

羊毛织物印花的低温等离子体预处理研究

陈维国 韦俊玲 吕淑霖 唐敦乙 沈伯礼

(浙江丝绸工学院) (西北纺织学院) (西安交通大学)

【摘要】本文提出了将低温等离子体用于羊毛织物印花的预处理加工，并从低温等离子体对羊毛表面的作用而引起的羊毛润湿性能、染色性能的变化，及从印花工艺原理等角度进行了讨论。低温等离子体预处理，可得到得色深且均匀的印花效果，而印花色牢度不受影响。

一、实验条件与测试方法

1. 低温等离子体的发生与实验材料

利用射频电源($\sim 14\text{MHz}$)，以电感耦合方式^[1]，在 $399.9 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 下放电产生空气低温等离子体，材料是漂白全毛凡立丁。实验前，先将材料在栗氏提油器内用乙醚萃取6小时，取出风干后再用乙醇萃取4小时。

2. 利用 Allwörden 反应观察羊毛表面细胞膜

采用新配制的饱和溴水，在 OLYMPUS PM-10AD 显微摄像仪中观察并拍摄羊毛表面细胞膜的分离情况。

3. 用扫描电子显微镜观察羊毛表面形态结构

喷碳镀膜，用 AMRAY-1000B 扫描电子显微镜观察并拍摄。

4. X-光电子能谱分析

采用 PHI-550 多功能电子能谱仪，Mg 靶能量 $MgK_{\alpha} 1253.6\text{eV}$ ，以污染 $C_{1s} 284.6\text{eV}$ 定标。

5. 羊毛织物白度、润湿性测试

白度采用国产 ZBD 型白度计测试；润湿性按 AATCC 试验法 39-1971 方法测试。

6. 染色实验

织物拆成纱状，在 HAc 调节至 $pH = 3$ 的溶液中保温 30 分钟(50°C)，脱水后在同样 pH 的酸性红 G 染浴中 50°C 染色，不断搅动染浴，一定时间间隔取染液测定上染率。

7. 印花实验

由 Y571A 型染色摩擦牢度仪 改制成平网印花装置印制。

(1) 酸性氯化：为比较而采用的氯化预处理。

先在含 0.05g/l 的 JFC、 2g/l 的 Na_2SO_4 、HAc 调至 $pH = 4.5$ 的溶液中，以 1:30 浴比， 26°C 润湿 10 分钟；再用二氯异氰脲酸钠 4% (按织物重)，HAc 调至 $pH = 4.5$ 的溶液，浴比 1:30， 26°C 处理 10 分钟；水洗后，用 2g/l NaHSO_3 ， 30°C 脱氯 20 分钟。

(2) 色浆组成与印花工艺

酸性染料印花色浆组成为：染料，尿素 5%，硫酸铵 6%，4% 的海藻酸钠原糊 50%，补水至 100%；Lanasol 染料印花色浆组成为：染料，尿素 5%，硫酸铵 6%，Albegal B 1%，4% 的海藻酸钠原糊 50%，补水至 100%。

印花工艺：织物预处理→印制→室温晾干→蒸化(酸性染料 $100^{\circ}\text{C} \times 45$ 分钟；活性染料 $100^{\circ}\text{C} \times 20$ 分钟)→水洗($1\text{g/l JFC}, 45^{\circ}\text{C}$)→清水洗→氨水洗(5g/kg ，室温)→HAc 洗(5g/kg ，室温)→清水洗→晾干。

(3) 印花效果测试与评价

① 得色量：以 M807 色彩分析仪 测得反射率 R 与波长 λ 的关系，由 Kubelka Munk 方程 $(K/S)_{\lambda} = (1 - R_{\lambda})^2 / 2R_{\lambda}$ 换算得 $K/S \sim \lambda$ 关系。

② 带浆量：印花试样(花型面积为18厘米²)自然晾干后，称重测得干浆膜重。

③ 渗透比：以印花区域正面的得色量与反面得色量的比，作为色浆向织物内部渗透性的量度。

④ 印花的均匀性：直观评价。

⑤ 印花色牢度：由陕西省纺织产品质量监督检验测试中心测试。

二、实验结果与讨论

1. 低温等离子体对羊毛表面的作用

低温等离子体中含有大量的高能粒子，有的还具有一定的氧化性。这些粒子将引起羊毛表面的化学的和物理的变化。当低温等离子体处理时间为6分钟时，羊毛表面细胞膜保存完好，与未处理者相同，Allwörden反应呈现连续透明泡囊，如图1。但当处理时间为70分钟时，则不再呈现Allwörden反应，表面细胞膜遭到破坏。

以扫描电子显微镜观察羊毛表面形态结构(见图2)。当处理6分钟时，羊鳞片表面看不到有明显变化，鳞片完整表面平滑；当

处理时间为70分钟时，羊毛表面变得模糊，鳞片棱角变钝，但鳞片层次仍然可见。可以认为，低温等离子体对羊毛的作用，是一种逐步深入的过程，但这种过程是十分缓慢的。短时间的低温等离子体作用(如6分钟)，未能引起羊

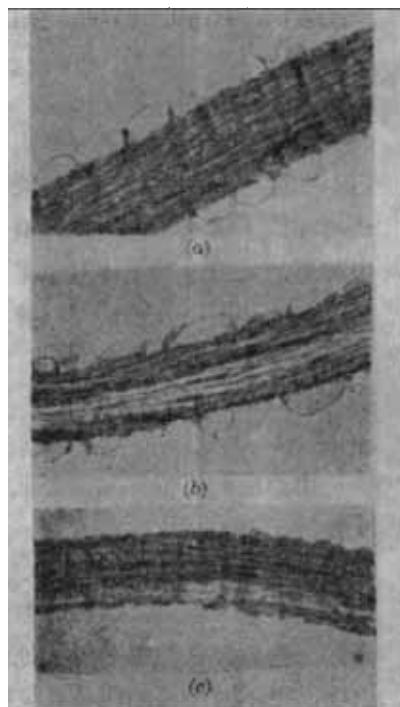


图1 Allwörden 反应观察

Fig 1 Observation of
Allwörden reaction

- (a) 未处理羊毛(untreated wool fibre);
- (b) 低温等离子体处理6分钟(treated with low temperature plasma for 6 minutes);
- (c) 低温等离子体处理70分钟(treated with low temperature plasma for 70 minutes)。

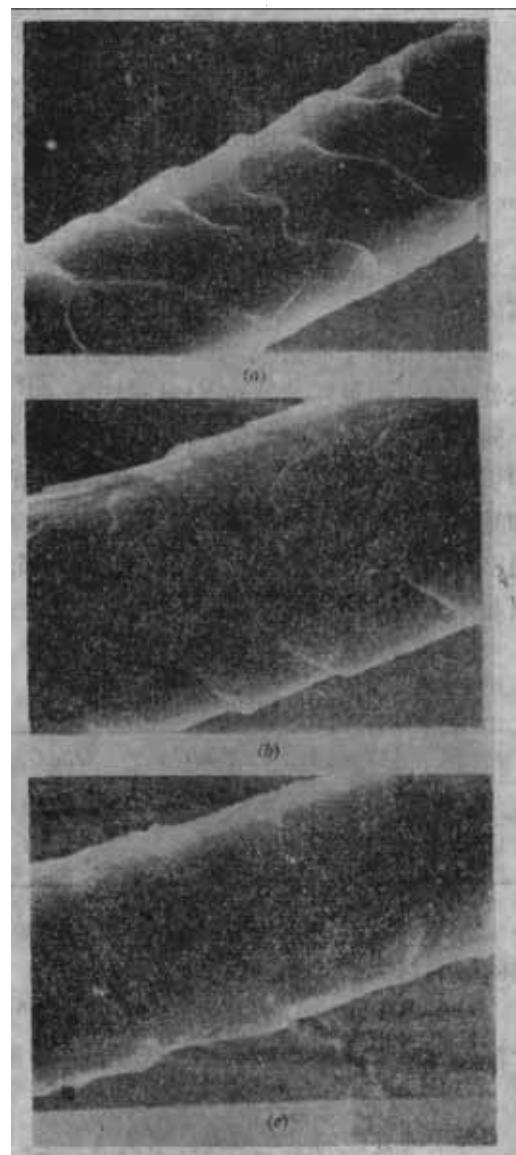


图2 扫描电子显微镜观察

Fig 2 Observation under scanning electron microscope

- (a) 未处理羊毛(untreated wool fibre); (b) 低温等离子体处理6分钟(treated with low temperature plasma for 6 minutes); (c) 低温等离子体处理70分钟(treated with low temperature plasma for 70 minutes)。

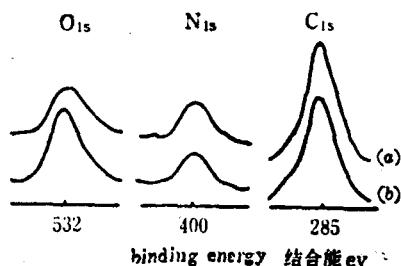


图 3 X-光电子能谱图

Fig. 3 X-ray photoelectron spectrum

(a) 未处理(untreated); (b) 低温等离子体处理 6 分钟(treated with low temperature plasma for 6 minutes)。

毛宏观结构上的明显变化，作用仅在表面细胞膜的外表。

用 X-光电子能谱(XPS)进行表面分析，发现处理与未经处理羊毛的 XPS 谱图有明显的不同(见图 3)，表面成分的浓度变化如表 1。由表可见，氮含量无明显变化，但氧含量的增加是十分明显的。一般认为，这种增加的氧，是以含氧极性基团的形式存在的^[1]，这必将会引起羊毛表面性能的改变。

表 1 羊毛表面成分的浓度变化

Table 1 Atomic ratios at wool surface

试 样	N_{1s}/C_{1s}	O_{1s}/C_{1s}
未 处 理	0.13	0.19
低 温 等 离 子 体 处 理 6 分 钟	0.13	0.34

2. 低温等离子体作用对羊毛白度、润湿性的影响

对羊毛织物的白度测试表明，经低温等离子体处理 6 分钟的织物，其白度与未处理者相同。

对未经处理的羊毛织物，水滴落其上，将呈圆珠状，直至挥发而干。当经低温等离子体处理 6 分钟后，水滴会在瞬间铺展，测得的润湿时间小于 0.5 秒。在本文选定的氯化条件下处理后，需 5 分钟才能铺展。可见，低温等离子体处理对羊毛润湿性的改善是非常明显的。

3. 低温等离子体作用对羊毛染色性能的

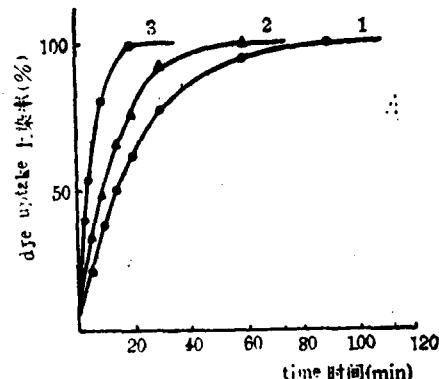


图 4 酸性红 G 在羊毛上的上染速率曲线

Fig. 4 The rate of dyeing of C.I. Acid Red 1 on various wool fibres

1-未处理羊毛(untreated wool fibres); 2-低温等离子体处理 6 分钟(treated with low temperature plasma for 6 minutes); 3-低温等离子体处理 20 分钟(treated with low temperature plasma for 20 minutes)。

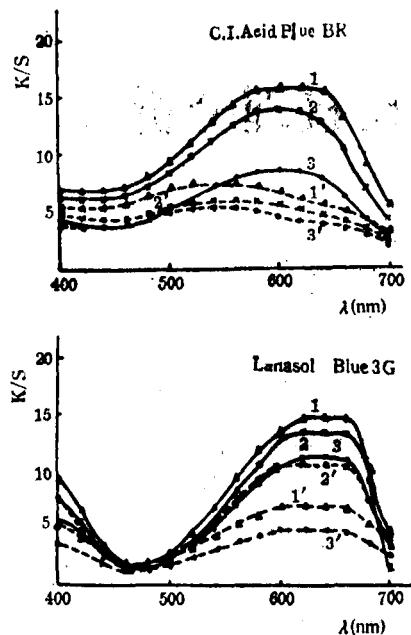
影响

从图 4 看出，羊毛经低温等离子体处理后，酸性红 G 的上染速率提高，且随处理时间的增加，上染速率进一步提高。从前面的讨论中知道，低温等离子体对羊毛表面的作用是逐渐深入的，羊毛染色的“壁障”逐步打开，从而，上染速率得以提高。

4. 低温等离子体预处理 羊毛织物的印花效果

由前面的讨论得知，经低温等离子体处理 6 分钟，羊毛鳞片完整无缺，表面细胞膜保存完好，而表面极性基团增加，润湿性明显改善，上染速率提高，织物的白度又不受影响。于是，选取经低温等离子体处理 6 分钟的羊毛织物，用不同染料的印花色浆进行直接印花。其得色量比未处理织物有明显的提高，甚至高于氯化预处理织物上的得色量(见图 5)。

影响印花得色量的因素很多，一般认为主要是^[2]：(1) 印花区域的带浆量；(2) 色浆渗透入织物的深度；(3) 染料上染纤维量；(4) 染料在织物上分布的均匀性等。而这几个因素，归根结底是由织物的润湿性能和染料在纤维上的上染性能决定的。



■ 5 印花得色量K/S值

Fig. 5 Colour yield (K/S values) of prints

1(1')-低温等离子体预处理 (pretreated with low temperature plasma);
2(2')-氯化预处理 (pretreated with chlorination)

3(3')-未处理 (untreated); (1, 2, 3) 表示蒸化后 (after steaming); (1', 2', 3') 表示蒸化前 (before steaming)

经低温等离子体预处理, 羊毛表面亲水化, 润湿性提高, 所以在印制过程中, 除了色浆离开筛网孔时的压力和动能外, 织物中的毛细管效应增加了色浆向织物内部的扩散和渗透, 使得印制后织物上带有更多的色浆, 色浆渗透入织物内部的深度增加(渗透比越小), 得色量提高(见表2)。

无论处理与未处理的织物, 在印制后筛网刚移去时所能看到的湿色浆薄膜都是连续均匀的, 在干燥后, 经低温等离子体或氯化预处理织物上干色浆膜仍保持均匀, 未处理织物上则变为明显的不均匀, 呈现花白点状。在蒸化

表 2 印花的带浆量渗透比和得色量
(酸性蓝BR, $\lambda_{\max} = 600\text{nm}$)
Table 2 The amounts of dye paste picked up, the penetration ratio and the colour yield of printing (C.I. Acid Blue 41)

试 样	低温等离子体 预处理	氯化预处理	未处理
带浆量(克)	0.0890	0.0447	0.0405
渗透比	2.05	3.30	14.10
得色量(K/S)	16.87	13.72	8.46

的初期, 冷凝水分稍能改善这种不均匀性, 但蒸化过程中, 染料未能迅速而充分地上染到未处理羊毛上, 较多地残存在色浆膜中, 在蒸化后的洗涤中随染料洗去, 在印花区域呈现更为明显的不均匀性, 也影响了印花的得色量。经低温等离子体预处理的织物, 蒸化时染料迅速而充分地上染羊毛, 在蒸化后的洗涤中, 将不会有浮色洗下, 从而得到得色深且均匀的印花效果。

摩擦色牢度和耐洗色牢度的测试表明, 低温等离子体预处理不影响各染料的印花色牢度。对低温等离子体处理改善羊毛织物的防缩耐洗性, 人们已做了大量的工作^[3]。这不仅是由于定向摩擦效应的减小, 而且由于羊毛表面的亲水化, 使得纤维在水中趋于分散不易纠缠, 减少了毡缩。所以, 作为与传统的化学处理不同的羊毛织物印花的低温等离子体预处理, 是有开发前景的。

参 考 资 料

- [1] 《纺织学报》, 1986, Vol. 7, No. 6, P. 17.
- [2] P. R. Brady, «Proceeding of The 7th International Wool Textile Research Conference» 1985, Vol. V, P. 161.
- [3] A. E. Pavlath and K. S. Lee, «Proceeding of the 5th International wool Textile Research Conference» P. 264.