

无声放电对聚酯织物表面的等离子体接枝改性

顾 彪¹, 彭 静², 张 砚 臣³, 蹇 锡 高²

(1. 大连理工大学 电磁工程系, 辽宁 大连 116024;

2. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116012;

3. 深圳华为集团公司, 广东 深圳 518057)

摘要: 利用无声放电方法对聚酯(PET)纤维表面进行接枝改性, 为改善聚酯织物的染色性能提供了一条新途径。傅里叶红外光谱(FTIR)和X射线光电子能谱(XPS)表明, PET纤维经无声放电引发气相接枝丙烯酸改性后, 表面的羰基、羟基和羧基等极性基团增加, 氧碳摩尔分数比增大。扫描电镜(SEM)观察发现纤维表面粗糙度随放电时间增加而增大。改性后的涤纶对碱性染料的上染率有所提高。

关键词: 聚酯纤维; 丙烯酸; 等离子体; 接枝共聚/无声放电

中图分类号: O461; TQ316.6 **文献标识码:** A

聚酯(PET)纤维——涤纶是一种应用十分广泛的纺织材料, 用它制成的衣服, 具有耐穿、挺括、易洗涤等优点; 但其分子结构紧密、结晶度较高, 难以染色, 并且吸湿性低、抗静电性差。目前主要是用分散染料对涤纶进行染色, 该方法不仅能耗大(高温高压), 而且色泽不鲜艳, 因此有必要开发能用阳离子染料或碱性染料、酸性染料等染色的PET纤维。常用的改性方法主要有化学改性和物理改性, 化学改性通常周期较长, 可能在改善染色性的同时也削弱了它的优点。近年来发现用低温等离子体处理PET纤维是克服以上缺点的一个有效方法^[1~3]。

目前常用的低温等离子体主要有两种: 一种是大气压下的低频或中频高压放电; 另一种是低气压高频辉光放电, 常用频率为1至几十kHz, 甚至微波。由于后者需要抽真空, 存在真空动密封问题, 而且有高频辐射, 需要屏蔽措施, 因而设备成本较高, 在纺织品整理应用中发展缓慢。相比之下, 采用无声放电可以在常压下对化纤进行改性, 无需屏蔽, 操作简单, 适于工业化生产。有关无声放电接枝改性纤维, 改善其润湿性和染色性的文章很少。本文利用无声放电技术对PET纤维进行气相接枝丙烯酸改性, 通过傅里叶红外光谱(FTIR)仪和X射线光电子能谱(XPS)仪研究了改性前后PET纤维的化学结构和表面组成, 并用扫描电镜(SEM)观察了放电处理前后PET纤维的表面形态, 同时也对改性后涤纶对碱性染料的染色性能进行了初步研究。

收稿日期: 1998-11-10; 修订日期: 1999-05-20

资助项目: 辽宁省科委科技攻关项目(9622005)

作者简介: 顾彪(1938~), 男, 教授; 蹇锡高(1946~), 男, 教授, 博士生导师

1 实验部分

1.1 原材料和装置

涤纶: 鞍山印染厂提供; 丙烯酸: 化学纯, 市售 无声放电处理装置: 大连理工大学电磁工程系自制, 输出频率为 10~ 15 kHz, 输出功率为 1 kW.

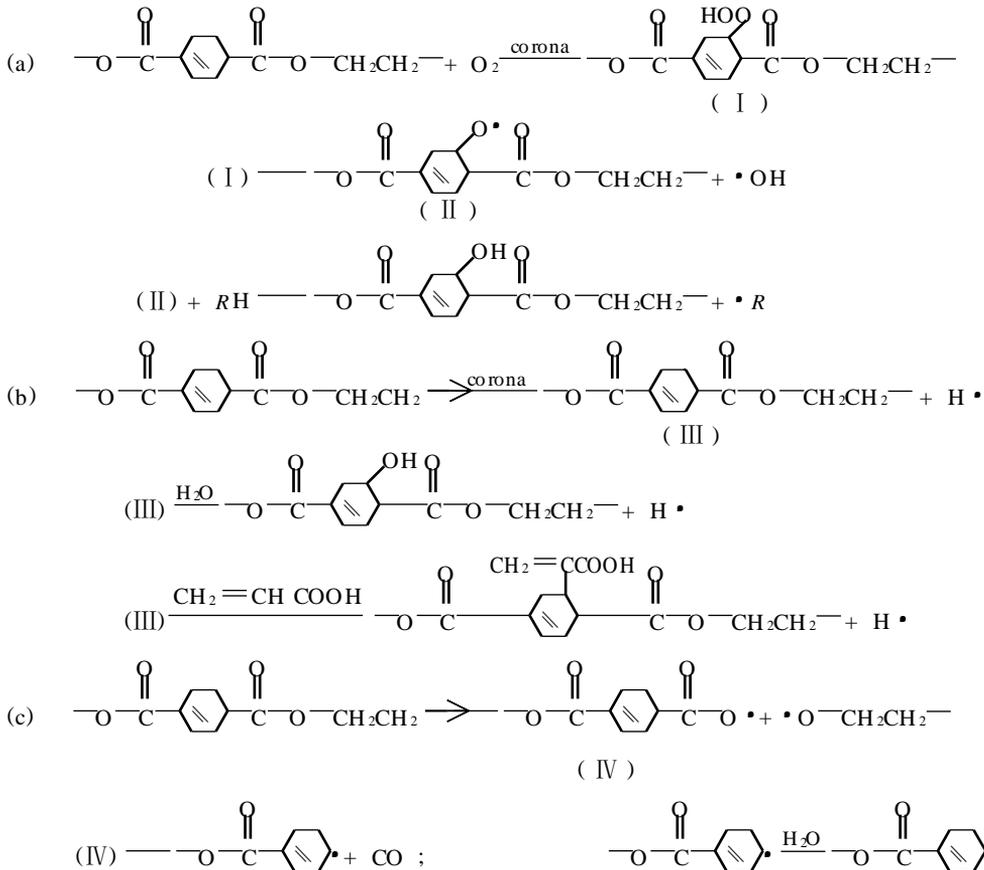
1.2 测试方法

漫反射 FT IR 光谱在美国 Nicolet 公司的 Impact 410 型傅里叶红外光谱仪上进行 XPS 能谱在英国 VG 公司的 ESCALAB-5 型光电子能谱仪上进行 用 JSM-35CF 型 SEM 扫描电镜观察喷金后纤维的表面形态 按 GB 2399-80 方法用英国 Roaches 公司产双浴染色仪染色, 染料为碱性紫 用日本岛津产 UV-3100 型紫外分光光度计对染料残液进行光密度测试, 计算上染率

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

将改性前的 PET 纤维与无声放电引发接枝丙烯酸改性后纤维的 FT IR 谱图进行对比(见图 1)可知, 改性后的纤维红外谱图上的 3400 cm^{-1} (-OH-), 1730 cm^{-1} (-COO-) 和 1265 cm^{-1} (-CH₂O-) 等特征峰的面积明显增加 推测无声放电引发接枝改性 PET 纤维中可能发生的反应如下:



由反应过程可知, 放电处理后的 PET 纤维表面能产生一些极性基团和自由基, 自由基与

丙烯酸单体反应,使丙烯酸接枝到纤维上;同时电离产生的较高能量的粒子与纤维发生非弹性碰撞,会使纤维本身发生断链或脱羧反应,放出CO而产生芳香自由基;自由基会与空气中的水分作用进而生成端基为羟基的聚酯。红外谱图也证明,利用无声放电方法对PET纤维进行丙烯酸接枝改性后,纤维表面的极性基团(羰基和羟基)增多。

2.2 表面能谱分析

由XPS谱图可知,接枝改性后纤维 C_{1s} 峰的结合能与未处理比向高结合能方向位移1.8 eV,说明氧化程度增加,羧基增多。通过对改性前后纤维的 C_{1s} 和 O_{1s} 的测试曲线进行面积积分计算可以得到C、O元素的摩尔分数和O、C的摩尔分数比,结果见表1。由表可得出与红外光谱相一致的结论,即接枝改性后纤维表面极性基团增多,无声放电处理后含氧量增加约21%,接枝改性后含氧量约提高43%。说明无声放电处理可以提高聚酯纤维的表面亲水性。

2.3 表面形态分析

不同放电时间对PET纤维表面形态的影响如图2所示。从扫描电镜照片上可以观察到,未处理的纤维表面十分光滑;当放电时间为2 min时,出现清晰的刻痕,刻蚀在非晶区进行;随着放电时间的延长,PET纤维表面刻蚀越来越明显,当放电8 min时,刻痕由沟纹状变为孔洞状,表明刻蚀由非晶区发展到晶区,此时刻痕接近10 μm 。纤维表面粗糙度增加将导致表面积增加,这样有利于化学纤维染色性能的提高。但处理时间过长也有可能使纤维力学性能下降,所以一般处理时间为2~4 min,此时不会对纤维力学性能产生影响。

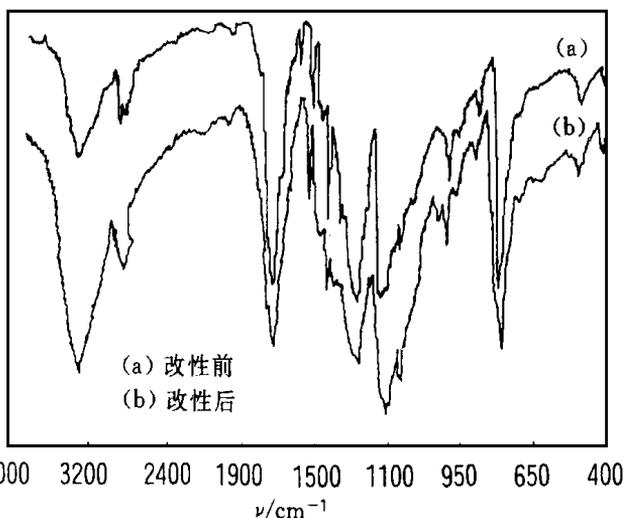
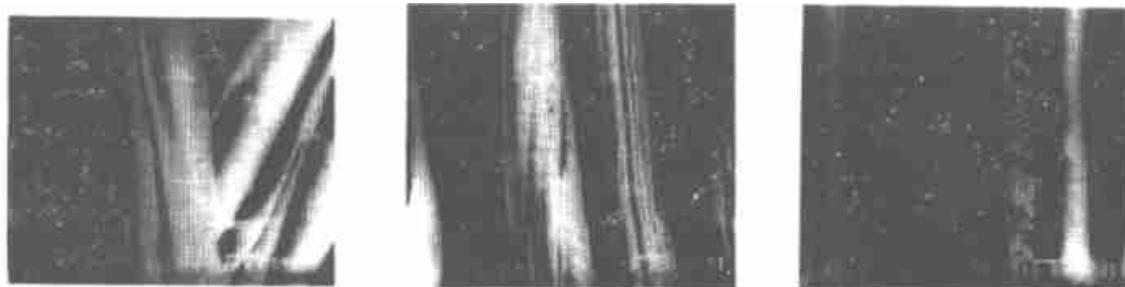


图1 改性前后聚酯纤维的红外谱图

表1 无声放电对PET纤维表面碳、氧含量的影响

处理条件	$x(\text{C})/\%$	$x(\text{O})/\%$	$x(\text{O})/a(\text{C})$
未处理	86	14	0.16
无声放电处理	83	17	0.20
无声放电引发接枝改性	80	20	0.25



(a) 未处理

(b) 处理 2 min

(c) 处理 8 min

图2 PET纤维在不同放电时间的表面形态

2.4 染色性能的研究

从紫外吸收光谱可以看出, 碱性紫在 584 nm 处有最大吸收峰, 由残液吸光度公式计算上染率可知, 涤纶经无声放电方法接枝改性后, 对碱性紫的上染率提高了. 对于不同织构的涤纶, 其染色性能改善的效果不同, 其中纱王面料效果最佳, 提高了 34%, 而塔夫绸提高了 21%, 说明化学纤维的染色性能还与其物理结构有关. 由于涤纶经等离子体接枝改性后, 表面接枝上较多的酸性基团, 这些基团能与碱性染料作用, 形成化学键, 增强了织物与染料的作用力, 从而使上染率提高.

3 结 论

(1) 利用无声放电方法可以对 PET 纤维表面进行接枝改性, 使其表面接枝上丙烯酸等极性基团. FTIR 与 XPS 表明, PET 纤维表面经无声放电引发接枝改性后, 表面的羰基、羟基和羧基等极性基团增多.

(2) 延长放电时间, 纤维表面粗糙度增加, 有利于染料吸附; 但放电时间不宜过长, 2~4 min 即可.

(3) 经无声放电引发接枝改性后的涤纶对碱性紫的上染率有所提高, 不同物理织构的涤纶染色效果不同, 其中纱王面料改性后上染率提高 34%, 塔夫绸提高 21%. 试验结果表明该工艺操作简单、污染小、效率高, 能改善化学纤维染色性能, 有望应用在化学纤维染整加工中.

致谢: 对沈阳第二纺织机械(集团)公司、沈阳第二纺织机械厂的支持与合作表示感谢.

参考文献:

- [1] MAJID S A. Improved water repellency and surface dyeing of polyester fabrics by plasma treatment[J]. *Text Chem Color*, 1993, 25(2): 33-40.
- [2] 孙 宁, 刘 倩, 戚绍祺, 等. 等离子体处理 PET 纤维表面形态结构的研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 1994, (2): 34-37.
- [3] SARMADIM, DENES A R, DENES F. Improved dyeing properties of SiCl₄ (ST)-plasma treated polyester fabrics[J]. *Text Chem Color*, 1996, 28(6): 17-22.

Plasma-grafting modification of polyester fabrics surface by silent discharge

GU Biao¹, PENG Jing², ZHANG Yan-chen³, JIAN Xi-gao²

(1. Dept of Electromagn Eng., Dalian Univ. of Technol., Dalian 116024, China;

2. School of Chem. Eng., Dalian Univ. of Technol., Dalian 116012, China;

3. Shenzhen Huawei Group, Shenzhen 518057, China)

Abstract: Plasma-grafting modification of poly (ethylene terephthalate) fibers (PET) surface by silent discharge has provided a novel method of improving dyeing properties of polyester fabrics. FTIR spectrum and XPS spectra indicate that polar groups in the modified PET fibers such as - C=O, - OH and - COO-, as well as the ratio of O/C increase. SEM image shows that the roughness of PET surface increases with increasing discharge time. The dyeability of modified terylene with basic dyes is improved greatly.

Key words: polyester fibers; acrylic acid; plasma; grafting polymerization/silent discharge