

文章编号 :0253-9721(2006)03-0086-04

等离子体引发亚麻接枝改性方法的优化设计

于娜, 李淳

(大连轻工业学院, 辽宁 大连 116034)

摘要 研究了低温等离子体引发亚麻接枝丙烯酰胺(AAm)的优化设计方法,以改善其染色性能。采用二次回归正交设计法建立亚麻织物上染率与接枝液浓度、温度、等离子体处理电压、时间之间的函数表达式,并分别列出每种因素单独的函数表达式。最终确定最优工艺为接枝液质量分数 30%,温度 25℃,电压 14.6 kV,时间 60 s。

关键词 低温等离子体; 亚麻织物; 接枝共聚; 二次回归正交设计

中图分类号: TS102.61 文献标识码: A

Optimized designing of grafting modification of linen by plasma

YU Na, LI Chun

(Dalian Institute of Light Industry, Dalian, Liaoning 116034, China)

Abstract This article discussed the modification of linen fabric by grafting acrylamide(AAm) onto it initiated by low temperature plasma for improving its dyeability. The quadratic regression orthogonal design was adopted to establish function expression among dye-uptake and concentration of acrylamide, temperature of graft polymerization, potential of plasma treatment, and time of plasma treatment. Individual function expression of each factor and dye-uptake was presented. The best process conditions were determined as follows: 30% acrylamide, 14.6 kV plasma treatment for 60 s at 25℃.

Key words low temperature plasma; linen fabric; graft copolymerization; quadratic regression orthogonal design

亚麻织物吸湿性好,透气性优良,穿着舒适,受到人们的青睐,但由于亚麻纤维大分子排列紧密,规整,结晶度较高,导致其染色性能较差,限制了其高档织物的发展。为了改善其染色性能,现已研究出多种方法来处理亚麻织物,其中以低温等离子体法较为理想。为此,本文采用低温等离子体引发亚麻接枝丙烯酰胺(AAm),由于引入了酰胺基团,增加了织物与染料的吸附能力,从而改善其染色性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

亚麻布,丙烯酰胺(AAm),活性翠蓝 BES;大气压无声放电等离子体装置,721型分光光度计。

1.2 等离子体处理

亚麻试样先经丙酮抽提 24 h,用低温等离子体处理,其装置见图 1。将亚麻织物置于下电极上,在交变电场作用下使得电极与介质或介质与介质间的气体产生放电击穿,呈连续的工作状态;只要电压足够高,气体在标准大气压下也会被击穿,形成放电。

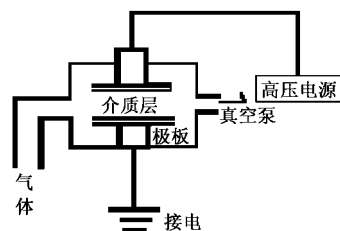


图 1 低温等离子体装置

收稿日期:2005-04-19

修回日期:2005-11-06

基金项目:辽宁省教育厅高等学校科学研究项目(2004D055)

作者简介:于娜(1981-),女,汉族,硕士生。主要研究领域为纺织品的后整理及纺织品设计等。

1.3 接枝实验

用低温等离子体处理后,织物表面产生自由基,迅速投入装有单体溶液的烧杯中,由于接枝单体是带有双键的乙烯类单体,可与自由基反应。将烧杯置于恒温水浴锅中进行试样与单体的接枝反应,控制接枝的温度和时间。接枝完的样品用去离子水简单清洗后,置于索氏抽提器中以水作溶剂抽提 8 h,去除接枝过程中产生的均聚物,自然风干或 60 ℃ 以下烘干,然后取出放入接枝溶液中进行接枝反应。

1.4 染色实验

亚麻织物 0.3 g,活性翠蓝 BES 2%(o.w.f),浴比 1:30,40 ℃ 入染,恒温 5~6 min,加入 NaCl 20 g/L,15 min 后加入 Na₂CO₃ 10 g/L,升温到 60 ℃,续染 30 min。

1.5 吸光度的测试

采用对应吸光度的值来评价上染率(*E*)

$$E = (1 - A_i / A_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中,*A_i* 为残液吸光度值;*A₀* 为原液吸光度值。

由式(1)可看出,残液吸光度值越小,则上染率越高。

1.6 二次回归正交设计因素水平

通过对各影响因素的单因素分析实验,确定其最优化区域^[1],二次回归正交设计因素水平表见表 1。

表 1 因素水平表

水平	<i>x</i> ₁ 接枝液质 量分数/%	<i>x</i> ₂ 等离子处 理电压/kV	<i>x</i> ₃ 接枝温 度/℃	<i>x</i> ₄ 处理频 率/kHz	<i>x</i> ₅ 处理时 间/s
基准水平(0)	30	15	50	3	40
变化间距	20	1	25	1	20
上水平(+1)	50	16	75	4	60
下水平(-1)	10	14	25	2	20
上星臂号(+1.547)	31.547	16.5	89	4.5	71
下星臂号(-1.547)	28.453	13.5	11	1.5	9

1.7 二次回归正交设计实验安排

根据五因子的二次回归正交设计的结构矩阵^[1],列出实验安排表,见表 2。

1.8 红外光谱图

采用傅里叶变换红外光谱仪(美国珀金埃尔默

公司,Spectrum One-B 型)对接枝前后的亚麻样品进行对比,分别制出红外光谱图。

表 2 二次回归正交设计实验安排表

	实验设计矩阵					
	<i>x</i> ₀	<i>x</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>x</i> ₃	<i>x</i> ₄	<i>x</i> ₅
1	+1	-1	-1	-1	-1	+1
2	+1	-1	-1	-1	+1	-1
3	+1	-1	-1	+1	-1	-1
4	+1	-1	-1	+1	+1	+1
5	+1	-1	+1	-1	-1	-1
6	+1	-1	+1	-1	+1	+1
7	+1	-1	+1	+1	-1	+1
8	+1	-1	+1	+1	+1	-1
9	+1	+1	-1	-1	-1	-1
10	+1	+1	-1	-1	+1	+1
11	+1	+1	-1	+1	-1	+1
12	+1	+1	-1	+1	+1	-1
13	+1	+1	+1	-1	-1	+1
14	+1	+1	+1	-1	+1	-1
15	+1	+1	+1	+1	-1	-1
16	+1	+1	+1	+1	+1	+1
17	+1	-1.547	0	0	0	0
18	+1	+1.547	0	0	0	0
19	+1	0	-1.547	0	0	0
20	+1	0	+1.547	0	0	0
21	+1	0	0	-1.547	0	0
22	+1	0	0	+1.547	0	0
23	+1	0	0	0	-1.547	0
24	+1	0	0	0	+1.547	0
25	+1	0	0	0	0	-1.547
26	+1	0	0	0	0	+1.547
27	+1	0	0	0	0	0

注:为估计函数方程中的常数项的值,在表的最前面添上 *x*₀ 列,取值均为 +1。

2 结果与讨论

2.1 各因素最优化区域的确定

对接枝溶液质量分数、接枝温度、等离子处理电压、频率、时间 5 个因素分别进行其与织物上染率的单因素实验,分析实验结果,可得出提高织物染色性的最优化区域分别为 10%~50%、25~75 ℃、14~16 kV、2~4 kHz、20~60 s。对于在此区域外的取值,由于对提高亚麻织物染色性能贡献不是很明显,所以不列入二次回归实验分析中。

2.2 统计分析

通过前面单因素变化实验,确定出各因素的最优化区域,按照二次回归正交设计实验方案处理 27 块试样后,分别计算 *x*₁、*x*₂、*x*₃、*x*₄、*x*₅、*x*₁*x*₂、*x*₁*x*₃、*x*₁*x*₄、*x*₁*x*₅、*x*₂*x*₃、*x*₂*x*₄、*x*₂*x*₅、*x*₃*x*₄、*x*₃*x*₅、*x*₄*x*₅、*x*₁²-0.77、*x*₂²-0.77、*x*₃²-0.77、*x*₄²-0.77、*x*₅²-0.77 的偏回归平方和 *Q_j* = *B_j*²/*d_j*,回归系数 *b_j* = *B_j*/*d_j*,均

方和 Q/f_j 及 F 比 (Q/V), 其中 $B_j = \sum x_{ij} y_i$, $d_j = \sum x_{ij}^2$ 。对所得数值分析后, 得知等离子体处理频率在此实验范围内对亚麻织物上染率影响不明显, 即为不显著因子, 将其归纳为随机因素, 即可得出二次回归正交设计的方差分析, 见表 3。

表 3 二次回归正交设计的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方和	F	显著性
回归	0.0083	10	0.000 83	$F > F_{\alpha=0.25}(10, 16)$	
剩余	0.004 0	16	0.000 25	3.32	=1.44
总计	0.012				

根据方差分析的结果可以认为, 回归方程在 $\alpha=0.25$ 水平上显著, 实验数据与所采用的二次数学模型是基本符合的。最后可得亚麻织物的吸光度与各因子间的回归关系为

$$y^* = 0.42 + 0.005 9 x_2 + 0.006 2 x_3 - 0.005 x_5 + 0.006 x_1 x_5 - 0.008 x_2 x_5 - 0.011 x_3 x_4 + 0.005 x_3 x_5 - 0.006 7 x_4 x_5 + 0.009 6(x_1^2 - 0.77) + 0.007(x_2^2 - 0.77) \quad (2)$$

2.3 结果分析

2.3.1 AAm 接枝液质量分数

在等离子体电压 15 kV, 频率 3 kHz, 处理时间 40 s, 接枝温度 50 °C 时对织物进行处理, 同时由回归方程(2)分析得知, AAm 的质量分数 x_1 与织物的上染率有很大的关系, 故令 x_2, x_3, x_4, x_5 都为 0, 则可得出 x_1 与吸光度值 y^* 的函数关系式: $y^* = 0.42 + 0.009 6(x_1^2 - 0.77)$, 见图 2。其中 $x_1 = 2(\text{AAm 质量分数} - 50)/(50 - 10) + 1$, $E = (1 - y^*/0.814) \times 100\%$, y^* 是吸光度值。由图 2 可知, 上染率随 x_1 的增加而增大, 当质量分数达到 30% 时, 上染率达到最大值为 49.3%, 而原布的上染率为 27.7%, 提高了 21.6%, 此后随着 x_1 的增加, 上染率反而降低。这主要是因为质量分数较低时, 亚麻纤维能较充分的吸收接枝溶液, 从而在纤维上引入酰胺基团, 增加了对染料的吸附能力, 改善了亚麻织物的上染性能。而当质量分数大于 30% 时, 反应体系中的均聚反应增加, 均聚物增多^[2], 使得织物表面的覆盖物浓度增大, 反而不利于 AAm 的吸附, 故降低了上染率。

2.3.2 AAm 接枝液的温度

在 AAm 质量分数 30%, 等离子体电压 15 kV, 频率 3 kHz, 处理时间 40 s 时对织物进行处理, 同时由回归方程(2)得知, 令 x_1, x_2, x_4, x_5 都为 0, 则 AAm 接枝液的温度 x_3 与吸光度值 y^* 的函数关系式为 $y^* = 0.42 +$

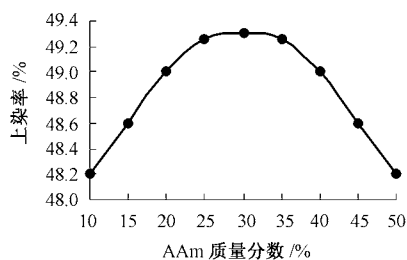


图 2 AAm 质量分数对上染率的影响

0.006 2 x_3 , 如图 3 所示。其中 $x_3 = 2(\text{接枝温度} - 75)/(75 - 25) + 1$, $E = (1 - y^*/0.814) \times 100\%$, y^* 是吸光度值。由图 3 可知, 上染率随着 x_3 的升高而降低。这主要是因为 AAm 是一种极易溶解的物质, 当温度升高时, AAm 的溶解度大大提高, 同时水解率也增大^[3], 导致纤维上吸附的 AAm 量降低, 同时温度升高, 且反应体系中均聚反应占主导地位, 均聚产物增加, 不利于纤维与酰胺基团的结合且上染率降低, 所以低温接枝 AAm 有利于上染率的提高。

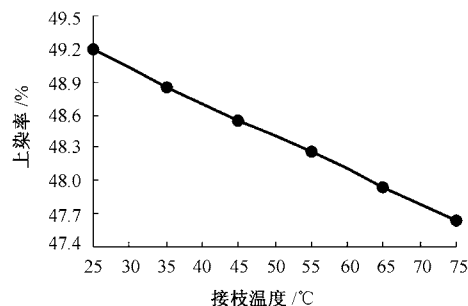


图 3 接枝温度对上染率的影响

2.3.3 等离子体处理电压

在 AAm 质量分数 30%, 接枝温度 50 °C, 频率 3 kHz, 处理时间 40 s 时对织物进行处理, 同时由回归方程(2)得知, 令 x_1, x_3, x_4, x_5 都为 0, 则等离子体处理电压 x_2 与吸光度值 y^* 的函数关系式为 $y^* = 0.007 x_2^2 + 0.005 9 x_2 + 0.41$ 。其中 $x_2 = 2(\text{电压} - 16)/(16 - 14) + 1$, $E = (1 - y^*/0.814) \times 100\%$, y^* 是吸光度值。由图 4 可知, 当放电电压为 14.6 kV 时, 上染率达到最大值, 随着放电电压的增大, 产生粒子的能量增加, 对织物表面的处理强度增大, 使表面产生了大量的自由基与接枝溶液反应, 提高了上染率。但当电压超过 14.6 kV 时, 随着电压增加, 上染率反而降低, 这主要是因为粒子的能量过大使得纤维发生交联, 导致结晶度增加^[2], 反而不利于上染率的提高。

2.3.4 等离子体处理时间

在 AAm 质量分数 30%, 接枝温度 50 °C, 等离子体处理电压 15 kV, 频率 3 kHz 时处理织物, 同时由回归方

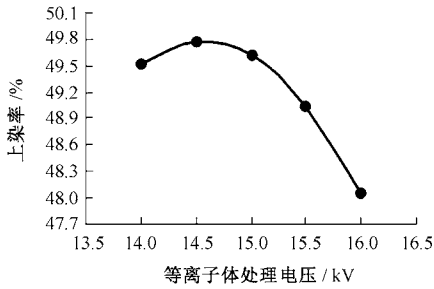


图 4 等离子体处理电压对上染率的影响

程(2)得知,令 x_1, x_2, x_3, x_4 都为 0, 则等离子体处理时间 x_5 与 y^* 的函数关系式为 $y^* = 0.42 - 0.005 x_5$ 。其中 $x_5 = 2(\text{时间} - 60)/(60 - 20) + 1, E = (1 - y^*/0.814) \times 100 \%$, y^* 是吸光度值。由图 5 可知,在实验范围内,随着等离子体处理时间的延长,试样表面产生的自由基增多,则与 AAm 反应也增多。使得织物接枝率提高,由于在纤维上引入了较多的酰胺基团,从而上染率增加。

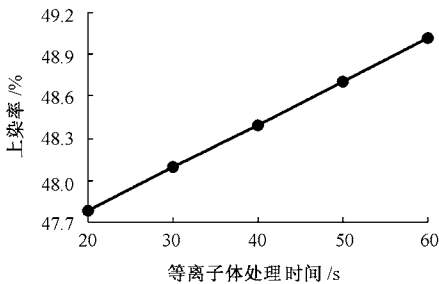


图 5 等离子体处理时间对上染率的影响

2.4 红外光谱分析

图 6、7 分别为亚麻纤维与 AAm 接枝前后的红外光谱图。接枝后的亚麻红外光谱图上,在 3467.78 cm^{-1} 处

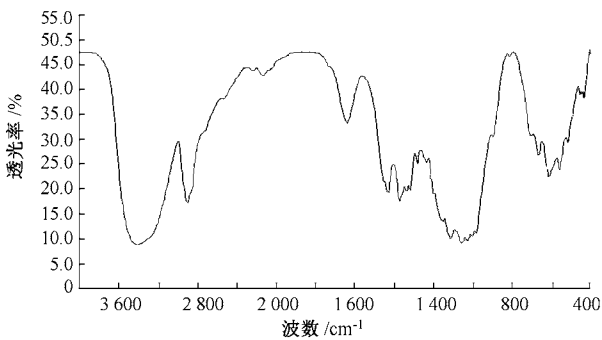


图 6 接枝前亚麻的红外谱图

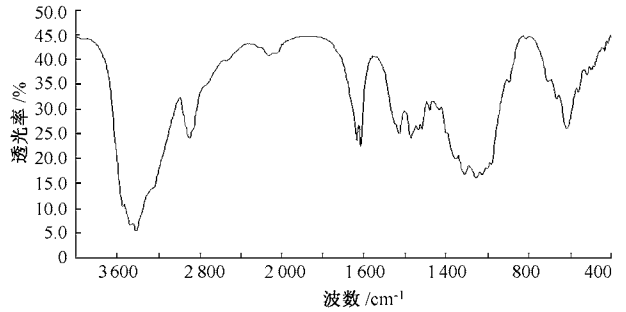


图 7 接枝 AAm 后亚麻的红外谱图

有酰胺基的 N—H 振动吸收峰,说明 AAm 已接枝到亚麻纤维上。

3 结论

1) 亚麻织物经低温等离子体引发接枝 AAm 后,在其表面引入了酰胺基,增加了对染料的吸附能力,在一定程度上提高了上染率。

2) 通过单因素分析实验,确定最优化区域后,采用二次回归正交设计法,可以得出各影响因素与上染率之间的函数表达式。通过此正交设计法得出的函数表达式,在固定其它因素值后,可得出一种影响因素与织物上染率之间的函数关系式,并绘出变化曲线规律图,这样就可以准确地确定出各因素与上染率之间的变化关系。

3) 在亚麻接枝 AAm 的反应过程中,随着接枝溶液质量分数的增加,织物上染率先增大后降低,质量分数为 30% 时对反应最为适应,提高接枝温度反而不利于反应,故以 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 为理想温度。

4) 随着等离子体处理电压的升高,亚麻织物的上染率逐渐增大后减小,而随着处理时间的延长,上染率逐渐提高,故电压为 14.6 kV,时间为 60 s 时为最佳条件。

FZXB

参考文献:

[1] 郁崇文,汪军,王新厚.工程参数的最优化设计[M].上海:东华大学出版社,2003:101.

[2] 李淳,王晓.大气压介质阻挡放电引发亚麻接枝丙烯酸的条件[J].印染,2004,30(14):4-6.

[3] 王雪燕,谢光强.低温等离子体接枝聚合用于涤纶织物改性[J].印染,1997,23(3):5-8.