

中国纺织工程学会
后整理学术讨论会

论文32号

低温等离子体在染整加工中的 应用研究

成都纺织专科学校

郑光洪 肖 甘

四川省纺织厅科技处

谭天成

提 要

本文以自制高频振荡发生器为低温等离子体发生源，在真空下分别充入氮、氢等气体，使其在高磁场作用下通过辉光放电形式产生低温等离子体，对棉、麻等织物进行表面处理。由于纤维表面的亲水化和微裂化，使被处理织物不仅获得较强的去杂和润湿能力，而且使染色样品获得明显的增深效应。

一九八七年十月

低温等离子体在染整加工中的应用研究

郑光洪 肖甘 (成都纺织专科学校)

谭天成 (四川省纺织厅科技处)

〔摘要〕: 本文以高频振荡发生器为低温等离子体发生源, 分别充入 N_2 、 H_2 等气体对织物进行表面处理, 由于纤维表面的亲水化和微裂化, 处理样品不仅获得较强的去杂能力和润湿能力, 而且使染色样品获得明显的增深效应。

引言

利用低温等离子体对纤维及高分子材料进行表面处理和改性。早在六十年代就已引起世界各国的注意、七十年代初即进入应用阶段。其中美国表面活性公司开发的用低温等离子体进行接枝的加工技术尤为引人注目〔1〕, 同时由USP4466258提出了用于织物处理的低温等离子体设备〔2〕。日本近年来发表了大量关于低温等离子体用于高分子材料改性等方面的论文, 同时在染整加工领域中的应用也日趋成熟〔3〕。

低温等离子体的反应与传统染整加工中的化学反应完全不同, 它是借助于能量转换以不同的形式使周围气体放电、进而使物质的分子或原子离解成具有高能量称为等离子体的正负带电粒子或中性粒子和光子。放电形式包括高压气体放电如电弧放电, 低压气体放电如辉光放电。前者产生的等离子体温度相当高, 不能适用于染整加工, 而后者所产生的等离子体, 当气体压力只有几个毫米汞柱时, 体系温度可在 100°C 以下, 故称为低温等离子体, 可广泛用于纤维及高分子材料的表面处理。因为这种低温等离子体的电子能量较高, 平均可达3—5电子伏特, 高的可达10—20电子伏特, 足以超过或切断纤维大分子链间的各种键能、从而激活有机大分子、引发纤维表面的各种反应、导致纤维表面发生各种性能的改变。

国内近年来对低温等离子体技术的应用研究也十分活跃, 如利用低温等离子体技术对含氟单体在棉织物的表面进行气相聚合的研究〔4〕, 对各种纤维及高分子材料结构和性能的研究〔5〕对兔毛纤维表面变性的研究〔6〕以及对聚酯织物接枝改性方面的研究〔7〕等。

本文拟采用 N_2 、 H_2 等离子体对苧麻坯布及其苧麻, T/C半制品进行表面处理, 通过对上述样品进行润湿能力及染色效果的简单测定, 来评价低温等离子体技术在染整加工中的应用效果, 并对自制低温等离子体发生器的应用性能进行检验。

一、实验与方法

1、试样

苧麻平纹布和学麻T/C40/40麻制的半制品经称重后在放有硅胶的干燥器中置放24小时,待用,试样重量均为1g。

2、设备

采用西南技术物理所设计的高频振荡射频发生器,以高频振荡电源磁场感应耦合方式进行低压辉光放电、产生低温等离子体,以对样品织物进行不同处理。

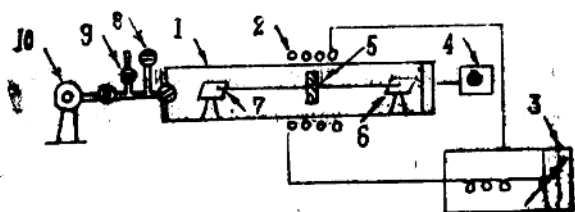


图1 用于织物处理的等离子体实验装置图

1—石英管反应室 2—滑动式感应线圈 3—高频发生器 4—测温热电偶 5—处理样品 6、7—样品架 8—真空监测系统 9—进气口 10—真空泵
该装置所用频率为13.56 MHz, 电源有效功率 200W (功率试验时增大至300W), 产生的电子密度为 $10^{10} - 10^{12}/\text{cm}^3$, 平均电子温度为 2—3 电子伏特。反应室为一透明石英玻璃壳, 以便随时观察反应过程的变化, 反应室内真空度为 $1.5 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$, 充气压力为 $1 - 1 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$, 所用气体包括氮、氢、氩。由于产生的等离子流垂直于磁场方向作回旋运动, 故样品平行于磁场方向置放, 使织物两面均能受到等离子流的轰击和碰撞, 从而完成对织物的表面处理, 处理时间范围在 0—6 分之间选择。

3、浸透试验

将经不同条件处理的样品和未经处理的空白对照样品剪成 2×2 公分的小块, 平整放置24小时, 分别同时放入相同面积的白瓷盘中, 测定样品和空白织物完全浸透所需时间, 比较润湿性能。

4、光泽度

采用ZBD型数字式白度仪及日本岛津UV—365型反射式分光光度计测定样品镜面光泽度(或光反射值), 评价样品表面的粗糙化程度。

5、毛细效应

将悬垂织物的底端浸入加有碘溶液的浸渍盘内, 15分钟后测定溶液在织物表面的上升高度。

6、染色性能

样品分别用 1% 的活性染料和 1% 的分散染料在浴比 1:50 的条件下用高温高压染色小样机进行常压(苧麻)和高温高压(T/C)染色, 其它染色条件均按标准染色方法进行, 染色深度用岛津UV—365型反射式分光光度计测定, 以K/S值进行评价。

7、红外光谱检测

将样品和空白对照样品分别剪碎，经压片制样，用红外分光光度仪进行测定，了解纤维表面官能团的变化。

二、结果与讨论

1. 润湿性能

经 N_2 、 H_2 等离子体处理的样品，其润湿能力提高很多。

表1 经 N_2 等离子体处理织物的浸透时间

要求 时间 织物	空白 (秒)	N_2 (秒)
苧麻坯布	570	50
苧麻半制品	92	14
T/C府绸半制品	110	15

由表1可见，经 N_2 等离子体处理后的苧麻和T/C半制品的润湿能力要比未处理织物分别增加6倍和8倍，尤其是未经前处理的苧麻坯布，其润湿能力增加10倍以上。很显然，等离子体处理对纤维表面性能的影响是非常显著的，由于等离子体对织物表面的轰击，使织物表面部分分子活化，与此同时部分残存杂质分解，引起织物表面性能的亲水化。在试验中，透过石英玻管对反应过程的观察，发现反应室内所产生的 N_2 等离子流，由初始反应时的紫红色，逐渐变为淡红色，说明在 N_2 等离子体的撞击下，织物表面有杂质溅射，反应过程中有 CO_2 或其它的分解产物放出，因此可以认为用等离子体处理可代替染整工艺中的退浆和煮练过程，同样可获得加工产品润湿性能的提高。另外，在 N_2 等离子体的作用下，纤维表面的C-C和C-H键可被切断，同时 N_2 等离子体也可直接在纤维表面活化而形成氨基，使织物的亲水性获得改善，由此而缩短坯布在水中完全浸透的时间。由图2给出了经 H_2 等离子体处理后织物的毛细效应。

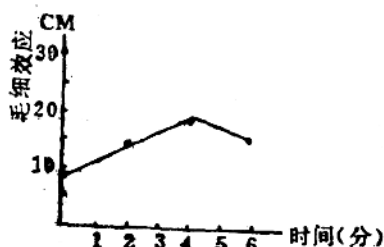


图2 苧麻半制品经 H_2 等离子体处理后的吸湿性能

过某一临界值以后，织物毛细效应反而下降。据推测，估计是由于纤维表层氧原子减少而导致纤维疏水性增加的缘故(8)。

2. 染色性能

上述各类织物经低温等离子体处理后，用常规方法进行染色及后处理，测得其表现

由图同样可以看到织物吸湿性能的改善，尽管 H_2 等离子体不直接与纤维反应，但受激活化后的等离子流仍能以极大的能量与织物表面碰撞，产生清洗纤维表层的效果，使纤维表层分子均裂断键，产生游离基，当其与空气相遇，有可能引入新的亲水基因。此外， H_2 等离子体在纤维表层的溅射对织物有刻蚀作用，能增加纤维表层的粗糙度，从而使织物的吸湿性大大提高，并且这种作用将随着处理时间的延长或功率的增大而有所增加，但处理时间超过

或功率的增大而有所增加，但处理时间超过

得色量如表所示:

表2 经 N_2 、 H_2 等离子体处理织物的K/S值

处理要求 k/s值 织物	空 白	N_2 (时间)		H_2 (时间)	
		2 分	5 分	2 分	5 分
苧麻半制品	1.21	1.44	1.68	1.32	1.39
T/C府绸半制品	1.42	1.65	1.79	1.58	1.64

关于用 N_2 或 H_2 等离子体对纤维表面进行轰击后所引起织物表面亲水性能获得改善的结果已由表1和图2所给出的数据得到证实, 国内外也有许多报导[9][10], 采用ESCA对处理样品进行分析, 发现经 N_2 、 O_2 等离子体处理的织物, 其 C_{1s} 、 N_{1s} 和 O_{1s} 谱峰都有明显变化[7]。

表3 试样表面化学成份百分浓度

试样	C_{1s}	O_{1s}	N_{1s}	O_{1s}/C_{1s}	N_{1s}/C_{1s}
空白	1.0	1.0	1.0	0.5	0.01
N_2	0.9	1.07	5.3	0.6	0.78
O_2	0.6	2.43	1.15	1.95	0.32

由表3给出的测定结果可以认为, 经 N_2 、 O_2 等离子体处理后, 含氮、氧的极性基团被引入纤维表面, 从而改善了纤维表面的亲水性能, 使纤维在水中的膨化加剧, 从而使染料在纤维内的扩散速率大大加快, 导致上染率增大, 由表2可见, 与未处理织物相比, 无论是苧麻还是T/C府绸, 其表观得色量均有所增加, 另外, 在试验过程

中等离子体对纤维表面所产生的刻蚀效应导致表层纤维的微裂化, 也是获得增深效果的重要因素。经等离子体处理后的表面, 用视觉或电子显微镜观察, 尽管无明显变化, 但实际上纤维表层的特性变化仍然很大。作者采用数字式白度仪和UV-365型反射式分光光度计对试样表面进行对比测试, 发现经等离子体处理的织物其表面光泽度的反射值均低于未处理织物。

表4 经 N_2 、 H_2 等离子体处理织物的亮度反射值

处理要求 亮度 织 物	空 白	N_2		H_2	
		2 分	5 分	2 分	5 分
苧麻半制品	70.9	67.2	66.9	66.9	67.4
T/C府绸半制品	81.6	79.1	78.4	80.4	79.5

试样表明: 反射值的下降, 可认为是由于等离子体在纤维表层溅射和撞击, 进而对纤维表面产生刻蚀效应, 导致纤维表层粗糙化的结果。不同气体产生的等离子体对纤维表层的刻蚀速度是不相同的, 在有效功率为70W, 压力为26帕的条件下, N_2 、 H_2 等离子体对聚酯纤维表层的刻蚀速度分别为 0.7×10.5 毫克/厘米²/秒和 0.9×10.5 毫克/厘米²/秒[11]。这种刻蚀效应直接导致了纤维表层的微裂化, 结果使纤维表层在单位重量面积内的表面

能增大,对染料的吸附能增高。此外,由于微裂纤维表面对入射光的反射/吸收反复进行,使织物表层对光的吸收量增大(12)。也可导致试样获得增深效果。



图3 微裂纤维光反射特性示意图

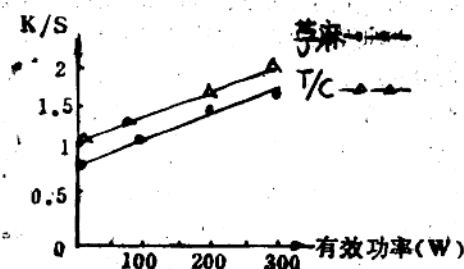


图4 经等离子体处理后织物K/S值与功率的关系

图4为采用不同功率对试样表现得色量的影响,由图4可见,用等离子体处理织物时随反应功率增大,增深效果上升。有人认为,这是对刻蚀效应产生促进作用的结果。但试验发现,当反应功率进一步增大时,反应室外层的石英玻壳开始发热,有使反应体系的环境温度逐渐增高的趋势,由此可能引起对织物表面性能的破坏,因此,在用低温等离子体处理织物时,其反应功率不宜过大,以避免由于温度上升而造成对纤维性能的破坏。由上述讨论可以认为等离子体对染色织物所产生的增深效应,可归结于纤维表层的亲水化和由对纤维表层的刻蚀而产生的纤维表层粗糙化的共同作用。

3. 表面分析

由上述讨论可见,采用低温等离子体对各类织物进行处理后,织物表面性能变化显著,尤其是织物润湿、染色等性能有明显的提高,究其原因,除通过物理机械作用而产生的刻蚀效应外,可归结为纤维表面官能团的重新分布。

由红外光谱分析结果发现,无论是T/C样品,还是苧麻样品,与空白标准红外图谱对照,均有明显的细微变化。其中T/C试样的红外光谱变化主要位于 $800\text{—}3600\text{厘米}^{-1}$ 范围,其中 $800\text{—}1712\text{厘米}^{-1}$ 处吸收峰值均有微量增大, 2400厘米^{-1} 处出现弱而尖的新吸收峰, $2800\text{—}3600\text{厘米}^{-1}$ 处谱峰面积和吸收峰值均有增大,其原因可能是纤维表层基团比例的改变或有新的基团引入,从而导致纤维表面官能团的重新分布。苧麻试样的红外光谱变化在 $800\text{—}1600\text{厘米}^{-1}$ 和 $2000\text{—}3600\text{厘米}^{-1}$ 处比较明显,其原因可能是纤维表面分子有含碳基团的减少和亲水基团的增加,或是其它表面基团的裂解引起了周围环境的变化。上述红外谱图的变化尽管十分细微,但仍能证实低温等离子体对纤维表面的明显作用,从而说明低温等离子体技术在染整加工中的作用是十分有效的。

结 论

本试验采用的低温等离子体发生装置具有简捷,方便、造价低廉等优点,在试验过程中易于观察和控制。应用该装置在真空条件下分别充入 N_2 、 H_2 、 Ar 等气体所产生的低温等离子体对苧麻坯布及苧麻和T/C府绸半制品进行处理,不仅能提高坯布半制

品的润湿能力,还能使坯布所含浆料及其杂质发生分解进而被去除,在极短的时间内获得精练效果,从而可减少印染加工前处理的负担,缩短工艺流程,对染色织物亦可在不增加染料用量的情况下获得明显的增深效应。经红外光谱及电子能谱分析,认为产生上述变化的原因是由于纤维表面经低温等离子体处理后发生了物理特性的改变和官能团的重新分布,尽管这些变化非常细微,然而所获得的润湿与染色性能的改善却十分显著。上述试验结果为印染工业高速、高效、低消耗提供了更为有效的途径,说明低温等离子体技术在染整加工中的应用有着广阔的前景,尤其是对于欲获得高附加价值的印染后整理加工工艺,如抗皱防缩,阻燃拒水、防菌抗静电等,更是寄希望于低温等离子体技术的迅速应用以获得更为耐久而经济实用的效果。

本文试验及试验装置均得到西南技术物理所倪观栋同志的大力支持和协助,借此致谢!

参 考 文 献

- [1](日)井手文章《纤维机械学会》38卷1985
- [2]USP4406258
- [3](日)安田武等《纤维学会志》1986.42(1)
- [4]裴晋昌《化学通报》1982.No16
- [5]严耀鼎等《华纺学报》1984No3.
- [6]张以锦等《中国纺大学报》1986No1.
- [7]裴晋昌等《纺织学报》1986.No6.
- [8]程沛仁等《纺织译丛》1986.No2
- [9](日)《染色工业》32卷1984No7
- [10]吴婉倩等《国外丝绸》1987.No2
- [11]李汉亭《国外丝绸》1985.No6.
- [12](日)胁田登美司《染整加工中的表面性质》1985.10.