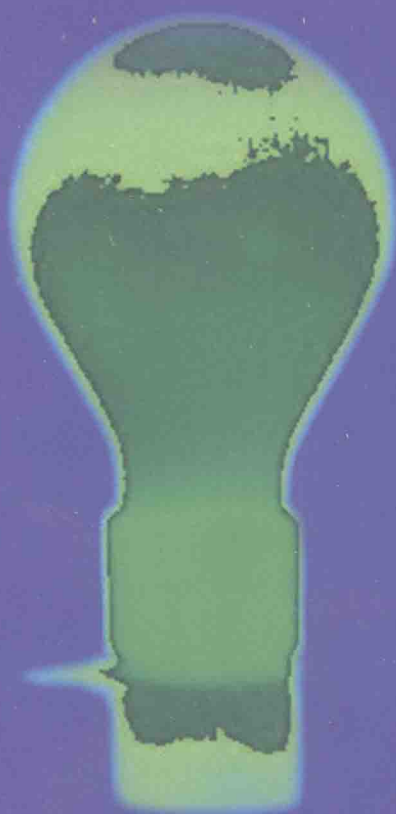




气体放电在工业中的应用研究

Qiti Fangdian zai Gongyezhong de
Yingyong Yanjiu

王长全 著



山东大学出版社

气体放电在工业中的应用研究

王长全 著

山东大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

气体放电在工业中的应用研究/王长全著.

—济南:山东大学出版社,2014.8

ISBN 978-7-5607-5115-3

I. ①气… II. ①王… III. ①放电—应用—工业—研究
IV. ①0461 ②T

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 199585 号

责任策划:郑琳琳

责任编辑:耿 斐

封面设计:张 荔

出版发行:山东大学出版社

社 址 山东省济南市山大南路 20 号

邮 编 250100

电 话 市场部(0531)88364466

经 销:山东省新华书店

印 刷:山东省英华印刷厂

规 格:787 毫米×1092 毫米 1/16

11.5 印张 231 千字

版 次:2014 年 8 月第 1 版

印 次:2014 年 8 月第 1 次印刷

定 价:58.00 元

版权所有,盗印必究

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社营销部负责调换

前 言

近年来,我国政府在节能减排方面出台了一系列的方针政策及法律法规,开展了环境治理、绿色照明等一批重点工程,取得了较大的成效。环境治理需采用环境友好的技术处理“三废”;绿色照明需要采用环保、高效的技术提高能量的转化效率。气体放电等离子体是环境友好且常用于气体放电光源中的物质,涉及高电压与绝缘技术中的气体放电理论及其应用,是电工电能新技术,目前已成国内外研究的热点。

气体放电等离子体技术是通过在绝缘介质中施加交流或直流电压,使气体介质击穿放电,产生等离子体,广泛应用于材料处理、环境治理、绿色照明、生物医学及雷电防护等领域。气体放电等离子体技术根据放电气体的压力可分为高气压放电和低气压放电;根据放电特性可分为容性放电和感性放电。本书主要研究高气压容性放电等离子体表面处理和低气压下的感性放电的气体放电光源。

本书采用理论与实验相结合的方式,考察了大气压介质阻挡放电等离子体对工业材料的表面处理,分析了等离子体对材料表面性能的影响,同时,也采用电感耦合放电设备及样品灯对绿色照明无极灯的放电性能、光效影响因素等进行了较详细的研究。

本书主要包括两部分内容:第一篇为容性气体放电在材料改性方面的研究,包括5章。第二篇为感性气体放电改善无极灯性能的研究,包括4章。

本书编写作过程中得到了浙江大学电气工程学院何湘宁教授、清华大学电机与应用电子技术系王新新教授、张贵新教授的指导;部分研究工作得到了浙江大学电气工程学院和清华大学电机工程及应用电子技术系老师和同门师兄弟、师姐妹的帮助。感谢在本书编写过程中所有支持和帮助的朋友们!

由于气体放电在工业中的应用面广,内容复杂;本书编写时间紧,作者水平有限,书中疏漏之处在所难免,还请同行专家和广大读者不吝赐教。

编 者

2014年7月于北京劳动职业学院

目 录

第一篇 气体放电对材料改性的研究

第 1 章 研究背景	3
1.1 等离子体	3
1.2 介质阻挡放电 (DBD)	3
1.3 大气压 DBD 等离子体表面改性机理	5
1.4 大气压 DBD 对玻璃和聚合物塑料表面改性的研究现状	6
1.5 大气压 DBD 表面改性存在的问题	11
第 2 章 气体放电 DBD 的电源及电极特性	13
2.1 引 言	13
2.2 大气压 DBD 电源	14
2.3 大气压 DBD 放电装置	17
2.4 大气压 DBD 对电极表面特性的影响	19
第 3 章 大气压 DBD 等离子体对玻璃表面改性的研究	26
3.1 引 言	26
3.2 实验方法	26
3.3 结果与讨论	27
第 4 章 大气压 DBD 对聚合物表面改性的研究	34
4.1 普通 DBD 对聚合物表面改性的研究	34



4.2	水电极 DBD 对聚丙烯的改性研究	66
4.3	磁场辅助的 DBD 改性 PP 薄膜研究	71
4.4	磁场增强的 DBD 改性 PET 薄膜研究	79
第 5 章 大气压 DBD 表面改性的神经网络模型		86
5.1	引 言	86
5.2	实 验	87
5.3	神经网络基本理论	87
5.4	神经网络建模	89
 第二篇 感性气体放电改善无极灯性能的研究 		
第 6 章 感性放电无极灯基础		102
6.1	研究背景	104
6.2	无极灯的研究进展	105
第 7 章 无极灯的工作原理及实验系统		110
7.1	高频无极灯的结构	110
7.2	高频无极灯的工作原理	112
7.3	无极灯实验平台	119
第 8 章 无极灯的特性研究		129
8.1	无极灯的阻抗特性	129
8.2	无极灯的启动特性	134
8.3	无极灯的稳定特性	137
8.4	无极灯的温度特性	140
8.5	无极灯等离子体参数的空间分布特性	143
第 9 章 影响无极灯光效因素的研究		147
9.1	无极灯光效的影响因素分析	147
9.2	影响无极灯光照度的因素研究	150
9.3	影响 Hg 253.7nm 共振线强度的因素研究	161
参考文献		174

第一篇 气体放电对材料改性的研究

随着对能源紧张、环境保护和温室效应等问题的关注，节能和环保的低温等离子体加工技术引起了世界各国的高度重视。尽管低气压辉光放电能够获得稳定的低温等离子体，但是由于需要真空设备和特殊的气体成分，加工成本高，不适合工业中的自动化连续加工。为了解决这个问题，大气压低温等离子体源获得了很大的发展，其中大气压 DBD(Dielectric Barrier Discharge, 介质阻挡放电)由于能在大气环境下获得均匀、稳定的低温等离子体，具有广阔的工业应用背景而成为当今研究的热点之一。而利用电力、电子技术实现高性能 DBD 是电力、电子技术的新方向。

材料表面特性与摩擦、磨损、氧化腐蚀、润湿、黏接等现象密切相关，对表面进行处理能够改善材料的耐磨性、抗腐蚀性、润湿性和黏接性等表面性能，因此，材料表面改性技术是目前材料科学重要的领域。

大气压空气 DBD 等离子体具有低温和材料表面改性的双重优点，近年来成为学术界和工业界竞相研究的热点。尽管前人在这方面的研究已取得了一些有意义的成果，但还存在以下不足，如：(1)未研究 DBD 对电极表面特性的影响，这对电极材料的选择和优化是不利的。(2)未研究中频电源 DBD 对玻璃表面放电微区的影响及其在制备憎水玻璃中的应用，这不利于将 DBD 等离子体改性技术用于制备新型玻璃。(3)未采用正交实验研究大气压 DBD 的电源参数和电极参数组合对聚丙烯表面润湿性、粗糙度等性能的影响，这不利于设计较好的材料表面改性放电系统。(4)未将神经网络技术应用用于大气压 DBD 对材料表面改性的建模中，这使得工程上不能简便地预测 DBD 等离子体表面改性效果，造成检测成本增加。解决这些问题不但能实现对大气压空气 DBD 放电系统的参数优化，而且能高效地对材料表面进行改性，节约了能源，降低了加工成本，此外还可以制备具有不同特点的新型玻璃。

鉴于此，本篇采用自制的大气压空气 DBD 放电系统，重点研究了 DBD 等离子体对电极表面特性的影响，对玻璃及聚合物的表面改性的影响等。文中采用正交均匀实验设计、统计分析、人工智能等方法和接触角测量仪、原子力显微镜、扫描电镜、能量色散谱和 X 射线光电子能谱等仪器进行了大量的实验和测试，获得的主要研究成果为：



1. 研制了大气压空气 DBD 放电系统, 并应用该系统研究了空气 DBD 对铜、单晶硅电极表面特性的影响, 为电极优化、电源设计提供了一定的理论基础。结果表明, 放电系统能实现稳定放电。空气 DBD 等离子体通过刻蚀、溅射、氧化和氮化等作用改变了电极表面的形貌、化学成分及润湿性。处理后, 表面粗糙度增加。表面层引入了氧、氮元素, 且氧含量高于氮含量。辅助吹氮气增强了电极表面的氧化。处理后电极表面的润湿性提高。这些表明, 大气压 DBD 造成了电极表面的腐蚀, 这将会降低电极的使用寿命。

2. 研究了大气压空气 DBD 对玻璃表面的影响, 发现细丝 DBD 等离子体刻蚀不仅改变了玻璃表面微区的微结构, 而且还改变了微区的成分, 这一发现对于等离子体制备新型玻璃材料具有重要意义。采用中频电源对玻璃表面激活和随后以二甲基硅油为憎水剂的憎水实验表明, 放电功率和处理时间增加, 表面活性(用接触角降低表示)和憎水性增强, 最高憎水接触角达 105° 。原子力显微镜观察不同时间处理的玻璃表面, 发现粗糙度增加。憎水处理的结果表明, 采用中频电源 DBD 制备憎水玻璃是可能的, 这为工程上制备憎水玻璃提供了一条新的途径。

3. 采用中频电源空气 DBD 对影响聚丙烯表面改性的电源参数和电极参数的影响进行了较为全面的分析。同时还采用正交实验, 分析了放电功率、处理时间和放电间隙的组合对接触角、表面氧含量和氧碳比的影响, 得到了置信区间为 90% 的回归方程。采用 X 射线光电子能谱对不同处理时间和不同参数组合实验的试样进行测试, 结果表明, PP 表面经空气 DBD 等离子体处理后, 引入的含氧和含氮官能团可能有 $\text{O}-\text{C}$, $\text{OH}-\text{C}$, $\text{O}=\text{C}$, $\text{O}-\text{C}-\text{O}$, $\text{O}-\text{C}=\text{O}$, COOH , $\text{O}-\text{CO}-\text{O}$ 和 $\text{R}-\text{NH}_x$, $\text{R}-\text{CONH}_2$, NHCOOH , $-\text{C}=\text{O}$ 等。采用铝—不锈钢平板电极、16kHz 电源和 1.5mm 放电间隙研究等离子体剂量对表面接触角退化性的影响结果表明, 等离子体剂量的优化值为 1.5kJ。大气压空气 DBD 处理聚丙烯粉体, 降低分子量和熔点的结果表明, DBD 能降解聚丙烯。相同放电条件对不同聚合物基体表面改性的对比结果表明, 所设计 DBD 放电系统能有效地改性聚合物表面, 同时基体性质对处理结果也有影响。因为可以有效控制放电参数, 所以改变放电条件可以有效控制材料表面的形貌、化学成分和润湿性。这些为建立大气压 DBD 等离子体表面改性模型奠定了基础。

4. 采用均匀实验设计和人工智能技术对大气压空气 DBD 放电参数与玻璃表面憎水性、聚合物表面亲水性变化关系建立了神经网络模型。采用测试组数据对憎水玻璃、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯和聚酯的优化神经网络模型的检验结果为: 绝对误差和均方根误差都小于 1° , 相对误差小于 3%。这表明所建模型具有较高的精度。这为工业应用现场预测 DBD 等离子体表面改性结果提供了新的方法, 具有较高的应用价值。

第 1 章 研究背景

1.1 等离子体

近几十年来，等离子体技术在材料科学、医药学、生物学、环境科学、冶金化工、轻工纺织等领域的应用十分活跃。其中在材料科学方面的应用尤其广泛。等离子体在材料科学方面的应用包括材料焊接、金属熔化、材料合成及材料表面改性等。由于材料表面的性质与摩擦、磨损、氧化腐蚀、偏析、催化、吸附、润湿、黏接等现象密切相关，所以对表面进行处理能够改善材料的耐磨性、抗腐蚀性、润湿性和黏接性等性能。通常对材料表面改性的技术有湿法和干法。等离子体表面改性是一种干法技术，它与化学湿法技术相比具有成本低、无污染等优点，因而得到了广泛应用。

低温等离子体可由紫外辐射、X 射线、加热、冲击波、激光照射、气体放电等方法产生，实验室和工业上多采用气体放电的方式。

传统上，低温等离子体是由低气压辉光放电产生的，采用低气压条件尽管能获得较好的表面改性效果，但在工业应用上具有很大的局限性。因此，近二十年来，许多研究者都致力于研究大气压下获得低温非平衡等离子体的方法。研究表明，无介质的电晕放电和有介质的介质阻挡放电是获得大气压低温非平衡等离子体的主要形式。

1.2 介质阻挡放电(DBD)

DBD 是将一种绝缘介质插入放电空间中的气体放电。介质可以覆盖在一个电极上，也可以在两个电极上都有，或者悬挂在放电空间中。当在两电极间施加足够高的交流电压时，电极间就会产生放电。由于介质的存在，一方面避免了在放电间隙中形成火花放电或弧光放电；另一方面可以使放电均匀稳定地分布在整個放电空间内，便于获得高气压条件下大体积的低温非平衡等离子体。

介质阻挡放电能够在高气压和很宽的频率范围内工作，通常的工作气压为 1 个大



气压，交流电压为 1 ~ 100kV。通常 DBD 根据电极结构分为三种基本类型：(1) 体 DBD，放电发生在平行板或同心圆筒之间。(2) 表面 DBD，为 Masuda 等人发明，特点是条形或线形电极和平板电极分别接触在介质的两侧。(3) 共板 DBD，两个电极以固定的间隙嵌于同一介质当中，常用于等离子体显示板。其结构示意图如图 1.1 所示。

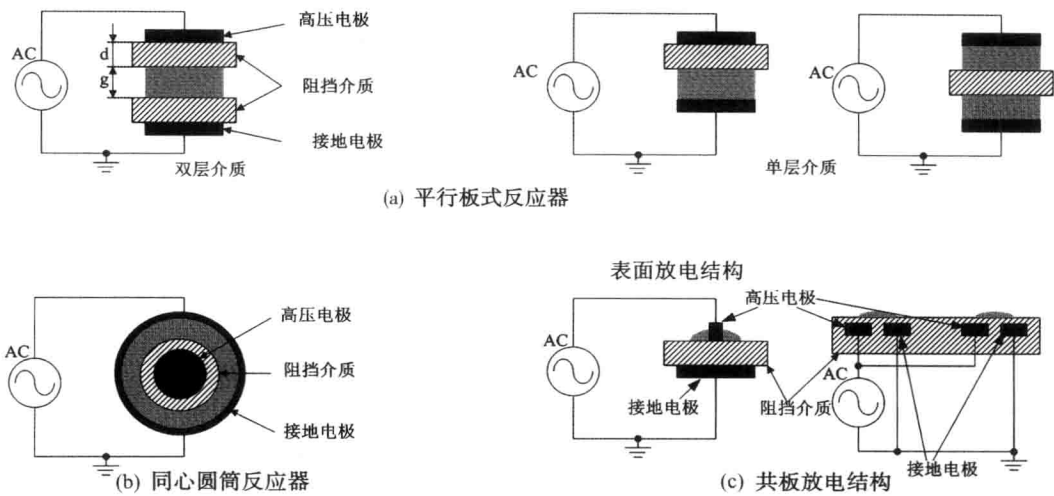


图 1.1 介质阻挡的典型电极结构

在实际应用中，管线式的电极结构被广泛地用于各种化学反应器中。而平板式电极结构则被广泛地应用于工业中的高分子和金属薄膜及板材的改性、接枝、表面张力提高、清洗和亲水改性中。

平板体放电应用较广，近年来的研究表明，这种 DBD 根据放电特征可分为：细丝 DBD、自组织 DBD 和弥散 DBD。

现阶段自组织 DBD 可以采用氦气和氩气的混合气体和水电极在空气中获得，主要用来分析放电机理及三种模式的演变过程，在工业上基本未见应用报道。细丝放电形式是 DBD 放电的主要形式，可在大气环境下实现。对于工业应用而言，主要采用细丝 DBD 的方式。尽管弥散 DBD 与细丝 DBD 相比具有较大的优点，尤其是在处理的均匀性方面，普遍认为从微观结构上看细丝 DBD 对材料表面的处理不够均匀。然而，实际上在大气环境中很难可靠、有效地控制电极结构、激励电压的大小和激励频率的微小变化。这就会导致弥散 DBD 转变为细丝 DBD。迄今为止，大气压下稳定的弥散 DBD 只有在非常纯的气体(如 He, N₂, Ne)中获得，微小的杂质含量(如放电对处理材料的刻蚀物)都将使其变为细丝放电。这种变化会对材料表面造成严重的损害。因此，在工业条件下的空气中真正实现弥散 DBD，还有很长的路要走。

大气压 DBD 等离子体能够有效地改善材料的表面润湿性、印刷性、黏接性及生物



兼容性等,且可以在任意的大气环境下进行,成本极低,适应性强,仅需交流电源就能满足生产要求,设备简单,在工业应用上具有潜在的发展空间和很大的应用价值,因而引起了很多研究者的关注,成为现在研究的热点。

1.3 大气压 DBD 等离子体表面改性机理

DBD 产生的是一种等离子体,等离子体与材料表面相互作用机理可描述为图 1.2 所示的过程。

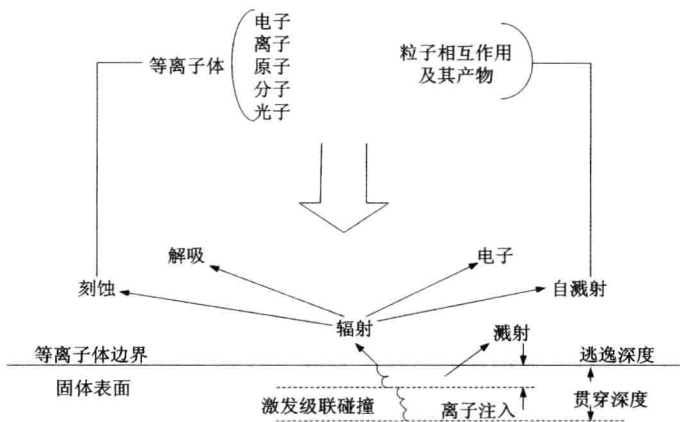


图 1.2 等离子体与材料间的作用示意图

等离子体是一种电离的气态物质,是具有一定能量分布的电子、离子和中性粒子,在与材料表面作用时会自身能量传递给材料表面的分子和原子,产生一系列的物理和化学过程,一些粒子还会注入材料表面,引起碰撞、散射、激发、重排、异构、缺陷、晶化及非晶化等,从而改变材料的表面性能。对于高分子材料而言,DBD 放电过程及其在分子材料表面作用过程如图 1.3 所示。

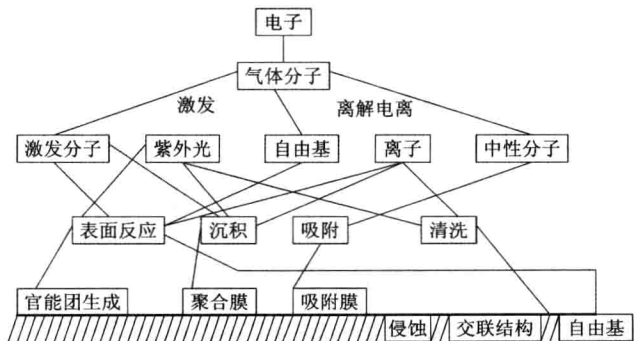


图 1.3 DBD 放电过程及其在分子材料表面的作用示意图



从图 1.3 中可看出,在电场作用下,气体中的自由电子从电场获得能量成为高能电子,这些高能电子与气体中的分子、原子碰撞,如果电子的能量大于分子或原子的激发能,就会产生激发分子或激发原子自由基、离子和具有不同能量的辐射线(如紫外线等),还伴随着光和热。这些物质与高分子材料表面相互作用,引起材料表面的刻蚀、交联、聚合以及在材料表面引入各种官能团,从而改变材料的表面性能。

1.4 大气压 DBD 对玻璃和聚合物塑料表面改性的研究现状

除了金属材料以外,无机材料和高分子聚合物也是应用较广的两类材料。玻璃是一种非常重要的无机材料,广泛地用于建筑、电子和餐饮等领域;聚合物塑料被广泛地用于印刷、包装和汽车、电子等工业领域。

1.4.1 大气压 DBD 在玻璃表面改性中的应用

由于玻璃表面的化学成分和结构决定着玻璃表面的化学耐久性、表面应力、硬度、表面导电性、反射系数等物理化学性能,因此等离子体技术被用于玻璃的表面改性。

Cech 等人采用低压 Ar 等离子体处理玻璃纤维后在其表面聚合了 pp-HMDSO 和 pp-VTEO 膜,改善了材料界面的剪切强度。Lim 等人采用低压射频放电电气等离子体对玻璃和玻璃纤维进行处理,提高了其表面润湿性、电阻率和介电性能。等离子体不仅能改善玻璃与其他材料的相容性,而且还可以对玻璃表面进行强化。T. Marek 等人采用感应耦合射频电源研究了低压、低温 Ar 等离子体对玻璃表面化学成分的影响。陈国荣等人采用低压 N_2 等离子体处理硫族玻璃,结果表明 N^+ 的注入和活性 N 原子与玻璃表面的键合提高了玻璃表面的微硬度,实现了玻璃的表面强化。Patrick 等人采用射频放电研究了 CF_4/CHF_3 对石英和硅玻璃的刻蚀作用,由于这些研究集中在低气压条件下,需真空设备,成本高,因而应用受到限制。

2004 年, T. Yamamoto 等人采用 60Hz 的电源和净化的空气对 DBD 处理玻璃表面进行基础性的研究,分析了放电峰值电压、流速等实验条件对改善玻璃表面亲水性和憎水性的影响。同年,方志等人也采用工频 50Hz 电源和针板电极对 DBD 改善玻璃表面的憎水性进行了研究。尽管他们取得了一定的研究成果,但是由于采用工频电源(50 或 60Hz),放电装置体积大、放电产生的电磁干扰对电网的污染严重,并且放电功率较小,难以用于对玻璃表面改性的实际应用。而且他们仅研究单个放电参数的因素,因此有必要研究较高频率和功率条件下,大气压空气 DBD 的放电条件对玻璃表面形貌、亲水和憎水特性的影响以及多个放电参数组合对玻璃表面性能的影响。

1.4.2 大气压 DBD 在聚合物表面改性中的应用

高分子材料是塑料、橡胶和纤维三者的统称。聚合物塑料同金属相比具有密度小、



比强度和比模量低、耐腐蚀性好等优点,被广泛用于包装、农业、轻工、印刷、微电子、汽车、纺织、航天航空、医用器械等行业。但日益增长的工业发展水平对聚合物材料的表面性能如黏附性、浸润性、阻燃性、电学性能等提出了更高的要求,利用等离子体对其进行表面改性已经引起很多研究人员的广泛兴趣。聚合物材料的浸润性与许多领域有关,如印刷、喷涂和染色等。由于大多数的塑料薄膜属于非极性的高分子材料,结晶度较高,表面光滑,存在弱边界层,使得它们对油墨的亲水性比较差,且存在成形过程中加入的增塑剂、引发剂及残留单体和降解物等低分子物质,这些低分子物质很容易析出而汇集于材料表面,形成无定形层,使塑料薄膜表面的润湿性变差。因此需要对聚合物塑料表面进行处理。

对聚合物塑料进行表面改性的方法主要有五种,它们之间的比较如表 1.1 所示。

表 1.1 聚合物塑料表面改性方法比较

处理法	处理效果	处理深度	处理温度	处理成本
化学溶剂处理	好	深	室温 ~ 200℃	中
火焰处理	只单纯氧化	深	高温	低
放射线处理	不好	深	室温	高
电晕处理	只单纯氧化	浅	比室温稍高	中
低温等离子体处理	好	浅	室温 ~ 200℃	低 ~ 中

化学溶剂处理不但会损坏聚合物基质,而且还会排放有毒污水,同时还需消耗大量的能量;火焰处理虽然成本低,但会损伤材料的内部性能;放射线处理成本高且处理效果差;电晕处理与前三种方法相比虽然改善了总体性能,但成本和处理效果都不如低温等离子体处理,因此综合各种考虑,低温等离子体处理是现在聚合物塑料表面改性的最好方法。

利用低温等离子体对高分子材料表面改性通常有以下三种方式:等离子体表面处理、等离子体聚合和等离子体接枝聚合。等离子体表面处理就是利用非聚合性气体(如 Ar、N₂、CO、NH₃、O₂、H₂ 等)低温等离子体与高分子材料表面相互作用,通过使表面形成新的官能团和改变高分子链结构来改善其亲(疏)水性、黏接性、表面电学性能、光学性能及生物相容性等,从而达到表面改性的目的。等离子体聚合是将高分子材料暴露于聚合性气体中,在其表面沉积一层超薄、均匀、连续、无针孔的聚合膜,通过选择不同的单体、放电条件和后处理手段,可以获得不同的功能膜,用来实现气体分离、渗透气化、表面硬化、防老化、润滑以及提高生物相容性等。其最大特点是能形成高度交联的网状结构,且成膜均匀,与基体附着性能好。等离子体接枝聚合是先对高分子材料进行等离子体处理,利用表面产生的活性自由基引发具有功能性的单体在材料表面进行接枝共聚。与等离子体聚合和等离子体接枝聚合相比,等离子体表面处理尽



管存在实效性较差的问题,但不需要真空条件和聚合性气氛,条件简单,实用性强,条件容易满足,目前正在大量应用。

大气压空气 DBD 等离子体表面处理用于材料表面改性时,与其他方式相比,不需要真空设备和聚合性气体,环境适应性强,成本低,在工业自动化生产中具有重要的应用价值。现阶段对大气压 DBD 表面处理的研究主要集中在两个方向:一是研究放电机理和在材料表面改性中的应用等;二是研制用于材料表面改性的新型的 DBD 等离子体源。

1.4.2.1 改善润湿性、黏接性

J. Friedrich 等采用非对称电极的 DBD 等手段处理聚丙烯(Polypropylene, PP)、聚乙烯(Polythene, PE)、聚酯(Polyethylenetetrphalate, PET),有效地改善了材料表面的润湿性和黏接性。其他研究者的实验结果也证明采用等离子体表面处理能有效地改善聚合物表面润湿性和黏接性。K. Pochner 等人提出了将待处理材料作为电极的直接介质阻挡放电处理的概念,并对铝箔实行单面和双面处理,提高了材料的润湿性。

Y. Tsuchiya 等人采用大气压下介质阻挡的脉冲流注电晕放电对 PP 和氟塑料进行处理。结果表明,处理后表面产生亲水官能团,提高了材料的润湿性和黏接性。

J. B. Lynch 等人采用非对称脉冲电压的 DBD 研究了气体类型、处理功率、处理速度对 PE 的表面润湿性的影响。结果表明,大气压 DBD 等离子体处理比电晕处理能获得更长时间的润湿性,高的表面氧氮量,较广的表面化学物质和耐剥离效果。

S. Ishikawa 等人采用断续的单周期正弦电压处理聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)。结果发现,处理后的最小水接触角为 70° ,从而证实此种脉冲电压的有效性。

N. Y. Cui 等人通过原子力显微镜、X 射线光电子能谱和接触角测量仪研究了空气等离子体对 PP 的表面改性。结果发现,处理后的接触角下降了 39.9° 。其原因是由于等离子体刻蚀和氧化造成了表面形貌和成分发生变化。

G. Borgia 等人研究了空气等离子体剂量、时间、放电间隙三种放电参数对不同聚合物,如超高密度 PE、高密度 PE、低密度 PE、聚苯乙烯(Polystyrene, PS)、聚甲基戊烯(Polymethylpentene, PMP)、聚四氟乙烯、聚酰胺尼龙 6(Polyamide nylon 6, PA6)、聚酰胺尼龙 12(Polyamide nylon 12, PA12)、聚酯薄膜和 PET 纺织品处理后润湿性的影响,结果表明,放电时间的影响作用强于其他两种,而且处理后的表面耐衰退性(老化性)较好。

P. Rehn 等人采用气温 35°C 的空气等离子体处理胶合洋槐木时,发现木材的断裂强度提高了 28%,润湿面积大大增加。

陈光良等人应用 DBD 处理铺展在砂浆中的纤维布时,发现改性后的纤维布表面能增加,爬高高度提高了 25%,在砂浆中加入改性后的纤维布,其抗压和抗冲击性能分别提高了 7%和 108.3%。



D. J. Upadhyay 等人通过空气等离子改性尼龙 6 和尼龙 12 研究母体材料结构对表面改性影响的实验。发现后者润湿性稍高于前者,而前者表面的含氧量远大于后者。尼龙 6 的显著衰退是由于表面形成的低分子量消失所致,尼龙 12 的润湿性相对稳定是由于处理后其表面形成含氧的化学键的结果。此外他们通过研究空气 DBD 对聚氯乙烯 (Polyvinyl Chloride, PVC) 共聚物薄膜的耐光性及表面的影响,发现聚合物表面形成氧化的碳官能团后,表面润湿性和氧化程度与施加的放电剂量有关,且在表面形成富集的 C—Cl 键。随后的时效性分析表明,放电产生的紫外辐射没有造成 PVC 共聚物表面的光降解。他们还分析了不锈钢线—橡胶板—铝板和不锈钢线—陶瓷板—铝板两种不同电极配置对空气等离子体改性 PP 薄膜的影响,结果表明,两种电极配置处理后,PP 表面由于形成的低分子量氧化物而具亲水性,同时 PP 表面还形成相同的含氧官能团,但前一种电极结构对表面的氧化程度高于后者,随后的润湿性增加是由于分子重新排列形成稳定的含氧官能团所致。

G. Borcia 等人讨论了大气压 DBD 等离子体处理对医用包装材料 PE/PET 和非纺织 PE 黏接性的影响,结果显示,在沉积的能量、放电间隙和处理时间三种因素中,处理时间对表面改性具有重要影响。非常短的时间就能很好地对两种材料进行处理,处理后材料的润湿性和黏接性提高,且润湿性的实效性较好。同时他们还研究了放电对不同聚合物的表面改性情况,结果表明,对普通的碳氢聚合物(如 PE, PS),DBD 短时处理就会造成表面显著氧化,接触角下降。长时间处理的变化不大,处理后只有微小的接触角衰退现象。对于含有氧的聚合物,经短时、低功率的大气压 DBD 处理,极性官能团就发生进一步的氧化,但氧化程度有限。总之,就含氧量而言,DBD 改性效果与处理前聚合物的极性和化学结构有关。

N. Y. Cui 等人采用大气压 DBD 处理尼龙—6,6 的实验表明,表面氧化产生于两个阶段:第一阶段是在表面产生微弱氧化的 C—O 键;第二阶段较复杂,是将微弱氧化的 C—O 键变成强氧化的 C=O 键或 O—C—O 键。在第一阶段,表面接触角从 83.5° 快速下降到 35°,进一步处理接触角变化不大。随后的空气存放实验发现,接触角有 15° ~ 20° 的上升。

J. H. Choi 等人采用不同流动气体(如 He, CF₄)辅助的大气压 DBD 对 PP 表面进行处理。实验结果显示,PP 的表面能与其表面化学成分具有确定的关系,大气压放电处理后的亲水性主要取决于离子碰撞而不是表面氧原子含量,表面的憎水性取决于 PP 表面氟原子的含量。

C. Z. Liu 等人采用正交实验设计和统计分析方法,研究了三个重要放电参量:放电功率、电极间隙和处理时间对有机玻璃(Polymethylmethacrylate, PMMA)膜表面化学成分和微观结构及润湿性的影响。结果表明,DBD 等离子体加工是有效控制 PMMA 表面改性的方法,短时处理就能在表面引入大量的氧,导致接触角下降。对三种工艺参数



的分析表明：工艺参数对表面改性具有选择性，在处理速度给定的情况下，处理时间对降低接触角起主要作用。而放电功率对表面氧化起主要作用。非参数化的数据分析说明润湿性的降低与表面富氧量无必然联系。

近年来，D. J. Upadhyay 等人利用大气压 DBD 对含有羟基基团的非芳香族聚合物 PMMA 和芳香族聚合物聚醚醚酮 (Polyether ether ketone, PEEK) 进行表面改性。结果发现，聚合物表面氧化控制的润湿性可以由接触角和相应的 O/C 解释，处理一个月后表面润湿性恢复到原始水平，对老化膜的 XPS 研究表明两种聚合物表面发生了降解和官能团的损失，DBD 处理后，PMMA 表面含氧官能团的损失由相应的二次离子质谱数据观察到。同时，他们还采用不同电极配置的大气压 DBD 对 PS 和 PET 的表面氧化和粗糙度进行了研究。结果表明，石英电极—铝板配置对聚合物表面的氧化程度远大于其他两种。陶瓷电极—铝板配置对粗糙度的影响高于其他配置。因此，可以通过优化实验条件，如合适的电极配置、处理速度和处理功率来避免微放电对聚合物表面产生的局部物理损伤。

1.4.2.2 表面刻蚀

R. Seeböck 等人处理了填充和未填充 Al_2O_3 的聚酰亚胺 (Polyimide, PI) 薄膜。结果表明，大气压 DBD 能有效地均匀刻蚀填充型的 PI 材料。高德川等人研究了大气压 DBD 等离子体处理 PP 纤维表面对改善水泥复合材料界面的影响。结果说明，表面刻蚀和表面官能团的形成是改善复合材料界面的原因，且前者是主要的。S. J. Scott 等人采用大气压 DBD 等离子体处理了航空航天工业中常用的材料。结果表明，放电产生的强烈的低温氧化环境能有效地去除表面有机污染物，对底层漆和油墨层进行刻蚀，对铝箔进行表面氧化以及选择性地除去树脂材料，提高了碳纤维增强的复合材料的韧性。

1.4.2.3 表面激活

H. Esrom 等人利用大气压 DBD 和醋酸钨材料在非活性 PI 表面形成钨活性层，成为无电极沉积铜的预处理工艺。

1.4.2.4 新型等离子体源

由于材料品种的多样性和表面结构的特殊性，研究大气压下材料表面改性等离子体源一直是人们关心的问题。现在研究的有等离子体射流、大气压表面放电等离子体源、大气压表面远程等离子体源等。这些等离子体源的共同特点是需要采用高速的气流将等离子体送到处理区及带走放电产生的热量。对于聚合物薄膜来讲，远程等离子体源在连续加工上具有一定的优势；表面阻挡放电等离子体源在材料处理的灵活性方面具有优势；而大气压等离子体射流在处理金属、无机材料及沉积涂层方面具有优势。研制新型多功能、高效的等离子体源仍在继续开发中，一些实验室和重要公司的网址如表 1.2 所示。



表 1.2 与等离子体表面改性有关的重要网址

研究者	网址
J. R. Roth	http://plasma.ece.utk.edu/
Norman M. D. Brown	http://www.engj.ulst.ac.uk/SSL/
F. Massines	http://www.lget.ups-tlse.fr/
AGT, Inc.	http://atmosphericglow.com
科罗纳实验室	http://www.coronalab.net/index.html

1.4.3 大气压 DBD 对玻璃和聚合物塑料表面改性的建模研究

尽管神经网络技术已经成功地用于等离子体刻蚀半导体材料的建模中，然而在大气压 DBD 等离子体表面处理及改性方面的应用还未见报道。

神经网络由许多非常简单的、彼此之间高度连接，排列成层的处理单元组成，这些单元是模仿大脑中的神经细胞(神经元)设计组成的。接收输入信号的单元层称为输入层，输出信号的单元层称为输出层，不直接与输入、输出发生联系的单元层称为中间层或隐层。每个处理单元都有 3 个基本的功能，即接受输入，对输入值进行处理，计算输出。神经网络的处理功能都是由这些简单的处理单元完成的，各处理单元之间通过权值连接。单元的所有连接决定了该神经网络的连接模式，该连接模式可用一个权值矩阵来表示。这些连接可以传递信号，每个单元都从它的输入连接接受信号，这些输入信号来自别的单元或外界，每个单元只有一个信号输出。输出信号通过单元间的连接传递到其他单元，输出的每个单元都传递相同的输入信号。每个单元的输连接都成为另一些单元的输入。1985 年，Rumelhart 和 McClelland 提出了多层网络的误差反向传播 BP 算法(Back Propagation)，它突破了两层网络的限制，加入了隐含结点，给出了一种有效的学习算法。采用 BP 算法的神经网络习惯上称为 BP 神经网络。由于 BP 神经网络简单、方便，已被广泛地用于各领域中。

由于建立空气 DBD 等离子体表面改性神经网络模型能够了解放电工艺参数对材料表面性能的影响，并对未知条件下的改性效果进行预测，因此研究这个问题具有以下重要意义：

(1) 建立放电参数与表面润湿性的模型能够为工业优化工艺参数提供指导方向。

(2) 建立模型能够实现对等离子体表面改性效果的实时预测，可动态地了解表面改性的在线情况，能有效地降低生产成本。

1.5 大气压 DBD 表面改性存在的问题

由于大气压空气 DBD 用于材料表面改性的时间不是很长，因此它在电极研究、玻