

高强涤纶纤维等离子体改性的研究

武昊岩, 谢光银*

(西安工程大学 纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要:为了提高涤纶纤维在复合材料中与树脂基体的界面粘结性,使用等离子体技术对高强涤纶纤维进行表面改性。通过设计正交试验,得出等离子体处理高强涤纶的最佳条件为放电功率 150 W,处理时间 300 s,放电电压 10 Pa。采用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、纤维接触角测量仪、电子单纤维强力机和纤维摩擦系数测定仪对改性前后高强涤纶纤维进行性能表征。结果表明:改性后的涤纶纤维,其断裂强力较原样下降了 1.78%,静摩擦系数上升了 21.9%,纤维接触角下降了 27%,且红外光谱图显示经过等离子体物理改性,引入了少量亲水基团,且未对纤维内部的基本分子结构造成破坏。

关键词:涤纶;等离子体技术;表面改性;正交试验

中图分类号: TQ342+.7

文献标识码: A

文章编号: 1673-0356(2020)03-0016-04

涤纶纤维又称聚酯纤维,具有热稳定性好、强度高及耐腐蚀的特点^[1-2]。要获得合格的复合材料,基体相与增强体相之间的界面是一大重点,因此需要通过改性的方法提高纤维的粘合性能,以改善其与基体相之间的粘结性能^[3]。

纤维表面改性方法主要有碱处理^[4]、等离子体处理^[5-6]、接枝改性处理^[7-8]、生物酶处理^[9]、复合膜处理^[10]等。低温等离子体改性是一种广泛应用于纤维和织物的物理改性手段,属于干式工艺,有着处理过程简便、成本低廉、节能高效、环境友好的优势^[11-14]。Junkar^[15]采用非均衡氧等离子体对涤纶表面性能进行改性。通过试验发现等离子体处理后的涤纶纤维相较于未改性纤维,富氧官能团得到大量提升。李宏英^[16]等使用等离子体粒子束辐射照射的方法进行了改性研究,结果表明改性改善涤纶的亲水性。张春明等^[17]针对涤纶的浸润性,探讨了常压-空气等离子体处理的时效性。N. INA-GAKI 等^[18]利用 Ar 等离子体进行涤纶表面改性,通过 XPS 光谱分析后发现其表面结构发生了变化,通过测试接触角,得出改性显著改善了其亲水性的结论。Young JinKim 等^[19]利用氧气等离子体处理,再经过一系列的化学反应来改变涤纶的表面结构达到改变其血液相容性的效果。NORHIRO INA-GAKI 等^[20-21]通过大量的试验验证了等离子体改性

涤纶表面的显著效果。

为改善涤纶作为复合材料增强体时界面的粘结性能,采用空气等离子体对高强涤纶纤维进行表面处理,选用放电功率、处理时间、放电电压 3 个因素设计 3 因素 3 水平正交试验,分别测试其力学性能和表面摩擦性能,通过正交试验极差分析法确定出最优处理条件。以此为依据,分别对未处理、预处理和经过等离子体处理的高强涤纶纤维进行一系列性能表征。

1 试验设计

1.1 原料及设备

1.1.1 原料

高强涤纶长丝(165 tex,东莞市红力纤实业有限公司),丙酮(西安科洛化玻仪器),蒸馏水(自制)。

1.1.2 仪器

HD-1B 低温等离子仪(常州新区等离子体公司), LLY-088 单纤维强力仪(莱州市电子仪器有限公司), Y151 纤维摩擦系数仪(常州第二纺织机械有限公司), Quanta-450-FEG 场发射扫描电镜(SEM)(美国 FEI 公司), OCA40Micro 全自动单一纤维接触角测量仪(Dataphysics Instrument GmbH), Spotlight 400Frontier 傅里叶变换红外光谱仪(Perkin Elmer), DHG-9075A 电热恒温鼓风干燥箱(上海齐欣科学仪器有限公司), KQ3200E 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

1.2 预处理

(1)原理 利用超声波在液体中的空化作用对污物产生直接或间接的作用,使待清洗物体表面的污物

收稿日期:2019-12-07;修回日期:2019-12-17

基金项目:陕西省 2011 产业用纺织品协同创新中心科研资助项目(2015ZX-05)

作者简介:武昊岩(1996-),男,在读研究生,研究方向:纺织品设计, E-mail: 1034405883@qq.com。

* 通信作者:谢光银(1965-),男,教授,研究方向:新型纺织材料及应用, E-mail: xgy164@126.com。

分解、乳化和剥离,实现去除表面污物的目的。采用丙酮对纤维进行清洗,其挥发性、溶解性较好,可以去除纤维表面的油脂、各种溶剂、酸及低分子聚合物等。

(2)方案 将高强涤纶长丝浸入丙酮溶液中,封住杯口,超声清洗 2 h 后取出,用蒸馏水反复清洗后放入烘箱烘干备用。

1.3 正交试验设计

设计 3 因素 3 水平的正交试验,见表 1。

表 1 正交试验因素水平表

水 平	因 素		
	A 功率/W	B 时间/s	C 压强/Pa
1	50	180	10
2	100	300	20
3	150	420	30

2 正交试验结果和分析

2.1 测试试验结果

单丝强度的测试,参照 ISO 11566—1996《纤维单丝拉伸强度测试》,在万能试验机中进行,测试标距为 25 mm,样本容量为 50 根,正交试验设计及测试结果见表 2。

表 2 正交试验设计及测试结果

试验号	A 功率/W	B 时间/s	C 压强/Pa	涤纶断裂强度/cN	涤纶静摩擦系数
1	1	1	1	74.27	0.313
2	1	2	2	69.91	0.322
3	1	3	3	68.76	0.328
4	2	1	2	70.84	0.308
5	2	2	3	64.24	0.393
6	2	3	1	71.72	0.325
7	3	1	3	73.58	0.328
8	3	2	1	71.21	0.343
9	3	3	2	74.33	0.331
预处理	—	—	—	74.57	0.281
原 样	—	—	—	74.92	0.269

2.2 极差分析

由表 3 可知,影响涤纶纤维断裂强力的因素影响程度排列为 $B > A > C$,要求断裂强力越大越好,故优化方案为 $A_3B_1C_1$ 。

表 3 涤纶断裂强力极差分析

统计值	涤纶断裂强力极差分析		
	A 功率/W	B 时间/s	C 压强/Pa
\bar{K}_{1j}	70.98	72.90	72.40
\bar{K}_{2j}	68.93	68.45	71.70
\bar{K}_{3j}	73.04	71.60	68.86
R_j	4.11	4.45	3.54

由表 4 可知,影响涤纶静摩擦系数的因素影响程度排列为 $B > C > A$,要求静摩擦越大越好,故优化方案选 $A_2B_2C_3$ 。结合断裂强力各因素影响程度的分析,最终对高强涤纶纤维的等离子体改性条件选为 $A_3B_1C_3$,即功率 150 W,处理时间 180 s,放电压强 30 Pa。

表 4 涤纶静摩擦系数极差分析

统计值	涤纶静摩擦系数极差分析		
	A 功率/W	B 时间/s	C 压强/Pa
\bar{K}_{1j}	0.321	0.316	0.327
\bar{K}_{2j}	0.342	0.353	0.320
\bar{K}_{3j}	0.334	0.328	0.350
R_j	0.021	0.025	0.023

3 性能表征与分析

3.1 纤维单丝强力与静摩擦系数

由表 2 可以看出,经过丙酮预处理的高强涤纶纤维,其单纤维断裂强力与原样基本保持一致,且静摩擦系数有一定程度的增大,表明预处理对纤维本身基本没有损伤,并清理了纤维表面附着的油脂等杂质。

经过等离子体最优方案处理的涤纶纤维,测得其断裂强力为 73.58 cN,较原样下降了 1.78%,这是由于表面刻蚀处理使得纤维表面出现小的凹槽,使其断裂强力有一定的下降,但下降程度并不大。测得其静摩擦系数为 0.328,较原样上升了 21.9%,表明等离子体处理对涤纶纤维造成了一定的刻蚀效果,使其断裂强力略有下降并较大程度地改善了其表面结构,有利于与树脂进行复合。

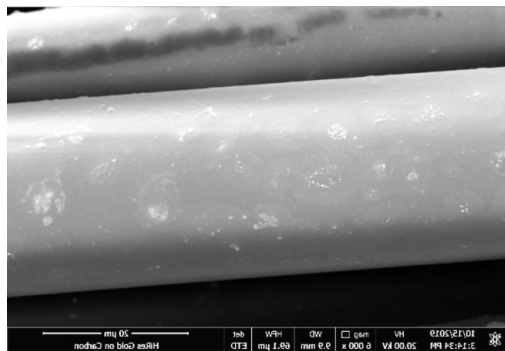
3.2 纤维表面形态

使用 Quanta-450-FEG 场发射扫描电子显微镜对未处理、预处理和最佳条件等离子体处理的涤纶和芳纶表面形态进行观察,加速电压采用 20.00 kV,放大倍数为 6 000 倍。扫描电镜的结果如图 1 所示。

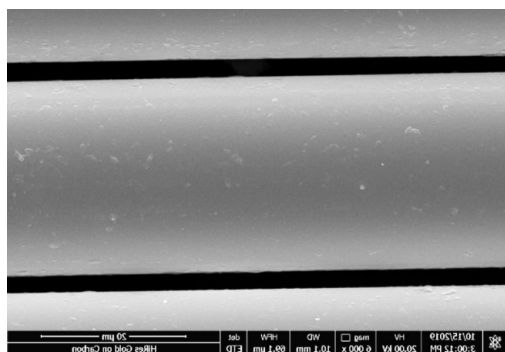
由图 1 可知,涤纶纤维原样表面有明显的杂质附着,而预处理后的试样表面有所改善,表明丙酮预处理清除了纤维表面的油脂等杂质。而经过等离子体处理的涤纶纤维表面产生了凹凸不平的坑槽,这是由于刻蚀而产生的气态物质在等离子体环境中受到活性粒子的作用,又会返回到材料表面形成凸状沉积物,这些凹坑和沉积物共同使得纤维表面的粗糙度明显提高,从而增大了纤维的比表面积,提高了复合材料的界面粘结强度。

3.3 纤维表面浸润性

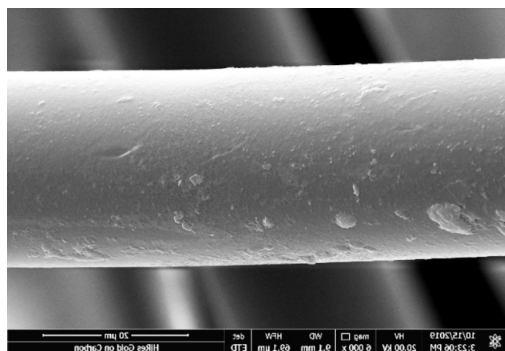
纤维接触角 θ 是描述纤维润湿能力或润湿程度的一个重要参数。对于同一种液体, 固体表面能越大, θ 越小, 润湿性越好。使用全自动单一纤维接触角测量仪对改性前后的纤维接触角进行测量, 结果见表 5。



(a) 涤纶原样(6 000 倍)



(b) 涤纶预处理(6 000 倍)



(c) 涤纶优化改性(6 000 倍)

图 1 涤纶纤维电镜照片

表 5 改性前后的纤维接触角

	纤维原样	预处理试样	等离子改性试样
接触角 $\theta / ^\circ$	82.3	78.8	60.1

在经过等离子体改性后, 纤维接触角相较于原样下降了 27%。这是由于纤维表面一方面产生了一些亲水性基团, 另一方面也发生了一定程度的刻蚀, 两种因

素的共同作用使得处理后的纤维表面浸润性提高。

3.4 傅里叶红外光谱

使用 Perkin Elmer 公司的 Spotlight 400Frontier 型傅里叶变换中红外/近红外双波段图像分析仪对纤维原样和最优条件改性后的试样进行红外光谱分析。

图 2 为涤纶纤维原样的红外光谱图, 由红外光谱数据分析并结合文献^[22-23], 可以确定涤纶纤维分子结构中各部分的特征吸收峰位置: 1 713 cm^{-1} 处的吸收峰归因于羧基的 C=O 伸缩振动, 1 242 cm^{-1} 处的吸收峰归因于醇基的 -CH₂ 面外摇摆振动, 1 096 cm^{-1} 处的吸收峰对应于羧基的 C-O 伸缩振动, 722 cm^{-1} 处的吸收峰对应于醇基的 O-H 面外弯曲振动。

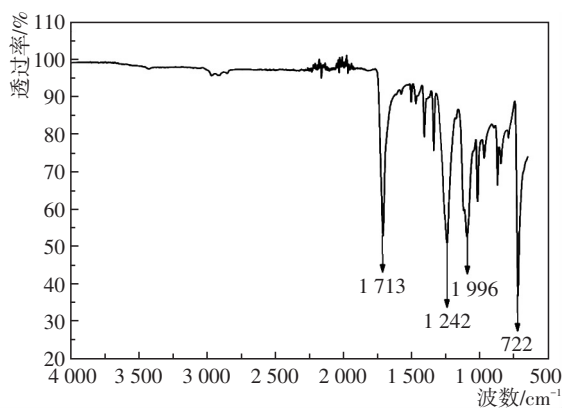


图 2 涤纶纤维原样的红外光谱

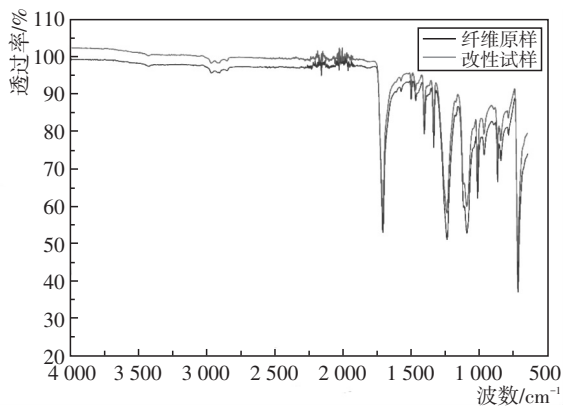


图 3 纤维原样与最优改性后试样的红外光谱

图 3 为纤维原样与最优改性后试样的红外光谱对比, 可以看到在 1 713 cm^{-1} 和 722 cm^{-1} 处等离子体改性的试样相对于原样的峰值略有增加, 进一步说明了等离子体处理为涤纶纤维表面引入了一些活性基团, 而其余谱带位置和形状基本一致, 证明了等离子体改性在刻蚀纤维表面、改善纤维粘结性能的同时并未破坏高强涤纶纤维的内部大分子结构。

4 结语

采用等离子体处理的方式对高强涤纶纤维进行表面改性,通过单纤强力测试和静摩擦系数的测定结果证实,等离子体改性由于对纤维表面造成了刻蚀,使得单纤强力相较原样有轻微下降并较大程度提高了其表面粗糙程度;通过 SEM 测试结果发现,改性对涤纶纤维表面造成了明显的刻蚀并在表面产生沟槽,增大了纤维的比表面积,使之在与树脂复合时的接触面积提高,提高了纤维增强复合材料的界面粘结强度;浸润性测试结果表明,改性后纤维的浸润性得到改善;通过傅里叶红外光谱分析得到,等离子体处理使得纤维表面引入了一些亲水性基团,并在整体上未对纤维分子结构造成破坏。

参考文献:

[1] 张克惠.塑料材料学[M].西安:西北工业大学出版社,2000.

[2] 童亚彪.涤纶多轴向经编柔性复合材料性能研究[D].上海:东华大学,2014.

[3] 孟碧.芳纶-高强聚乙烯冲击复合材料研究[D].西安:西安工程大学,2015.

[4] 胡智文,傅雅琴,陈文兴.化学法聚酯纤维表面改性研究[J].纺织学报,2001,22(4):57-58.

[5] SOJKA-LEDKOWICZ J, KUDZIN M H. Effect of plasma modification on the chemical structure of a polyethylene terephthalate fabrics surface[J]. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2014, 22(6): 118-122.

[6] 孙迪,蒋耀兴,张顺平.低温等离子体对真丝织物丝胶溶解性的影响[J].丝绸,2014,51(12):11-14.

[7] 宋移团,王锐,张大省.衣康酸/丙烯酸与聚酯织物接枝共聚性能[J].纺织学报,2007,28(3):16-19.

[8] 赵斯梅,贾高鹏.蚕丝蛋白对涤纶织物的亲水整理研究[J].丝绸,2015,52(7):24-27.

[9] KANELLI M, VASILAKOS S, NIKOLAIVITS E, *et al.* Surface modification of poly(ethyleneterephthalate) (PET) fibers by a cutinase from *Fusarium oxysporum*[J]. *Process Biochemistry*, 2015, 50(11): 1885-1892.

[10] 李智勇,周惠敏,夏鑫.含氟聚氨酯/聚氨酯纳米纤维膜复合织物的制备及其防水透湿性能[J].纺织学报,2016,37(10):83-88.

[11] 潘炳旭.等离子体技术在纺织染整工业上的应用[J].天津

纺织科技,2009,(1):27-30.

[12] WANG D, FENG K, ZHANG X, *et al.* The cold and atmospheric pressure air surface barrier discharge plasma for large-area sterilization applications[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(16): 161-169.

[13] LIU W, CHEN X, LEI X, *et al.* Surface processing of polyester canvas using atmospheric pressure air glow discharge plasma[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2017, 37(2): 465-474.

[14] 申晓.涤纶纤维表面改性处理及其复合材料性能研究[D].杭州:浙江理工大学,2018.

[15] JUNKAR I, MODIC M, MOZETI M. Modification of PET surface properties using extremely non-equilibrium oxygen plasma[J]. *Open Chemistry*, 2014, 13(1): 490-496.

[16] 李宏英,傅佳佳.利用等离子体预处理增强涤纶织物电子束辐照亲水改性的效果[J].材料导报,2018,(4):626-630,649.

[17] 张春明,房宽峻.等离子体处理的时效性对涤纶表面润湿性的影响[J].济南纺织服装,2014,(3):1-4.

[18] INAGAKI N, TASAKA S, NARUSHIMA K, *et al.* Surface modification of PET films by pulsed argon plasma[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 85(14): 2845-2852.

[19] KIM Y J, KANG I K, HUH M W, *et al.* Surface characterization and in vitro blood compatibility of poly(ethylene terephthalate) immobilized with insulin and/or heparin using plasma glow discharge[J]. *Biomaterials*, 2000, 21(2): 121-130.

[20] INAGAKI N, NARUSHIMA K, YOKOI A. Surface modification of PET films by a combination of vinylphthalimide deposition and Ar plasma irradiation[J]. *Journal of Adhesion Science & Technology*, 2004, 18(13): 1517-1528.

[21] INAGAKI N, TASAKA S, NARUSHIMA K, *et al.* Surface modification of PET films by pulsed argon plasma[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 85(14): 2845-2852.

[22] 陈杰.有机波谱分析[M].北京:北京理工大学出版社,2002.

[23] KIM H J, CHO S Y, AN S J, *et al.* Synthesis of poly(2,5-benzimidazole) for use as a fuel cell membrane[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25(8): 894-897.

表4 纤维膜透气性能测试数据

试样编号	质量分数/%	试样压差/ $\text{Pa} \cdot (\text{mmH}_2\text{O})^{-1}$	喷嘴号	透气率/透气量
1	6	100	1.2	14.548
2	6	100	1.2	15.585
3	6	100	1.2	15.771
4	8	100	2.0	42.253
5	8	100	2.0	37.910
6	8	100	2.0	40.064
7	10	100	2.0	37.228
8	10	100	2.0	34.479
9	10	100	2.0	41.906

通过对测试数据的分析,得出2点结论。

- (1)质量分数为6%的CDA纤维膜透气性最差,8%与10%的CDA纤维膜透气性较接近;
 (2)质量分数与纤维膜的透气性存在正比关系。

6 结论

(1)通过丙酮(AC)、丙酮/二甲基乙酰胺(AC/DMAC)和丙酮/水(AC/H₂O)3种溶剂体系对二醋酸纤维素的溶解以及溶液的静电试纺,得出丙酮/水(AC/H₂O)体系混合溶剂的纺丝效果最好。

Study on the Spinnability of Cellulose Diacetate

ZHANG Xiao-ye, HE Bin*, WU Shi-feng, ZHOU Heng-shu

(College of Textile and Garment, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China)

Abstract: The spinnability of cellulose diacetate fiber (CDA) spun by electrospinning method was investigated. By comparing the dissolution time of acetone (AC), acetone/dimethylacetamide (AC/DMAC) and acetone/water (AC/H₂O), the acetone (AC) solvent system as the slowest dissolution was excluded. The electrospinning of cellulose diacetate fiber (CDA) in two solvent systems of acetone/dimethylacetamide (AC/DMAC) and acetone/water (AC/H₂O) was studied. Finally, the acetone/water (AC/H₂O) solvent system was selected. Through many trial spinning experiments, the suitable volume ratio of acetone and water mixed solvent was 5:1. At this volume ratio, the sample spun with 10% cellulose diacetate fiber (CDA) had the best performance. The film-forming fiber had uniform fineness, smooth surface, no adhesion of particulate matter, good heat preservation effect and good air permeability.

Key words: cellulose acetate; electrostatic spinning; acetone/water solvents; cellulose membrane

(上接第19页)

Study on Plasma Modification of High Strength Polyester Fiber

WU Hao-yan, XIE Guang-yin*

(School of Textile Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: In order to improve the interfacial adhesion between polyester fiber and resin matrix in composite materials, plasma technology was used to modify the surface of high strength polyester fiber. Through the design of orthogonal experiment, the best conditions were defined as follows: discharge power 150 W, treatment time 300 s and discharge pressure 10 Pa. The properties of high strength polyester fiber before and after modification were characterized by scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectroscopy, contact angle measuring instrument, electronic single fiber strength tester and fiber friction coefficient measuring instrument. The results showed that the breaking strength of the modified polyester fiber decreased by 1.78%, the static friction coefficient increased by 21.9%, and the contact angle of the fiber decreased by 27%, and the infrared spectrum showed that after the plasma physical modification, a small amount of hydrophilic groups were introduced, and the basic molecular structure of the fiber was not damaged.

Key words: polyester; plasma technology; surface modification; orthogonal test

(2)在丙酮/水(AC/H₂O)体系下,几个混合溶剂体积比重中,随着蒸馏水所占体积增大,溶液的溶解时间逐渐变短,结合溶解时间和试纺过程中观察到的结果,选择丙酮/水混合溶剂的体积比为5:1。

(3)不同的溶液质量分数下,当溶液质量分数为12%的溶液纺丝针头堵塞严重,使得纺丝过程不能正常进行,因而放弃该溶液质量分数的试纺。对6%、8%、10%3个溶液质量分数的CDA纤维膜进行测试,得出CDA质量分数为10%时纺出的样品性能最好:成膜纤维细度均匀、表面光滑,未见颗粒状物质粘结,纤维膜保温效果好、透气性好。

参考文献:

- [1] 芦长椿.不断进步中的醋酯纤维技术与市场[J].合成纤维,2012,41(10):34-38.
- [2] 金立国.醋酯纤维工业的现状和产品开发应用[J].针织工业,2002,(2):42-43.
- [3] 胡继文,石小华,黄勇,等.二醋酸纤维溶液中助溶剂的作用机制[J].纤维素科学与技术,2001,9(2):38-40.