

表层氟化聚乙烯中的空间电荷*

安振连^{1)2)†} 刘晨霞¹⁾ 陈暄¹⁾ 郑飞虎¹⁾ 张冶文¹⁾

1) (同济大学物理系先进微结构材料教育部重点实验室, 上海 200092)

2) (西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

(2011年7月3日收到; 2011年9月26日收到修改稿)

本文试图简要地汇集近年来与近期我们所取得的关于表面氟化对聚乙烯 (PE) 空间电荷行为影响的研究结果, 总结与探讨 PE 中的空间电荷积累与其氟化层特性和特征间的关联. 这些结果显示在氟化反应气中没有氧存在时一个非常薄的氟化层能产生有效的电荷抑制, 而当氧存在时为达到有效的电荷阻挡、需要一个具有高氟化度的非常厚的氟化层. 在影响空间电荷的诸电学因素中, 氟化层的电荷传导特性比其电荷俘获特性和介电常数或极性对阻止电荷注入材料内部更为重要, 尽管氟化层的高介电常数和被俘获的电荷会降低界面电场、因此减少电荷的电极注入. 氟化层的电荷传导特性密切相关于其自由体积, 反应混合气中存在的氧对减小自由体积、因此对电荷的抑制具有强的负面影响.

关键词: 聚乙烯, 表面氟化, 空间电荷, 氟化层特性

PACS: 82.35.Lr, 81.40.-z, 77.22.Jp, 73.40.-c

1 引言

众所周知与交流高压输电相比直流高压输电具有许多优点. 尽管以聚合物绝缘的电缆比以油绝缘或油浸纸绝缘的电缆具有损耗和造价低、铺设简单、维护方便等优点, 也已成功地运用于高压及超高压交流输电, 但目前直流高压输电多数还是采用后者^[1]. 其原因主要是在直流强电场作用下聚合物绝缘介质中易于电荷积累. 空间电荷的积累会导致聚合物介质中电场的畸变, 过高的空间电荷密度会引起电荷快速放电、材料局部降解、绝缘性能下降, 最终甚至引起聚合物介质的击穿^[2,3]. 因此, 如何抑制直流高压下聚合物介质中空间电荷的积累是多年来国内外最为关注的、困扰电介质工程与电介质物理的课题之一.

为抑制聚合物介质中的空间电荷, 不同的方法已被提议和研究. 这些方法可被总结为两大类: 一类是聚合物介质的体特性修饰; 另一类是电极与聚合物介质的界面特性修饰. 前者, 如在聚合物介质中添加无机电介质纳米颗粒^[4-6], 或者将聚合物介质与另一种聚合物共混^[7,8], 或对聚合物介质进行

化学体特性修饰^[9]. 后者, 如在半导电性电极中添加表面活性剂或添加剂, 这些表面活性剂或添加剂向聚合物的扩散助长了聚合物表层中与界面垂直取向的片晶的形成, 从而改善了界面特性^[10,11].

直流高压下聚合物介质中的空间电荷起源于两个方面: 一是电荷的电极注入, 再者是介质中杂质分子的“场援助热离子化”. 尽管杂质分子的离子化存在于大多数聚合物介质中, 但它不可能是介质中空间电荷形成的主要起源, 尤其对较纯净的聚合物介质. 电极与聚合物介质的界面、作为电荷注入的“门户”, 其重要性是不言而喻的、已得到许多研究者的重视^[12-15]. 事实上, 聚合物介质的体特性修饰对空间电荷的影响不仅归因于体电学特性的变化, 同时还应密切关联于电极与介质的界面特性变化, 尽管后者得到较少的重视.

由于氟气极强的反应性和氧化能力, 许多聚合物 (甚至包括聚氟乙烯 (PVF) 和聚偏氟乙烯 (PVDF)) 能被氟气直接氟化 (fluorination). 直接氟化作为聚合物表面化学修饰最为有效的途径之一, 在过去的四十多年里在化学工业领域从基础研究到工业应用已取得广泛地发展^[16,17]. 这些研

* 国家自然科学基金 (批准号: 50977065, 51077101), 电力设备电气绝缘国家重点实验室 (批准号: EIPE11210) 和国家重点基础研究发展计划 (973) 计划 (批准号: 2009CB724505) 资助的课题.

† E-mail: zan@tongji.edu.cn

究和应用主要集中于改善聚合物物品的商业特性, 如阻挡特性、气体分离特性、力学性能、化学稳定性和生物相容性. 另外, 为提高聚合物的黏附性或润湿性, 聚合物的氧氟化 (oxyfluorination), 即利用氧/氟气体混合处理聚合物表面, 如同直接氟化技术也已取得了长足的发展与广泛的应用 [16].

我们近年来的研究结果已表明氟化同样能有效地调控聚合物的电学性能 [18–24]. 本文重点展示近年来与近期我们所取得的关于表面氟化聚乙烯 (PE) 中空间电荷行为的主要研究结果, 总结与探讨空间电荷与 PE 氟化表层的化学组成和结构特征及电学特性间的关联.

2 试样与实验方法

研究所用的 PE 原料为美国 Exxon Mobil Chemical 公司生产的 LLDPE1004 颗粒树脂 (密度: 0.918 g/cm^3 , 熔融指数: 2.8 g/10 min). 厚度约 0.8 mm 的 PE 圆片试样由热压工艺制备 [18]. 这些 PE 圆片的氟化处理, 或者在一个工业氟化装置 (HSCU6050653, Air Products) 中随汽车塑料 (PE) 油箱的处理一道完成、或在一个实验室压力反应釜中完成. 这个受控的工业氟化使用的反应气为 Air Products 公司提供的氟气体积浓度为 20% 的氟/氮混合, 结果已表明这个反应混合气中几乎不含氧杂质 [18,21,23]. 这些实验室氟化使用的反应气为国产的含有氧杂质的氟/氮混合 [22,24]. 另外, 为研究反应气中氧含量的影响, 实验室氟化时一定量的氧也被有目的地掺入这一国产反应气中. 如同这个受控的工业氟化, 在实验室氟化实施前及完成后, 反应釜被抽真空、并用氮气多次净化.

衰减全反射红外光谱法 (Thermo Nicolet, NEXUS 670) 被应用于氟化试样的化学组成分析. 场发射电子显微镜 (FE-SEM, XL30FEG, Philips) 被成功地应用于精确确定氟化层的厚度 [25,26]. 由于直接测量的困难性, 我们已提出了通过接触角测量和表面能计算的方法间接评价了氟化层的极性 or 介电常数 [19].

研究所用的试样电极材料为碳黑充填的乙烯与乙酸乙烯共聚物 (EVA) 半导体性电极 (简称为 EVA 电极), 试样与 EVA 电极间的结合采用热压黏合的方法. 试样中空间电荷的测量采用压力波 (PWP) 方法, 该测试系统由固体脉冲激光器 (Continuum Surelite II-10)、数字示波器 (Tektronix 5052) 和宽带放大器 (Miteq, 37 dB) 组成. 开路热刺激放电 (TSD)

电流技术被用于研究试样表层的电荷俘获特性, 也被用于间接地评价试样表层对电极里的化学物种向试样扩散的阻挡特性或试样表层的自由体积. 该测量系统由升温速率约为 $3 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的线性升温炉、多功能表 (Keithley 6514)、和数据处理计算机组成.

3 表层氟化聚乙烯中的空间电荷

在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 40 kV 的直流高压 (相应于 50 kV/mm 的平均场) 下试样中的空间电荷被测量. 因为所使用的材料为较纯的 PE 工业原料, 所以不像交联 PE、在高压极化过程中试样体内杂质离子化产生的电荷可以忽略, 试样中所观测到的电荷主要为电极注入的电荷.

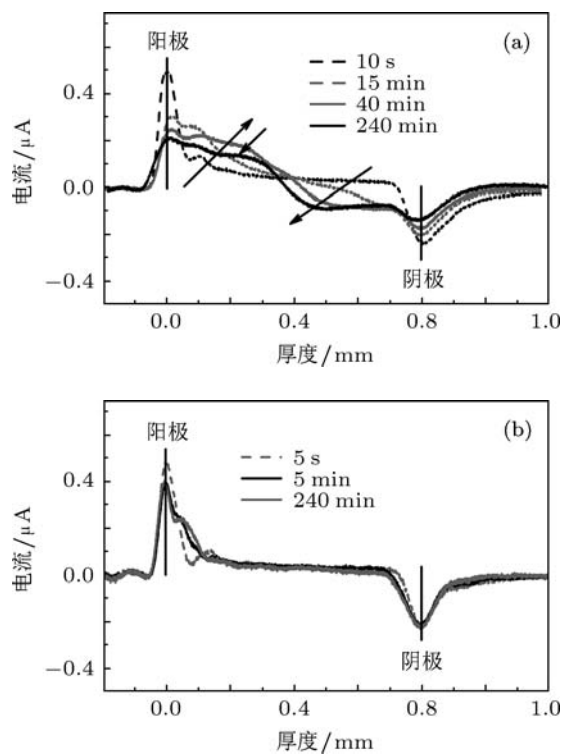


图 1 在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 40 kV 的直流电压极化期间试样中的空间电荷 (a) PE 原试样; (b) 在 $55 \text{ }^\circ\text{C}$, 225 mbar 下使用无氧杂质的 20% F_2/N_2 混合气处理 30 min 的氟化试样

作为参考, 图 1(a) 首先展示了原试样 (未被氟化试样) 的空间电荷特征. 图中的纵坐标为电流信号, 基于 PWP 方法的原理, 它正比于空间电荷密度. 如清晰可见, 随着电压应用的持续, 正负电荷的注入、迁移和在体内的积累变得非常明显. 40 min 后注入的负电荷扩展其“领域”, 由于其与正电荷的复合与补偿, 导致正电荷的范围与量的减小. 90 min 后直至 240 min, 空间电荷的分布几乎保持不变. 与原试样的情形相比, 图 1(b) 中这个在 $55 \text{ }^\circ\text{C}$

和 225 mbar(1 bar = 10⁵ Pa) 下、使用几乎不含氧杂质的氟/氮混合气氟化 30 min 的工业试样展现完全不同的空间电荷行为. 如由图 1(b) 所示, 仅在两电极附近、在电压应用的初始几分钟内存在少量的正、负电荷积累. 这些积累的电荷似乎难以向体内迁移, 以致在整个电压应用期间试样体内没有明显的空间电荷积累. 这一显著的空间电荷抑制效果明显地是由于该氟化层的作用.

然而, 当反应混合气中存在氧杂质时, 氟化试样展现与上述情形 (图 1(b)) 完全不同的空间电荷行为, 即使它具有与这个工业氟化试样相同的处理条件 [27]. 如这个使用氟体积浓度为 12.5% 的国产氟/氮混合气、在 55 °C 和 1000 mbar 下处理 30 min 的实验室氟化试样 (图 2(a)), 与原试样的情形 (图 1) 相似, 随着电压应用的持续, 大量的电荷从电极注入, 它们向体内迁移, 并积累. 同时在阳极附近存在明显的异号电荷积累, 另外一定量的异号电荷也存在于阴极附近. 这显然是由于混合气中氧杂质的负面影响. 但这一负面影响随着氟化时间的延长能够得以补偿 [26]. 如图 2(b) 所示, 在与图 2(a) 试样相同的其他氟化条件下、这个被处理长达 240 min 的试样, 它的空间电荷注入与积累甚至比这个工业氟化试样 (图 1(b)) 还少.

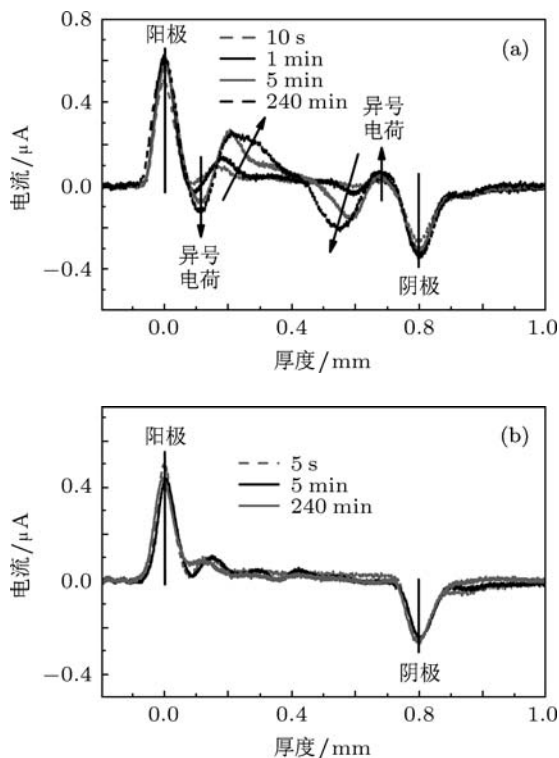


图 2 在 40 °C, 40 kV 的直流电压极化期间试样中的空间电荷 (a) 30 min 氟化试样; (b) 240 min 氟化试样; 处理条件为 55 °C, 1000 mbar, 使用含氧杂质的 12.5% F₂/N₂ 混合气

反应混合气中氧的负面影响已被进一步地证实 [20]. 在那里氧被有目的地掺入氟/氮混合中, 具有氧/氟/氮体积比为 1/1/10.5, 试样的氟化 (氧氟化) 在室温 (25 °C) 和 2000 mbar 下进行. 如图 3(a) 所示, 由于高浓度氧的存在, 即使 360 min 的氧氟化也不能实现对空间电荷注入的有效抑制. 在此情形下, 如图 3(b) 所示, 要实现有效的电荷注入抑制, 需要长达 780 min 的充分延长的处理.

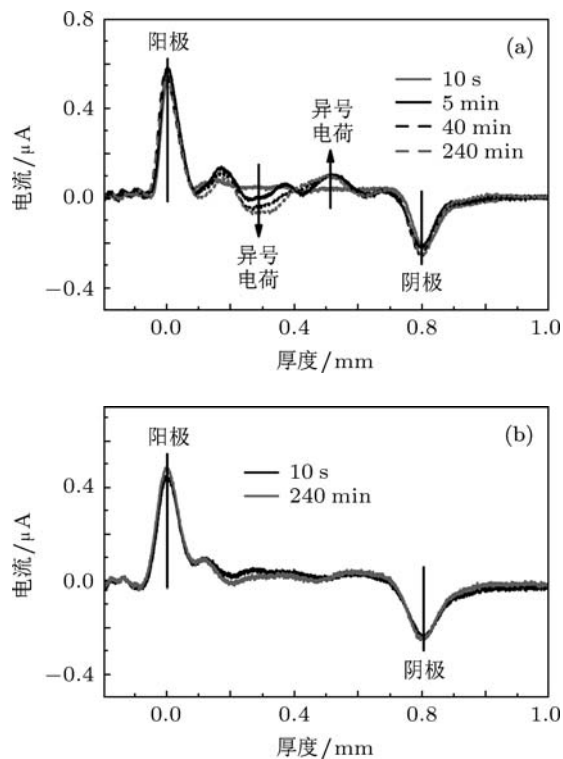


图 3 在 40 °C, 40 kV 的直流电压极化期间试样中的空间电荷 (a) 360 min 氧氟化试样; (b) 780 min 氧氟化试样; 处理条件为 25 °C, 2000 mbar, 使用 O₂/F₂/N₂=1/1/10.5 的混合气

4 空间电荷与氟化层组成和结构及电学特性的关联

如图 4(a) 的红外分析结果所表明的, 氟化会导致 PE 表层化学组成的本质变化, 形成图 4(b) 所示的氟化表层. 氟化度和氟化层厚度取决于氟化条件, 它们随氟气的分压和处理持续增大. 氟化层厚度被发现近似地与氟气分压和处理持续的平方根成正比 [28]. 从图 4(a) 可见, 也如所预料的, 由于工业氟化的反应混合气中几乎没有氧, 因此在这个工业氟化试样的氟化层中没有明显的氧被检测到. 而如所预料的, 由于氧会强烈地参与氟化反应, 氧被明显地引入这些实验室氟化试样的氟化层中、尤其这个有目的地掺入氧的实验室氟化试样. 对无氧

氟化的情形, 基于开路 TSD 电流测量, 我们曾将这一好的抑制效果归因于氟化导致的表层电荷陷阱变深^[18], 这是因为表层里被深俘获的稳定(难以迁移)的同号电荷会降低界面电场、因此减小或屏蔽电荷从电极的进一步注入. 在随后的研究工作中, 通过接触角测量及表面能计算, 我们间接地评价了试样表层的极性或非极性, 发现氧氟化或氟化不仅改变了表层的电荷俘获特性, 由于大量极性基团(-CFH- 和 C=O-containing groups 或 -CFH-) 的引入、还同时显著地提高了其介电常数^[19,20]. 高的表层介电常数同样会降低界面电场、减少电荷注入. 因此, 我们进一步地提出了 PE 的空间电荷行为由其表层的电荷俘获特性变化与介电常数提高

的综合影响决定^[19,20].

然而, 这些不足以解释近期取得的研究结果^[26]. 比电荷俘获特性的变化与介电常数的提高更为重要的影响因素——表层自由体积的变化最近被提议^[26]. 它不仅会显著地影响电荷在表层里的传输, 还会影响电荷的电极注入. 这是由于 PE 的负电子亲和势^[29]、电子在 PE 中宁愿沿着自由体积和分子链间路径传输, 以及从阴极接受热激励电子的准真空态被认为特别聚集于表层中的自由体积^[12,13]. 自由体积的增大或减小同样会扩张或缩小电子到达阳极的通道, 因此影响空穴通过 Auger 过程的直接注入及空穴在表层里的传输^[12,13].

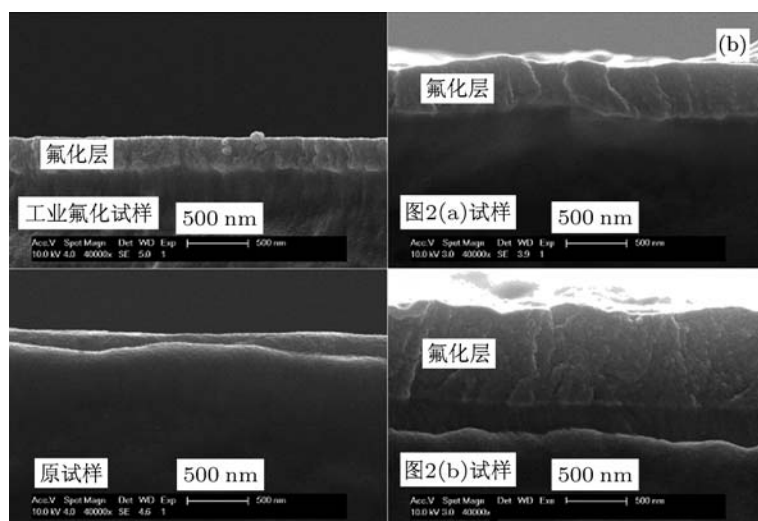
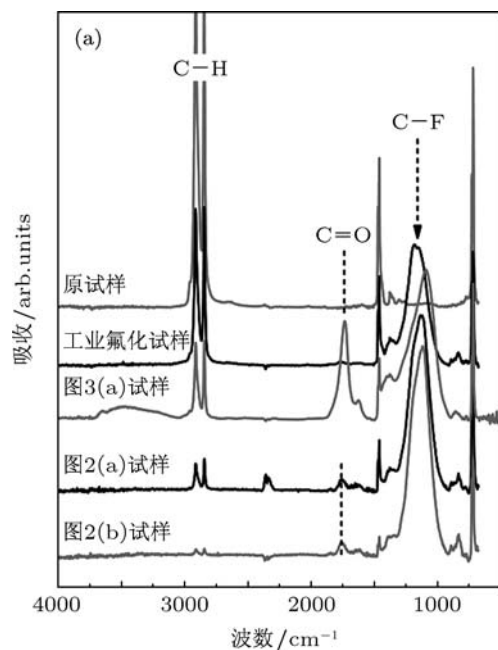


图 4 (a) 试样的红外吸收光谱 (波数在 2300—2400 cm^{-1} 的吸收为空气中未完全补偿的 CO_2 吸收); (b) 试样断面的扫描电子显微镜像

由于未氟化的 PE 基材料层的影响,如同氟化层的介电常数,人们也难以直接测量氟化层的自由体积. 我们已提出了通过开路 TSD 电流测量的方法间接地评价氟化引起的表层自由体积变化^[25,26]. 在这种方法里,两类试样被用于开路 TSD 电流测量. 一类是单边热压有 EVA 电极的试样,另一类是首先在试样的两面热压有 EVA 电极、然后揭去其中的一面电极. 前者的开路 TSD 电流谱反映试样表层的电荷俘获情形,而后者的 TSD 电流谱相对前者电流谱的可能变化反映在热压结合过程中化学物种(化合物和副产物)从 EVA 电极向 PE 的扩散. 一些研究者已提出了这种类似的界面扩散^[15,30]. 另外,通过红外分析或这种开路 TSD 电流谱对比的方法,对 PE 原试样我们已给出了这种界面扩散的直接或间接证据^[19]. 基于表层自由体积的这种间接评价方法,我们已对工业氟化试样和实验室氟化试样进行了相应的开路 TSD 电流测量. 如图 5 部分显示的,图 2(a) 氟化试样的第二种类型的 TSD 电流谱(谱(c))相对其第一种类型的电流谱(谱(b))明显地向低温方向漂移、且展现稍微不同的形状,而这个工业氟化试样(图 1(b))或图 2(b)氟化试样的两类 TSD 电流谱、在谱的峰温 and 形状上没有被观测到明显的不同. 需要指出的是,这两类试样在热压贴合 EVA 电极时经受了相同的热和应力过程,即在 90 °C 和 0.3 MPa 下被热压了 6 min,它们所不同的仅是在热压第一类试样时仅在其下方放置了一个 EVA 片状电极、而在热压第二类试样时在其下方和上方各放置了一个 EVA 片状电极. 因此,图 2(a) 氟化试样的这两类 TSD 电流谱的不同不是由于不同的热历史,如同原试样^[19],而是由于这种界面扩散的影响. 这些扩散进入试样表层里的化学物种不仅是新的电荷俘获点(电荷陷阱),而且会引起“基质周围环境”的变化、从而影响基质的电荷俘获特性. 图 5 中谱(c)相对谱(b)的低温(97—120 °C)放电电流的出现和电流峰向低温方向的漂移恰恰反映了这些化学物种俘获电荷脱阱的贡献和由于环境变化引起的基质电荷俘获特性的变化. 而这个工业氟化试样和图 2(b)氟化试样的不变的 TSD 电流谱表明它们不存在这些化学物种的扩散. 氟化引起的 PE 表层自由体积的减小已被广泛地接受为汽车油箱燃油渗漏阻挡特性提高的主要原因之一^[16]. 而且对 PE 的直接氟化,人们已总结反应混合气中氧的存在会对其阻挡特性的改善产生强的负面影响^[16]. 因此,这个工业氟化试样和图 2(b)的这个实验室氟化试样的好的扩散阻

挡特性建议其氟化层小的自由体积. 含氧氟化层的扩散阻挡特性或自由体积表现为由两个竞争因素决定,即氟替代氢导致的自由体积减小及氧对自由体积减小的负面影响. 因此,在反应混合气中存在氧时,要想获得具有小自由体积的氟化层,需要延长氟化处理. 这已被氧氟化试样(图 3(a)和(b))的相应实验结果所证实^[20].

比氟化引起的电荷俘获特性变化与介电常数提高更为重要的表层自由体积的减小能够解释为什么这个工业氟化试样的如此薄的氟化层(0.24 μm)能够起到这个实验室氟化试样的非常厚的氟化层(0.80 μm)的类似电荷抑制效果. 在试样中电子与空穴的共存区,它们之间的复合肯定存在,但是并非总是发生. 这是因为这种复合尽管在能量是有利的或可行的、但它可能被空间限制及被极化子引起的电子与空穴间库仑吸引的减弱而降低. 为实现这种复合需要沿自由体积和分子链间传输的电子与在分子链内运动的空穴间的密切接近. 因此,这是非常可能的,如在图 2(a)或图 3(a)中所看到的,电子和空穴通过对方的区域向未被氟化的 PE 与氟化层的界面运动,在那里它们遭遇阻止、导致这些所观察到的异号电荷积累. 比较图 2(a)和图 3(a),相应异号电荷的不同积累位置反映这个氟化层和这个氧氟化层对电荷传输的不同阻挡特性. 这个室温下长时间(360 min)处理的氧氟化层比这个 30 min 处理的氟化层表现出较强的电荷阻挡,以致前者的异号电荷分布中心位于试样体内更深处.

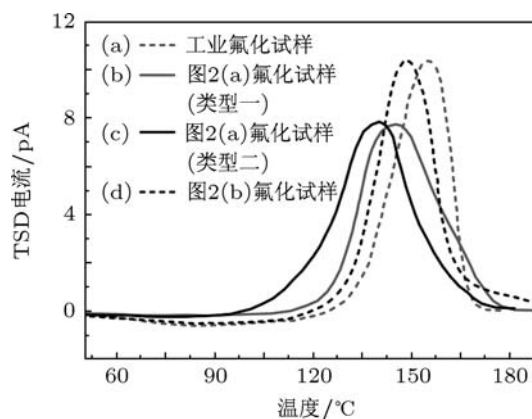


图 5 开路 TSD 电流谱 (a) 工业氟化试样, (b) 和 (d) 图 2(a) 和图 2(b) 的试样 (热压有单边 EVA 电极), (c) 图 2(a) 的试样 (两面热压有 EVA 电极后再揭去一面电极). 试样在常温和常压下被电晕充电, 充电针压、栅压和时间分别为 -10 kV, -2 kV 和 5 min

5 结论

这些工作展示了电极与聚合物介质的界面对介质中空间电荷行为的重要影响. PE 中的空间电荷能被完全控制、仅通过氟化修饰它的表层而未改变其任何体特性. 氟化混合气中的氧对所形成氟化层的电荷阻挡特性具有强的负面影响. 在没有氧时, 一个非常薄的氟化层能产生有效的电荷抑制. 而当氧存在时, 为实现有效的电荷阻挡需要一个具

有高氟化度的非常厚的氟化层, 因此长时间的处理被需要. 在影响空间电荷的诸电学因素中, 氟化层的电荷传导特性比其电荷俘获特性和介电常数或极性对阻止电荷注入材料体内更为重要, 因为它决定电荷能否通过这一氟化层进入介质内部. 氟化层的电荷传导特性密切相关于其自由体积, 在氧存在时氟化层的自由体积表现为由两个竞争因素决定, 即氟替代氢导致的自由体积减小与氧对自由体积减小的负面影响.

- [1] Hanley T L, Burford R P, Fleming R J, Barber K W 2003 *IEEE Electr. Insul. M.* **19** 13
- [2] Montanari G C, Fabiani D 2000 *IEEE Trans. DEI* **7** 322
- [3] Zhang Y, Lewiner J, Alquie C, Hampton N 1996 *IEEE Trans. DEI* **3** 778
- [4] Fleming R J, Pawlowski T, Ammala A, Casey P S, Lawrence K A 2005 *IEEE Trans. DEI* **12** 745
- [5] Pawlowski T, Fleming R J, Lang S B 2006 *IEEE Trans. DEI* **13** 1023
- [6] Murakami Y, Nemoto M, Okuzumi S, Masada S, Nagao M, Hozumi N, Sekiguchi Y, Murata Y 2008 *IEEE Trans. DEI* **15** 33
- [7] Lin Y, Du W, Tu D, Zhong W, Du Q 2005 *Polym. Int.* **54** 465
- [8] Wang X, He H Q, Tu D M, Lei C, Du Q G 2008 *IEEE Trans. DEI* **15** 319
- [9] Matsui K, Tanaka Y, Takada T, Maeno T 2004 *Proc. IEEE International Conference on Solid Dielectric* p201
- [10] Gao L Y, Guo W Y, Tu D M 2003 *IEEE Trans. DEI* **10** 233
- [11] Okamoto T, Kanegami M, Hozumi N 1999 *Electr. Eng. Jpn.* **126** 15
- [12] Lewis T J 2002 *IEEE Trans. DEI* **9** 717
- [13] Jones J P, Llewellyn J P, Lewis T J 2005 *IEEE Trans. DEI* **12** 951
- [14] Chen G, Tanaka Y, Takada T, Zhong L 2004 *IEEE Trans. DEI* **11** 113
- [15] Murakami Y, Mitsumoto S, Fukuma M, Hozumi N, Nagao M 2002 *Electr. Eng. Jpn.* **138** 19
- [16] Kharitonov A P 2008 *Prog. Org. Coat.* **61** 192
- [17] Tressaud A, Durand E, Labrugere C, Kharitonov A P, Kharitonova L N 2007 *J. Fluorine Chem.* **128** 378
- [18] An Z, Yang Q, Xie C, Jiang Y, Zheng F, Zhang Y 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 064102
- [19] An Z, Xie C, Jiang Y, Zheng F, Zhang Y 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 104112
- [20] Jiang Y, An Z, Liu C, Zheng F, Zhang Y 2010 *IEEE Trans. DEI* **17** 1814
- [21] An Z, Zhao M, Tang M, Yang Q, Xia Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5859 (in Chinese) [安振连, 赵敏, 汤敏敏, 杨强, 夏钟福 2008 物理学报 **57** 5859]
- [22] Yao J, An Z, Mao M, Zhang Y, Xia Z 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6508 (in Chinese) [姚俊兰, 安振连, 毛明军, 张治文, 夏钟福 2010 物理学报 **59** 6508]
- [23] An Z, Zhao M, Yao Y, Zhang Y, Xia Z 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 015418
- [24] An Z, Mao M, Yao J, Zhang Y, Xia Z 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 415302
- [25] An Z, Liu C, Chen X, Zheng F, Zhang Y "Influence of Oxygen Impurity in Fluorinating Mixtures on Charge Blocking Properties of Fluorinated Surface Layer of Polyethylene" submitted to *IEEE Trans. DEI*
- [26] An Z, Liu C, Chen X, Zheng F, Zhang Y 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 035302
- [27] Xie C, An Z, Jiang Y, Zheng F, Zhang Y 2009 *Proc. International Conference on properties and Applications of Dielectric Materials* p895
- [28] Kharitonov A P, Taege R, Ferrier G, Piven N P 2005 *Surf. Coating Int. B Coating Trans.* **88** 201
- [29] Serra S, Tosatti E, Iarlori S, Scandolo S, Santoro G 2000 *Phys. Rev. Ser. B* **62** 4389
- [30] Ho Y F F, Chen G, Davies A E, Swingler S G, Sutton S J, Hampton R N 2003 *IEEE Trans. DEI* **10** 393

Space charge in surface fluorinated polyethylene*

An Zhen-Lian^{1)2)†} Liu Chen-Xia¹⁾ Chen Xuan¹⁾
Zheng Fei-Hu¹⁾ Zhang Ye-Wen¹⁾

1) (Ministry of Education Key Laboratory of Advanced Microstructure Materials, Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

2) (State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 3 July 2011; revised manuscript received 26 September 2011)

Abstract

Direct fluorination, as one of the most effective approaches to chemical modification of polymer surfaces, has been widely developed from fundamental researches to industrial applications for about forty years in chemical industry field. However, today, its investigations and applications in adjusting and controlling the electrical properties of polymers are still deficient. The present paper attempts to briefly bring together our study results obtained in recent years and recently, related to the influence of surface fluorination on space charge behavior in polyethylene (PE), and to give a concluding discussion on the correlation between space charge accumulation in PE and its fluorinated layer properties and characteristics. The results show that a very thin fluorinated layer can yield effective charge suppression in the absence of oxygen in the reactive gas mixtures, whereas a very thick fluorinated layer with a high degree of fluorination is needed to achieve the effective charge blocking in the presence of oxygen. Among the electrical factors influencing space charge, charge transport properties of the fluorinated layer are more important than its charge trapping properties and permittivity or polarity to prevent charge injection into the bulk material, although high permittivity and deeply trapped charges in the surface layer would reduce the interface electric field and thus decrease charge injection from the electrodes. The charge transport properties of the fluorinated layer are closely related to its free volume, and oxygen in the reactive gas mixtures has a strong negative influence on the decrease of free volume and thus on the suppression of space charge.

Keywords: polyethylene, surface fluorination, space charge, fluorinated layer properties

PACS: 82.35.Lr, 81.40.-z, 77.22.Jp, 73.40.-c

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50977065, 51077101), the State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment (Grant No. EIPE11210), and National Program on Key Basic Research Project (973 Program) (Grant No. 2009CB724505).

† E-mail: zan@tongji.edu.cn