

常压等离子体退除 PVA 浆料机理探讨

蔡再生¹, 邱夷平², Marian McCord³

(1. 东华大学 化学与化工学院, 上海 200051; 2. 东华大学 纺织学院, 上海 200051; 3. Department of Textile Engineering, Chemistry and Science, North Carolina State University, Raleigh, North Carolina 27695-8301)

摘要 通过常压等离子体处理进行 PVA 失重、PVA 浆料在水中溶解率的变化、等离子体处理与常规 H₂O₂ 退浆比较分析以及 PVA 薄膜的 XPS 和 FTIR 分析, 讨论常压等离子体对 PVA 作用的机理。结果表明, 常压等离子体作用使部分 PVA 大分子氧化成小分子如 CO₂、H₂O 而直接消失在空气中, 另一部分 PVA 大分子被氧化降解成分子链较短的分子, 提高了其在水中的溶胀、溶解性。

关键词 常压等离子体; PVA; 退浆; 棉织物

中图分类号: TS 192.11 文献标识码: A 文章编号: 0253-9721(2005)06-0005-04

Probe to the mechanism of desizing of PVA by atmospheric pressure plasma

CAI Zai-sheng¹, QIU Yi-ping², Marian McCord³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China; 2. College of Textile, Donghua University, Shanghai 200051, China; 3. Department of Textile Engineering, Chemistry and Science, North Carolina State University, Raleigh, North Carolina 27695-8301, America)

Abstract On the basis of measuring PVA's weight loss and the change of dissolution rate of PVA size in water after plasma treatment at atmospheric pressure, a comparison of desizing between the plasma treatment and the traditional H₂O₂ method was made. XPS and FTIR analyses of PVA films showed that plasma action led to some PVA molecules oxidized into some molecules such as CO₂, H₂O which disappeared in the air and the other part of PVA was oxidized and degraded to ones with shorter chains, thus increasing the swelling and dissolving properties of PVA size.

Key words atmospheric pressure plasma; PVA (polyvinyl alcohol); desizing; cotton fabric

棉织物常规退浆加工存在耗能、耗水、环境污染严重的问题, 不符合当今环保的要求, 不利于产品的可持续发展, 因此有利于生态环境的等离子体在纺织制品染整加工中的应用研究引起人们极大关注。有研究表明, 等离子体处理可以改善纤维制品的润湿、易去污、印花、染色性等^[1-5]。文献[6~8]曾应用常压等离子体技术退除棉和粘胶织物上的 PVA 浆, 本文则主要探讨常压等离子体对 PVA 的作用机制。

1 实验部分

1.1 材料及试剂

纯棉漂白布, 宽 114.3 cm, 经纬密度 330 根/10 cm × 300 根/10 cm, 美国 Test Fabrics 公司。

PVA(水解率为 98% ~ 99%, M_w 为 85 000

~ 146 000) 和 H₂O₂(有效成分 35%), 美国 Aldrich 化学品公司; 分散剂 NB-S, BASF 公司。

1.2 仪器及设备

常压等离子体处理器 (North Carolina State University 原子核物理系试制)^[9]; Perkin Elmer PHI 5400 XPS 测试系统; Sintech 通用强力测试仪; Hitachi S-3200N 型扫描电子显微镜; Nicolet NEXUS 470 型红外光谱仪。

1.3 实验方法

1.3.1 织物上浆处理 棉布 → 二浸(含 9% PVA 浆浴) 二轧(轧液率(100 ± 5)%) → 100 ~ 105 °C 烘干, 平衡 24 h 后, 测得上浆率为 8.9% → 剪成 21.6 cm × 27.9 cm 大小的试样备用。

1.3.2 PVA 薄膜的制备 称取 0.2 g PVA, 放入直径为 6 cm 的铝箔容器中, 然后再加入 10 mL 去离子水。将铝箔加热到 100 °C 使 PVA 完全溶解, 再将铝

箔放入75℃的烘箱中4h。取出铝箔,剥离PVA薄膜。

1.3.3 常压等离子体处理 将试样(21.6 cm×27.9 cm)上浆织物或直径为6 cm的PVA薄膜圆片)置于稳定后的常压等离子体处理器样品框内,通入氦气、氧气(视需要),处理不同的时间。调节处理器频率为5.0 kHz,电极间的电压为7.8 kV。处理前后样品平衡24 h,称量(精确至0.000 1 g)。

1.3.4 洗涤方法 1)冷水洗涤。样品用去离子水,浴比20:1,振荡15 min。然后,再用去离子水(浴比5:1)室温清洗2次。2)热水洗涤。除水温为75℃外,其它与冷水洗涤相同^[10]。

1.3.5 退浆方法 1)上浆织物试样→常压等离子体处理→冷水洗涤→热水洗涤→100~105℃烘干,平衡24 h→称量。2)上浆织物试样→二浸(含6 g/L的30% H₂O₂和3 g/L的NB-S分散剂)二轧(轧液率(100±5)%)→100~105℃汽蒸20 min→冷水洗涤2次→热水洗涤2次→100~105℃烘干,平衡24 h→称量。

1.4 性能测试方法

1.4.1 退浆率 PDR $PDR = (W_1 - W_0) / W_1 \times 100\%$,式中, W_1 为等离子体处理前织物试样质量, W_0 为等离子体处理或H₂O₂退浆处理后的试样质量。样品处理后称量前均平衡24 h。

1.4.2 PVA溶解率 S $S = (W_2 - W_0) / W_2 \times 100\%$,式中, W_2 为等离子体处理后样品的质量, W_0 为等离子体处理PVA薄膜(剪成3 mm×3 mm大小)在室温水溶液中溶解15 min后的质量。样品处理后,称量前均平衡24 h。

1.4.3 XPS测试 能谱数据在Perkin Elmer PHI 5400光电子能谱仪系统上采集,用Mg K_α辐射为光电子激发源(能量为1 253.6 eV),通能为37.75 eV,样品室压力为1.33×10⁻⁷~1.33×10⁻⁸ Pa,样品扫描5次。

1.4.4 SEM测试 采用扫描电子显微镜Hitachi S-3200N。样品先喷金150 s,厚度25 nm。放大倍数700倍。

1.4.5 FTIR测试 采用红外光谱仪Nicolet NEXUS 470 FTIR系统。IR分析前,PVA薄膜在60℃烘72 h。

2 结果与讨论

2.1 常压等离子体对PVA的作用

为了比较、分析等离子体对PVA浆料的作用情况,将H₂O₂退浆(包括2次冷水和热水洗涤)和经氧

气/空气/氦气常压等离子体处理不同时间的退浆率列于图1中。

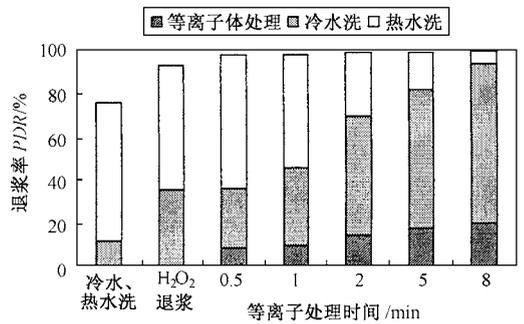


图1 氧气/空气/氦气常压等离子体处理时间对退浆率的影响

由图1可见,不管处理时间长短,氧气/空气/氦气常压等离子体处理后,PVA退浆率都有明显提高。氧气/空气/氦气常压等离子体处理8 min,再经一次冷水洗涤,退浆效果就相当于H₂O₂退浆处理(含2次冷水和2次热水洗涤)。从退浆率情况看,氧气/空气/氦气常压等离子体处理8 min再经1次冷水洗涤,就能满足后续加工要求。与常规退浆工艺相比,常压等离子体处理可以达到节水、节能和少污染的效果。

常压等离子体能够诱发PVA浆料的氧化、降解,并提高其在水中的溶解度。为了探讨常压等离子体对PVA浆料的氧化、降解和刻蚀作用,特拍摄了扫描电镜照片(SEM),以观察棉纤维表面性状的变化,见图2。

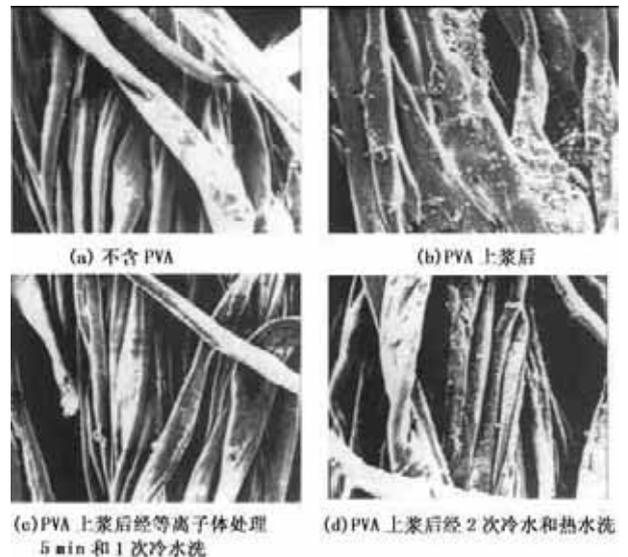


图2 棉纤维扫描电镜图(×700)

由图2可见,氧气/空气/氦气常压等离子体处理5 min再经1次冷水洗涤的纤维表面几乎与未上浆的纤维一样光滑、干净(图2(a)和(c));上浆棉布只经2次冷水和2次热水洗涤后,有明显的PVA浆

料颗粒残留,如图 2(d) 所示。研究中还发现,常压等离子体处理对棉纤维和棉织物的强力没有影响。

2.2 常压等离子体处理使 PVA 大分子氧化与降解
对氧气/空气/氦气常压等离子体处理不同时间的 PVA 薄膜的失重率进行了测试,其结果见图 3。

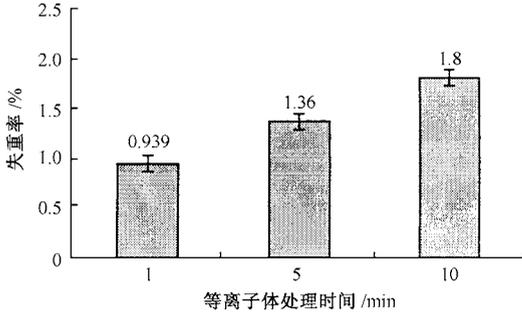


图 3 氧气/空气/氦气等离子体处理时间与 PVA 薄膜失重率

由图 3 可见,氧气/空气/氦气常压等离子体处理 1,5,10 min 的试样失重分别为 0.939%,1.36% 和 1.8%。这一现象进一步表明了常压等离子体处理后,有部分 PVA 直接被氧化成小分子如 CO₂、H₂O 而消失在空气中。图 4 列出了氧气/空气/氦气常压等离子体处理不同时间的 PVA 小片(3 mm×3 mm)在水中(室温,15 min)的溶解率。由图 4 可见,在氧气/空气/氦气等离子体处理 2 min 内,随着处理时间的延长,PVA 的溶解率迅速增加;在等离子体处理 2~10 min,随着处理时间的增加,PVA 溶解率缓缓增长。一般而言,PVA 退浆过程包括 PVA 分子溶胀、溶解和分散。分子量大小和大分子链的降解程度是影响 PVA 退浆的 2 个重要因素。由 PVA 溶解率变化分析证实了常压等离子体处理可使 PVA 发生氧化降解,PVA 大分子链被切断成较小的分子,从而导致其溶胀、溶解和分散性能提高,这也与 2.1 中的 PDR 的实验结果相符。

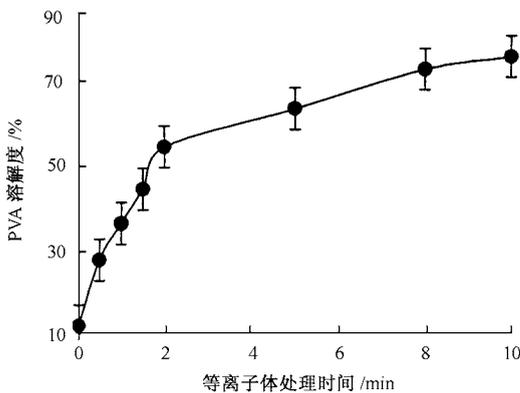


图 4 氧气/空气/氦气等离子体处理时间与 PVA 溶解度

为了探讨常压等离子体对 PVA 的作用机制,对等离子体作用后的 PVA 薄膜进行了 XPS 分析,其结果见表 1。

表 1 经氧气/空气/氦气常压等离子体处理不同时间的 PVA 表面 C 和 O 的成分 %

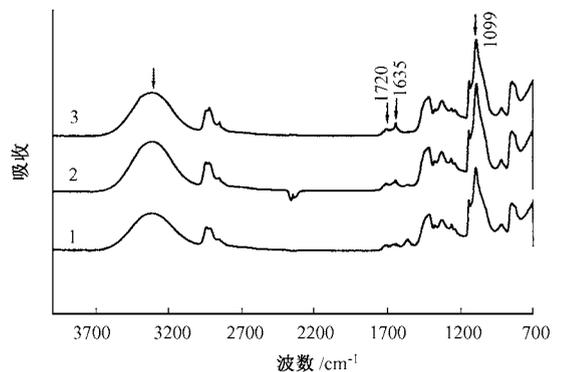
等离子体处理时间/min	C _{1s}	O _{1s}
0	87.4	11.9
1	79.6	18.8
10	80.9	17.2

由表 1 可见,与未处理的试样相比,无论处理时间长短,氧气/空气/氦气常压等离子体处理导致 C_{1s} 下降,O_{1s} 上升。等离子体处理的 PVA 的 XPS C₁ 谱波形分离见表 2。氧气/空气/氦气常压等离子体处理 1 min 和 10 min 后,285 eV 位置处的 C—C,C—H 峰分别下降了 24.2% 和 40.4%;286.1 eV 处的 C—O—峰分别提高了 45.2% 和 53.8%;287.5 eV 位的 C—O 峰增加程度分别为 60.0% 和 98.6%;289 eV 位置的 O—C—O—峰猛增了 260% 和 440%。这说明常压等离子体处理后,由于氧化、降解作用,使得 PVA 的 C—C,C—H 键减少,C—O、C—O 和 O—C—键增加。

表 2 氧气/空气/氦气等离子体处理的 PVA 的 C_{1s} 吸收峰的分解

化学结构	结合能/eV	吸收峰的相对强度/ %		
		等离子体处理时间/min		
		0	1	10
C—C,C—H	285.0	59.6	45.2	35.5
C—O—	286.1	20.8	30.2	32
C—O	287.5	7.1	11.4	14.1
O—C—OR,O—C—OH	289	0.5	1.8	2.7

为了进一步考察常压等离子体对 PVA 作用性能,对 PVA 进行了 FT-IR 分析,其谱图见图 5。



1—未经等离子体处理;2—常压等离子体处理 5 min;
3—常压等离子体处理 10 min

图 5 PVA 的傅里叶变换红外光谱 FT-IR 图

由图 5 可见,无论等离子体处理 5 min 还是 10 min,3 336 cm⁻¹ 处的醇羟基 O—H 峰,1 720 cm⁻¹ 处的醛基 C—O 峰,1 635 cm⁻¹ 处的羧基 —COOH 峰和 1 099 cm⁻¹ 处的醛和酮羰基 C=O 峰均增强了。

这些变化都证明了常压等离子体处理导致 PVA 分子的 C—O、C—O 和 O—C—O 键增加。

2.3 常压等离子体对 PVA 作用的机理

根据 2.1 中等离子体处理直接使部分 PVA 氧化成 CO_2 、 H_2O 小分子消失在空气中;另一部分 PVA 分子链被降解成较小的分子,从而提高 PVA 在水中的溶解率,进而有助于 PVA 浆料退除;2.2 中等离子体处理引起 PVA 化学组成和结构的变化分析,说明常压等离子体处理后,由于氧化、降解作用,使得 PVA 的 C—C、C—H 键减少,C—O、C—O 和 O—C—O 键增加。由此,提出了 PVA 受等离子体作用的机制,如图 6 所示。

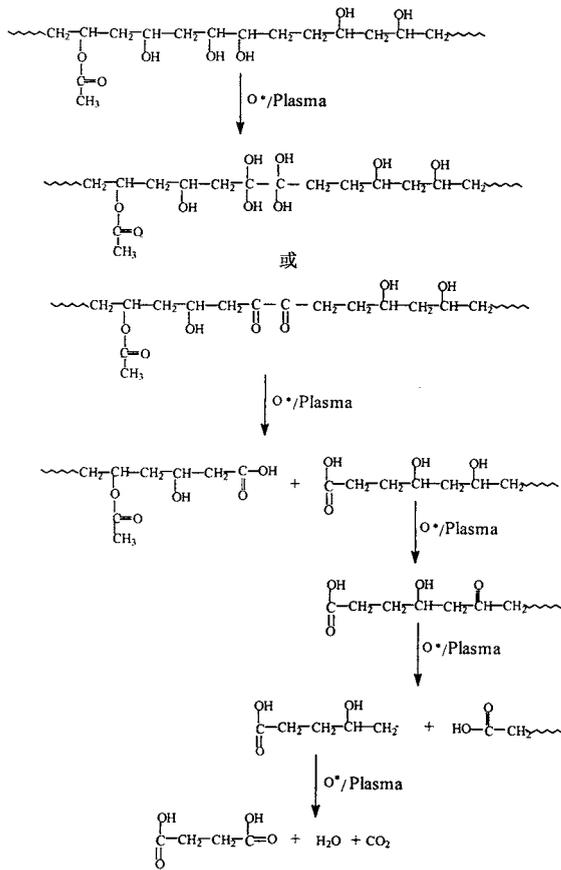


图 6 常压等离子体对 PVA 的作用机制

3 结 论

1) 常压等离子体能够诱发 PVA 浆料的氧化、降解,直接使部分 PVA 氧化成 CO_2 、 H_2O 小分子消失在空气中。

2) 等离子体处理使部分 PVA 分子链被降解成较小的分子,从而提高 PVA 在水中的溶解率。与常规退浆工艺相比,常压等离子体处理可以达到节水、节能和少污染的效果。

3) 常压等离子体处理后,由于氧化、降解作用,使得 PVA 的 C—C、C—H 键减少,C—O、C—O 和 O—C—O 键增加。

参考文献:

- [1] Hsieh Y, Timm D A, Wu M. Solvent- and glow-discharge-induced surface wetting and morphological changes of polyethylene terephthalate (PET) [J]. J Appl Polym Sci, 1989, 38 : 1719 - 1937 .
- [2] Jahagirdar C J, Venkatarkrishnan S. Antisoiling of polyester (PET) by a novel method of plasma treatments and its evaluation by color measurement [J]. J Appl Polym Sci, 1990, 41 : 117 - 128 .
- [3] Lawton E L. Adhesion improvement of tire cord induced by gas plasma [J]. J Appl Polym Sci, 1974, 18 : 1557 - 1574 .
- [4] Okuno T, Yasuda T, Yasuda H. Effect of crystallinity of PET and Nylon 66 fibers on plasma etching and dyeability characteristics [J]. Text Res J, 1992, 62 : 474 - 480 .
- [5] Sarmadi A M, Kwon Y A. Improvement water repellency and surface dyeing of polyest fabrics by plasma treatment [J]. Text Chem Col, 1993, 25 : 33 - 40 .
- [6] Cai Z, Qiu Y, Hwang Y J, et al. The use of atmospheric pressure plasma treatment in desizing PVA on viscose fabrics [J]. Journal of Industrial Textiles, 2003, 32(3) : 223 - 232 .
- [7] Cai Z, Qiu Y, Zhang C, et al. Effect of atmospheric plasma treatment on desizing of PVA on cotton [J]. Textile Res J, 2003, 73(8) : 670 - 674 .
- [8] Cai Z, Hwang Y J, Park Y, et al. Preliminary investigation of atmospheric pressure plasma-aided desizing for cotton fabrics [J]. AATCC Review, 2002, 2(12) : 18 - 21 .
- [9] Qiu Y, Zhang C, Hwang Y J, et al. Atmospheric pressure helium plus oxygen plasma treatment of ultrahigh modulus polyethylene fibers [J]. Adhesion Sci Tech, 2002, 16 : 449 - 458 .
- [10] Piccobon P X, Steven J P, Ahmadzai H, et al. Plasma treatment of textiles: a novel approach to the environmental problems of desizing [J]. Text Chem Col, 1973, 5 : 239 - 248 .