

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后 PVA 失重分析、PVA 浆料在水中溶解率的变化、等离子体处理与常用 H₂O₂ 退浆比较、PVA 薄膜 XPS 和 FT-IR 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 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

常规棉织物退浆加工存在耗能、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。有利于生态环境的等离子体在纺织制品的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性、易去污、印花性、染色性等^[1~5]。作者曾应用常压等离子体研究了在退除棉和粘胶织物上的 PVA 浆的情况^[6~8]。本文主要探讨常压等离子体对 PVA 作用机制。

1 实验部分

1.1 材料及试剂

纯棉漂白布, 宽 114.3cm, 经纬密度 33/30 根/厘米, 美国 Test Fabrics 公司。

PVA (水解率 98-99%, $\overline{M}_w=85,000-146000$) 和 H₂O₂ (有效成份 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)^[10]; 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→两浸(含 9%PVA 浆浴)两轧(带液率 100±5%)→100~105℃烘干, 平衡 24h 后, 测得上浆率为 8.9%→剪成 21.6×27.9cm 大小的试样备用。

基金项目: *高等学校博士学科点专项科研基金资助(20030255008); 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目。

作者简介: 蔡再生(1965-), 男, 博士, 教授, 博士生导师。主要研究方向: 纺织品化学整理。

Email: zshcai@dhu.edu.cn

- 1.3.2 **PVA 薄膜的制备** 称取 0.2gPVA, 放入直径为 6cm 的铝箔容器中, 然后再加入 10ml 去离子水。将铝箔加热到 100℃ 让 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 (大小为 21.6×27.9cm 上浆的织物或直径为 6cm 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 (详见结果与讨论)。调节处理器频率 5.0 kHz, 电极间的电压为 7.8kv。处理前后样品平衡 24h, 称量 (精确至 0.0001g)。
- 1.3.4 **洗涤方法**^[10]
- (1)冷水洗涤: 样品用去离子水, 浴比 20:1, 振荡 15min。然后, 再用去离子水 (浴比 5:1) 室温清洗二次。
 - (2)热水洗涤除了水温 75℃ 以外, 其他与冷水洗涤相同。
- 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 24h→称量。
 - (2)上浆织物试样→两浸 (含 6g/l, 30% H₂O₂ 和 3g/l, NB-S 分散剂) 两轧 (轧液率 100±5%)→100~105℃ 汽蒸 20min→冷水洗涤二次→热水洗涤二次, 100~105℃ 烘干, 平衡 24h, 称量。

1.4 性能测试方法

- 1.4.1 **退浆率(PDR, Percent desizing ration)** $PDR = \frac{W_1 - W_h}{W_1} \times 100\%$, 式中: W_1 为等离子体处理前织物试样重量, W_h 为等离子体处理或 H₂O₂ 退浆处理后的试样的重量。样品处理后称量前均平衡 24 小时。
- 1.4.2 **PVA 溶解率 (dissolving rate)** $S = \frac{W_2 - W_c}{W_2} \times 100\%$, 式中, W_2 指等离子体处理后样品的重量, W_c 指等离子体处理 PVA 薄膜 (剪成 3×3mm 大小) 在室温水溶解 15min 后的重量。样品处理后称量前均平衡 24 小时。
- 1.4.3 **XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)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 1253.6ev), 通能为 37.75ev, 样品室压力 $1.33 \times 10^{-7} \sim 10^{-8}$ Pa, 样品扫描 5 次。
- 1.4.4 **SEM (Scanning Electron Microscope) 测试** 采用扫描电子显微镜 Hitachi S-3200N。样品先喷金 150S, 厚度 25nm。放大倍数 700。
- 1.4.5 **FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)测试** 采用红外光谱仪 Nicolet NEXUS 470 FT-IR 系统。IR 分析前, PVA 薄膜在 60℃ 烘 72h。

2 结果与讨论

2.1 常压等离子体对 PVA 的作用性

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 O₂/air/helium 常压等离子体处理不同时间的退浆率列于图 1 中。

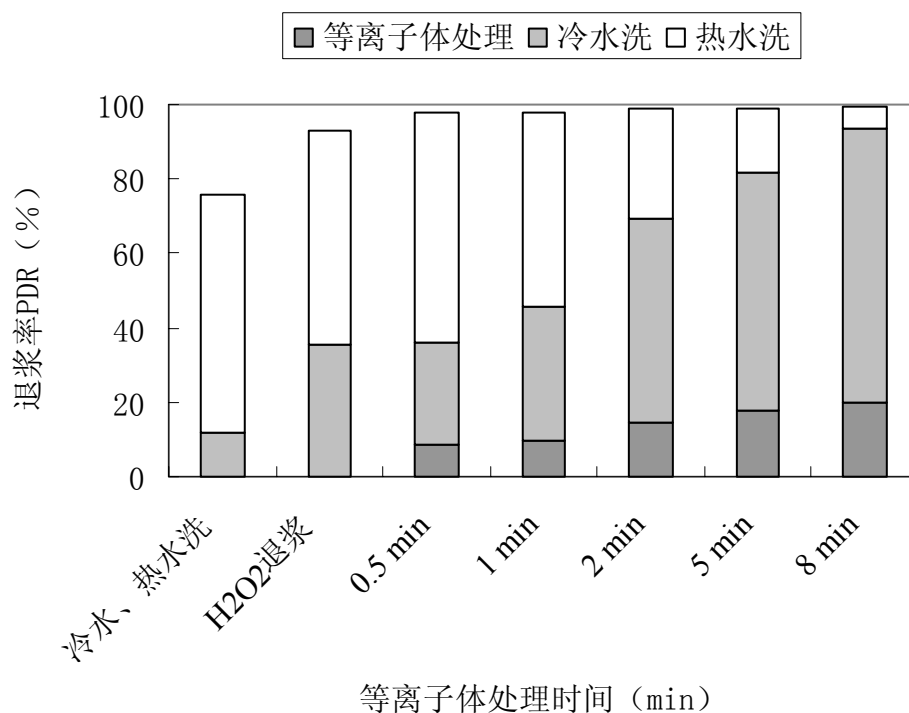


图 1 O₂/air/helium 常压等离子体处理时间对退浆率的影响

由图 1 可见, 不管处理时间长短, O₂/air/helium 常压等离子体处理后, PVA 退浆率都有明显提高。O₂/air/helium 常压等离子体处理 8min, 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, O₂/air/helium 常压等离子体处理 8min 再经一次冷水洗涤, 就能满足后续加工要求。与常用退浆工艺相比, 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 2a 不含 PVA 的棉纤维 (放大 700 倍)

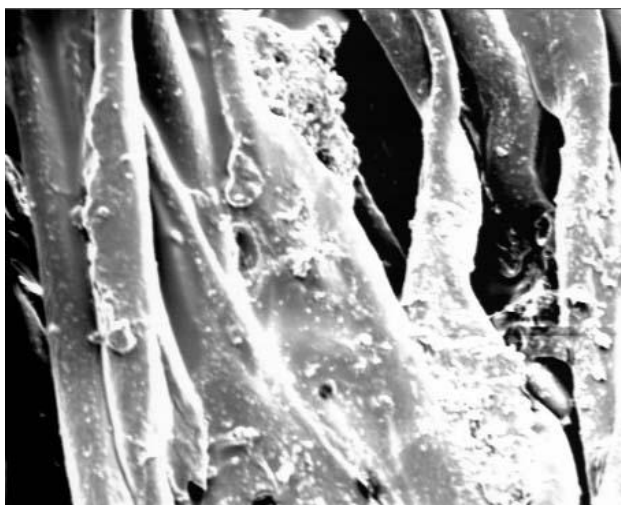


图 2b PVA 上浆的棉纤维 (放大 700 倍)



图 2c PVA 上浆的棉纤维经等离子体处理 5min 和一次冷水洗 (放大 700 倍)



图 2d PVA 上浆的棉纤维经两次冷水和热水洗 (放大 700 倍)

由图 2 可见, $O_2/air/helium$ 常压等离子体处理 5min 再经一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 2a 和 2c); 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 (图 2d)。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、降解

对 $O_2/air/helium$ 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。

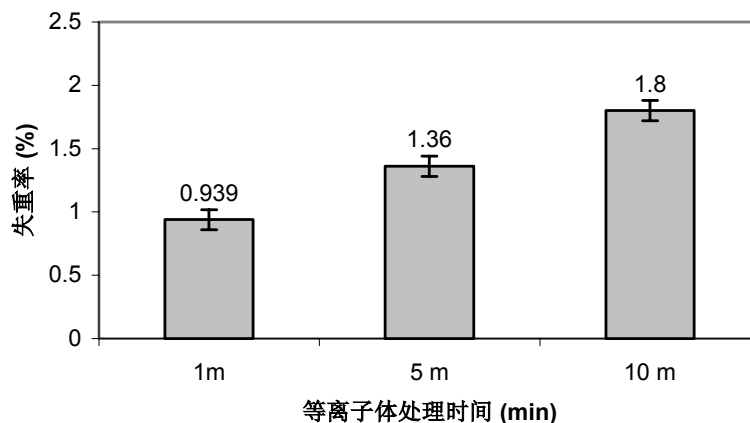
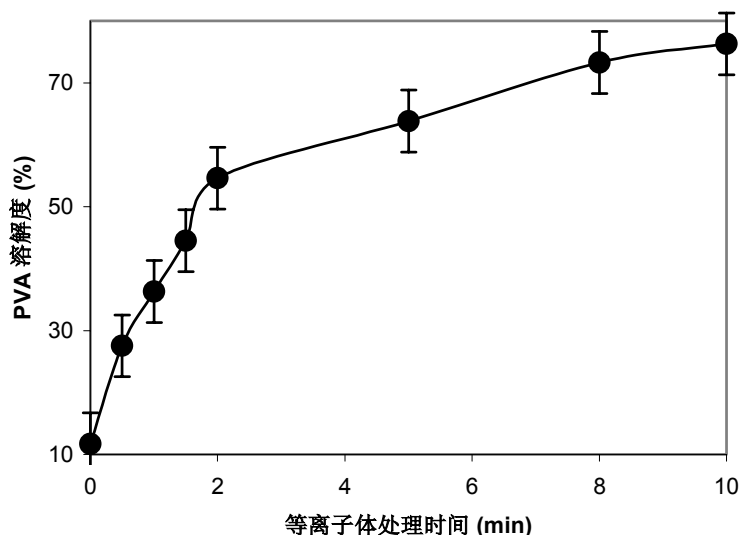


图 3 $O_2/air/helium$ 等离子体处理时间与 PVA 薄膜失重率

由图 3 可见, $O_2/air/helium$ 常压等离子体处理 1min, 5min, 10min 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 CO_2 、 H_2O 而消失在空气中。图 4 列出了 $O_2/air/helium$ 常压等离子体处理不同时间的 PVA 小片 ($3\times 3mm$ 大小) 在水中 (室温, 15min) 的溶解率。由图 4 可见, 在

O_2 /air/helium 等离子体处理 2min 前, 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 2~10min, 随着处理时间的增加, PVA 溶解率缓缓增长。一般而言, PVA 退浆过程包括三步: 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 退浆的两个重要因素。上面 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 O_2 /air/helium 等离子体处理时间与 PVA 溶解度

X-射线光电子能谱 (XPS) 测试能提供有关化学组成 (元素分析) 和化学状态 (键合和氧化) 很多信息。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 和 2。

表 1 经 O_2 /air/helium 常压等离子体处理不同时间的 PVA 表面 C 和 O 的成份 (%)

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

表 1 可见, 与未处理的试样相比, 无论处理时间长短, $O_2/air/helium$ 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 谱波形分离表 2 可见, $O_2/air/helium$ 常压等离子体处理 1min 和 10min 后, 285ev 位置处的 C-C, C-H 峰, 分别下降了 24.2%和 40.4%; 286.1ev 处的 C-O-峰, 分别提高了 45.2%和 53.8%; 287.5ev 位的 C=O 峰, 增加程度分别为 60.0%和 98.6%; 289ev 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 H-C, C-H 键减少, C-O、C=O 和 O=C-O 键增加。

表 2 Oxygen/helium 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。

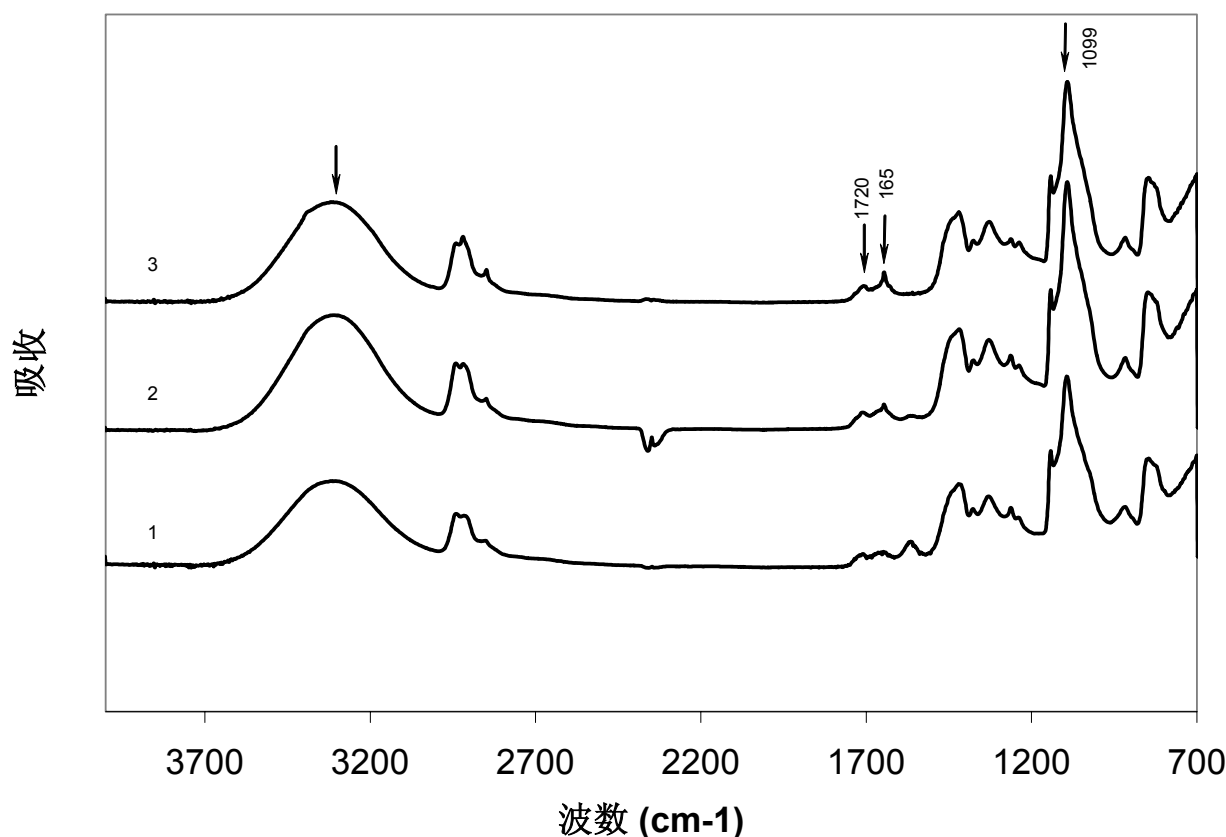


图5 PVA的傅立叶转换红外光谱 FTIR 图

1- 未经等离子体处理；2- O₂/air/helium 常压等离子体处理 5min；3- O₂/air/helium 常压等离子体处理 10min

由图5可见，无论等离子体处理 5min 还是 10min，3336cm⁻¹波数处的醇羟基 O-H 峰，1720 cm⁻¹处的醛基 C=O 峰，1635 cm⁻¹处的羧基 COOH 峰和 1099 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 CO₂、H₂O 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 H-C、C-H 键减少，C-O、C=O 和 O=C-O 键增加。提出了 PVA 受等离子体作用的机制如下图 6 所示：

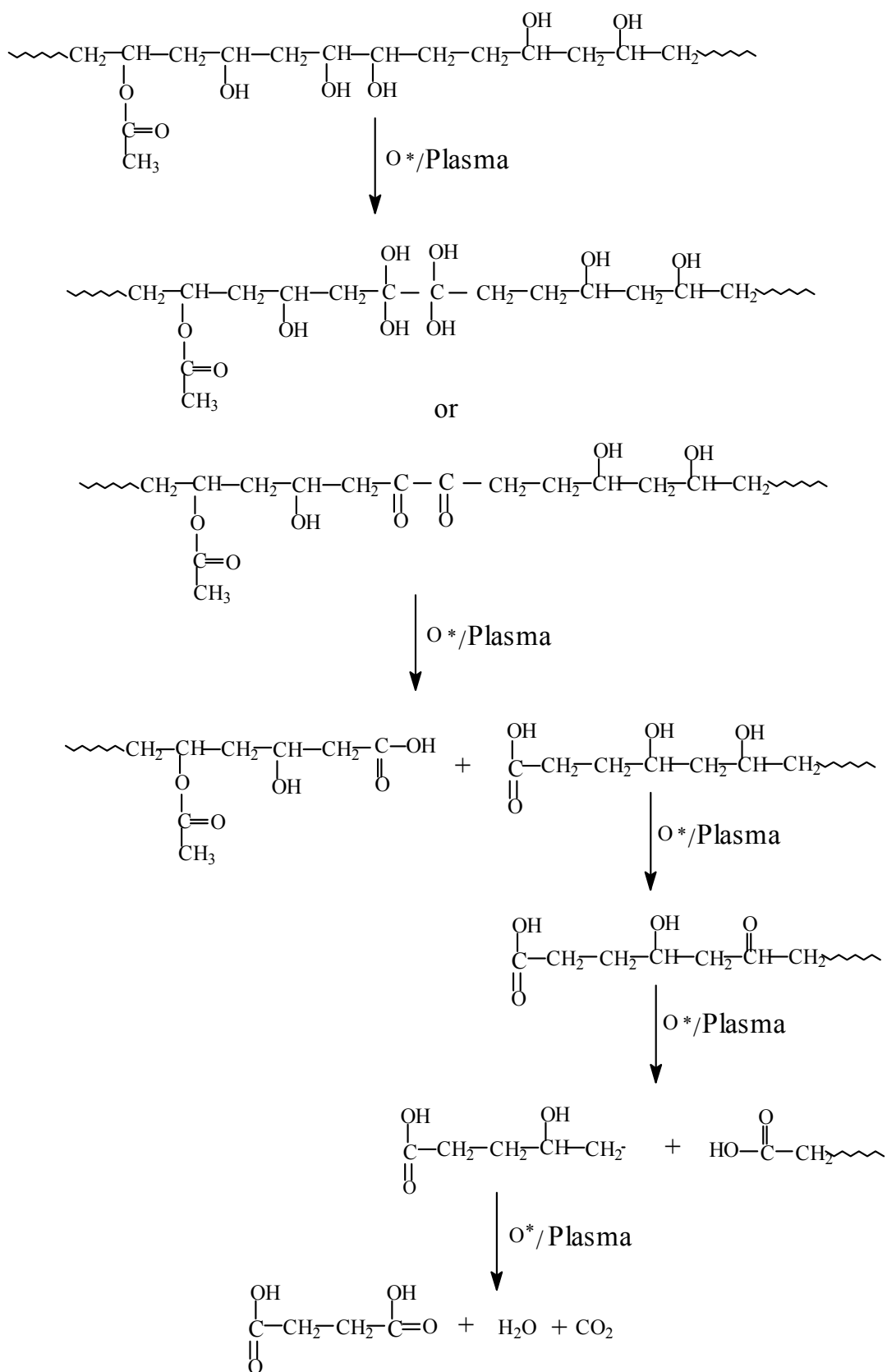


图 6 常压等离子体对 PVA 的作用机制

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。与常用退浆工艺相比,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 H-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: 1719-37.
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: 117-28.
3. Lawton E L. Adhesion Improvement of Tire Cord Induced by Gas Plasma [J]. *J. Appl. Polym. Sci.* 1974, 18:1557-74.
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 Polyester 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.* [J], 2002 ,16: 449-58
10. Piccobono P X, Steven J P, Ahmadzai H, Bartsch F F, et al. Plasma Treatment of Textiles: A Novel Approach to the Environmental Problems of Desizing [J]. *Text. Chem. Col.* 1973, 5: 239-48.

Probe of Mechanism of Atmospheric Pressure Plasma on PVA

Cai Zai-sheng¹, Qiu Yi-ping², Marian McCord³

(1.Chemistry and Chemical Engineering College, Donghua University, Shanghai 200051;

2.Textile College, Donghua University, Shanghai 200051;

3.Department of Textile Engineering, Chemistry and Science, North Carolina State University,
Raleigh, North Carolina, 27695-8301)

Abstract On the basis of measuring of PVA weigh loss and dissolving rate in water, comparing between the plasma aided and the traditional H₂O₂ desizing, XPS and FT-IR analyses of PVA films, the action mechanism of atmospheric pressure plasma on PVA was investigated. Plasma action led some PVA molecules oxidized into some molecules such as CO₂, H₂O which directly disappeared in the air, whereas anther PVA were oxidized and degraded to smaller ones which were easier swelled and dissolved.

Keywords Atmospheric pressure plasma, PVA (polyvinyl alcohol), Desizing, Cotton