

文章编号 :0253-9721(2006)06-0008-04

桑蚕丝纤维 D4 等离子体表面改性的研究

李永强,刘今强

(浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,浙江 杭州 310018)

摘要 运用 D4(八甲基环四硅氧烷)低温等离子体对蚕丝纤维进行表面改性,分析了改性后织物的服用性能如润湿性、抗皱性、表面粗糙度、悬垂性等方面的变化。并采用 SEM、EDS、FTIR-ATR、水接触角测试等分析测试手段,探明了等离子体处理对纤维微观结构和织物性能的影响,对改性机理进行了探索。结果表明,D4 等离子体处理能够提高蚕丝织物的交织阻力、抗皱性能以及织物的柔软性,并能赋予织物良好的拒水效果。

关键词 D4 低温等离子体;表面改性;桑蚕丝;接触角;抗皱性;悬垂性

中图分类号:TS102.6 文献标识码:A

Study of silk fiber surface modification with D4 low temperature plasma

LI Yong-qiang, LIU Jin-qiang

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

Abstract Silk fiber was treated with D4 ($[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$) low temperature plasma, and the variations in moisturizing capacity, anti-crease property, surface roughness and drapability of the treated silk fabric were examined. Testing methods such as SEM, EDS, and FTIR-ATR were used to study the effect of plasma treatment on the silk fiber microstructure and properties of the fabric. In addition, the mechanism of modification was also investigated. From the results it is showed that D4 plasma treatment can improve the interwoven resistance, wrinkle resistance and softness of the treated silk fabric and impart it good water repellency property.

Key words D4 low temperature plasma; surface modification; silk fiber; contact angle; anti-crease property; drapability

桑蚕丝纤维具有优异的保暖性、吸湿性、舒适性等功能。桑蚕丝织物具有轻盈飘逸、手感柔软、吸湿透气性好、穿着舒适等优点,但在服用过程中易褶皱、褪色、缩水。此外,桑蚕丝织物经柔软剂整理后,手感更加光滑丰满,但由于纱线间摩擦阻力减少,服用过程中容易产生疵裂(即织物发生剪切变形而引起的织物组织畸变)。已有研究表明,使用 Ar 等离子体处理以及先柔软整理再等离子体处理的方法都能够大幅度提高织物的交织阻力^[1]。等离子体处理技术在提高丝织物的抗皱性能方面有较好的效果。文献[2]证实了用丙烯酰胺在较低的接枝率(0.1%~1.27%)范

围内,桑蚕丝织物的弹性回复角可提高 20%~30%。

八甲基环四硅氧烷 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ 简称 D4,为无色透明液体,是合成有机硅油的基本原料,是重要的有机硅中间体^[3]。本文使用 D4 作单体蒸汽激发产生等离子体处理桑蚕丝织物,通过各种分析手段,考察织物改性效果,并探讨等离子体改性机理。研究的目的在于通过等离子体处理技术引入有用基团或激活纤维材料表层基团,使纤维材料更易与其它有用物质发生链接,从而改善纤维材料的表面性能,赋予织物柔软、丰满的手感,提高织物的抗皱性,同时使织物表面具有憎水的效果。

收稿日期:2005-09-15 修回日期:2005-11-21

作者简介:李永强(1980-),男,汉族,助教,硕士。主要研究方向为纺织品环保染整技术。

1 实验部分

1.1 材料

桑蚕丝 02 双绉,八甲基环四硅氧烷(江西星火化工厂,分析纯),有机硅柔软剂。

1.2 测试方法

将织物裁成 10 cm × 10 cm 的试样,放置于 HD-1A 型等离子体处理仪的处理腔内,抽真空至 10 Pa 以下,打开单体通入阀,通入单体蒸汽,将压强调至某一固定值,施加电压开始放电,放电频率为 13.56 MHz。

柔软剂整理:有机硅柔软剂 4%(o. w. f);浴比 1:20;温度 45 °C;时间 15 min。

1.2.1 接触角测试

使用 DSA10MK2 型液滴形态分析仪(德国 Kruss 公司),先把水滴悬置于织物表面,摄下其图像,并通过计算机进行图像处理,计算出接触角。测试取 20 μL 液滴,迅速读取数据,每个样品测 12 次,取其平均值。

1.2.2 傅里叶红外光谱

FT-IR 测试采用 Spectrum One 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司),运用衰减全反射(ATR)法对织物表面基团进行测试。

1.2.3 悬垂性能测定

用 YG811 型织物悬垂性测定仪(温州纺织仪器厂),每块试样各测 4 个点,取其平均值。

1.2.4 折皱回复角测试

用 YG(B)541 D-1 型全自动数字式织物折皱弹性仪(温州市大荣纺织标准仪器厂)进行测试。

1.2.5 交织阻力测试

在试样的一定宽度内,抽出 1 根纱线时出现的最大摩擦阻力,称为交织阻力(P)。交织阻力参照 FZ/T 01054.3-1999 进行测定。

1.2.6 表面元素分析

桑蚕丝纤维经离子溅射仪喷金处理后,用 Oxford INCA Energy 200 能谱仪分析桑蚕丝纤维表面的元素成分。

1.2.7 微观形态观测

采用 JSM5610LV(日本 JEOL)扫描电镜观察桑蚕丝织物表面的微观形态。测试时加速电压 5 kV,

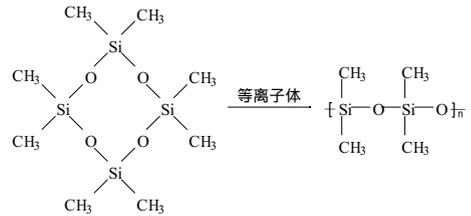
电流 5 mA。

2 结果与讨论

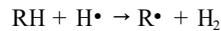
2.1 反应机理初步分析

采用 D4 等离子体轰击桑蚕丝织物表面,可能会产生许多自由基等活性基团,活性位置通常位于分子链的碳原子或杂原子上,如氧和氮上,活性基团相互接触后,就可能形成化学键,整个反应属于自由基型的高分子接枝共聚反应^[4]。此外 D4 气态单体等离子化也产生各类活性种,而这些活性种之间或活性种与单体间会进行加成反应,进而形成聚合膜。

D4 等离子体聚合成膜反应过程可能为:



等离子体接枝反应过程可能为



上列各反应式中, e 是电子, M^* 是 D4 气态单体等离子化活性基团, RH 特指桑蚕丝纤维, R_m 为纤维接枝产物。

2.2 等离子体处理对接触角的影响

2.2.1 处理时间的影响

表 1 为不同时间等离子体处理后织物与水的接触角变化情况。从表 1 看出,随着处理时间的延长,织物表面与水的接触角逐渐变大,但处理 15 min 后继续延长处理时间,接触角不再提高,甚至略有下降。这说明处理时间越长,织物表面接枝的硅氧烷越多,达到一定时间后,接触角不再提高,可能是由于纤维表面接枝的硅氧烷趋于饱和。

表 1 不同处理时间处理后织物与水的接触角

处理时间/min	接触角/(°)	处理时间/min	接触角/(°)
2	130.5	15	140.2
5	132.6	20	138.0
10	137.6		

注:放电功率 100 W,压强 50 Pa。

2.2.2 放电功率的影响

表 2 为采用不同放电功率处理后织物的水接触角变化情况。从表 2 看出,随着功率的增大,织物表

面与水的接触角有逐渐增大的趋势,说明随着放电功率的增大,D4 更容易接枝到织物表面。放电功率增大,使 D4 的 Si—O 键断裂,从而产生更多的活性基团,使得 D4 更容易发生等离子体聚合反应。此外,桑蚕丝纤维由蛋白质构成,这种基质特性决定了桑蚕丝纤维本身具有较多的活性基团,等离子体处理过程中,等离子体也可能激活了桑蚕丝纤维表面基团,使得硅氧烷更容易接枝到桑蚕丝纤维上。

表 2 不同放电功率处理后织物与水的接触角

放电功率/W	接触角/(°)	放电功率/W	接触角/(°)
80	131.5	140	140.2
100	137.6	180	142.1
120	139.2		

注:处理时间 10 min,压强 50 Pa。

2.3 X 射线能谱分析

运用 X 射线能谱分析仪测试了改性后纤维表面元素组成,观察其变化情况,以便了解等离子体改性效果。表 3 为 D4 等离子体处理前后纤维表面元素组成。由表 3 可知,未处理的桑蚕丝纤维表面没有 Si 元素,而经 D4 等离子体处理后桑蚕丝纤维表面 Si 元素质量分数为 0.61%,这说明织物表面引入了含 Si 基团。

表 3 改性前后桑蚕丝纤维表面元素含量 %

样品	C	N	O	Si
未处理纤维	36.43	15.93	47.64	0.00
等离子体处理纤维	48.02	17.66	33.71	0.61

注:处理时间 10 min,功率 100 W,压强 50 Pa。

2.4 红外谱图分析

图 1 为桑蚕丝织物 FTIR-ATR 谱图。查有关结构的标准谱图^[5]知,Si—O 键在 1 090 ~ 1 020 cm^{-1} 处;Si—C 键在 870 ~ 800 cm^{-1} 和 1 260 cm^{-1} 处;—CH₃ 和 —CH₂—在 2 960 cm^{-1} 处^[6]。

从等离子体处理(处理时间 10 min,功率 100 W,压强 50 Pa)后的红外谱图中可明显看出,1 070.50 cm^{-1} 处出现典型的 Si—O 伸展振动吸收峰;1 260.67 806.5 cm^{-1} 处出现 Si—CH₃ 弯曲、摇摆振动吸收峰,可推测其为 Si—CH₃ 吸收峰。

2.5 等离子体处理对悬垂性和刚柔性的影响

未处理桑蚕丝织物和等离子体处理(100 W,

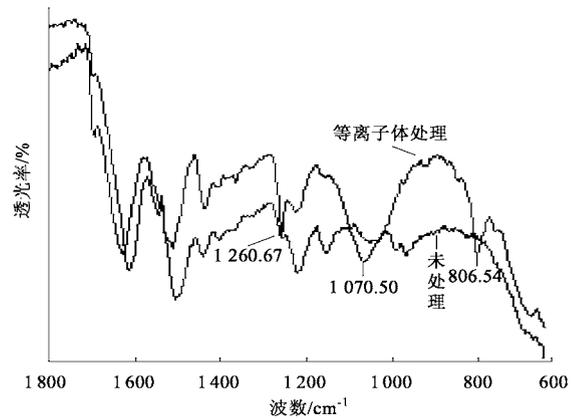


图 1 处理前后桑蚕丝织物 FTIR-ATR 谱图

10 min,50 Pa)后织物的悬垂系数分别为 28.2% 和 24.5%。由此可知,桑蚕丝织物经等离子体处理后,悬垂系数减小,悬垂性变好,手感柔软丰满,D4 等离子体处理能够提高织物的柔软性。原因可能是纤维表面一部分接枝上了硅氧烷分子链,另一部分表面由等离子体聚合形成的聚硅氧烷包覆,由于聚硅氧烷分子具有螺旋状结构,硅氧烷键朝向螺旋轴,有机基团能够围绕硅氧键旋转、振动,这种旋转使得有机基团分子体积空间增大,使分子间力变小,分子的表面张力降低,对纤维具有很好的润滑性能,从而提高了织物的柔软性^[7]。

2.6 等离子体处理对交织阻力的影响

表 4 为不同工艺处理后织物的交织阻力。由表 4 可知,桑蚕丝织物经柔软剂整理后,织物中纱线间和纤维间的摩擦阻力减少,织物交织阻力下降,容易使织物产生疵裂。而经 D4 等离子体处理后,交织阻力略有增加,这是由于 D4 等离子体的高能粒子对织物表面作用,并接枝到织物表面,部分纤维表面形成等离子体聚合膜,以及在纤维之间形成粘结点,从而导致织物交织阻力增加。

表 4 织物的交织阻力 N

样品	经向	纬向
未处理织物	0.076 9	0.086 5
柔软剂整理织物	0.054 8	0.063 7
等离子体处理织物	0.097 6	0.100 8

注:放电功率 100 W,压强 50 Pa,处理时间 10 min。

2.7 等离子体处理对折皱回复角的影响

处理前后织物的弹性回复角如表 5 所示。由表中数据知,经等离子体处理 10 min 后,02 双绉干态急

弹和缓弹回复角分别提高了 27.7° 和 25.2° ; 处理 15 min 后, 干态急弹和缓弹回复角分别提高了 36.4° 和 28.4° 。由此可见, 随着处理时间的延长, 桑蚕丝织物的抗皱性提高。D4 等离子体处理改善了桑蚕丝织物的抗皱性能, 可能是由于等离子体接枝共聚在纤维表面层引入了长短不一的聚有机硅氧烷支链, 支链之间相互缠结交联增加了纤维表面层的弹性回复能力, 同时部分纤维表面形成弹性膜并在纤维之间形成粘结点, 从而使得纤维在形变过程中, 因氢键拆散而导致的不能立即回复的形变减少。这一结果证明了 D4 等离子体接枝共聚对改进桑蚕丝织物抗皱性的有效性。

表 5 处理前后织物的弹性回复角 ($^\circ$)

样品	干急弹			干缓弹		
	经向	纬向	经+纬	经向	纬向	经+纬
未处理	120.0	117.7	237.7	139.2	134.6	273.8
等离子处理 10 min	136.8	128.6	265.4	154.2	144.8	299.0
等离子处理 15 min	136.9	138.2	274.1	150.4	151.8	302.2

注: 等离子处理时放电功率 100 W, 压强 50 Pa。

2.8 SEM 表面形态观察

利用聚合性单体 D4 的等离子体放电技术进行表面改性, 参与表面反应的有激发态分子、自由基和离子, 也包括等离子体辐射紫外线的作用。通过表面反应有可能在表面引入特定官能团, 产生表面侵蚀, 形成交联结构层或生成表面自由基。需要指出的是, 这些作用一般不是单一的, 往往以某种作用为主, 几种作用并存, 正是这些作用决定了等离子体表面处理的效果。图 2 为等离子体处理 (100 W, 10 min, 50 Pa) 前后, 桑蚕丝纤维表面的扫描电镜照片, 客观反映了等离子体对 O2 双绉表面的改性情况。

从图 2 可清晰看到, 未处理双绉表面光滑, 而经等离子体处理后, 织物纤维表面部分包覆了一层薄膜, 可观察到织物表层有特殊的物质, 结合红外光谱分析、织物表面元素分析, 可推测其表面部分是硅氧烷接枝物, 部分是等离子体聚合膜。

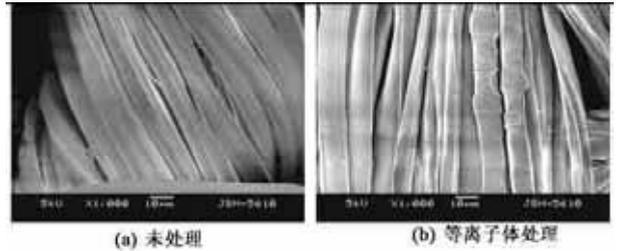


图 2 处理前后纤维的 SEM 照片 ($\times 1000$)

3 结 论

D4 等离子体处理能够提高桑蚕丝织物的交织阻力和抗皱性能, 改善桑蚕丝织物的柔软性; 通过 FTIR-ATR、X 射线能谱以及 SEM 分析可知, 经等离子体改性后桑蚕丝纤维表面引入了硅氧烷基团, 并有等离子体聚合膜形成; 水接触角测试结果表明桑蚕丝织物经等离子体处理后均能够获得良好的拒水效果。

FZXB

致谢: 感谢 ZSTU&Esquel 生态纺织研究中心的研究经费资助。

参考文献:

- [1] 叶华萍, 刘今强, 邵建中. 低温等离子体表面改性防止蚕丝织物撕裂[J]. 纺织学报, 2004, 25(6): 14-16.
- [2] 张菁. 真丝织物等离子体接枝聚合改性[J]. 纺织学报, 1996, 17(4): 8-11.
- [3] 黄文润. 硅油及二次加工品[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 9.
- [4] Beynon J H. Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry [M]. Amsterdam: Elsevier, 1960. 414-490.
- [5] 罗正鸿, 詹晓力, 陈丰秋, 等. D4/APAEDMS 本体共聚反应机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(3): 116-118.
- [6] 董庆年. 红外光谱法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1979. 187-192.
- [7] 李光亮. 有机硅高分子化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 3-5.