

六氟丙烯等离子体处理丝绸和棉织物的研究

沈丽, 戴瑾瑾

(东华大学化学与化工学院, 上海, 200051)

摘要 以六氟丙烯为气氛对丝绸和棉织物进行等离子体处理, 考察处理后的丝绸和纯棉织物表面的拒水性能, 利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析等离子体处理前后的元素组成变化。六氟丙烯等离子体处理后在织物表面引入了大量的含氟基团, 织物的拒水性能增加, 经过数次洗涤和乙醇抽提后, 表面的氟元素含量有所下降, 但仍具有较好的拒水性能。等离子体处理后丝绸和棉织物的断裂强度增大, 透湿量的变化不大, 基本不影响其服用舒适性。

关键词: 六氟丙烯, 等离子体处理, 丝绸, 棉, 拒水性能

在我国, 丝绸和棉织物一直是人们日常衣着面料的重要组成部分。对丝绸和棉织物进行耐久性拒水拒油多功能整理, 可以增加产品附加值, 减少洗涤次数和洗涤剂的用量, 有利于环保。国内外报道较多的是以有机氟树脂进行处理^[1~2]。最近, 利用氟碳化合物等离子体处理对织物进行拒水拒油整理的方法引起了人们的关注^[3~4]。低温等离子体处理属于干加工, 如果能够广泛用于染整加工, 不但有良好的经济效益, 而且还可以解决以往湿加工所带来的污水公害问题。

可用作等离子体处理气氛的有多种气体, 常见的有 O₂, N₂, Ar 等。有人为提高织物的拒水性能, 用 CF₄ 等离子体处理了一些常见纤维如聚酯、棉、锦纶等织物, 处理后织物的接触角有不同程度的提高^[5]。还可采用 C₂F₄, C₃F₆, CF₄ 和 H₂ 的混合气体等作为气氛, 这些气体都可提高织物的拒水性能, 而且拒水性能随使用氟碳化合物种类、处理时间和功率大小而变化^[6~7], 但国内外采用 C₃F₆ 等离子体处理对丝绸和棉织物进行拒水拒油整理报道很少。。

本文以 C₃F₆ 为气氛, 等离子体处理丝绸和棉织物, 对纤维表面进行改性, 从而达到拒水的目的。采用接触角、润湿时间为指标评价织物处理后的拒水拒油性能, 考察处理后织物的耐洗性, 利用 XPS 分析等离子体处理前后的元素组成变化, 并考察织物处理前后的强力和透湿量变化。

1 实验

1.1 材料与试剂

纤维材料: 纯棉织物坯布, 19.5tex×19.5tex, 267.5 (根/10cm) ×267.5 (根/10cm), 退、煮、漂、丝光布, 无锡漂染厂; 11209 真丝电力纺, 江苏吴江桃源丝绸厂。丝绸织物前处理: 按浴比 1:50 进行脱胶煮练 (沸水浴 1h→沸水洗→80℃水洗→50℃水洗→冷水洗)→烘干。

六氟丙烯, 纯度 99.9%, 上海三爱富公司; 白猫标准洗涤剂 (工业合成洗涤剂) 上海纺织工业技术监督所监制。

1.2 实验方法

1.2.1 等离子体处理

本研究所用设备为 GPT-3 型等离子体处理仪 (中央民族大学物理系研制), 将原始样品 (5cm×10cm) 置于等离子体处理仪中, 抽真空至 10Pa, 经六氟丙烯气体洗气 2~3 次, 然后充入一定流量的六氟丙烯气体达到实验所需压强, 按实验所需条件处理织物。

1.2.2 耐洗性试验

洗涤条件：标准洗涤剂 20g，低水位标准程序机洗，80℃烘干 30min。

1.2.3 乙醇抽提

2g 织物用乙醇抽提 6h，80℃烘干 30min。

1.3 测试方法

1.3.1 接触角和表面张力

使用 Thermo Cahn 表/界面张力及动态接触角分析系统 (DCA322A) 测定织物对纯水的接触角。

1.3.2 润湿时间

采用 AATCC 79 - 1995 标准进行测试，0.1ml 蒸馏水从 5cm 高处滴下，观察织物润湿时间，分别测得织物五个不同部位的润湿时间，取平均值。

1.3.3 XPS

用 VG ESCALAB MKII 型 XPS 分析仪，X 线光源采用 $MgK\alpha$ ，发射电压和电流为 11kV，20mA。

1.3.4 按 GB/T 3923.1-1997 标准测定织物断裂强力，试样长度为 25cm，宽为 5cm。

1.3.5 按 GB/T 12704-91 标准测定透湿量，在织物两面分别存在恒定的水蒸汽压的条件下，规定时间内通过单位面积织物的水蒸汽质量，以该条件下的 $(g/m^2 \cdot d)$ 表示。

2 结果与讨论

2.1 六氟丙烯等离子体处理对织物的拒水性能的影响

织物的拒水性能可用织物表面被液体润湿的难易来表示，采用接触角和润湿时间来评价等离子体处理对织物拒水性能的影响。改变处理时间、压强和功率，考察处理条件对处理结果的影响，结果如表 1 所示。

实验表明，未处理的丝绸和棉织物无拒水性，马上被水润湿，润湿时间为 0 min，接触角为 0°。经六氟丙烯等离子体处理对织物的拒水性能有很大提高，50Pa，100W 处理 1min 后，丝绸对水的接触角可达到 119.4°，棉的接触角为 124.2°。织物在 25℃，湿度为 60% 的情况下平衡 6h，测其对水的润湿时间，发现经过 60min 后水滴仍旧无法将织物润湿，可见经 C_3F_6 等离子体处理后，织物具有良好的拒水效果。

从表 1 可知改变处理时间、压强和功率，织物的动态接触角略有变化，但变化不大，织物对水的动态接触角基本都可达 120°以上，润湿时间都大于 60min。

表 1 C_3F_6 等离子体处理后丝绸和棉织物接触角和润湿性能

压强 (Pa)	功率 (W)	时间 (min)	润湿时间 (min)		接触角 (°)	
			丝绸	棉	丝绸	棉
0	0	0	>60	>60	0	0
50	100	1	>60	>60	119.4	124.2
50	100	3	>60	>60	123.9	127.2
50	100	5	>60	>60	122.1	127.5
50	100	10	>60	>60	122.0	127.9
50	25	3	>60	>60	123.6	123.2
50	50	3	>60	>60	123.9	122.8
50	125	3	>60	>60	123.8	127.8

50	150	3	>60	>60	123.1	124.6
50	200	3	>60	>60	121.2	123.9
25	100	3	>60	>60	123.0	123.6
35	100	3	>60	>60	123.5	123.2
75	100	3	>60	>60	121.0	123.8

3.2 耐洗性

等离子体处理后，一部分含氟物质会以吸附的形式结合在织物上，而不是接枝到织物表面，在洗涤和使用过程中这部分物质会逐渐失去，造成织物表面拒水性能的下降。为了考察处理效果的耐洗性，我们对织物进行五次洗涤后，测试其接触角和润湿性能。同时，由于 C_3F_6 可以溶解在乙醇中，故等离子体处理后织物用乙醇抽提 6h，以除去表面吸附的物质，再考察其接触角和润湿性能，结果见表 2。

从表 2 可以看出棉织物经洗涤后接触角从 127.5° 下降为 84.7° ，润湿时间从原来的 60min 以上减少为 4.0min，拒水性下降。水洗会洗去部分吸附在织物表面的疏水基团，另外，洗涤后虽经清洗，织物表面仍可能残留少量表面活性剂，会造成织物表面亲水性增加。乙醇抽提后织物的拒水性能也有所下降，接触角下降为 102.4° ，润湿时间从原来的 1h 以上减少为 8.7min，但没有水洗对织物影响大。丝绸织物经五次洗涤后接触角从 123.9° 下降为 110.0° ，乙醇抽提后丝绸织物的接触角为 120.6° ，变化不明显。丝绸织物经五次洗涤和乙醇抽提后润湿时间仍在 1h 以上。可见，丝绸织物等离子体处理后其耐洗性较棉织物佳。

处理后的织物在室温下放置 240 天后，再测其对水的接触角和润湿时间，发现都没有明显变化，可见，等离子体处理产生的拒水效果无衰减现象。

表 2 等离子体处理效果的耐洗性

		空白	经等离子体处理	等离子体处理后经五次洗涤	等离子体处理后经乙醇抽提	放置 240 天
丝绸	接触角($^\circ$)	0	123.9	110.0	120.6	123.5
	润湿时间(min)	0	>60	>60	>60	>60
棉	接触角($^\circ$)	0	127.5	84.7	102.4	127.9
	润湿时间(min)	0	>60	4.0	8.7	>60

处理条件： C_3F_6 , 50Pa, 100W, 10min

3.3 等离子体处理对棉织物表面化学组成的影响

等离子体处理会引起了织物表面化学组成的变化。我们采用 XPS 分析等离子体处理前后织物表面的元素组成，结果如表 3 所示。

表 3 织物表面元素含量和摩尔百分比

		织物表面元素含量(%)	摩尔百分比
--	--	-------------	-------

		C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}	F _{1s}	O/C	F/C	F/O
丝绸	未经处理	65.35	20.51	14.15	0.00	0.24	0.00	0.00
	经过处理, 未经皂洗	36.68	2.74	0.00	60.57	0.06	1.04	18.61
	处理后经五次皂洗	49.95	8.29	0.00	41.76	0.12	0.53	4.24
	处理后经乙醇抽提	53.89	12.98	0.00	28.19	0.18	0.33	1.83
棉	未经处理	71.74	28.26	0.00	0.0	0.30	0.00	0.00
	经过处理, 未经皂洗	36.01	2.66	0.00	61.33	0.06	1.08	19.4
	处理后经五次皂洗	59.18	26.09	0.00	14.68	0.33	0.15	0.47
	处理后经乙醇抽提	52.17	22.70	0.00	25.14	0.33	0.30	0.93

处理条件: C₃F₆, 50Pa, 100W, 10min

由表 3 可知, 未经处理的丝绸和棉织物表面没有 F 元素, 经过 C₃F₆ 等离子体处理后, 在织物表面引入约 60% 的 F 元素, 同时, C、O、N 元素在织物表面含量明显下降, F/C 和 F/O 升高, 引入大量疏水性基团, 因此使织物获得良好的拒水性能。经过五次洗涤和乙醇抽提后, 丝绸表面的 F 元素含量从 60.57% 降低为 41.67% 和 28.19%, 棉表面的 F 元素含量从 61.33% 降低为 14.68% 和 25.14%。等离子体处理过程中存在单体的接枝和共聚两种反应, 共聚物与织物表面的结合不牢固, 这部分物质会在洗涤和抽提过程中逐渐失去, 造成织物表面 F 元素含量的下降。

3.4 等离子体处理对织物断裂强度和透湿量的影响

除了上述测试外, 我们还对织物进行了断裂强度、透湿量的测试, 其结果表 4 所示。

表 4 等离子体处理前后织物断裂强度、透湿量比较

		断裂强度 (N)	透湿量
		经 / 纬	(g/m ² · d)
丝绸	未经处理	308.2/227.0	12280
	经过处理	318.8/246.4	11810
棉	未经处理	533.0/143.2	11820
	经过处理	592.1/169.0	11600

处理条件: C₃F₆, 100W, 50Pa, 5min

从表 4 可以看出, 处理后织物的断裂强度增大, 这可能是等离子体处理对织物表面有刻蚀作用, 使纤维间的抱合力增大, 从而使织物的断裂强度增加。

经等离子体处理后的织物的透湿量与未处理织物的透湿量相比略有下降, 可能是由于织物表面引入疏水基团引起的。但处理前后透湿量改变不大, 说明等离子体处理对织物影响很小, 基本不影响其服用舒适性。

3 结 论

以六氟丙烯为气氛对丝绸和棉织物进行等离子体处理, 处理后在织物表面引入了大量的含氟基团, 织物的拒水性能增加, 丝绸和棉织物对水的接触角上升为 120° 以上, 润湿时间大于 60min, 获得良好的拒水性能, 而且等离子体处理产生的拒水效果无衰减现象。经过水洗后和乙醇抽提后, 表

面的氟元素含量有所下降，丝绸织物等离子体处理效果的耐洗性较棉织物佳。等离子体处理后织物的断裂强度增大，透湿量改变不大，基本不影响其服用舒适性。

参 考 文 献

- [1] 赵玉萍, 吴坚, 赵明, 等. 纯棉织物拒水拒油多功能整理. 上海纺织科技, 2002, 30(6): 40-42
- [2] 杨琪芬, 钱国洪, 徐伟, 等. 蚕丝/棉交织(复合)织物拒水拒油多功能整理技术. 染整技术, 2001, 23(1): 5-8
- [3] McCord M G, Hwang Y J, Qiu Y, et al. Surface analysis of cotton fabrics fluorinated in radio-frequency plasma. J Appl Polym Sci, 2003, 88, 2038.
- [4] 朱峰, 张菁. 纯棉织物的等离子体聚合涂覆及其拒水性研究. 东华大学学报(自然科学版), 2002, 28(4), 22.
- [5] M. G. McCord, Y. J. Hwang, Y. Qiu, et al. Surface analysis of cotton fabrics fluorinated in radio-frequency plasma. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88: 2038~2047
- [6] Joanne Yip, Kwong Chan, Kwan Moon Sin, et al. Low temperature plasma-treated on nylon fabrics. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 123: 5~12
- [7] S. Pane, R. Tedesco, R. Greger. Acrylic fabrics treated with plasma for outdoor application. Journal of Industrial Textile. 2003, 94: 135~145