

等离子体科学技术应用专题系列介绍

第三讲 低温等离子体技术在纺织工业中的应用

裴 晋 昌

(上海市纺织科学研究所)

以低气压放电产生的低温等离子体包含有丰富的活性粒子(激发态原子、离子、电子等),能产生各种能量的辐射线,因而可以引起种种物理化学反应。低气压放电低温等离子体乃是非平衡的等离子体,包含的粒子具有不同的温度。如射频辉光放电产生的低温等离子体,其电子温度 $T_e \approx 10^4\text{K}$,而气体温度 T_g 稍高于室温。对于一般热敏感的纺织材料来说,利用低温等离子体进行加工是颇为适宜的。与传统的纺织材料加工方法相比,低温等离子体加工全是利用气相与固相间的作用,省去了大量的工业用水,并减少了由于废液带来的公害,且处理时间缩短,降低能耗,完全是一种崭新的加工技术^[1]。近十多年来,利用低温等离子体技术来处理纺织材料的基础研究和应用开发进展很快,本文将对这方面的发展情况进行概括的介绍。

一、等离子体与纺织材料的作用机理

在低温等离子体中,气体电离产生的自由电子从电场中获得能量,当其与气体中的分子或原子碰撞时,又会生成新的离子以及激发态原子和自由基,并伴随着从红外到紫外的辐射。这些活性粒子和辐射线通过不同方式,将能量转移到置于系统中的纺织材料表面,从而产生各种物理化学反应。

1. 等离子体与纺织材料表面作用的物理过程

(1) 解吸作用

各种粒子将能量传递到吸附在纺织材料(如纤维、纱线、织物等)表面的原子或分子上,

使其克服吸附力(范德瓦尔斯力或氢键力)而离开表面。

(2) 激发作用

以辉光放电产生的低温等离子体为例,其电子密度为 $10^9 \sim 10^{12}$ 个/cm³,平均电子能量约为几个电子伏,其它活性粒子及辐射线的能量如表 1 所示。

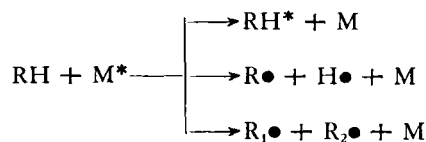
表 1 辉光放电产生的低温等离子体中各种粒子的能量

活性粒子	能量 (eV)
电 子	0—20
离 子	0—2
亚稳态原子	0—20
紫外线、可见光	3—40

表 2 有机大分子材料中有代表性的结合能

键	能量 (eV)	键	能量 (eV)
C-H	4.3	C=O	8.0
C-N	2.9	C-C	3.4
C-Cl	3.4	C=C	6.1
C-F	4.4	C=C	8.4

而组成一般纺织材料的有机大分子中的结合能都比较低(见表 2),因而电子或其它粒子与纺织材料表面大分子作用就会产生如下的反应:



其中 M^* 为电子、离子或激发态原子等活性粒子。反应的结果是纺织材料大分子将会被激发或电离,甚至由于分子断裂或脱氢而生成自由基。

(3) 溅射作用

离子或中性粒子与纺织材料表面作用时，入射粒子的动能通过碰撞级联将能量传给表面原子，使表面原子获得超过结合能的动能而溅射出来。

从光电子能谱的分析结果可知，低温等离子体中各种活性粒子与材料表面作用，是一个直接能量转移过程，其作用深度仅几个单分子层，而紫外线在材料中的能量转移具有长程效应，即可深入到表面几个微米。这对纺织材料表面改性来说已足够，并且也不会损伤材料本体的机械强度。图1是氩等离子体对纺织材料的作用示意图。

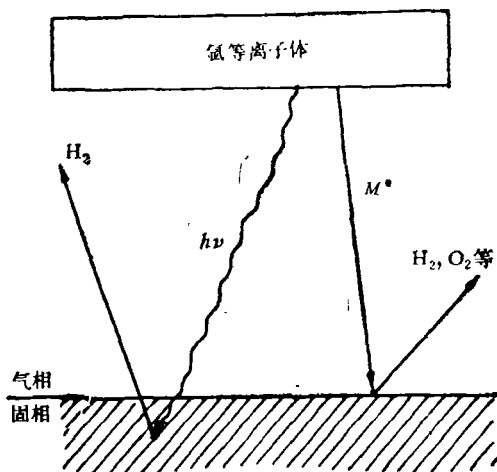


图1 等离子体对纺织材料的作用

由于以上物理过程，可在纺织材料表面产生大量的自由基、离子等，从而引起种种化学反应。

2. 等离子体与纺织材料表面作用的化学过程

(1) 分子间交联

纺织材料在低温等离子体作用下产生大分子自由基。由于大分子自由基的加成作用，使大分子间产生交联，这种交联也可由大分子中的过氧化基或氧自由基的作用而产生。

纺织材料表面交联层的形成，可以使其表面自由能改变，因而改变了纺织材料表面润湿性和粘接性。如纺织纤维中含有低分子量物质(如增塑剂或其它添加剂)，则交联层可有效

地减少其渗出，防止过早硬化，提高耐久性(见表3)。

表3 聚氯乙烯经等离子体处理后，增塑剂渗出和溶出情况

等离子体处理* 时间 (min)	环己酮溶出物** (mg/cm ²)	向聚苯乙烯渗移*** (μg/cm ²)
0	65.0	1030
5	0.7	90
10	0.5	50
20	0.4	40
30	0.5	50
45	0.8	50
60	1.0	80

* 0.2Torr 氩, 0.2Torr 吡啶, 50W.

** 2小时, 40℃.

*** 7天, 60℃.

(2) 氧化作用

氧低温等离子体中有大量的基态氧和激发态氧原子，它们具有较高的化学活性，对纺织材料会产生氧化反应。氧化反应一方面将大量含氧基团(如羧基、羟基、羰基等)引进表面；另一方面由于氧化分解使表面产生刻蚀作用。其它含氧的气体(如CO, CO₂, H₂O和空气)的等离子体也会产生不同程度的氧化作用。图2为涤纶织物在不同等离子体中刻蚀变化情况，可以看出，由于CO₂, N₂等离子体使试样表面引进基团，因而试样重量增加，O₂和空气等离子体处理时，先是重量增加，以后由于刻蚀作用超过引入基团的速率，试样开始减重。图3为不同纺织材料在空气等离子体中由于刻蚀而减重的

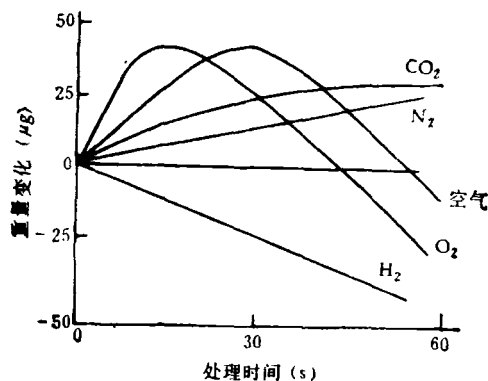


图2 涤纶织物在不同等离子体处理下的重量变化(压力0.5Torr)

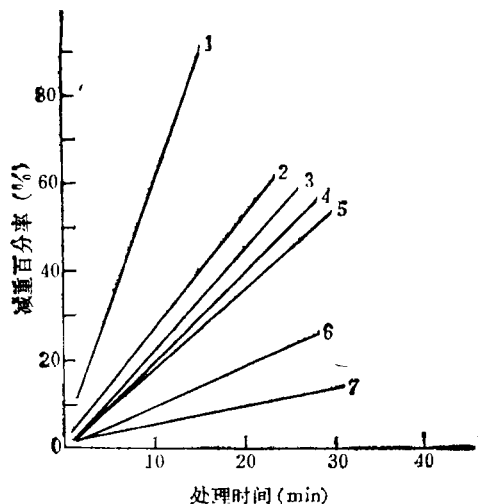


图3 不同纺织材料在空气等离子体处理时的减重
1—粘胶纤维；2—羊毛纤维；3—涤纶纤维；
4—锦纶纤维；5—腈纶纤维；6—氯纶纤维；
7—丙纶纤维

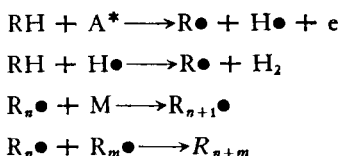
情况^[2]。

(3) 分解和降解

在等离子体各种粒子作用下，纺织材料大分子链发生断裂、分解，分子量逐渐下降，并且最终以挥发性物质进入系统内并被排出。

(4) 聚合和接枝

几乎所有的有机气体，甚至一些无机气体混合物都可能在低温等离子体中被解离而产生自由基，从而发生如下的聚合反应^[3]：



其中 A^* 为活性粒子或紫外线， M 为单体。该聚合反应不存在终止反应。所生成的聚合膜是非晶性的，具有较高的致密性，因而耐溶剂性能和耐热性能优异。通过一些“单体”的等离子体聚合在纺织材料表面形成极薄的涂层，可以赋予其特殊性能^[4]。

在纺织材料大分子链上生成自由基，为乙烯类单体提供了一个反应座，可以得到由单体接枝的侧链，从而改变其表面性能。

二、纺织材料的等离子体加工

利用上述低温等离子体对纺织材料表面的物理化学作用，可以直接对纺织材料进行种种加工，以获得满意的效果。

1. 在退浆和精炼中的应用

织物在织制加工以前，需要对纱线进行上浆，以提高纱线在织造过程中的耐磨性。织造后，为了便于染色，又需将纱线表面的浆料除去，即退浆。传统的退浆方法是以加碱蒸煮，因而耗能高、污水多。七十年代初，美国曾发表以氧等离子体的分解作用（又称灰化作用），对涂有聚乙烯醇浆料的涤纶织物进行处理^[5]，实现干法退浆，产生的废物为水和二氧化碳。

对棉坯布经等离子体处理后，其表面蜡质被除去，在苛性钠溶液中的沉降速度增加（图4），使煮炼加工时间缩短^[6]。合成纤维织物附着的油剂等，经等离子体处理后亲水性增加，可直接进行染色印花，省去通常的湿法精炼加工。

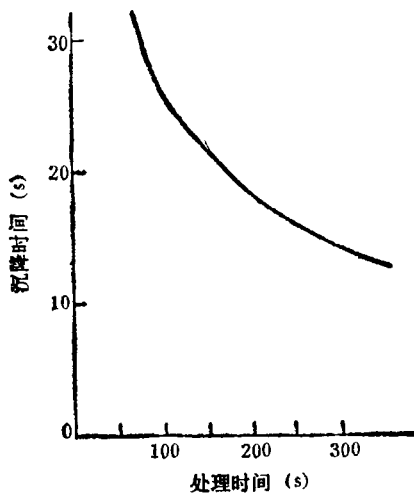


图4 棉坯布经等离子体处理后在苛性钠溶液中的沉降速率

2. 在纺纱过程中的应用

纺织纤维在纺制过程中，纤维间的抱合力（即摩擦系数）对半制品的强度有很大影响。兔毛纤维表面较为光滑，通常难以纺纱，且兔毛织物易产生脱毛。我们曾以低温等离子体处理兔

毛纤维^[7],明显地增加了表面摩擦系数(图5),减少了纺纱中纱线断头率,提高了纱线强度,降低了兔毛织物的脱毛率。与传统的化学改性方法相比,该方法不需化学药剂,工艺简单。其他纤维(如棉、羊毛等)也有类似的效果^[8]。由于等离子体的刻蚀作用,除上述纤维表面粗糙化加工外,还可通过深度剥蚀使羊毛纤维表面鳞片钝化,改善羊毛纺织品的毡缩性(即洗涤后不会毡缩)(见表4)。

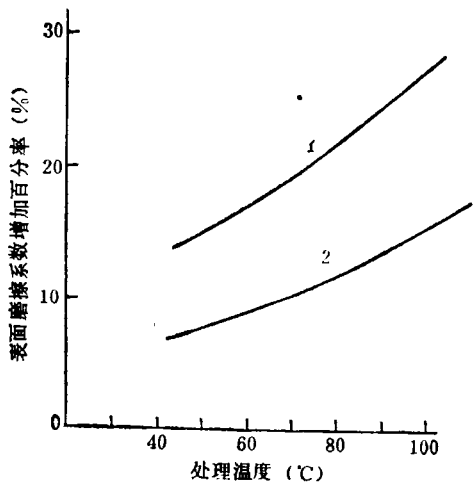


图5 兔毛纤维经等离子体处理后的表面摩擦系数增加百分率
1—顺鳞片方向; 2—逆鳞片方向

表4 不同气体等离子体对羊毛织物洗涤后面积收缩率的影响

气体	压力 (Torr)	功率 (W)	处理时间 (s)	面积收缩率 (%)
空气	2	30	1.2	4.0
氧	4	30	1.2	3.0
氮	3	30	1.2	4.3
二氧化碳	3	60	0.7	8.1
氢	3	30	1.2	4.2
氩	3	30	1.5	2.0
未处理	—	—	—	48.0

3. 表面润湿性及染色性的改善

合成纤维(如涤纶等)大都吸湿性差,且与橡胶的粘接性低。经等离子体处理后,粘接力可提高2.7—6.3倍^[10],表面润湿性得到明显的改善(图6),但这一特性却随着放置时间和洗涤次数的增加而衰减。为了改变这一状况,美国表面活化公司,曾报道了一种新的加工方法,

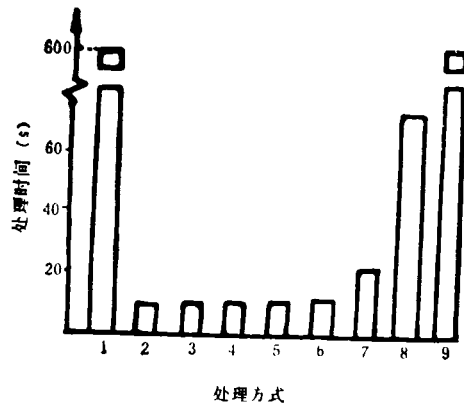


图6 涤纶织物经不同等离子体处理后的表面润湿性
1—未处理; 2—空气等离子体; 3—CO₂等离子体; 4—O₂等离子体; 5—NH₃等离子体; 6—N₂等离子体; 7—Ar等离子体; 8—He等离子体; 9—H₂等离子体

这就是先用氩等离子体活化涤纶,然后再气相接枝丙烯酸^[11]。气相接枝率较低,我们曾用液相接枝丙烯酸,接枝率可达3%,织物吸湿性不仅明显改善,而且不会严重衰减,并具有良好的抗静电性^[12]。

经氨、氯或二氧化硫等离子体处理的聚酯和聚酰胺纤维织物,由于引进新的上染座,增加了可染性,用通常染料和加工方法即可染色。同时,由于纤维表面粗糙化而具有漫反射作用,从而使合成纤维织物产生深色效果。

4. 在提高纺织材料的防水、阻燃和抗皱性能等方面的应用

以低温等离子体加工纺织材料时,如气体中加有乙烯基硅氧烷,则可使纺织品具有良好的抗水性;如加以乙烯基磷化合物,则织物可获得阻燃性。我们用全氟丙烯等离子体聚合物,淀积在棉织物表面,可使其具有优异的抗水性^[4]。以甲醛等离子体进行处理,可使棉织物具有良好的抗皱性^[13]。

三、低温等离子体加工纺织材料的生产工艺设备及评价

1. 等离子体处理装置

纺织材料(如纤维、纱线和织物等)形态各异,因而等离子体加工设备也不同。现将国外

较为典型的加工设备分述如下:

(1) 毛纱连续处理装置

纱线通过一毛细管(内径为1mm)进入反应室.反应室则以射频电容耦合方式进行放电,产生低温等离子体.为了保持等离子体稳定和气体温度稍高于室温,故有气度应保持在1Torr左右,因此,在纱线通道和反应室须装有抽气管,以连接真空泵;又为了保持反应室内特殊气氛(如氩或氧等),尚须与进气管相接.

(2) 间歇式织物等离子体处理装置

织物在一密闭的真空箱内进行处理.预先将织物卷绕在一个送出辊上,然后穿过等离子体区再卷到一个卷取辊上.每处理完一卷则要调换一次.

(3) 连续式织物等离子体处理装置

美国表面活化公司(SAC)研制成功一种连续织物气相接枝设备(见图7).处理过程如下:织物1先进入等离子体处理室2内进行处理,在2内通有氩气3并接电源4.处理后的织物再通过一封闭通道进入充满丙烯酸单体蒸气的接枝反应室6内,丙烯酸单体在7内进行循环.接枝后的织物由出口8出来,5接真空泵.为了使织物能连续地在真空室内处理,织物的进出口和两反应室的连接通道均须密封,以防泄漏.据日本尤尼契卡公司1984年宣称,

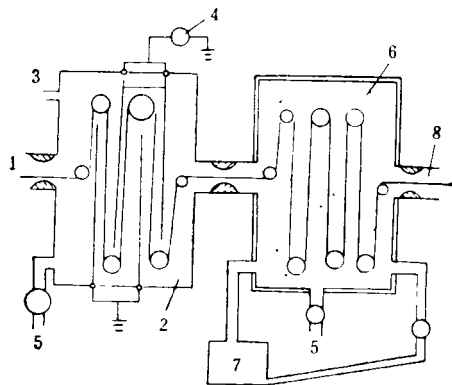


图7 SCA 连续式等离子体接枝装置

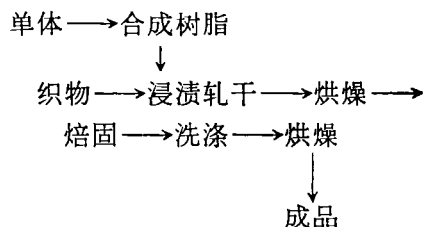
他们花了五年时间才得以解决织物进入真空室时纱线和纱线间的空气排除问题.

2. 等离子体加工纺织材料的评价

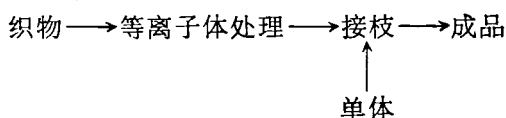
与传统的纺织材料加工工艺相比,等离子

体方法全是干态加工,其“三废”少,节能显著,工艺简便.以聚酯织物(即涤纶)的亲水性加工为例,两种加工工艺流程如下:

(1) 传统加工工艺



(2) 等离子体加工工艺



但是,纺织材料由于其质地膨松,加工量大(通常均以吨或千米计)这就给等离子体加工设备的设计带来困难.另外,等离子体加工过程中如何使反应室内的等离子体在时间及空间上分布均匀,也是需要科研部门加以研究解决的问题.

总之,用低温等离子体加工纺织材料具有非常吸引人的优点,当今世界上不少国家正组织各方面人力进行技术攻关,并且在某些方面已获得很大进展,可以预料在本世纪末一定会取代某些传统的工艺.

参 考 文 献

- [1] 裴晋昌,化学通报, No. 10 (1982), 577.
- [2] 安昌武等,高分子论文集(日), No. 10 (1981), 701.
- [3] 裴晋昌,自然杂志 No. 3(1980), 186.
- [4] 裴晋昌等,稀有金属(专辑1), (1984), 67.
- [5] AATCC Metropolitan Section, *Text. Chem. Col.*, No. 5(1973), 239.
- [6] W. Rakowsk et al., *Melliand Textilber*, **63**(1982), 307.
- [7] 裴晋昌等,第二届全国低温等离子体科学与技术讨论会论文集, (1982).
- [8] 裴晋昌,上海纺织科技, No. 10(1981), 41.
- [9] M. M. Millard et al., *Text. Res. J.*, **42**(1972), 307.
- [10] E. L. Lawton, *J. Appl. Polym. Sci.*, No. 18(1974), 1557.
- [11] J. D. Fales et al., *Res. and Develop.*, No. 5(1976), 53.
- [12] 裴晋昌等,科学通报, No. 20(1980), 960.
- [13] T. L. Ward et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, No. 23 (1979), 1987.