

等离子体在纺织材料改性中的应用

陈 森¹ 陈 英²

1 北京服装学院 材料工程学院, 北京, 100029

2 服装材料研究开发与评价 北京市重点实验室, 北京, 100029

摘要: 等离子体技术作为一项低能耗、清洁、环保工艺, 在纺织材料改性中得到了极大的关注。本文介绍了等离子体技术及其在棉、麻、羊毛、涤纶、锦纶织物上的应用现状。

关键词: 等离子体, 纺织材料, 表面改性

1 引言

目前, 应用于纺织品的材料有棉、麻、丝、毛等天然纤维, 涤纶、锦纶、腈纶等合成纤维, 纤维的性能直接决定了纺织面料的性能。纤维表面改性是提高纺织面料服用性能的重要手段, 具体方法可分为化学方法和物理方法。纤维的化学方法改性由于其自身发展的制约因素, 在处理过程中过量能耗、污染等形成了发展的瓶颈。于是人们把目光投向了物理方法, 在众多纤维表面改性的物理方法中, 等离子体技术是发展前景最广阔的。

等离子体处理广泛应用于诸多领域, 在纺织工业中的应用也得到人们的极大关注。应用于纺织材料加工的等离子体主要是低温等离子体, 它具有许多优点, 清洁环保型是最主要的优点。低温等离子体工艺属于干态加工工艺, 在处理过程中低能量消耗, 没有污染的产生, 无需处理污染物的人力、物力、财力的投入; 操作过程灵活简单, 不受处理品体积状态的影响。

低温等离子体加工工艺仅仅改变纤维表面极浅一层(<10nm)的结构, 不会影响纤维的整体性能, 而且能够实现传统化学反应所不能实现的反应。因此可以利用这项技术对纤维表面进行改性, 进而赋予织物特殊的服用性能, 具体应用如图 1 所示^[1]。

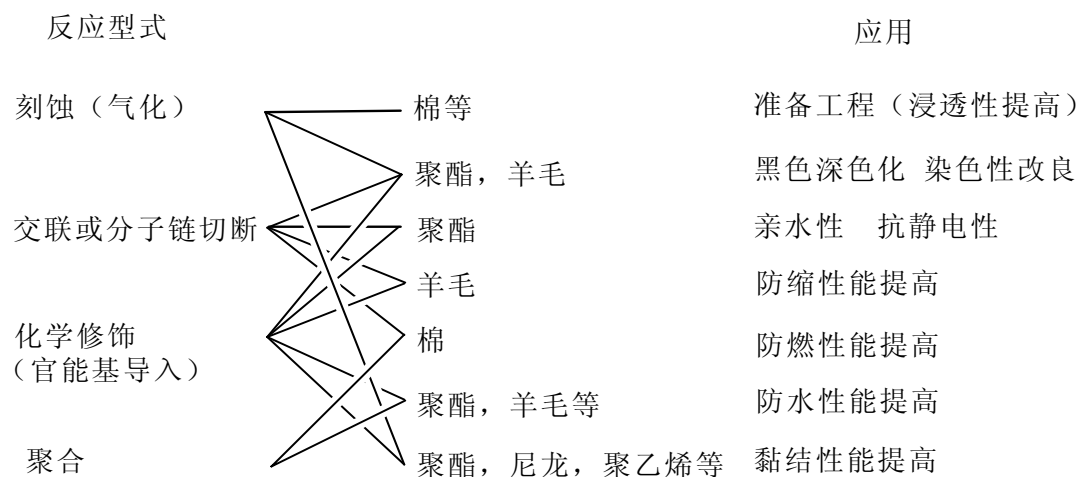


图 1 低温等离子体处理在纺织工业中的应用

2 等离子体的作用机理

低温等离子体又称为冷等离子体、非平衡等离子体、辉光放电等离子体^[2]。产生的方法主要有辉光放电和电晕放电。辉光放电是在低压下的特定的气体介质中发生放电的现象; 电晕放电是在绝

缘的电极与接地的介电导辊之间施加高频电压,使空气绝缘破坏离子化而发生放电的现象^[1,3]。

低温等离子体泛指近局域热力学平衡等离子体,在低温热等离子体中,不仅含有大量的化学反应活性极高的电子、离子,还有分子、原子、自由基,它们不仅是能量的携带者,而且还可能作为反应物直接参加化学反应。在低温等离子体中,气压较高,放电电场强度较低,因而粒子间的相互碰撞起支配作用,热电离是主要的机制。电子通过弹性碰撞,将能量传递给重粒子,进而依靠重粒子间的热运动产生一系列的热分解、热电离,最终形成近局域热力学平衡的低温热等离子体^[4]。

等离子体技术用于纤维的表面改性,其作用机理主要有两种:反应性离子刻蚀(称为 RIE)和等离子体化学气相沉淀(称为 CVD)^[3,5]。反应性离子刻蚀对纤维进行减量加工,使纤维表面生成化学活性点而产生腐蚀、亲水化。等离子体化学气相沉淀可以引入官能团,改变纤维表面的化学组成,引进官能团的类型取决于工作气体,可以产生新官能团所用的工作气体主要有: O₂、H₂、He、Ne、Ar、N₂、NH₃、C₂H₄、CH₃、CF₄、C₂F₆等^[6]。

3 在纺织材料改性中的应用

3.1 棉

棉纤维具有许多优点,自古以来深受人们的喜爱,棉织物不但是纺织服装工业中的常青树,而且是纺织工业中最主要的原料。现今,在全球绿色浪潮的推动下,研究者的目光开始转向了等离子体技术,朝着开发更经济、环保的棉织品染整工艺的方向努力。

利用氧低温等离子体对棉坯布处理,经 ESCA 测定,处理后棉纤维表面引入大量的亲水性含氧集团,如—OOH, —OH, —C=O。由于这些基团的存在,使得处理后的棉纤维在染整后加工中与处理液的接触角大大降低,极大的提高了棉纤维的润湿性能^[7,8]。研究表明经氧等离子体工艺处理后,织物上的浆料、油脂、脂肪、蜡质等杂质对纤维的黏附性能大大降低,使棉纤维的毛效显著提高,在 10min 内棉纤维的毛效由处理前的 5cm 提高到 10cm,这样可以大大缩短退浆、煮练等前处理的时间,甚至能简化某些工艺,降低能耗。进一步研究发现经等离子体工艺处理后的棉纤维表面的油脂、脂肪、蜡质部分脱落,处理后再精练 25min 就可以达到经传统的精练 40min 的效果^[7]。

经研究发现在用空气、氮气、氩低温等离子体处理棉纤维后,纤维的润湿性能也得到提高^[9,10,11,12]。经氧等离子体处理后在染液中的芯吸能力由处理前的 1.8cm 提高到 10.5cm (10min 内),上染百分率提高,半染时间降低,从研究中获得的电镜照片可以看到,在处理后的棉纤维表层出现了大量的微孔,这些微孔提供了水分子转移或者染料分子上染的途径,进而缩短了加工时间,实现了低能耗的加工过程^[7,9]。

经空气等离子体处理后棉纤维表面的电阻率下降,这是由于经过等离子体处理后纤维表面形成了极性基团,增强了纤维表面存留湿气的的能力,导致纤维表面吸附湿气量增加,由此提高了纤维的导电能力(即电阻率下降)^[10]。

3.2 麻(亚麻、苧麻)

麻纤维色泽洁白,有天然的抗虫蛀及抗菌性能,是天然纤维中强力较高的纤维,穿着凉爽舒适,透气性好,易洗快干,深受消费者的青睐。但由于麻纤维分子结构致密、纤维的结晶取向度较高,染色性能较差,在染整加工中需要较高的加工成本^[13,14]。利用氧、氩等离子体处理,使亚麻、苧麻纤维的一些性能得到改变,使织物上的浆料、油蜡等杂质对纤维的黏附性能降低,可以使退浆、煮练工艺简化^[15],吸湿性能提高,纤维与染料的结合速率和能力增强,进而节约加工成本^[15,16]。

研究表明,经过氧或氩等离子体工艺处理后亚麻纤维表面亲水性、极性基团(—COOH, =C=O)增加^[5,17,18,19]。经氧或氩等离子体工艺处理后,亚麻纤维的结晶度没有明显的改变,对纤维表面的刻蚀也只是发生在纤维的无定型区的表面^[18]。经氧等离子体处理后纤维的失重和强力下降程度要稍稍高于经氩等离子体处理后的纤维^[17]。在经过 100W, 2.5min 氧等离子体处理后,纤维的芯吸能力增

强一倍,无论是氧或者氩等离子体处理,对纤维芯吸能力的提高具有耐久性,可以达到储存 1000 小时以上无明显下降的效果^[19]。

通过扫描电镜对处理后的亚麻纤维形态进行观察,发现纤维表层从麻结处开始形成微孔和裂缝,这样就为纤维提供了传输水分和染料的空间,增加了纤维与染料的结合点,从而可以提高吸湿能力和上染能力^[18]。但是处理时间过长并不能继续提高纤维的芯吸能力,反到会使得纤维的失重增加、轻微弯曲、泛黄,但这都不会影响纤维整体的服用性能^[17]。

3.3 羊毛

羊毛是纺织工业中的优质原料,具有弹性好、吸湿性强、保暖性好、不易沾污、光泽柔和等许多优良的性能,这些性能使毛织物成为服装中的高档产品。但由于羊毛纤维表面存在一层结构致密、呈定向排列的鳞片层,这给染整加工带来了一定的困难,如毡缩性就是难题之一。现今主要通过化学方法、生物酶技术来改变羊毛制品的毡缩性能,随着等离子体技术在纺织工业中的应用,羊毛的这些问题将得到了更加经济、环保的解决。

研究表明用空气、氧气、氮气作为介质对羊毛进行等离子体处理,发现处理后羊毛的防毡缩性能都有提高^[5,20,21,22],甚至达到了机可洗的整理效果,而且具有耐久性^[22]。羊毛经过等离子体处理后,由于刻蚀的作用纤维表面变得粗糙,双向摩擦系数(顺鳞方向 μ_1 ,逆鳞方向 μ_2)都增大,然而定向摩擦系数($\mu_1 - \mu_2$)却降低,所以使得处理后的羊毛织物具有防毡缩性能^[5,20]。在防毡缩性能明显的提高的同时,处理后的羊毛织物手感也有所改变,富有弹性^[22]。

研究还发现运用等离子体技术和其他技术相结合,可以给羊毛织物带来更加良好的防毡缩性能。羊毛织物经过空气或者氧气等离子体处理后,继续对其进行壳聚糖整理,织物防毡缩性能优于单独使用等离子体处理或者壳聚糖整理的效果,且具有耐久性^[21]。如果羊毛织物经氧等离子体处理后,对其再进行有机硅树脂整理,羊毛的定向摩擦系数大大降低,防毡缩性能增强,效果也好于两者单独使用的结果,织物的撕破强力也有所提高^[23]。羊毛传统的防毡缩工艺中应用有机氯处理(AOX),处理中产生大量污染,引发环保问题,采用等离子体工艺进行防毡缩处理可以很好的避免这个问题。

另外,等离子体工艺处理后,还可以提高羊毛的润湿性能和染深色性能。羊毛纤维经氧等离子体处理后,形态结构发生了变化,从 SEM 照片观察到,表面的鳞片层及边缘发生松弛^[24],改变了纤维表面的化学组成,经 ESCA 测定发现表层引入了亲水性含氧基团($-OH$ 、 $-COOH$ 、 $=C=O$),提高了纤维的润湿性能^[7,24,25,26]。另外在常压下经丙酮/氩或者氦/氩等离子体处理后羊毛的润湿性能明显提高,接触角降低,经氦/氩等离子体处理后羊毛的润湿性能提高最大^[27]。这一特性可应用于羊毛的低温染色研究中。

研究表明经过空气、氧气、丙酮/氩、氦/氩等离子体处理后,羊毛的上染速率均有不同程度的提高^[7,24-29],这样就缩短了上染时间。对比丙酮/氩、氦/氩的处理效果发现,氦/氩处理后的效果更好一些,氦/氩处理主要是对纤维表面进行蚀刻,而丙酮/氩处理主要是在纤维表面发生气相沉淀形成亲水性基团^[28]。

3.4 涤纶

涤纶织物具有手感滑爽、平整挺括、富有弹性、光泽好,不缩不皱,易洗快干的优点,但是涤纶织物的吸湿性能较差,易带静电、不耐脏,染色温度高。所以现今针对涤纶纤维存在的问题,从纺丝、织造到染整加工,都致力于研究涤纶的改性方法。等离子体技术应用于聚酯纤维的改性,研究也取得了很多突破。

涤纶纤维用空气、氧气、氮气、氦气、二氧化碳、甲烷气体等离子体处理,纤维的吸湿性能显著提高^[8,9,10],经氦、氩等离子体处理后润湿性能也有所提高,但没有前几种气体效果显著^[1,27]。经 XPS 分析经过处理,纤维表面出现含氧的极性基团,如 $=C=O$, $-COOH$, $-OH$,就是这些基团的存在提高了纤维的吸湿性能^[30]。用 SEM 观察处理后的纤维发现,纤维非晶区的表面发生变形,出现了微孔和狭缝,增强了纤维表面吸附以及传输水分的能力,提高了纤维的吸湿性^[9,10,30,31],进一步研究发

现处理后涤纶纤维的表面的电阻率大大降低,改善了纤维的导电性能,改变了涤纶纤维易带静电的现象^[10]。

经空气、水蒸气等离子体处理后,涤纶纤维的吸湿性在短时间内可以显著提高,但是这种效果随放置时间的延长而退化,进行洗涤后这种效果几乎尽失^[32,33,34]。故需要进一步结合的其他方法处理,才能使得吸湿效果耐久。

经过空气、氧气、氮气、氩气等离子体处理后,由于纤维非晶区表面发生破坏而变得疏松,使染料对纤维的可及度增加,提高了染料的上染百分率。这是由于等离子体处理时在氧的作用下有利于生成极性基团,再加上对纤维非晶区的刻蚀的双重作用,就有利于分散染料的上染^[30,31,32]。

用三氟乙烯等离子体处理涤纶织物,可以使其具有拒水性能^[32],用四氟化碳等离子体处理,涤纶纤维的氟化程度越高,纤维的拒水性能就越好,且具有耐久性^[35,36]。

3.5 锦纶

锦纶织物强度高、耐磨性好、表面较光亮、富有弹性,但其吸湿性较差。等离子体技术应用于锦纶主要是改善其润湿性、染色性、抗静电性,或者赋予其拒水性、拒油性等。用 He、He/O₂、O₂、Ar 等离子体处理锦纶后,发现纤维表面的含氧基团含量增加,由于刻蚀的作用,纤维变粗糙,用 SEM 观察发现纤维的表面出现少量的微孔和狭缝,使得织物的润湿性能提高;织物的导电能力也有极大的增强^[30],经氧等粒子体处理后导电能力提高最大,但是如果 He 等离子体处理时间过长会导致纤维的抗拉强度下降^[37]。

氧等离子体处理锦纶后,发现由于纤维表面的电负性基团含量增大,加上对纤维的刻蚀作用,织物染色性能增强^[26]。用氟碳化合物等离子体处理锦纶后,锦纶织物的表面张力大大降低,接近四氟乙烯的表面张力,织物具有良好的拒水性,但是由于这些氟原子仅仅是接在纤维的表面,对织物进行洗涤、烘干后拒水性能会逐渐消失^[38],要达到耐久的拒水性必须结合其他方法作进一步处理。

4 等离子体处理设备的发展

随着等离子体技术的日趋成熟,等离子体设备的发展也备受人们关注,使其从实验室装置慢慢走向工业化设备。对等离子体发生设备的研究从 20 世纪 70 年代开始,美国的表面活化公司(SAC)与联合染色厂(UPDW)合作开发了一条生产线,出用于涤纶织物加工的连续化等离子体设备,并逐渐投入市场。随后德国的 LEYBOLD HERAEUS 公司,日本有信越化学公司,龙尼契加和日本山东铁工公司也合作开发了同类的设备,并相继投放市场^[39]。俄罗斯伊万诺夫的 Niekmi 研究院也研制出工业化的等离子体设备,于 1986 年开发出供织物用的连续化加工设备,主要用于纯棉织物或者涤纶棉织物的前处理加工^[40]。意大利的 Looptex SA 与 In.Tes S.p.公司以及俄罗斯的 Niekmi 研究院在米兰举行的 Itma'95 上展出一台辉光放电等离子体处理机,日产可以达到 3-4 万米,并在俄罗斯以及意大利的纺织业中投入使用^[41]。在 Techtexil 97 上德国展出了可以在常压下工作的等离子体设备,并迅速投入使用;瑞士也展出了专用于纺织加工的持续真空等离子体装置,明显减少成本,随后进入市场^[39]。比利时的 Europlasma 公司从 20 世纪 80 年代就开始低温等离子体设备的开发研制,90 年代已经生产工业用的等离子体设备并投入使用^[42]。

应用于纺织工业中的等离子体设备,以辉光放电设备为主,该类设备有以下几个部分组成:真空室;等离子体发生器;布匹传送装置;反应气体混合输入口;冷却和密封装置^[39]。加工过程在低真空中进行,所以设备应具备一些基本的条件:低的真空度;等离子体发生要均匀;设备的性能要稳定,易操作等。由于这些条件的制约,使得应用于纺织中的等离子体设备发展相对缓慢,在连续化生产方面仍然需要有进一步的突破。

5 结语

等离子体技术作为一项低能耗、清洁、环保、处理均匀的工艺,在纺织材料改性中得到了越来越

越多的应用，在改变纤维的吸湿性能和染色性能、羊毛织物的防毡缩性能、合成纤维的抗静电性和拒水性能等方面有了较全面的研究。随着等离子体加工设备的不断改进，等离子体工艺必将加快工业化的步伐，相信其必定会为纺织业开辟一条真正的绿色通道，具有广泛的应用前景。

参考文献

- [1]陈杰璐.低温等离子体化学及其应用[M].北京:科学出版社, 2001
- [2]Dr.N.Sekar .Plasma Treatment Processes In Textiles-an Update[J] . *Colourage*, 2000 (6): 39-40
- [3]菅井秀郎(日).等离子体电子工程学[M]. 张海波,译.北京: 科学出版社, 2002
- [4]等离子体物理学科发展战略研究课题组.核聚变与低温等离子体[M].北京:科学出版社, 2004
- [5]By Ji-Yun Kang . Plasma Treatment of Textiles-Natural Polymer-Based Textiles[J]. *AATCC REVIEW* , 2004,4(10): 28-31
- [6]Johan Palmers 著. PP、PET、PBT 非织造布等离子体处理改善其吸湿、拒水、拒油和其他性能的研究[J]. 吴 英, 译.产业用纺织品, 2004, 22 (162): 36-40
- [7]D.Sun , G.K.Stylios . Effect of Low Temperature Plasma Treatment on the Scouging and Dyeing of Natural Fabrics[J]. *Textile Res.J.* , 2004,74(9): 751-756
- [8]Peter P.Tsai , Larry C. Wadsworth . Surface Modification of Fabrics Using a One-Atmosphere Glow Discharge Plasma to Improve Fabric Wettability[J]. *Textile Res.J.* , 1997,67 (5): 359-369
- [9]A Rashid , Mghorannevis . Effect of Low Temperature Plasma Treatment on surface modification of cotton and polyester fabrics[J]. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 2004,29 (1): 74-78
- [10]N.V.Bhad , Y.N.Benjamin . Surface Resistivity Behavior of Plasma Treated and Plasma Grafted Cotton and Polyester Fabrics[J]. *Textile Res.J.* , 1999,69(1): 38-42
- [11]Tomiji Wakida , Keiji Takeda . Free Radicals in Cellulose Fibers Treated with Low Temperature Plasma[J]. *Textile Res.J.* , 1989,59(1): 49-53
- [12]Ruthr .Benerito . Mdfication of Cotton Cellulose Surface by Use of radiofrequency Cold Plasmas and Characterization of Surface Changes by ESCA[J]. *Textile Res.J.* , 1981,51 (1): 224-232
- [13]吕 晶.等离子体及其在纺织工业中的应用[J].广西纺织科技,2001,30(2): 40-42
- [14]于伟东等.等离子体在纺织材料上应用现状的探析(上)[J].高分子材料科学与工程,1999,15(5): 22-24
- [15]王雪燕等.低温等离子体处理对苧麻织物的深染性研究[J].印染,1997,23(4): 5-9
- [16]许德生.苧麻织物等离子体染色前处理[J].印染,1997,23(4): 10-11
- [17]K.K.Wong , X.M.Tao, Cwmyuen , Kwyeung . Wicking Properties of Linen Treated with Low Temperature Plasma[J]. *Textile Res.J.* , 2001,71(1): 49-56
- [18] K.K.Wong , X.M.Tao, Cwmyuen, Kwyeung .Topographical Study of Low Temperature Plasma Treated Flax Fibers[J]. *Textile Res.J.* , 2000,70(10): 886-893
- [19]K.K.Wong , X.M.Tao, Cwmyuen, Kwyeung . Low Temperature Plasma of Linen[J]. *Textile Res .J.* , 1999,69(1): 846-855
- [20]C W Kan ,K Chan , CwmYuen . Low-Temperature Plasma Treatment of Wool Fabric Its Industial Use[J]. *Indian Journal of Fibre & Textile Research* , 2004,29 (10): 385-390
- [21] P.Erra , R.Molina, D.Jocic , M.R.Julia . Shrinkage Properties of Wool Treated with Low Temperature Plasma and Chitosan Biopolymer [J]. *Textile Res. J.* , 1999,69 (11): 811-815
- [22]Witold Rakowski . Plasma Treatment of Wool Today . Part I- Fibre Properties , Spinning and Shrinkproofing [J]. *JSDC* , 1997,113(9): 250-255
- [23]Min Sun Kim , Tae Jin Kang . Dimensional and Surface Properties of Plasma and Silicone Treated Wool Fabric [J]. *Textile Res.J.* , 2002,72(2): 113-120
- [24]C.W.Kan , K.Chan , C.W.M.Yuen . Effect of Low Temperature Plasma ,Chlorination, and Polymer Treatments and Their

- Combinations on the Properties of Wool Fibers [J]. *Textile Res.J.* , 1998,68(11): 814-820
- [25]Man Sik Yoon , Yong Jin Lim . Mechanical and Dyeing Properties of Wool and Cotton Fabric Treated with Low Temperature Plasma and Enzymes [J]. *Textile Res. J.* , 1996,66 (5): 329-336
- [26]Tomiji Wakida , Muncheul Lee . Dyeing Properties of Oxygen Low-temperature Plasma-treated Wool and Nylon 6 Fibres with Acid and Basic Dyes [J]. *JSDC* , 1996,112(9): 233-236
- [27]Tomiji Wakida,Seiji Tokino . Surface Characteristics of Wool and Poly(ethylene Terephthalate) Fabrics and Film Treated with Low-Temperature Plasma Under Atmospheric Pressure[J]. *Textile Res.J.* , 1993,63 (8): 433-438
- [28]Tomiji Wakida , Seiji Tokino . Dyeing Properties of Wool Treated with Low-temperature Plasma Under Atmospheric Pressure[J]. *Textile Res. J.* , 1993,63 (8): 438-442
- [29]Jangmi Ryu , Tomiji Wakida . Effect of Corona Discharge on the Surface of Wool and Its Application Printing [J]. *Textile Res. J.* , 1991, 61 (10): 595-601
- [30]BY Ji-Yun Kang . Plasma Treatment of Textiles-Synthetic Polymer-Based Textiles[J]. *AATCC REVIEW* , 2004 , 4(11): 29-32
- [31]潘力军等.利用低温等离子体对 PET 工业长丝的表面改性[J].合成技术及应用, 1997,12(1): 5-8
- [32]王雪良,译.以等离子体接枝处理为中心的涤纶织物表面改性[J].印染译丛, 1995(2): 63-74
- [33]Toktem , Hayhan . Modification of Polyester Fabric By in Situ Plasma or Post-plasma Polymerization of Acrylic Acid [J]. *JSDC* , 1999,115(9): 274-279
- [34]Ioan I. Negulescu . Characterizing Polyester Fabric Treated in Electrical Discharges of Radio-Frequency Plasma[J] . *Textile Res. J.* , 2000,70 (1): 1-7
- [35]王雪良,译.用等离子体处理改善涤纶织物的拒水性和表面染色[J].印染译丛, 1994(6): 51-61
- [36]徐为群,译.涤纶织物的等离子体变形处理[J]. 印染, 1994,28(8): 43-44
- [37]M.G.McCord ,Y.J.Hwang ,P.J.Hauser,Y.Qiu , J.J.Cuomo . Modifying Nylon and Polypropylene Fabrics with Atmospheric Pressure Plasmas [J]. *Textile Res.J.* , 2002,72(6): 491-498
- [38]宋心远等.新型染整技术[M].北京:中国纺织出版社, 1999
- [39]于伟东等.等离子体在纺织材料上应用现状的探析(下)[J].高分子材料科学与工程, 2000,16(4): 13-16
- [40]杨栋梁.低温等离子体再染整清洁生产中的应用(三)[J].印染, 2000,34(11): 38-41
- [41]陈颖,译.商业化的等离子体处理技术[J].印染, 1995,29(12): 42
- [42]毛志勇.比利时 Europlasma 低温等离子体设备制造工厂见闻[J].产业用纺织品, 2002,3: 33-34

陈森,男(1980-),河南南阳人,北京服装学院材料工程学院,纺织化学与染整工程专业在读硕士,北京,100029。

地址:北京市朝阳区樱花路甲2号北京服装学院轻化工程教研室

邮编: 100029

电话: 010-64288274

传真: 010-64288180

手机: 13810048835

E-mail: chensen095@163.com