

丙纶薄膜等离子体表面改性处理的研究

11-13

金郡潮 戴瑾瑾[✓] 陆望 何国兴 东华大学(200051)

摘要 等离子体处理技术作为一种清洁整理工艺越来越多地运用于纺织染整加工中。本文对丙纶薄膜等离子体改性进行研究,初步探讨了等离子体在不同气氛下随时间变化而使薄膜润湿性能得以改变的规律,并得出了在固定气压下,所选气氛的最佳处理条件。

叙词: 改性 等离子体 薄膜 聚丙烯纤维 丙纶, 清洁整理

中图法分类号: TS195.645

1 概述

近年来,随着各种清洁整理工艺逐步得以开发推广,等离子体改性作为一种清洁、简便、快速、节能的整理技术再一次进入我们的视野。

等离子体是一种具有足够带电数量且有相等正负电荷数的气体。也就是说,只有当气体电离产生的带电粒子密度达到一定数值时,物质的状态才会发生变化而产生等离子体。等离子体通常含有电子、基本原子和分子、激发态粒子以及光子等成分。等离子体是一种导电流体,在整体上维持电中性,而在局部存在着电性差异,因而在整个体系中存在电场及带电粒子间的相互作用。当存在外界激励时,等离子体内的带电粒子得以不断加速,在提升其自身能量的同时,通过相互间的碰撞将能量转化或转移。当这些能量或高能态粒子作用到作为基质的纺织材料上时,产生加热、刻蚀、自由基反应等复杂的物理化学反应而对基材进行表面改性^[1]。

在纺织业中所使用的等离子体为低温等离子体中的辉光放电等离子体与电晕放电等离子体。前者必须在较高真空度下放电,后者在常压下即可放电,但处理效果不太均匀。

本文采用的是辉光放电等离子体设备,分别在氮气和空气气氛中对丙纶薄膜进行处理。氧气或氮气等离子体可直接将氧或氮原子接到大分子链上^[2]。由于丙纶分子结构中缺乏极性基团,其回潮率接近0%,因此当引进极性基团时,材料的亲水性会得到提高,这可从接触角的变化得以验证。另外,通过XPS分析(X射线光电子光谱),能更直接测出所引入官能团的相对量。为使材料在等离子体气氛中获得均匀处理,并便于接触角测定,试验中采用丙纶薄膜来代替丙纶纤维。

2 实验

2.1 实验材料

高密丙纶薄膜(上海三花薄膜厂)

2.2 实验设备

等离子体发生器(东华大学基础部物理组); DK-P290刻蚀设备(浙江玉环仪器厂);读数显微镜JCD-II型;Φ1550光电子能谱仪(美国PHI公司)。

2.3 实验方法

首先将6×6 cm丙纶薄膜置于丙酮试剂中净洗30 min,晾干待用。分别以空气和氮气为处理气氛,固定其他条件,即功率100 W、压力25 Pa(或0.2托),改变处理时间。测定处理样品的接触角以比较样品的润湿性。此外通过XPS实验的结果,测定引入的基团种类和数量。

2.4 测试条件

2.4.1 接触角测定

在读数显微镜下,测得2.5 μL水滴的直径,根据公式求得相应的接触角大小。

2.4.2 XPS分析

条件:MgKa线,500 eV。

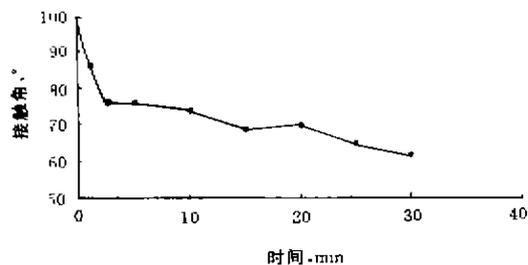
3 结果和讨论

3.1 空气等离子体处理丙纶薄膜

研究表明,经氧气等离子体或空气等离子体处理的材料表面性能相似,作用结果都是引入含氧基团。因此空气等离子体处理可等同于氧气等离子体处理。在等离子体发生器上将丙纶薄膜在空气等离子体中处理1、3、5、10、15、20、25和30 min。测定其接触角,所得数据见表1和图1。

表 1 空气等离子体对丙纶薄膜处理不同时间的接触角变化

时间, min	0	1	3	5	10	15	20	25	30
接触角, °	99	86	76	76	74	69	70	65	62

图 1 空气等离子体对丙纶薄膜处理不同时间接触角的变化
条件 空气处理;压力 25 Pa(或 0.2 托);功率 100 W。

实验表明,等离子体反应主要是一种自由基反应,反应的速度很快。在空气等离子体处理丙纶薄膜的最初几分钟内,其接触角就有明显下降,但随着作用时间延长,接触角变化趋于平缓,如图 1 所示。表 2 为空气等离子体处理 3 min 和 20 min 样品的 XPS 测定结果。

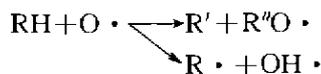
表 2 空气等离子体处理丙纶薄膜表面元素组成 XPS 分析

原子百分数 %	样品		
	空白样品	空气等离子体 3 min 处理	空气等离子体 20 min 处理
碳原子百分数	99.85	89.5	95.5
氧原子百分数	0.15	10.5	4.5

注:采用 DK-P290 刻蚀设备。

从表 2 可知,经空气等离子体处理 3 min 后,薄膜中氧元素的含量从 0.15% 提高到 10.5%;随着氧元素比例的提高碳元素的含量也从 99.85% 降至 89.5%。这说明随着处理的进行,逐步引入的极性基团改变了表面的极性组成,从而改变了表面的润湿性能,降低了接触角值。通常认为氧等离子体中含有丰富的 3p 基态氧原子和高能量激化态的氧原子,在此条件下含氧基团可由如下途径引入:

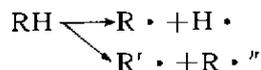
(1) 与原子氧高速反应



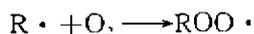
(2) 大分子自由基与原子氧高速反应



(3) 由于其他粒子或辐射线的作用



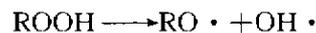
(4) 大分子自由基与原子氧高速反应



(5) 过氧自由基与原子氧高速反应



(6) 过氧化氢基分解



经过上述反应式的反复反应及各种连锁反应,氧等离子体在材料表面引入大量的含氧基团^[2]。

从表 2 中还发现,当空气等离子体处理丙纶薄膜 20 min 后,氧原子的百分含量明显地下降,相应的碳原子百分含量则重新上升至 95.5%,说明一部分含氧基团被刻蚀了。这就证实了等离子体与基质的作用主要有两类反应:一是含氧基团的引入;二是表面刻蚀作用引起含氧基团的脱落,它们是一对竞争反应。在反应初期,等离子体对材料以引入基团的反应为主,因此含氧基团的数量会上升(氧含量上升);随着时间的延长及表面含氧基团的增加,其脱落速率也逐步增加,氧化刻蚀逐步占据了主导作用,所以含氧基团的数量会下降(氧含量下降)。氧化刻蚀作用,一方面通过刻蚀作用减少极性基团;另一方面通过刻蚀作用将薄膜表面粗糙化,增加表面积,减小接触角。因此在薄膜表面虽然极性基团减少了,但接触角仍然下降。实验表明,空气等离子体的氧化刻蚀作用是相当明显的。

3.2 氮气等离子体处理丙纶薄膜

丙纶薄膜经不同等离子体气氛处理后,将会有不同的物理化学反应,将引入不同种类的官能团。本试验将丙纶薄膜在氮气等离子体中处理 1、2、2.5、3、4、5、10 和 15 min。测定其接触角,所得数据见表 3 和图 2。

表 3 氮气等离子体对丙纶薄膜处理不同时间的接触角变化

时间, min	0	1	2	2.5	3	4	5	10	15
接触角, °	99	72	70	68	72	72	69	70	69

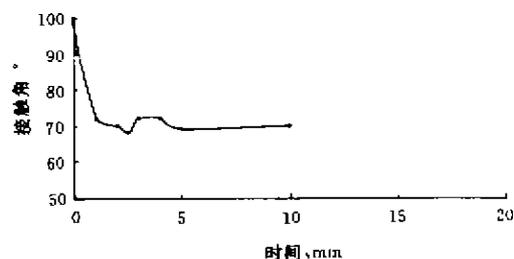


图 2 氮气等离子体处理丙纶薄膜接触角随时间的变化

条件 空气气氛;压力 25 Pa(或 0.2 托);功率 100 W。

由图 2 可知,在氮气等离子体处理丙纶薄膜的最初 1 min 内,其接触角从未处理的 99° 下降到 72°,与空气等离子体不同的是,在随后的时间内接触角

不再有大的变动。表 4 的分析表明,反应产生了含氧和含氮基团。可以认为是由于氮等离子体中含有的 N^+ 、 N 、 N_2^+ (亚稳态)、 N^* 、 N_2^* 等活性氮在材料表面作用,其中一部分使大分子解体产生 HCN、 NH_3 等低分子物质,一部分与表面的自由基或不饱和基团反应,从而结合到大分子链上。这些氮是以 $-CN$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH$ 形式结合在薄膜表面。另外可能由于表面上的活性基团(如亚胺)与空气反应产生了含氧基团(如 $=CO$)^[2,4]:

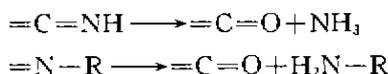


表 4 氮气等离子体处理丙纶薄膜表面元素组成 XPS 分析

原子百分数 %	样品		
	空白样品	氮气等离子体 处理 3 min	氮气等离子体 处理 20 min
碳原子百分数	99.85	82.3	85.4
氮原子百分数	0	1.7	5.3
氧原子百分数	0.15	16.0	9.3

从表 4 可知,处理后碳原子百分数(分别为 82.3 和 85.4)比同等条件下空气等离子体处理(分别为 89.5 和 95.5)的低,说明有更多的氮、氧原子进入到材料上,产生的极性基团更多,这也可从氮气等离子体处理丙纶薄膜后接触角略低得以间接证明。随着时间的增加,代表极性基团数量的氮、氧原子的百分数下降得并不多,相反氮原子百分数还略有上升。证明了氮气等离子体的刻蚀作用不如空气(氧气)剧烈^[5],而引入极性基团的作用有所加强。在引入基团

与刻蚀的竞争中刻蚀作用的优势不如空气等离子体处理时那么明显。但总的趋势仍然是随着时间的增加,刻蚀作用有所加强,极性基团会被刻蚀,碳原子含量的百分比上升。

4 结论

在固定条件下(压力 25 Pa 或 0.2 托,功率 100 W),改变气氛(氧气或氮气)对丙纶薄膜进行等离子体处理。通过试验得出如下结论:

4.1 空气或氮气等离子体处理都能引入极性基团提高丙纶的亲水性,降低其接触角。

4.2 对空气或氮气等离子体而言,3 min 为较适合的处理时间,这样既能保证一定的处理效果,又能防止刻蚀作用减少引入基团。

4.3 空气等离子体具有较强的刻蚀作用,往往超过了其引入基团的作用,较长时间的处理只能减少极性基团;氮气等离子体的刻蚀作用较弱,且能引入较多的基团。

参考文献

- [1] 赵化桥,等离子体化学与工艺,中国科技大学出版社。
- [2] 裴晋昌,化学通报,1982,(10):1。
- [3] Textile Res. J., 1993,63(12):697。
- [4] Textile Res. J., 1995,65(6):355。
- [5] 戴瑾瑾,纺织学报,1996(384),17(6)。

(收稿日期:1999-12-17)

关于召开 Lyocell 产品开发及染整加工研讨班的通知

绿色纤维—Lyocell 产品开发及染整加工技术,在最近二、三年国内一些纺织厂和印染厂积累了些经验,各地纺织界相继投入开发这类产品的行列。为了加速这类新产品开发,以及提高染整加工技术水平,经多方共同研究,决定联合举办全国 Lyocell 产品开发及其染整加工研讨班。如愿意参加者,有关具体事宜如下:

研讨班主要内容为:

1. 专题报告(1)国内外 Lyocell 产品开发及其前景,(2)Lyocell 的纺纱和织造工艺介绍,(3)Lyocell 及其混纺织物的染整工艺)。2. 样品分析与交流(1)国内外样品观摩与分析,(2)试制产品介绍,(3)有关问题的交流和研讨。3. 国外有关厂商的技术报告(1)2000年5月8~11日,8日报到,9~11研讨,(2)地点:上海市中山西路555号(武夷路口)绿洲大厦,(3)电话:021-62865886 传真:021-62862248。4. 会务费用:外地会员单位900元/人(含住宿) 外地非会员单位1100元/人(含住宿);本市会员单位400元/人(含住宿) 市内非会员单位500元/人(含住宿)。5. 与会代表请于4月25日前将回执邮寄或传真给筹组。

联系地址及电话:

报名地址:上海市昌平路868号A座904室
电话:021-62674480 传真:021-62170077

邮编:200042 联系人:杨栋梁 张金妹 谢常法
电子信箱:Stsec@online.sh.cn