

电子能谱法研究改性的 聚丙烯纤维性能与结构关系

张瑞峰 李兴林

(中国科学院长春应用化学研究所, 吉林省长春市斯大林大街109号, 130022)

金杰[✓] 刘学恕 姚耀广

(中国科学院广州化学研究所, 广州市, 510650)

(1993年7月20日收到)

TQ342.62

Relationship of Characterization and structure of polypropylene Fibre by Photoelectron Spectroscopy

Zhang Ruifeng and Li Xinglin

Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, No. 109 Sidalindajie, Changchun 130022, P. R. China

Jin Jie, Liu Xueshu and Yao Yaoguang

Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou 510650, P. R. China

Abstract

In this report, the moisture absorption, dyeability, mechanical properties and weightlessness of plasma-treated PPF are investigated. The composition, structure and states of the PPF surface are characterized by photoelectron spectroscopy.

The results show that moisture absorption of the plasmatreated PPF is increased by 120-400% and the dyeability is improved in standards from 5th to 1th grade approximately.

By using curve fitting method, we have found that functional groups, such as C-OH, C=O, COOH, C-NH₂, CONH₂ were introduced into surface of polypropylene fibre.

Keywords: Polypropylene Fibre, XPS Study, Plasma Treatment, PPF Structure.

摘要

本文讨论了聚丙烯纤维 (PPF) 在 Ar、N₂、O₂ 和空气等离子体作用时, 改变时间和功率对 PPF 表面进行等离子体处理, 发现处理后纤维的吸湿性变化很大, 回潮率是未处理样品的 120—400%, 染色性能从 5 级提

高到 1 级标准。

这一变化的光电子能谱法研究结果表明: PPF 表面的结构发生较大变化。表面大量引入含 O、N 极性基团。经谱图拟合可知, 这些基团是亲水性的极性结构, 应归属于 C-OH、C=O、COOH、C-NH₂ 和 CONH₂ 基团。

关键词: 聚丙烯纤维; XPS研究; 等离子体改性; PPF结构。

聚丙烯纤维耐热, 耐腐蚀、比重小、具有优良的机械性能, 是一种有发展前景和广泛用途的纤维。但它不含有极性基团, 无化学活性, 吸湿性能差, 不易染色, 大大地限制了纤维在轻纺工业上的应用。为了提高PPF表面上浸润性和染色性, 通常需要表面处理, 尤其是高分子材料在等离子体作用下, 表面形成大量的自由基, 导致表面物性变化^[1-4]。

本文研究了聚丙烯纤维在各种气氛和条件下, 等离子体处理的PPF的各种性能变化。通过XPS分析指出了它们性能与表面结构的关系。

一、实验方法

1. 样品

聚丙烯纤维为高速纺丙纶长丝样品, 经石油醚或丙酮清洗, 在真空箱中80℃烘至恒重。

2. 实验装置

离子体改性装置如文献^[5], 将样品置于反应器中, 辉光放电产生低温等离子体, 试验是在Ar气中进行, 压力13.3帕, 功率80瓦, 时间10分钟

3. 性能测定

(1) 吸湿性测定: 测定吸湿前后样品重量变化, 计算其回潮率(%)。

(2) 染色性测定: 将染色的纤维取出后, 用热水冲洗两次, 用冷水洗到无色, 用比色卡对染色程度进行标定。

(3) 机械性能测定: 用瑞士 UST tensorpid型拉力机测试性能。

4. X射线光电子能谱分析

用VG公司ESCALAB MK-II型电子能谱仪对丙纶表面进行全扫描和特征峰分析,

真空度 2×10^{-7} 帕, 采用AlK α (1486.6电子伏)源, 功率300瓦, 以C_{1s}(E_b=284.6电子伏)峰为内标, 通过Apple II e微机进行数据采集, 依VGS-1000处理程序对谱图进行处理和峰的拟合。

二、性能试验

1. 不同等离子体处理条件的 PPF 表面吸湿性能

分别选用Ar、N₂、O₂和空气等不同气体为等离子体源, 改变时间和功率对PPF表面进行等离子体处理, 图1是不同条件下等

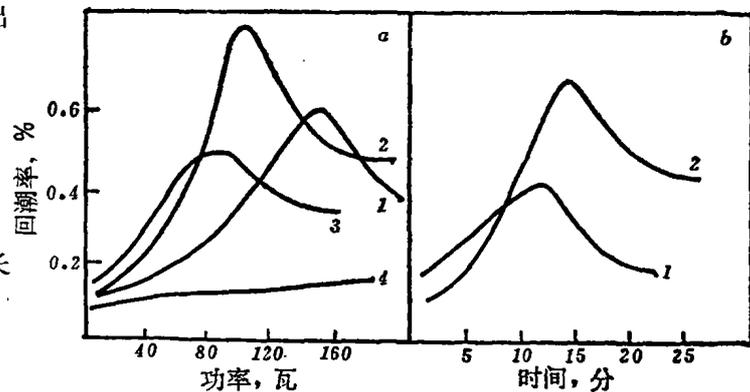


图1 不同条件处理纤维回潮率变化

1—Ar; 2—空气; 3—N₂; 4—O₂

离子体处理的丙纶回潮率, 从图中可见, 处理过的样品回潮率约为未处理样品回潮率的120—400%; 从图1.a看到空气作为等离子体气氛对改变丙纶吸湿性效果最佳; O₂的效果不明显, 并且看到空气作为改性介质, 功率80瓦效果最好; 尽管介质不同, 回潮率的极大值出现在60—140瓦之间。从图1.b中看到, 在80瓦时, 处理时间10—15分效果较好。

2. 不同等离子体处理条件的丙纶染色性

从表1看到不同功率, 气氛处理的丙纶染色结果。未经处理的丙纶纤维染色性为5级。处理后丙纶样品染色效果最好可达1

表 1 不同处理功率对丙纶染色(级)的影响

功率(瓦)	离子源			
	O ₂	Ar	空气	N ₂
20	4	3	3-4	2
40	3	2	3	2
60	3-2	1	2	1
80	2	1	1	>1

级。用N₂离子源进行改性的样品的染色效果最佳,在氧气中处理的效果最差。

3. 不同条件下处理的丙纶纤维失重

图2.a是不同处理功率下PPF失重的变化曲线,从图可知,随着等离子体处理功率加大失重增加;图2.b是不同处理时间随PPF失重的变化曲线,无论在何种气体中处理丙纶纤维,随着等离子体处理时间增长,失重也增加。

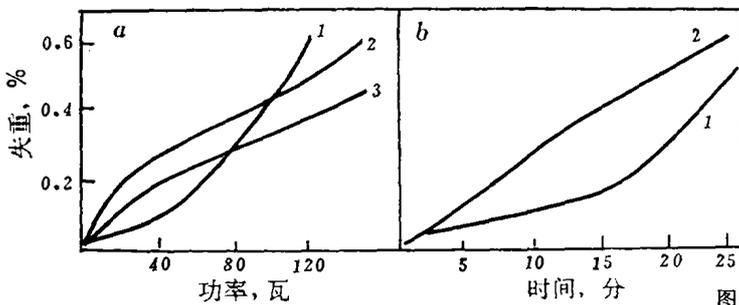


图 2 不同条件处理纤维失重变化率
1 --- Ar; 2 --- 空气; 3 --- N₂

4. 不同处理条件下对丙纶纤维力学性能影响

在预加张力 16.6 牛和拉伸速度 450 毫米/分的实验条件下,对N₂处理的丙纶样品进行测试,表 2 给出了结果,从表中看到力

表 2 不同条件对丙纶力学性能影响

时间(分)	功率(瓦)	强度值(CN/Tex)	平均延伸率(%)
1	40	35.35	22.34
5		36.24	21.03
1	80	36.59	21.68
5		34.83	17.35
0	0	37.54	23.10

学性能变化不大,说明等离子体处理的丙纶,虽然表面发生了很大变化,但力学性能变化很小。

三、电子能谱分析结果与PPF性能关系

1. 不同等离子体气氛(Ar、N₂、O₂和空气)对丙纶纤维表面组分的影响

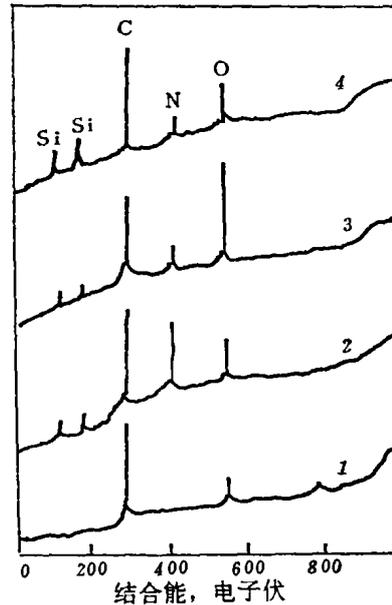


图 3 不同等离子体处理的PPF表面全扫描电子谱
1 --- 未处理; 2 --- N₂; 3 --- O₂; 4 --- Ar

图 3 是各种气氛下处理的丙纶纤维表面的光电子能谱全扫描图。谱图显示未处理样品表面主要是C_{1s}峰和较小的O_{1s}峰;而经O₂等离子体改性的PPF表面,O_{1s}峰显著提高,并有较弱的N_{1s}峰出现;经N₂等离子体处理后,不但氧峰升高,且N_{1s}峰增加很多。同样Ar和空气等离子体处理的丙纶表面,有不同程度O、N组分引入PPF表面形成新的基团。

2. 丙纶纤维表面组成变化与吸湿性关系

表 3 是不同等离子体气氛时,丙纶纤维表面诸元素的相对含量变化。在O₂等离子体中处理后,引入氧的量可达18%,在其他气氛

表 3 等离子体处理PPF表面元素含量 (原子比%)

等离子体	相对含量 (%)			O/C	N/C
	C	O	N		
未处理	93.19	6.81	—	0.073	—
Ar	86.70	11.76	1.54	0.136	0.018
空气	81.24	17.13	1.63	0.211	0.020
N ₂	82.28	13.02	4.70	0.158	0.057
O ₂	81.31	18.00	0.69	0.294	0.001

中引入氧量的顺序是: O₂ > 空气 > N₂ > Ar。而在 N₂ 中处理后, 引入氮的量高达 4.7%, 几种处理气氛引入氮量顺序是: N₂ > 空气 > Ar > O₂。正是由于改性的 PPF 表面 O、N 元素的嵌入, 使丙纶纤维中的 C-H 键中 H 被取代, 接枝形成 C-OH、C=O、COOH 基团以及 C-NH₂、CONH₂ 等新的基团, 在新的聚合物表面形成亲水中心, 特别容易被氢键缔合水沾污。正如在图 1 中看到的, 在空气

中处理的丙纶纤维表面回潮率最高, 电子能谱分析数据显示, 在空气中处理, 所引入 O₂ 和 N₂ 分别是 17.13% 和 1.63%, 超过在其它气氛中引入 N、O 总量。在空气中等离子体处理为丙纶纤维提供了充分的亲水中心, 而吸湿性取决于 N、O 形成新基团量协同作用, 所以在空气中处理的 PPF 回潮率最佳。

3. 氮的引入对聚丙烯纤维表面结构的影响

纯净的聚丙烯纤维表面, 只有 C、H 存在; 经等离子体处理后, 表面氮含量都有不同程度的变化, 特别是 N₂ 等离子体处理后, PPF 表面 N₂ 的含量达 4.7%; 在图 4 中 N_{1s} 的特征峰结合能是 400.0 电子伏, FWHM 是 3.3 电子伏; 而尼龙-6 中单-N_{1s}(-CONH-R) 峰结合能为 399.5 电子伏, FWHM 是 1.7 电子伏, 这种变化证明至少有两种形式的氮进入 PPF 表面。

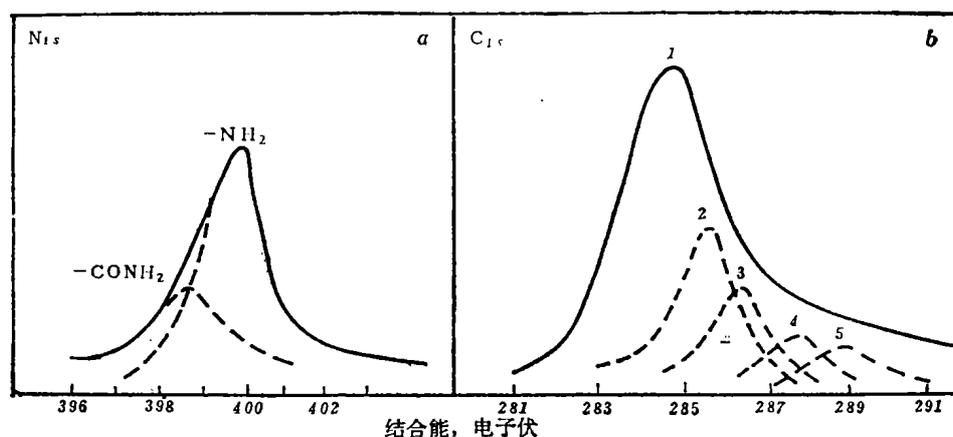


图 4 N_{1s}、C_{1s} 的曲线拟合谱

1 — C-H; 2 — NH₂; 3 — C-OH; 4 — C=O; 5 — COOH

正如图 4.a 中 N_{1s} 的解析谱所看到的, 它们是 399.4 电子伏的酰胺基 (-CONH₂) 和 400.0 电子伏的胺基 (-NH₂)。而 4.b 中 C_{1s} 峰可以相应解叠成 5 个峰, C-H (C=C) 峰, 对应于 284.6 电子伏, C-N (-CONH₂、-NH₂)

峰为 285.6 电子伏, C-OH 峰为 286.2 电子伏, C=O 峰为 287.7 电子伏和 COOH 峰为 289.0 电子伏。正如在表 1 中看到的, 染色性能的改善是由于改性后的 PPF 表面存在着与活性染料分子相互作用的基团, 这种基团就是 C-OH、

C=O、COOH、-CONH₂和-NH₂；在N₂和空气中处理的纤维表面N/C分别为0.057和0.020，比在O₂中处理效果好，在N₂中改性效果更佳，因存在-CONH₂、-NH₂基团所致。

4. 聚丙烯纤维表面的Ar⁺剥离与组成关系

在5×10⁻⁷帕真空室内，通过Ar⁺对PPF表面进行缓慢剥离，测定其内层的各组分。

表4 Ar⁺剥离PPF表面各组分变化 (%) [功率3千伏×10 微安, 10分钟]

方法	组分	C	O	N
未改性		93.19	6.81	—
改性后		81.24	17.13	1.63
Ar ⁺ 剥离内层表面		93.56	6.39	0.05

从表4中看到PPF的体内组成与含量，与未处理的样品相同。说明改性只是表面作

用，因而从表2中看到的力学和机械性能不变。

无论是等离子体处理，还是Ar⁺剥离，随着功率加大，时间增长以及剥离速度加大，都会使PPF产生失重，可能是这种处理除接枝作用外，对表面有刻蚀作用，大分子发生较多的断链和基团损失。

四、结 论

本文描述了聚丙烯纤维在不同功率、时间和气体等离子体处理时，纤维表面性能（吸湿性、染色性、力学性能和失重）的变化，用空气等离子体处理的PPF表面吸湿性最佳；用N₂等离子体处理的纤维染色性较好。电子能谱分析和谱图的分峰拟合表明：在PPF表面嵌入了C-OH、C=O、COOH、-NH₂和-CoNH₂极性基团，正是由于这些活性基的存在，使纤维的吸湿性和染色性提高。

参 考 文 献

- [1] T. Takahag and A. Ishitani, *Carbon*, 26 (3), 389 (1988).
- [2] C. Kazlewski and M. A. Pater, *Carbon*, 25 (6), 751 (1987).
- [3] 符若文、曾汉林, 合成纤维工业, 13 (5), 19 (1990).
- [4] 杨业智、莫少波、何期, 分析测试通报, 10 (6), 10 (1991).
- [5] 张瑞峰、刘学恕, 真空科学与技术, 8 (4), 240 (1988).

(上接第21页)
中，加6毫升2.5摩尔/升的HCl和1毫升浓HNO₃，使之全部溶解后，用10% NaOH溶液

中和至弱酸性，移入100毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，分取2.0毫升，按实验方法进行测定。结果见表2。

表2 样品分析结果

样品名称	标准值	本法测定值	平均值	标准偏差	误差	
白云石 (BHO119-2W) (武汉钢铁研究所) (Fe ₂ O ₃ %)	0.38	0.373 0.368 0.363 0.368	0.368	0.0041	-0.012	
氧化镁 (上海福中化工厂) (Fe%)	0.0087	0.00925 0.00940 0.00975 0.00950	0.00948	0.00021	+0.00078	
水样 (Fe毫克/毫升)	样I	0.28	0.27, 0.25, 0.28, 0.28	0.27	0.014	-0.01
	样II	0.32	0.32, 0.33, 0.30, 0.33	0.32	0.014	0
	样III	0.44	0.43, 0.40, 0.41, 0.46	0.425	0.026	-0.015

参 考 文 献

- [1] 吴峰、胡阳平、贾锡平, 分析化学, 15 (9), 778 (1987).
- [2] 高峰、熊丽蓓、董庆伟等, 华东师范大学学报 (自然科学版), (4), 61 (1988).
- [3] 潘庆洪、王东进、蔡志高等, 化学试剂, 7 (6), 321 (1985).