

# 常压等离子体处理对天然竹纤维结构性能的影响

王越平<sup>1,2</sup> 张晓丹<sup>2</sup> 王守国<sup>3</sup>

史丽敏<sup>2</sup> 高绪珊<sup>2</sup> 靳欣<sup>2</sup> 赵玲利<sup>3</sup> 徐向宇<sup>3</sup>

1. 四川大学 成都 610065 2. 北京服装学院 北京 100029 3. 中科院光电研究院 北京 100010

**[摘要]**常压低温等离子体设备是一种在纺织行业中具有较大推广价值的设备。本文利用中科院光电研究所自行研制的大面积常压低温等离子体放电设备,以近期纺织业最为流行的新型竹纤维为原料,进行处理工艺的研究,并对其变化机理进行分析。文章对等离子体放电过程中,不同反应气氛、气体流量、处理时间、处理功率等处理条件进行了系统的探索尝试,通过扫描电镜、X衍射仪、XPS光电子能谱仪、单纤维强度仪等设备,对等离子体处理后的天然竹纤维结构性能进行了细致的研究。

实验结果表明:氩、氧、氮等离子体处理对竹纤维结构性能均有不同程度的影响,随着时间的延长作用剧烈,处理时间在1分钟时,作用效果最显著,2分钟之后,作用效果趋于平稳。三种气氛的等离子体相比较,氧等离子体的作用最剧烈。在等离子体处理参数中,处理时间对最终效果的影响比处理功率和气体流量的作用更大。探索等离子体处理工艺与纤维表面物理化学变化间的关系,对于常压等离子体设备在纺织上的应用具有有益的推动作用。

**[关键词]**常压等离子体、天然竹纤维、结构与性能、工艺参数

## 1. 前言

作为当代高新技术之一的等离子技术,近几十年得到了长足的发展,其中常压低温等离子体设备是一种在工业中具有较大推广价值的设备。因此本文采用中科院光电研究所自行研制的大面积常压低温等离子体放电设备,以介质阻挡放电的形式,对放电过程中的反应气氛、气体流量、处理时间、处理功率等条件进行了系统的摸索。

作为纤维素纤维的天然竹纤维,它具有与麻类纤维相似的粗糙、粗硬手感,结晶度高、取向度高,纤维强力高、弹性差,无法很好地满足服用要求。本文关于等离子体处理工艺与纤维表面物理化学变化间的关系,将为材料改性打下坚实的基础,同时对常压等离子体设备在纺织上的应用具有有益的推动作用。

\*本项目为北京市纺织材料开发与评价重点实验室开放项目

## 2. 实验方法、仪器及实验材料

### 2.1 实验材料

表 1 实验材料基本规格

材料名称	纤维细度 (dtex)	纤维长度 (mm)
天然竹纤维	6.01	70~160

### 2.2 实验方法及仪器

#### 2.2.1 等离子体处理

##### 2.2.1.1 处理装置

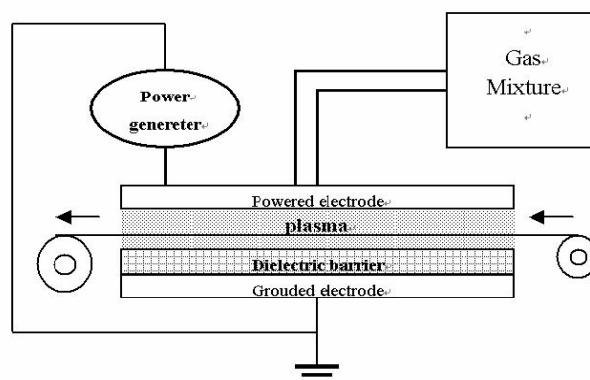


图 1 常压低温等离子体装置

本文所使用的常压低温等离子体装置由中科院光电研究院提供。设备采用介质阻挡放电的形式在大气压下进行放电，此装置的主体为两块金属板极，平行上下排列，中间以玻璃作为绝缘体隔开，中间通入惰性或活性气体，为等离子体处理区域。试验装置结构如图 1 所示。

##### 2.2.1.2 等离子体处理参数

表 2 等离子体处理参数

内容	气氛种类		
	氩等离子体	氧等离子体	氮等离子体
功率变化	117 w、197 w、327 w	130. 5w	121. 5、210w、387 w
气体流量变化	3、5、7 (L/min)	20、35、60 (sccm)	60、100、200 (sccm)
处理时间变化	0.5min, 1min, 2min, 3min, 4min, 8min		

注：隔板间距为 2.5mm，隔板间电流为 160mA，RF 射频电源的频率为 13.56MHz

#### 2.2.2 等离子体处理后纤维结构性能测试

##### 2.2.2.1 失重率

实验仪器：北京光学仪器厂生产的 DF-100 型 SIMPLE PAN BALANCE

##### 2.2.2.2 扫描电镜 (SEM)

实验仪器：日本电子公司生产的 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜

测试参数：加速电压 10kv； 电流 5mA

### 2.2.2.3 广角 X 射线衍射仪

实验仪器：日本理学电机公司 (Rigaku) 的 D/max-B 型 X 射线衍射仪

测试参数：粉末法； 电压：40kv； 电流：50mA

扫描速度：5 度/分； 扫描角度  $2\theta$  范围： $6^\circ$ — $36^\circ$

CuK $\alpha$  靶 ( $\lambda=1.5418$  埃)

### 2.2.2.4 光电子能谱仪 (XPS)

实验仪器：英国 Kratos 公司生产的 AXIS Ultra

测试参数：使用带单色器的铝靶 X 射线源 ( $h\nu=1486.71\text{eV}$ )；

功率 225W； 最小分析面积  $15\mu\text{m}$

### 2.2.2.5 断裂强度

实验方法：依据 GB5886-86 苧麻单纤维断裂强度试验方法

实验仪器：山东莱州电子仪器有限公司生产的 LLY-06C 型电子单纤维强力仪

测试参数： 两夹头隔距：20mm

预加张力：0.2CN          下夹头下降速度 20 mm/min

注：以上所有试验的环境条件：温度： $21\pm 2^\circ\text{C}$ ，相对湿度： $45\%\pm 2\%$

## 3 实验结果及分析

### 3.1 扫描电子显微镜形态结构测试结果与讨论

#### 3.1.1 不同的处理时间

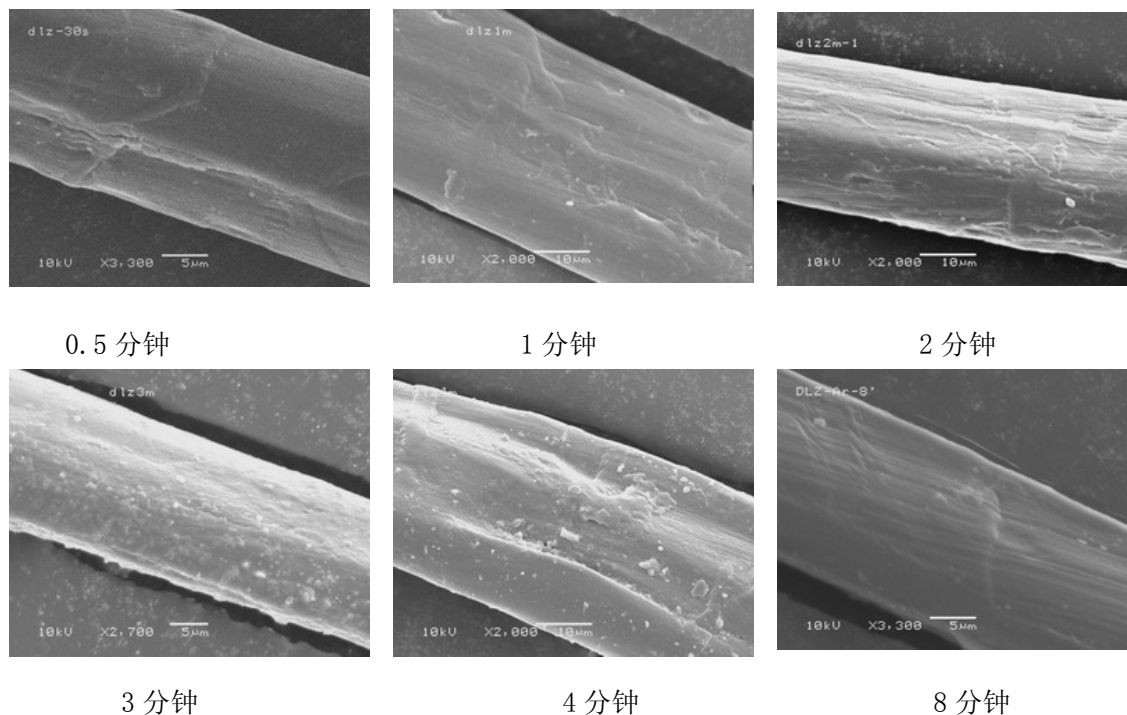


图2 竹纤维经不同时间氩等离子体处理后的纵向电镜照片

氩、氧、氮等离子体处理均对天然竹纤维产生刻蚀作用，随着时间的延长表面刻蚀作用越来越严重。以氩等离子体为例，见图 2，具体表现在：

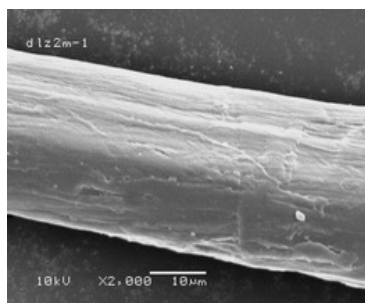
(1) 经过 30 秒和 1 分钟的处理时，纤维表面呈竖条状划痕，但差异不大，1 分钟略重于 30 秒。

(2) 当处理时间延长到 2 分钟时，纤维表面开始出现点状刻蚀，与 1 分钟有很大差异，故 1 分钟到 2 分钟之间是一个飞跃。

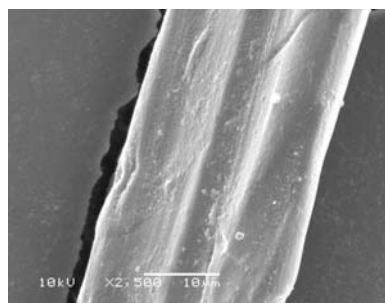
(3) 随着时间的继续延长，纤维表面的刻蚀作用也逐渐增强，到 4 分钟时刻蚀效果最强。时间继续延长，纤维表面刻蚀程度趋于稳定。

从各种气氛处理结果看，随处理时间的延长纤维表面刻蚀作用越来越严重，且在某个时间会发生飞跃性的变化(如氩等离子体处理 2 分钟时)。可以认为该时间段的处理为纤维的最外层表面刻蚀，随处理时间的延长，等离子将进一步刻蚀材料的次外层，但长时间处理，纤维表面刻蚀程度趋稳定。

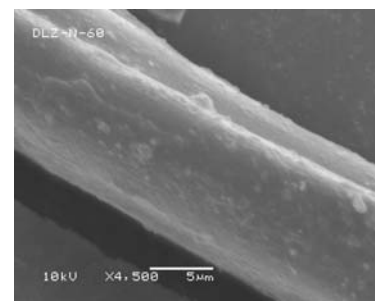
### 3.1.2 不同的处理气氛



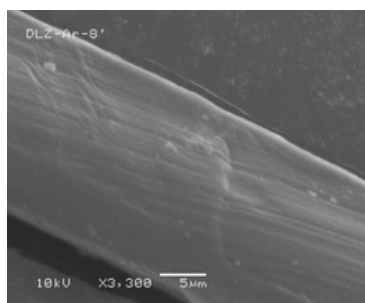
氩等离子体处理 2 分钟



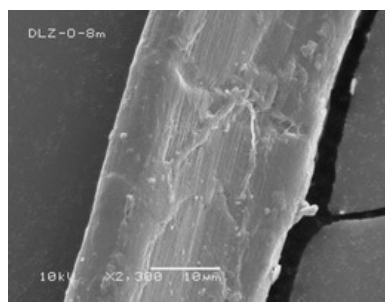
氧等离子体处理 2 分钟



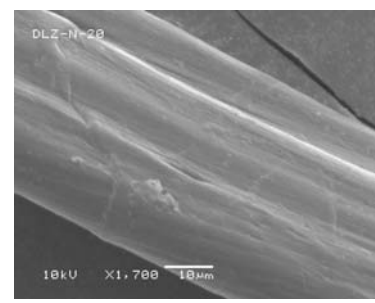
氮等离子体处理 2 分钟



氩等离子体处理 8 分钟



氧等离子体处理 8 分钟



氮等离子体处理 8 分钟

图 3 竹纤维经不同气氛的等离子体处理后的纵向电镜照片

三种气氛条件下的等离子体处理比较发现，在同样处理条件下，作为活性反应气氛的氧、氮等离子体对竹纤维的刻蚀比非活性反应气氛的氩等离子体作用更强，见图 3，且氧等离子体作用剧烈于氮等离子体，这与其气氛的反应活性有关。

**\*\*氩气的刻蚀作用最为剧烈，而氧气、氮气的刻蚀现象不严重。**

### 3.1.3 不同的处理功率及气体流量

其次，对竹纤维进行不同气体流量、不同功率的氩、氧、氮等离子体处理(时间固定为 1 分钟)，观察气体流量变化、功率变化的作用大小，并与不同时间等离子体处理下的电镜照片做比较。

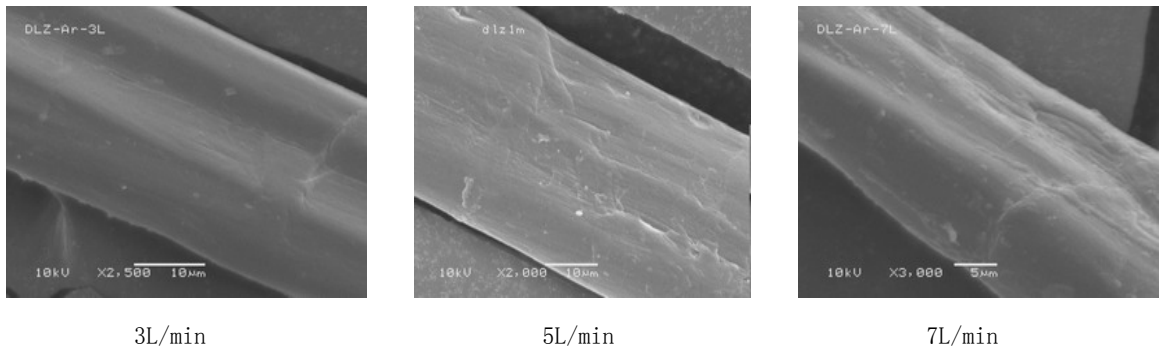


图4 竹纤维经不同气体流量的氩等离子体处理后的纵向电镜照片

改变等离子体处理时气体流量、功率大小对材料的刻蚀作用也有一定程度的影响。其中气体流量会影响到装置的放电情况，因此当气体流量过小，对材料几乎没有刻蚀作用，以氩等离子体为例，如图4所示，对纤维表面的刻蚀作用也随气体流量的加大，越来越严重，但其作用并不十分显著，且气体流量过小会大大减弱等离子体的刻蚀作用。

处理功率的变化对竹纤维的刻蚀作用显著于气体流量的作用，但与处理时间相比，功率的作用仍稍显微弱。

### 3.2 失重率测试结果与分析

电镜照片表明等离子体对竹纤维表面有刻蚀作用，且随时间的延长刻蚀作用增强，在此还选用失重率来量化等离子体刻蚀的程度。

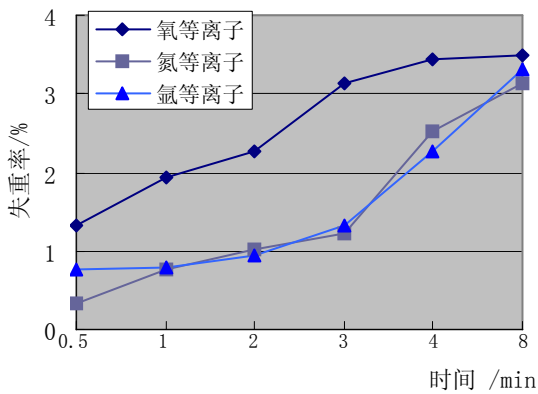


图5 竹纤维经不同时间氩、氧、氮等离子体处理后失重曲线

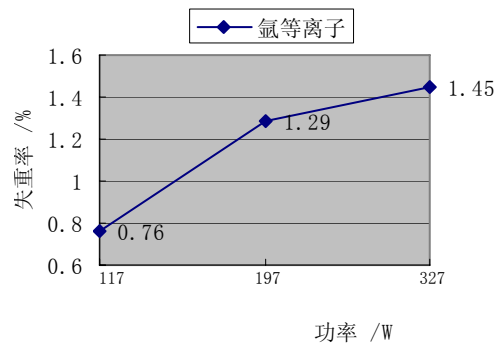


图6 竹纤维经不同功率氩等离子体处理后失重曲线（处理时间为1分钟）

从图5可以看出，等离子体对竹纤维表面有刻蚀作用，且随处理时间的延长失重率也呈上升趋势。三种气氛的等离子体处理效果相比较，经氩等离子体处理的纤维失重情况比经氮等离子体处理后的纤维失重情况稍显严重，而氧等离子体处理后的纤维失重率最高，说明氧等离子体的刻蚀效果最严重。这与前面的电镜实验结果相吻合。但是三种气氛的等离子体处理后，当处理时间延长到8分钟时，纤维的失重率逐步达到一个稳定值，说明材料表层发生刻蚀，进一步的刻蚀需更大的能量。

变换等离子体处理时的功率和气体流量对竹纤维的失重率也有一定的影响，随功率和气体流量的加大，纤维的失重率也有所上升，图6为竹纤维经不同功率的氩等离子体处理1分钟后的失重率

曲线图。但功率的改变并没有延长长时间效果明显，气体流量的作用更加微弱。

### 3.3 XPS 测试结果与分析

等离子体处理不仅可以使材料表面产生物理刻蚀，而且会导致材料表面化学组成、化学状态的变化，本文利用 XPS 实验，分析纤维表面元素组成的变化。

表 6 竹纤维经不同气氛的等离子体处理后的元素成分变化

处理条件	化学成分 (%)		元素比例
	C1s	O1s	O/C
未处理	71.456	28.137	0.394
Ar 0.5 分钟	75.075	24.335	0.324
Ar+O <sub>2</sub> 0.5 分钟	76.500	22.083	0.289
Ar+N <sub>2</sub> 0.5 分钟	76.061	22.862	0.301

表 7 竹纤维经不同气氛的等离子体处理后的键合状态分析

处理条件	相关峰值区域 (%)			
	C-H, C-C (284.8eV)	C-O, C-N (286.4eV)	-COOH (287.8eV)	-C=O (288.7eV)
未处理	31.358	30.636	6.775	2.687
Ar 0.5 分钟	40.176	24.637	6.764	3.498
Ar+O <sub>2</sub> 0.5 分钟	45.734	22.148	4.868	3.750
Ar+N <sub>2</sub> 0.5 分钟	41.587	24.281	6.108	4.085

表 6 显示的是天然竹纤维经不同气氛的等离子体处理后的 C1s、O1s 相对强度，可以看出，经氩、氧、氮等离子体处理后，均导致 C1s 含量上升、O1s 含量下降，结果造成 O1s/C1s 的比率下降。三种气氛相比较，氧等离子体作用后，材料表面化学组成的变化最显著，氮等离子体次之，氩等离子体再次之。

将碳成分分成四个部分，C1sa 对应 C-H，C1sb 对应 C-O，C1sc 对应 -C=O，C1sd 对应 -COOH，结果见表 7，可以看出，碳成分的提高主要源于 C1sa 的大幅度提高，这说明纤维素大分子的键发生断裂，而 C1sb、C1sc 的下降，表明纤维氧化效果较小。

表 8 竹纤维经不同时间氩等离子体处理后的元素成分变化及键合状态分析

处理条件	总	化学成分 (%)				元素比例	
		C1s	C-H, C-C (284.8eV)	C-O, C-N (286.4eV)	-COO- (287.8eV)	O=C-N (288.7eV)	O1s
未处理	71.456	31.358	30.636	6.775	2.687	28.137	0.394
Ar 0.5 分钟	75.075	40.176	24.637	6.764	3.498	24.335	0.324
Ar 1 分钟	74.765	40.760	23.832	6.306	3.867	23.901	0.320
Ar 2 分钟	75.095	38.524	23.422	8.200	4.949	23.977	0.319

经过不同时间的氩等离子体处理结果见表 8。处理 1 分钟时竹纤维表面的 C、O 两种组分的变化最大，而 2 分钟时开始逐渐回升或下降，这也说明 1-2 分钟是对材料处理的最佳时间。

### 3.4 广角 X 射线衍射测试结果与分析

天然竹纤维的结晶度高达 70%，表现在服用性能上为织物强度高、脆性大，手感比较硬挺等，本文采用广角 X 射线衍射法观察竹纤维经等离子体处理后结晶结构的变化。

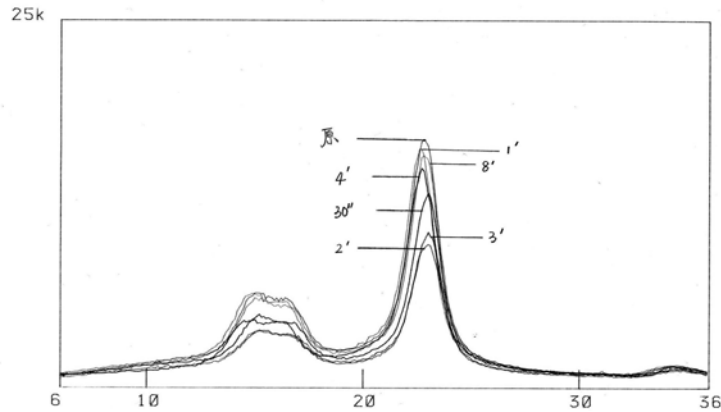


图 7 竹纤维经不同时间的氧等离子体处理后的 X 射线衍射图谱

经过氩、氮、氧等离子体处理后，竹纤维的结晶结构在 1 分钟至 4 分钟内发生不同程度的变化，4 分钟后材料结构逐渐恢复到原样，1 分钟之前材料结构无明显变化。

由图 7 可见，三种不同气氛的等离子体处理竹纤维后，其峰位没有变化，说明纤维素 I 型的结晶结构没有变化。但是经过计算，三种不同气氛的等离子体对竹纤维处理后，结晶度发生变化，三者效果比较，氧等离子体处理的作用较剧烈，作用于竹纤维的非结晶区，使之结晶度有所下降，见图 7，而氮、氩等离子影响较弱，不同时间的处理，材料的结晶度与原样相接近。

材料不同，等离子处理后的结构变化程度也不同，竹纤维属于结晶度高、结构非常致密的材料，因此等离子体处理后的影响就较小，而如果结构较松，则易受等离子轰击的影响。

### 3.5 单纤维强度测试结果与分析

材料力学性能的测试，可以反映经等离子体处理后，纤维内在本质的变化。为此本文测试了经等离子体处理后的竹纤维强度。

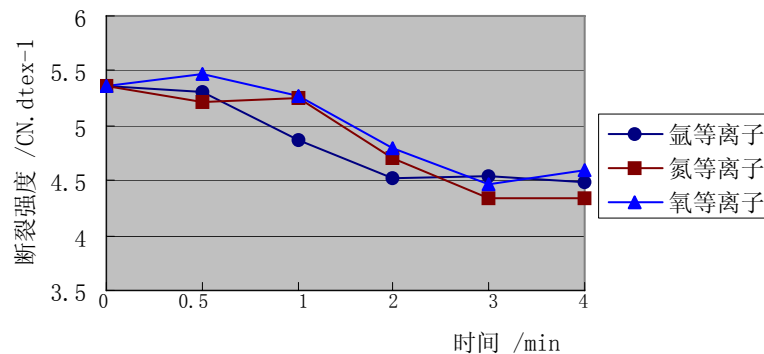


图 8 不同时间氩、氧、氮等离子体处理后竹纤维的单纤维断裂强度

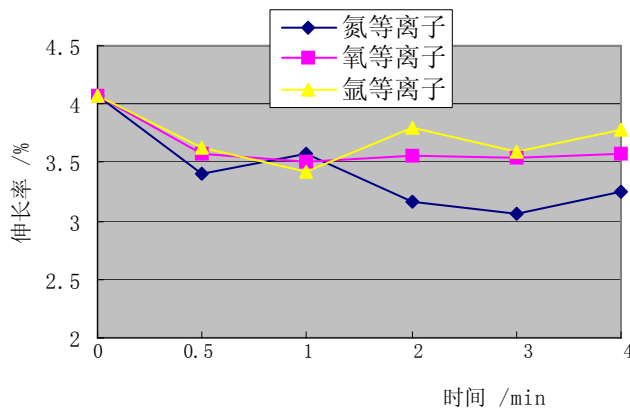


图 9 不同时间氩、氧、氮等离子体处理后竹纤维的单纤维断裂伸长

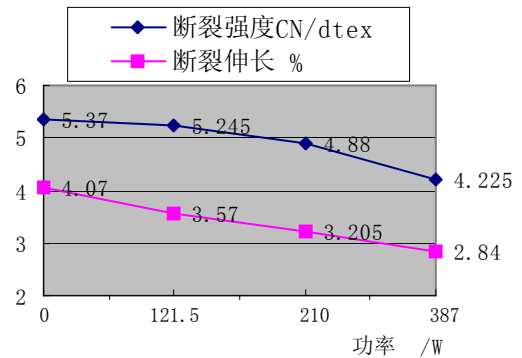


图 10 不同功率下氮等离子体处理 1 分钟后竹纤维的单纤维力学性能

如图 8 所示，经氩、氧、氮三种气氛的等离子体处理后，竹纤维的断裂强度均在原样基础上稍有下降，但随处理时间的延长没有进一步减小的趋势，强度数值基本保持稳定。与电镜、失重结果相一致的是，在 1 分钟时强力开始下降，到 3 分钟、4 分钟时，强力值趋于稳定。考虑到材料的失重率，所以断裂强度几乎没有大的损失。

但从图 9 看出，经氩、氧、氮等离子体处理后，竹纤维的断裂伸长率有少量的下降，特别是氮等离子体处理后伸长率下降最严重，因此长时间受等离子体的轰击，纤维有变脆的趋势。

在改变等离子体处理时的功率和气体流量时，竹纤维的断裂强度和断裂伸长率有不同程度的变化。变化气体流量的作用与延长等离子体处理时间的作用相近，而当变换处理的功率时，断裂强度特别是断裂伸长率有明显的降低，图 10 是不同功率下氮等离子体处理 1 分钟后竹纤维的力学性能的变化。这说明等离子体轰击能量过大，会对材料产生不同程度的损伤。

## 4. 结论

本文通过采用常压低温等离子体处理天然竹纤维，研究了它的表面特征、内部结构等，在实验的基础上得出以下结论：

(1) 各项实验表明，氩、氧、氮等离子体处理对竹纤维结构性能均有不同程度的影响作用，随时间的延长作用剧烈，处理时间在 1-2 分钟时，作用效果最显著，2 分钟之后，作用效果趋于平稳。三种气氛的等离子体相比较，氧等离子体的作用最剧烈。在等离子体处理参数中，处理时间对最终效果的影响比处理功率和气体流量的作用更大。

(2) 经过 XPS 分析，竹纤维经等离子体处理后，纤维表层的部分链段被破坏，表现为 C-O 键含量减少，C-H 键含量增多。

(3) 由 X 衍射图可知，竹纤维的晶型没有变化，还属于纤维素 I 型结晶，但经氧等离子体处理后，纤维的结晶度有所下降，长时间处理后纤维结晶度恢复到原样。

(4) 等离子体处理使纤维强度下降不大，但却使纤维的断裂伸长率有所降低，使材料有变脆的可能。



## 参 考 文 献:

- [1] Min Sun Kim and Tae Jin Kang. Dimensional and Surface Properties of Plasma and Silicone Treated Wool Fabric. Textile Res. J. 72(2). 113-120(2002)
- [2] M.G. McCORD, Y.J.HWANG, P.J.HAUSER, Y.QIU, J.J.CUOMO, O.E.HANKINS, AND M.A.BOURHAM . Modifying Nylon and Polpropylene Fabrics with Atmospheric Pressure Plasmas. Textile Res. J. 72(6), 491-498(2002)
- [3] K. K. WONG, X. M. TAO, C. W. M. YUEN, AND K. W. YEUNG. Low Temperature Plasma Treatment of Linen. Textile Res. J. 69(11). 846-855(1999)
- [4] K. K. WONG, X. M. TAO, C. W. M. YUEN, AND K. W. YEUNG. Topographical Study of Low Temperature Plasma Treated Flax Fibers. Textile Res. J. 70(10), 886-893(2000)
- [5] K. K. WONG, X. M. TAO, C. W. M. YUEN, AND K. W. YEUNG. Wicking Properties of Linen Treated with Low Temperature Plasma. Textile Res. J. 71(1),49-56(2001)
- [6] 赵玲利, 徐向宇, 王守国, 常压冷等离子体对羊毛织物处理研究, 第四届全国印染行业新材料、新工艺、新产品技术交流会论文集, 2005
- [7] 陈杰榕, 低温等离子体化学及其应用, 科学出版社, 北京, 2004
- [8] 卢可盛, 低温常压等离子体处理羊毛改性技术研究, 上海纺织科技, 2004(4):31-34
- [9] 黄文胜, 瞿万云等, 空气低温等离子体对涤纶纤维的表面改性作用, 湖北民族学院学报(自然科学版). 2000 (2)
- [10] 金郡潮, 戴瑾瑾, 氧等离子体处理羊毛活性染料染色的研究, 纺织学报, 23 (1): 5-8
- [11] 朱若英, 滑钧凯, 黄故, 忻浩忠, 羊毛低温等离子体处理后的染色性能研究, 天津工业大学学报, 21 (4): 22-25
- [12] 王晓, 等离子体引发亚麻接枝丙烯酸改善染色性能, 大连轻工业学院硕士论文, 2003 (3), 4-7
- [13] 葛丽波, 于伟东, 等离子体在纺织材料上应用现状的探析(上、下), 高分子材料科学与工程, 1999, (9), 22-23
- [14] 唐人成, 杨旭红, 王华杰, 梅士英, 纺织用天然竹纤维的结构和热性能, 林产化学与工业, 2004 (3)
- [15] 赵艳辉, 周建刚, 吴晓东, 董克兵, 不同结构介质阻挡放电的放电特性, 大连海事大学学报, 2004, (8)

第一作者地址: 北京市朝阳区和平街北口, 北京服装学院 王越平

电话: 010-6 4 2 8 8 3 7 7,

1 3 6 6 1 0 1 0 6 9 3

邮编: 1 0 0 0 2 9

E-mail: [wangyueping2004@eyou.com](mailto:wangyueping2004@eyou.com)