破坏, 含 F 基团被剥离, 未能实现有效接枝; 并且在等离子体放电中化学键被打断重组, 但这些新形成的化学键与分子链具有易变性^[27], 故随放置时间增长, 样片表面化学组分发生了明显变化。

图 11 为试样表面接触角测试结果, 图 12 为等离子体氟化后放置不同时间的环氧树脂试样表面自由能的测试结果。刚处理后的试样表面疏水性增大, 表面能下降, 这主要是因为等离子体氟化处理在试样表面引入大量 F 元素, 具有疏水性^[28]。处理完的试样在放置过程中的氧化使得其表面极性基团增多, 亲水性增加, 表面能增大。从测试结果中可以看出, 时效性在放置的 3~7 d 内比较明显, 且处理时长为 5 min 的试样时效性更明显。分析认为由于经高能态等离子体处理后试样表面处于不稳定状态, 3~7 d 内试样表面化学组分的变化以及与空气接触之后发生氧化, 使得其表面的自由能明显上升; 之后试样表面化学组分趋于稳定, 但仍存在缓慢氧化作用。较长时间的等离子体处理使得环氧树脂表面遭到一定程度破坏, 处理后表面化学组分变化更多, 故长时间的等离子体氟化改性后的环氧树脂对放置时间更敏感。

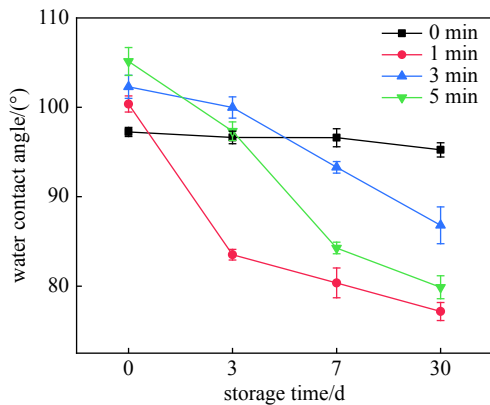


Fig. 11 Water contact angle test results

图 11 水接触角测量结果

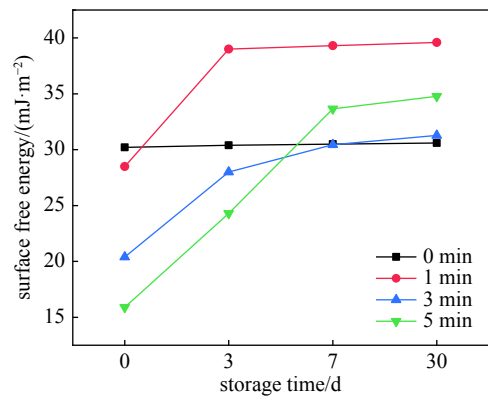


Fig. 12 Surface free energy test results

图 12 表面自由能测试结果

2.3 表面电气性能测试

本研究对处理前后环氧树脂试样的表面电阻率、表面电位衰减以及沿面闪络电压进行了测量。图 13 为等离子体 DBD 氟化处理前后, 以及处理后放置 30 d 的环氧树脂试样的表面电阻率。文献 [29-31] 表明, 电阻率越小, 越有助于加快表面电荷沿着介质表面迁徙过程, 达到促进表面电荷快速消散的目的。由图可以看出, 经等离子体氟化处理后试样表面电阻率有所减小, 处理 3 min 时减小到 $2.7 \times 10^{17} \Omega$, 相比未处理的减小了约 2 个数量级, 放置 30 d 后试样的表面电阻率略有增大, 变化不明显。

图 14 为改性前后试样在表面电位衰减曲线。由图可以看出, 改性后试样表面的初始电位增大。结合 XPS 测试结果可以推断, 经等离子体 DBD 氟化处理后接枝的 F 元素在环氧树脂试样表面形成氟化层, 又由于 F 元素具有电负性, 这使得电晕充电注入环氧树脂试样表面的负电荷难以进入基体, 故处理后的试样表面初始电位大于未处理试样^[32]。处理时间为 3 min 的试样表面初始电位最高, 这可能是表面的 F 元素接枝更均匀致密, 负极性电荷难以注入环氧树脂试样机体, 但处理时间大于 3 min 后, 因等离子体放电使得试样表面遭到一定程度的破坏, 反而会影

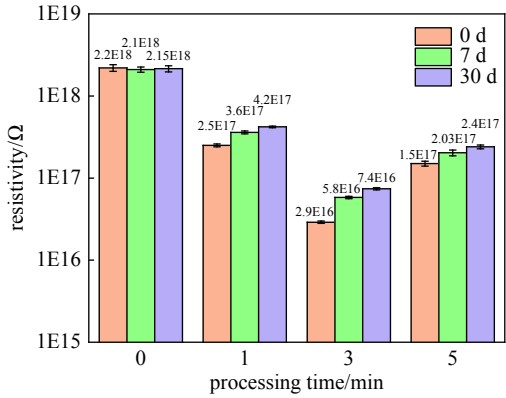


Fig. 13 Surface conductivity test

图 13 表面电导率测试

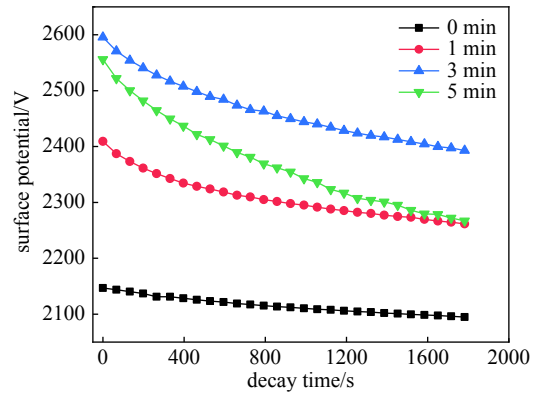
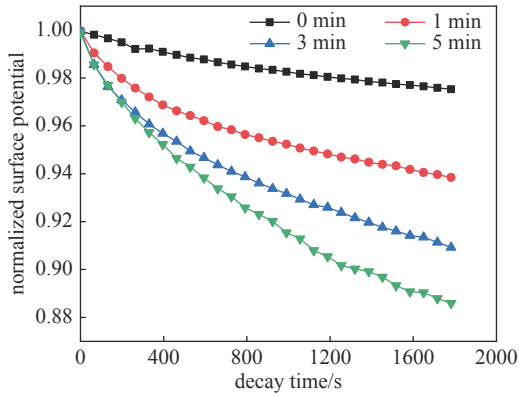


Fig. 14 Initial potential on the sample surface

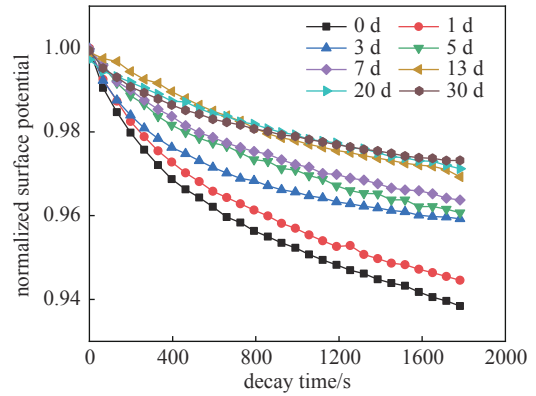
图 14 试样表面电位衰减曲线

响 F 元素的均匀接枝, 因此表面初始电位也有所下降。

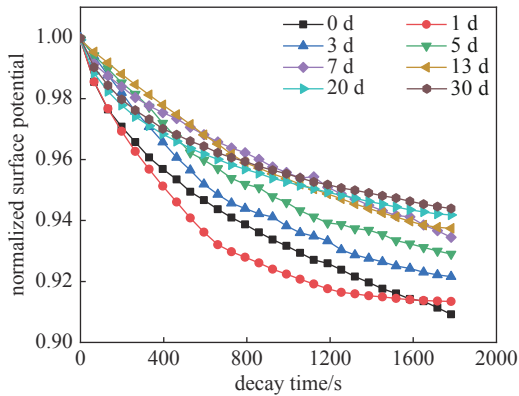
为更方便地比较试样表面电位衰减, 将表面电位进行了均一化处理, 图 15(a)~图 15(d) 分别为等离子体 DBD 氟化处理完 6 h 内环氧树脂试样表面电位衰减曲线、处理时间为 1, 3, 5 min 试样放置不同时间的表面电位衰减曲线。表面电位衰减与表面电荷消散是相对应的, 电晕充电之后, 注入材料表面的负电荷消散途径主要有 3 种: 沿材料表面消散、向材料基体内部消散、与空气中的正极性粒子中和^[33]。在测试时监测环境相对湿度在 20% 以下, 所以本实验中主要的消散途径为前两种^[34]。由于处理之后表面具有电负性的氟化层的存在, 导致处理后试样表面负电荷难以向基体内消散, 结合图 15(a) 可以看出等离子体 DBD 氟化处理加速了环氧树脂试样表面电荷的沿面消散速率, 随处理时间增长, 消散速率越快。由图 15(b)~图 15(d) 可以看出, 随放置时间延长, 处理 1, 3, 5 min 试样表面电位衰减均变慢, 并且这种变化在 7 d 内比较明显, 这与前面所分析的试样表面化学组分及表面自由能的时效性规律相符。



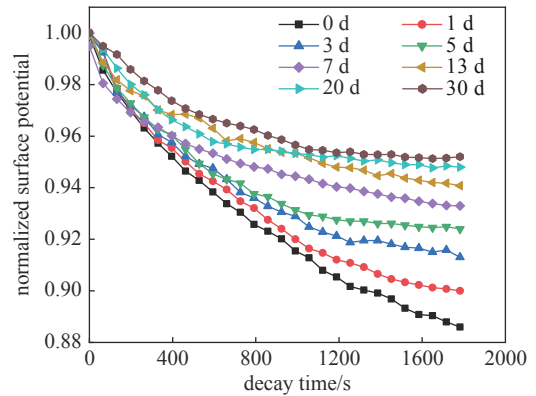
(a) within 6 hours after treatment



(b) samples treated for 1 min



(c) samples treated for 3 min



(d) samples treated for 5 min

Fig. 15 Surface potential attenuation test results

图 15 表面电位衰减测试结果

文献 [35-36] 研究表明, 表面电荷消散与材料表面陷阱特性之间存在关联关系, 陷阱会束缚电荷, 陷阱能级越深, 电荷越难以逃逸; 陷阱能级越浅, 电荷越易逃逸, 从而加快了电荷消散。J. G. Simmons 等^[37] 基于能带理论研究, 提出了等温衰减电流法 (IDC) 来计算材料表面的陷阱特性, 计算公式为

$$E_t = k_B T \ln(f_a t) \quad (6)$$

$$N_t = \frac{4\epsilon_0\epsilon_r}{eL^2k_B T} \left| t \frac{d\varphi(t)}{dt} \right| \quad (7)$$

式中: E_t 为陷阱能级; N_t 为陷阱密度; k_B 为玻耳兹曼常数; T 为测试温度; t 为测试时间; f_a 为电子逃逸频率; ϵ_0 为真空介电常数; ϵ_r 为复合材料的相对介电常数; L 为试样的总厚度; e 为元电荷; $\varphi(t)$ 为测试试样的表面电位。

图 16(a)~图 16(d) 分别为等离子体 DBD 氟化处理完 6 d 内环氧树脂试样表面陷阱特性曲线、处理时间为 1, 3, 5 min 试样放置不同时间的陷阱曲线。由图可以看出, 经等离子体 DBD 氟化处理之后环氧树脂试样表面陷阱能级变浅, 随放置时间增长试样表面陷阱能级逐渐加深, 这也验证并进一步证明了该处理一定程度上改善了环氧树脂试样的表面电气性能, 且这种改性存在一定的时效性。

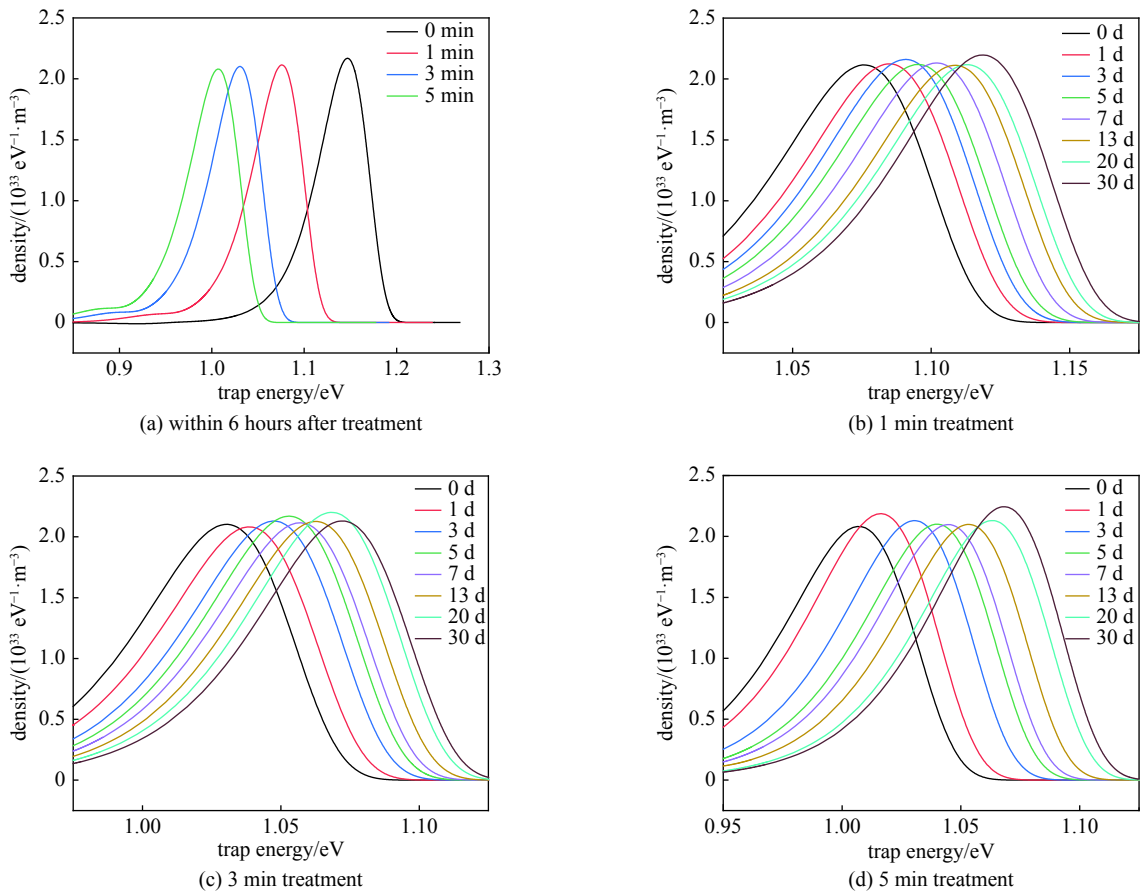


Fig. 16 Surface trap characteristic curves

图 16 表面陷阱特性曲线

图 17 为沿面闪络电压测试结果, 经等离子体 DBD 氟化处理之后, 环氧树脂试样的沿面闪络电压有明显提升。处理 3 min 的试样闪络电压达到最高 10.78 kV, 相较于未处理试样提升了 16.67%, 处理时间为 5 min 的试样闪络电压略有下降。与前面的时效性规律相类似, 等离子体 DBD 氟化处理在闪络电压上也表现出时效性, 且依旧在处理 7 d 内更为明显。放置 30 d 之后, 闪络电压均有比较明显的下降, 但闪络电压随处理时间变化的基本趋势没有改变。分析认为 F 元素的接枝使得环氧树脂试样表面陷阱能级变浅, 电子更容易从陷阱逃逸, 加快了表面电荷的消散速率, 使得电场畸变减小, 从而提升了沿面闪络电压。处理时间越长, 接枝的 F 元素越多, 且氟化层越致密与均匀, 但长时间放电处理可能使得表面遭到破坏, F 元素含量也下降, 故对绝缘的改性效果也有所下降, 但仍优于未处理的试样。随着放置时间增长, 试样表面化学组分发生变化, 陷阱能级略有加深, 表面电荷消散速度也有所下降, 这也进一步导致了闪络电压的下降。由图 17 还可以看出, 放置 30 d 后, 闪络电压均有所下降, 处理时间为

3 min 的试样闪络电压变化最小, 而处理时间为 1, 5 min 的试样变化较明显, 这可能和处理后表面氟化层的致密度与均匀度有关, 故处理时间 3 min 会使得 F 元素的接枝更为牢固, 从而减缓等离子体 DBD 氟化改性环氧树脂的时效性。

3 结论

(1) 等离子体 DBD 氟化处理能够在环氧树脂试样表面引入大量 F 元素, F 元素的引入使得试样表面电阻率减小, 电位衰减速率加快, 减小电场畸变, 提高了闪络电压。

(2) 处理时间为 3 min 时对试样表面的改性效果最佳, 且随放置时间增长, 各项性能劣化不明显。

(3) 在高能态等离子体处理后重组化学键及分子链的易变性与放置过程中的氧化共同作用下, DBD 改性效果随放置时间增长而减弱, 表现出比较明显的时效性, 放置 30 d 后, F 元素含量下降, 疏水性降低, 表面能增大, 表面电位衰减速率有所减慢, 闪络电压也有所下降, 但均优于未处理试样。

参考文献:

- [1] 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)
- [2] Li Shengtao, Yu Shihu, Feng Yang. Progress in and prospects for electrical insulating materials[J]. High Voltage, 2016, 1(3): 122-129.
- [3] 杨雯捷, 王勳, 李逢, 等. 软X射线辐照对绝缘材料沿面闪络性能的影响[J]. 强激光与粒子束, 2015, 27: 095002. (Yang Wenjie, Wang Meng, Li Feng, et al. Impact of soft X-ray irradiation on surface flashover performance of insulating material[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2015, 27: 095002)
- [4] 谢庆, 刘熊, 吴高林, 等. SF₆ 中环氧树脂纳秒脉冲沿面闪络实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(24): 6727-6735. (Xie Qing, Liu Xiong, Wu Gaolin, et al. Experiment study of surface flashover on epoxy resin discharged by nanosecond pulses in SF₆[J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(24): 6727-6735)
- [5] 齐波, 高春嘉, 赵林杰, 等. 交/直流电压下气体绝缘变电站盆式绝缘子表面电荷对闪络电压的影响[J]. 高电压技术, 2017, 43(3): 915-922. (Qi Bo, Gao Chunjia, Zhao Linjie, et al. Influence of surface charge on flashover voltage of gas insulated substation basin insulator under AC and DC voltage[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(3): 915-922)
- [6] 柯昌凤, 刘文元, 段荔, 等. 表面改性对绝缘子真空沿面闪络特性的影响[J]. 强激光与粒子束, 2014, 26: 065010. (Ke Changfeng, Liu Wenyuan, Duan Li, et al. Influence of surface modification on vacuum flashover performance of insulators[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2014, 26: 065010)
- [7] 章程, 邵涛, 严萍. 纳秒脉冲介电阻挡放电在聚合物绝缘材料表面改性中的应用[J]. 绝缘材料, 2014, 47(2): 1-7. (Zhang Cheng, Shao Tao, Yan Ping. Application of nanosecond pulse dielectric barrier discharge in surface modification of polymer insulating materials[J]. Insulating Materials, 2014, 47(2): 1-7)
- [8] 冉昭玉, 杜伯学, 李进, 等. 输电管道中环氧树脂绝缘子氟化改性研究现状[J]. 广东电力, 2018, 31(8): 18-26. (Ran Zhaoyu, Du Boxue, Li Jin, et al. Research status of fluorination modification of epoxy resin insulators in transmission pipelines[J]. Guangdong Electric Power, 2018, 31(8): 18-26)
- [9] 郭跃文, 刘文元, 霍艳坤, 等. 表面喷砂对有机玻璃沿面闪络性能影响[J]. 强激光与粒子束, 2020, 32: 065002. (Guo Yuewen, Liu Wenyuan, Huo Yankun, et al. Influence of surface sand blasting treatment on vacuum surface flashover characteristics of PMMA insulator[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2020, 32: 065002)
- [10] 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)
- [11] 江汇, 余德平, 吕程, 等. 层流等离子体制备球形氧化铝粉末的实验研究[J]. 强激光与粒子束, 2018, 30: 079002. (Jiang Hui, Yu Deping, Lü Cheng, et al. Experimental study on preparation of spherical alumina powder by laminar plasma jet[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2018, 30: 079002)
- [12] Huang Bangdou, Zhang Cheng, Adamovich I, et al. Surface ionization wave propagation in the nanosecond pulsed surface dielectric barrier discharge: the influence of dielectric material and pulse repetition rate[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2020, 29: 044001.
- [13] Huang Bangdou, Zhang Cheng, Zhu Wenchao, et al. Ionization waves in nanosecond pulsed atmospheric pressure plasma jets in argon[J]. High Voltage, 2021.
- [14] 林浩凡, 王瑞雪, 谢庆, 等. 等离子体射流快速改性促进表面电荷衰减[J]. 电工技术学报, 2017, 32(16): 256-264. (Lin Haofan, Wang Ruixue, Xie Qing, et al. Rapid surface modification by plasma jet to promote surface charge decaying[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2017, 32(16): 256-264)
- [15] Shao Tao, Zhou Yixiao, Zhang Cheng, et al. Surface modification of polymethyl-methacrylate using atmospheric pressure argon plasma jets to improve surface flashover performance in vacuum[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22(3): 1747-1754.
- [16] Shao Tao, Yang Wenjin, Zhang Cheng, et al. Enhanced surface flashover strength in vacuum of polymethylmethacrylate by surface modification using atmospheric-pressure dielectric barrier discharge[J]. Applied Physics Letters, 2014, 105: 071607.
- [17] 海彬, 章程, 王瑞雪, 等. 等离子体沉积类SiO₂薄膜抑制环氧树脂表面电荷积聚[J]. 高电压技术, 2017, 43(2): 375-384. (Hai Bin, Zhang Cheng, Wang

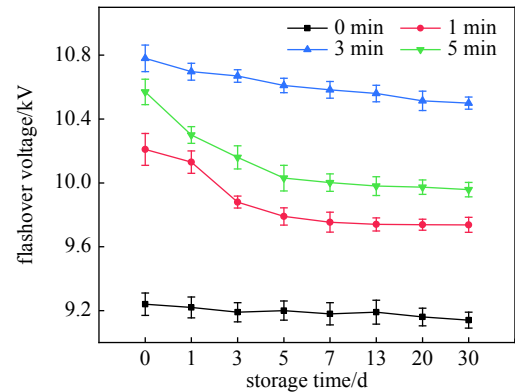


Fig. 17 Test results of flashover voltage

图 17 闪络电压测试结果

- Ruixue, et al. Plasma depositing SiO₂-like film to suppress surface charge accumulation on epoxy resin[J]. *High Voltage Engineering*, 2017, 43(2): 375-384
- [18] Ishikawa S, Yukimura K, Matsunaga K, et al. The surface modification of poly(tetrafluoroethylene) film using dielectric barrier discharge of intermittent pulse voltage[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 130(1): 52-56.
- [19] Chen Weimin, Zhou Xiaoyan, Zhang Xiaotao, et al. Fast enhancement on hydrophobicity of poplar wood surface using low-pressure dielectric barrier discharges (DBD) plasma[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 407: 412-417.
- [20] 李至仁, 刘禹佳, 胡蕊, 等. 等离子体处理工艺对聚乙烯木塑复合材料表面时效性的影响[J]. *化学与粘合*, 2015, 37(5): 325-328. (Li Zhiren, Liu Yujia, Hu Rui, et al. The effect of plasma treatment on the surface aging of polyethylene wood plastics composites[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2015, 37(5): 325-328)
- [21] 刘杨, 邸明伟. 聚合物等离子体表面改性时效性的研究进展[J]. *粘接*, 2011, 32(3): 79-83. (Liu Yang, Di Mingwei. Research progress of ageing effect of plasma surface modification for polymer materials[J]. *Adhesion in China*, 2011, 32(3): 79-83)
- [22] Abenojar J, Torregrosa-Coque R, Martínez Miguel A, et al. Surface modifications of polycarbonate (PC) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) copolymer by treatment with atmospheric plasma[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203(16): 2173-2180.
- [23] 王静, 孟伶智, 任航, 等. 等离子体处理的时效性对芳Ⅲ/双马复合材料耐湿热性能的影响[J]. *装备环境工程*, 2018, 15(2): 41-44. (Wang Jing, Meng Lingzhi, Ren Hang, et al. Effects of plasma aging behaviour on damp heat resistance of aramid fiber Ⅲ/BMI composite[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2018, 15(2): 41-44)
- [24] Zhang Cheng, Ma Yiyang, Kong Fei, et al. Atmospheric pressure plasmas and direct fluorination treatment of Al₂O₃-filled epoxy resin: A comparison of surface charge dissipation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 362: 1-11.
- [25] 马翔洋, 章程, 孔飞, 等. 次大气压介质阻挡放电处理环氧树脂对表面电荷消散的影响及老化特性[J]. *电工技术学报*, 2018, 33(22): 5168-5177. (Ma Yiyang, Zhang Cheng, Kong Fei, et al. Surface treatment of epoxy resin by sub-atmospheric-pressure dielectric barrier discharge: the effect on surface charge dissipation and aging characteristics[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2018, 33(22): 5168-5177)
- [26] Luner P E, Oh E. Characterization of the surface free energy of cellulose ether films[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 181(1/3): 31-48.
- [27] Morent R, De Geyter N, Leys C, et al. Study of the ageing behaviour of polymer films treated with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(18): 7847-7854.
- [28] Tursi A, De Vietro N, Beneduci A, et al. Low pressure plasma functionalized cellulose fiber for the remediation of petroleum hydrocarbons polluted water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 773-782.
- [29] 高文强, 张博雅, 张贵新. 硅橡胶材料表面电荷消散现象[J]. *高电压技术*, 2017, 43(2): 468-475. (Gao Wenqiang, Zhang Boya, Zhang Guixin. Surface charge decay on silicone rubber materia[J]. *High Voltage Engineering*, 2017, 43(2): 468-475)
- [30] Que Longkai, An Zhenlian, Ma Yong, et al. Improved DC flashover performance of epoxy insulators in SF₆ gas by direct fluorination[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2017, 24(2): 1153-1161.
- [31] Li Jianying, Zhou Fusheng, Min Daomin, et al. The energy distribution of trapped charges in polymers based on isothermal surface potential decay model[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2015, 22(3): 1723-1732.
- [32] 詹振宇, 阮浩鸥, 律方成, 等. 等离子体氟化改性环氧树脂及其在C₄F₇N/CO₂混合气体中电气性能研究[J]. *电工技术学报*, 2020, 35(8): 1787-1798. (Zhan Zhenyu, Ruan Haoou, Lü Fangcheng, et al. Plasma fluorinated epoxy resin and its insulation properties in C₄F₇N/CO₂ mixed gas[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2020, 35(8): 1787-1798)
- [33] 张贵新, 张博雅, 王强, 等. 高压直流GIL中盆式绝缘子表面电荷积聚与消散的实验研究[J]. *高电压技术*, 2015, 41(5): 1430-1436. (Zhang Guixin, Zhang Boya, Wang Qiang, et al. Experiment study of surface charge accumulation and decay on a cone-type insulator in HVDC GIL[J]. *High Voltage Engineering*, 2015, 41(5): 1430-1436)
- [34] 律方成, 刘春博, 詹振宇, 等. 等离子体氟化纳米SiC/环氧复合涂层对环氧树脂网络特性的影响[J]. *高电压技术*, 2020, 46(7): 2444-2452. (Lü Fangcheng, Liu Chunbo, Zhan Zhenyu, et al. Effect of plasma fluorinated nano-SiC/epoxy composite coating on the flashover characteristics of epoxy resin[J]. *High Voltage Engineering*, 2020, 46(7): 2444-2452)
- [35] Shen Wenwei, Mu Haibao, Zhang Guanjun, et al. Identification of electron and hole trap based on isothermal surface potential decay model[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113: 083706.
- [36] 刘畅, 宋法伦, 朱明冬, 等. 氮离子注入对聚四氟乙烯表面电荷积聚和消散特性的影响[J]. *强激光与粒子束*, 2020, 32: 075001. (Liu Chang, Song Falun, Zhu Mingdong, et al. Influence of nitrogen ion implantation on surface charge accumulation and dissipation of polytetrafluoroethylene[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2020, 32: 075001)
- [37] Simmons J G, Tam M C. Theory of isothermal currents and the direct determination of trap parameters in semiconductors and insulators containing arbitrary trap distributions[J]. *Physical Review B*, 1973, 7(8): 3706-3713.