

空气介质阻挡放电等离子体亚麻表面处理提高接枝率研究

任春生*, 王德真, 王友年

(大连理工大学 三束材料改性国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用空气大气压介质阻挡放电对亚麻织物进行表面处理, 在处理后的亚麻表面接枝聚合丙烯酸, 进而提高亚麻织物的上染率. 用 SEM 观察了亚麻的表面形貌, 用热分析方法与红外光谱证实接枝的有效性, 用吸收光谱法评定了接枝率. 研究了放电电压、处理时间对接枝率的影响, 发现随放电电压的升高, 接枝率升高; 随处理时间的增加, 接枝率在前 30 s 处理时间内迅速增加, 随处理时间的进一步延长, 接枝率反而下降, 最后呈现一种饱和的趋势, 接枝率最大提高为 46.6%. 染色照片表明染色的不均匀性应该是染色过程造成的.

关键词: 介质阻挡放电; 等离子体; 亚麻; 接枝; 染色性

中图分类号: O539 **文献标识码:** A

0 引言

麻类纤维中, 亚麻素有“纤维皇后”的美称, 高吸湿性、快速温度传递性、极好的透气性、静电少等独特的优点使亚麻纤维备受青睐. 但是亚麻因其化学成分、物理结构等原因造成的染色困难、上染率低、染色不均匀等成为开发高档亚麻面料的瓶颈. 因此, 改善亚麻织物的染色性能, 且同时保持亚麻本身优异的特性, 将较大地提高亚麻的使用价值, 开发出高附加值的服装面料, 满足人们回归自然追求舒适的需求.

等离子体聚合物改性以改善聚合物表面性能, 如亲水性、表面粘接强度和浸水性等目前成为比较热门的研究课题^[1-3]. 研究表明, 采用等离子体处理可以在不影响聚合物本体性能的前提下, 大大提高聚合物的表面能, 从而提高其表面亲水性^[4], 经过等离子体处理的聚乙烯与聚丙烯, 其与金属的粘接强度大大提高^[5], 而经等离子体处理的纺织品, 其透气性与温度传递效应都得到增强^[6].

等离子体可以在真空状态下产生, 也可以在大气压条件下产生. 在真空条件下产生的等离子体一般比较均匀, 而大气压条件下产生的等离子体放电通道比较集中, 能量密度比较高. 但与低气压放电等离子体相比, 大气压等离子体不需要真空设备, 更具实用性. 对于聚合物改性, 大气压放电的主要应用形式是电晕放电和介质阻挡放

电, 这主要是由于这两种放电形态的等离子体密度比较低, 能量密度也比较低, 不会伤害聚合物本身^[7].

本文主要采用空气介质阻挡放电形态对亚麻织物进行表面处理, 然后进行表面接枝聚合, 在表面形成一些可以和染料分子进行键合的基团, 从而使染料分子易于附着在亚麻表面, 提高上染率.

1 实验过程

1.1 亚麻样品准备

根据等离子体发生器的大小取若干块亚麻试样, 然后在索氏抽提器中采用丙酮对试样抽提 24 h, 除去试样表面的脂蜡质等有机物杂质; 抽提后的试样浸泡、冲洗除去丙酮, 并在 105℃ 的烘箱中烘干, 彻底去除丙酮; 烘干后的试样放入配制好的装有 72% 浓硫酸的干燥器中备用.

1.2 亚麻表面处理

实验使用设备参见文献 [8]. 将准备好的亚麻样品放入实验设备中的接地电极. 由于处理在空气中进行, 不需要抽真空. 放电电源的最大功率为 1.0 kW, 峰-峰电压在 0~40 kV 连续可调, 频率在 50 Hz~15 kHz 连续可调. 实验处理中, 放电频率为 1.0 kHz, 放电电压在 20~28 kV 变化, 放电间隙固定在 2.0 mm.

1.3 亚麻的接枝聚合

把经等离子体处理后的试样从发生器中取出, 迅速投入不同浓度的丙烯酸接枝溶液中进行

收稿日期: 2005-12-06; 修回日期: 2006-11-20.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10275010).

作者简介: 任春生* (1965-), 男, 副教授, E-mail: rchsh@dlut.edu.cn; 王德真 (1958-), 男, 教授, 博士生导师; 王友年 (1958-), 男, 教授, 博士生导师.

接枝反应. 接枝容器放置在恒温水浴锅中,变化接枝的温度和时间. 接枝后的试样用沸水抽提 8 h 去除均聚物, 然后烘干, 用热分析法 (岛津 DT-50 热分析仪) 红外光谱 (IR) (尼高力 560ESP 型 ATR-FIR 红外光谱仪) 和扫描电镜 (SEM) (剑桥 S-366) 来研究接枝的有效性. 由于接枝反应所采用的单体是丙烯酸, 在试样表面引入了丙烯酸支链, 支链的每个单元都有一个羧基. 阳离子染料分子结构中具有碱性基团, 它在水溶液中的色素离子为阳离子. 阳离子染料中的色素阳离子通过与织物中自带的酸性基团产生离子键结合而达到染色目的. 阳离子染料上染的数量与织物中的酸性基团的含量大致相当, 因此可以通过阳离子染料上染亚麻试样的程度即上染率来反映接枝率. 实验研究中所用染料为阳离子红 (α -GR₂). 65℃ 入染, 染色 15 min, 然后升温至 85℃, 再染色 45 min. 染料用量为织物质量的 1%, 浴比 1: 80, 不加入染色助剂. 染后水洗, 烘干. 接枝率用原染液中染液浓度和染色残液的染液浓度之差与原染液浓度的比值来表示, 通过吸收光谱法 (岛津 UV-240) 测定.

2 实验结果及讨论

为了确证等离子体处理后亚麻样品的接枝聚合有效性, 对未接枝与接枝处理的亚麻试样进行了热分析, 图 1 为差热分析曲线. 从图中可以看出, 未接枝的亚麻试样有 3 个放热峰. 这 3 个放热峰是由于在空气中氧气存在的条件下, 亚麻试样发生氧化反应, 经过 3 个放热峰而分解或炭化.

由两条曲线对比可知, 接枝后的分解温度范围与接枝前的分解温度范围基本相符, 说明本体都是亚麻织物. 但接枝后试样的放热峰增高, 表示热分解速率增大; 另外在 380~400℃ 处及 460~470℃ 处出现 3 个新峰, 说明接枝了丙烯酸后亚麻的分解温度有所提高. 这两种变化证明了接枝后试样的成分发生了变化, 也即接枝上了丙烯酸.

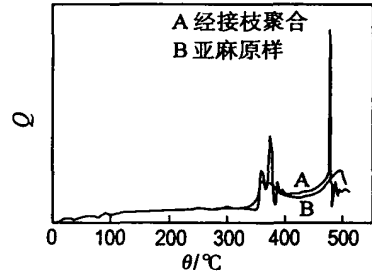


图 1 亚麻原样与接枝后试样的差热分析曲线
Fig. 1 The DTA curve of the original and grafted linen samples

图 2 为亚麻样品的 SEM 表面形貌图. 从图可以看出, 原始亚麻样品表面有一些大的裂纹, 这可能是扫描电镜的高能电子束轰击所造成. 经过放电等离子体处理, 亚麻表面产生了大量的微小碎片, 这是空气等离子体处理中表面的化学刻蚀所造成的. 经过接枝聚合丙烯酸, 亚麻表面明显发生了变化, 产生了类似被浆染过的表面形态. 从表面形貌的变化可以看出, 丙烯酸确实被聚合到亚麻表面.

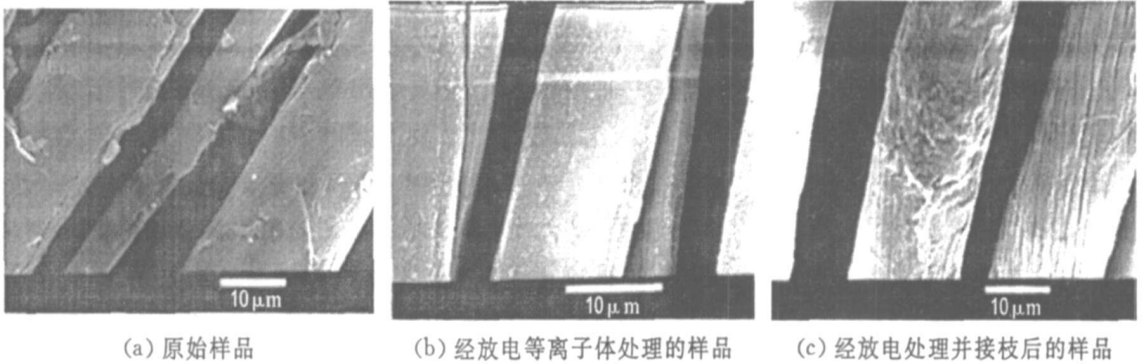


图 2 亚麻样品的 SEM 形貌图
Fig. 2 The SEM pictures of linen samples

图 3 为接枝前后亚麻样品的 IR 谱. 由两条谱线对比可知, 接枝后的试样在 1 730 cm⁻¹ 处增加了一 C=O 的特征吸收峰, 该峰应属于聚丙烯酸中的碳氧双键伸缩振动峰^[9], 因为经过沸水抽提, 丙烯酸的均聚物已被完全除去, 由此可证明确

实在亚麻织物上发生了接枝反应, 接枝物为聚丙烯酸.

亚麻织物的主要成分为纤维素 (Cell), 经过等离子体处理, 可以产生大量的自由基 (Cell-[·])^[10], 自由基在空气中被氧化成过氧化物

(Cell- OO, Cell- OO H, Cell- OO- Cell)^[11],过氧化物经过水解形成 CellO-,并最终与丙烯酸单体发生接枝聚合反应,形成共聚物 CellO- (CH₂CHCOOH)_n^[12].

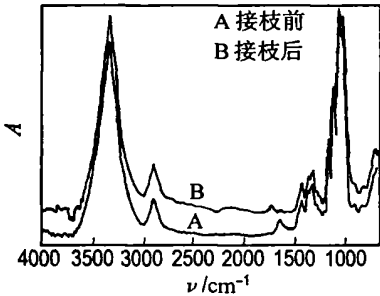


图 3 接枝前后亚麻的红外吸收光谱
Fig. 3 IR for the original and grafted linen samples

图 4为接枝率随放电电压变化的关系曲线.可以看出,总体上,接枝率是随电压的增加而提高的,这主要是由于随放电电压的增加,放电等离子体的强度也增加,处理效果自然也越明显.此外,电压的增加会导致电子能量的增加,这样会使等离子体与亚麻织物的表面反应更加活跃,表面自由基产生的几率也相应增加,而表面自由基的浓度直接决定了接枝的效率^[13].

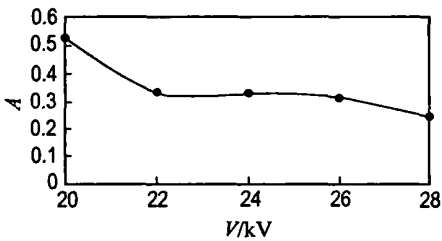


图 4 接枝率与放电电压的关系曲线
Fig. 4 The relationship between graft rate and discharge voltage

图 5是接枝率随等离子体处理时间的变化关系曲线.由图可以看出,在处理时间 30 s内,处理效果快速达到最佳化,进一步的处理反而导致接枝率的下降.这主要取决于表面改性与表面降解的平衡.在短的处理时间内,等离子体主要在亚麻表面进行化学刻蚀,形成自由基,这些自由基被进一步氧化,最后形成接枝位^[13].当处理时间过长时,这些已经形成的自由基可能因为等离子体化学刻蚀而消失掉,所以反而不利于接枝效果的提高.所以等离子体处理是一个改性与刻蚀动态平衡的结果.与未处理时相比,接枝率提高到 46.6%.

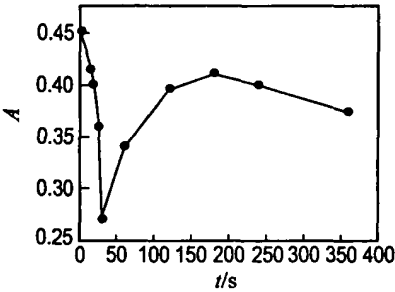
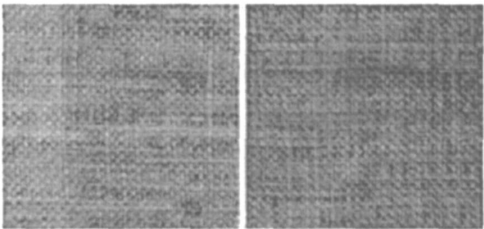


图 5 等离子体处理时间与接枝率的关系
Fig. 5 The change of graft rate versus plasma treatment time

图 6分别为亚麻原样与经过等离子体处理并接枝聚合丙烯酸后的染色照片.可以看出,染色效果的提高是明显的,但染色的均匀性不是很理想,这可能与等离子体处理本身的不均匀性有关.由于在空气大气压条件下介质阻挡放电的形式是丝状放电,虽然丝状放电通道在表面某处出现是随机的,宏观上看是比较均匀的,但从微观上看,显然是不均匀的,导致处理的不均匀性.所以寻求一种在空气大气压条件下均匀的放电形式是目前的热门研究领域.



(a) 原样 (b) 接枝后

图 6 亚麻样品的染色照片
Fig. 6 The photos of linen samples

4 结 论

经过空气介质阻挡放电等离子体处理,对亚麻表面接枝聚合丙烯酸,通过热分析、表面形貌分析与红外吸收光谱分析,证明丙烯酸确实被接枝聚合到亚麻表面,最高接枝率可以达到 46.6%.接枝效果与等离子体处理时间及处理电压有关,放电时电压越高,接枝效果越明显.而对于处理时间,在前 30 s时处理效果最佳,随着处理时间的增加,接枝效果反而下降.最终的染色变化是明显的,但染色不均匀,可能是空气介质阻挡放电本身的不均匀所致,所以寻求一种在空气大气压条件下均匀的放电形式是今后主要的研究目标.

参考文献:

- [1] CUI N Y, BROWN N M D. Modification of the surface properties of a polypropylene (PP) film using an air dielectric barrier discharge plasma [J]. **Appl Surf Sci**, 2002, **189**(1-2): 31-38
- [2] TANAKA K, INOMATA T, KOGOMA M. Improvement in adhesive strength of fluorinated polymer films by atmospheric pressure glow plasma [J]. **Thin Solid Films**, 2001, **386**(2): 217-221
- [3] KAN C W, CHAN K, YUEN C W M, *et al.* Surface properties of low-temperature plasma treated wool fabrics [J]. **J Mater Proc Technol**, 1998, **83**(1-3): 180-184
- [4] CARRINO L, MORONI G, POLINI W. Cold plasma treatment of polypropylene surface: A study on wettability and adhesion [J]. **J Mater Proc Technol**, 2002, **121**(2-3): 373-382
- [5] PETASCH W, RAVCHLE E, WALKER M, *et al.* Improvement of the adhesion of low-energy polymers by a short-time plasma treatment [J]. **Surf Coat Technol**, 1995, **75**(1-3): 682-688
- [6] YIP J, CHAN K, SIN K M, *et al.* Low temperature plasma-treated nylon fabrics [J]. **J Mater Proc Technol**, 2002, **123**(1): 5-12
- [7] LIU C Z, CUI N Y, BROWN N M D, *et al.* Effects of DBD plasma operating parameters on the polymer surface modification [J]. **Surf Coat Technol**, 2004, **185**(2-3): 311-320
- [8] 任春生, 于红, 张家良, 等. 介质阻挡放电聚乙烯表面能改性 [J]. 大连理工大学学报, 2004, **44**(1): 31-34
(REN Chun-sheng, YU Hong, ZHANG Jia-liang, *et al.* Surface energy modification of polyethylene by dielectric barrier discharge (DBD) [J]. **J Dalian Univ Technol**, 2004, **44**(1): 31-34)
- [9] CHENG Zi-yuan, TEOH Swee-hin. Surface modification of ultra thin poly (α -caprolactone) films using acrylic acid and collagen [J]. **Biomaterials**, 2004, **259**(11): 1991-2001
- [10] WILKEN R, HOLLANDER A, BEHNISCH J. Surface radical analysis on plasma-treated polymers [J]. **Surf Coat Technol**, 1999, **116-119**: 991-995
- [11] CHUNG Y M, JUNG M J, HAN J G, *et al.* Atmospheric RF plasma effects on the film adhesion property [J]. **Thin Solid Films**, 2004, **447-448**: 254-358
- [12] HUANG Chi-yuan, CHEN Chun-lung. The effect of plasma surface modification from a rotary plasma reactor on the styrene grafting onto a polypropylene surface [J]. **Surf Coat Technol**, 2002, **153**(2-3): 194-202
- [13] CHOI H S, KIM Y S, ZHANG Y, *et al.* Plasma-induced graft α -polymerization of acrylic acid onto the polyurethane surface [J]. **Surf Coat Technol**, 2004, **182**(1): 55-64

Study of improvement of graft and dyeability of linen by air DBD plasma surface treatment

REN Chun-sheng^{*}, WANG De-zhen, WANG You-nian

(State Key Lab. of Mater. Modif. by Laser, Ion and Electron Beams,
Dalian Univ. of Technol., Dalian 116024, China)

Abstract The surface of linen was modified by dielectric barrier discharge in ambient air. Acrylic acid monomer was grafted and polymerized to the treated linen surface to improve the dyeability of linen textile. Scanning electron microscopy was used to view the surface of linen. Differential thermal analysis and Fourier transform infrared spectroscopy were used to identify the validity of the graft. Visible absorption spectroscopy was used to analyze the change of graft efficiency. The effect of the discharge voltage and treatment time on the graft rate was studied. The results show that graft efficiency increases with the discharge voltage. However, for treatment time, 30 s is optimal. The increasing of 46.6% for graft rate at treatment time 30 s is reached. With the treatment time extending further, graft rate decreases instead. Numerical photo shows that the dyeing is not uniform and this should be caused by the dyeing process.

Key words dielectric barrier discharge; plasma; linen; graft; dyeability