

ADBD 等离子体处理 UHMWPE 纤维的强度 及染色性能研究*

徐鑫灿 张顺花**

(浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室 杭州 310018)

摘 要 采用介质阻挡放电 (ADBD) 等离子体发生装置, 以不同的工艺对 UHMWPE 纤维进行表面改性, 并用分散染料对改性前后的纤维进行染色, 研究了改性纤维的表面形貌、化学结构、染色性能及强度。结果表明, 改性后 UHMWPE 纤维表面出现了大量刻蚀凹坑, 表面粗糙度增加; FTIR 分析发现, 处理纤维表面出现了 C—O、C=O、O—H 等含氧极性基团, 改善了纤维表面的化学极性; 等离子体处理对 UHMWPE 纤维的强度影响较大, 处理功率过高或时间过长, 会使纤维的强度大幅度地下降, 在处理功率为 60~90 W, 时间为 45 s 以内, 纤维强度损失在 10% 以内; 经等离子体处理, 纤维的染色性能得到改善, 纤维的 K/S 值从 0.902 提高到了 1.625; 综合考虑实验的最佳工艺参数为 27 s、80 W。

关键词 UHMWPE 纤维, ADBD 等离子体, 染色, 改性

超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 纤维是一种高性能纤维, 其强度约在 22~40 cN/dtex, 为当今纤维之最, 密度低于 1.0 g/cm^3 , 具有高结晶高取向的超分子结构, 已经用于安全防护、海洋缆绳等领域。但是超高分子量聚乙烯纤维表面的化学惰性、超疏水性和高于 80% 的结晶度使其染色困难^[1,2], 目前对 UHMWPE 纤维的染色的研究很少。

低温放电等离子体技术具有快速、高效、无污染和节能等优点, 在纺织工业的应用日益引人注目, 但许多放电产生等离子体的方法, 都需要低气压条件, 对设备和操作的要求较高, 相应的提高了成本, 限制了等离子体更广泛应用^[3-6]。而大气压介质阻挡放电等离子体是在一个大气压条件下对纺织材料表面进行放电改性, 其具有以下特点: 第一, 属于干式处理工艺, 不会产生“三废”而造成环境污染; 第二, 作用仅涉及表面及薄层, 一般仅几十到数百 Å, 对材料本体性能影响很小; 第三, 可连续化生产, 经济可行^[7]。目前, 大气压等离子体在聚酯、聚酰胺、芳纶、聚丙烯纤维染色改性方面已有成功的应用研究^[8-14]。

本文用大气压空气介质阻挡放电等离子体改

性技术对 UHMWPE 纤维进行处理, 并研究了等离子体处理对 UHMWPE 纤维的强度及分散染料染色性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

超高分子量聚乙烯纤维, 规格 400 D/120f, 纤维相对强度为 31.3 cN/dtex, 杭州翔盛高强纤维材料股份有限公司。

分散黄 E-3G (2-(3-羟基-2-喹啉基)-1,3-茚二酮) (浙江龙盛), 分散剂 NNO (浙江闰土), 丙酮 (浙江三鹰), 乙酸 (杭州高晶精细), 碳酸钠 (杭州高晶精细), 洗涤剂和皂粉 (浙江传化)。

1.2 大气压 ADBD 等离子体处理

先将试样进行表面除杂, 用丙酮浸泡清洗 30 min, 取出用去离子水冲洗, 在 3 g/L 的洗涤剂作用下超声清洗 30 min, 再用去离子水清洗, 然后在室温下自然干燥。将干燥试样穿过自组装的等离子体放电电极板间, 调节极板间距为 2 mm, 利用极板间的空气为气氛, 对试样进行不同功率及时间的放电处理, ADBD 等离子体放电装置示意图如图 1。

* 2013-04-08 收稿, 2013-07-07 修稿。

** 通讯联系人, E-mail: zshhzj@163.com

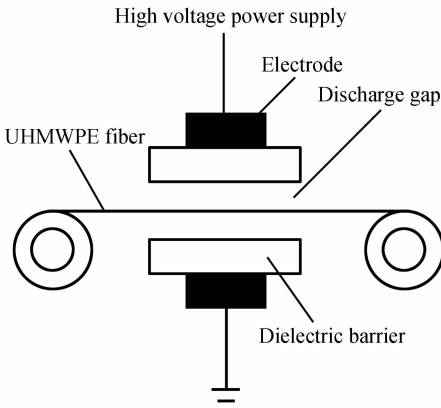


Fig. 1 Schematic diagram of ADBD plasma discharge device

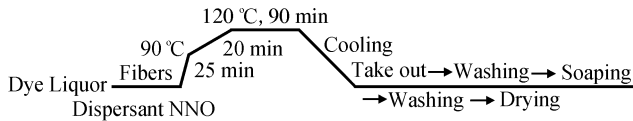


Fig. 2 Dyeing process of UHMWPE fibers

1.4 性能测试

1.4.1 表面形貌表征

用日本 JEOL 公司的 JSM-5610LV 型电子扫描显微镜观察 ADBD 等离子体处理前后的试样的表面形貌。

1.4.2 化学结构表征

用美国热电公司的 Nicolett5700 型傅里叶变换红外光谱仪,对试样的化学结构进行测试分析。

1.4.3 拉伸强度测试

用 Instron2365 型强力仪对试样进行强度测试。先将试样在 20 °C,相对湿度 65% 的恒温恒湿室中调湿 2 h;测试时拉伸速度为 100 mm/min,夹持距离为 200 mm,预加张力 0.05 cN/dtex,每个试样测试 10 次取平均值。

1.4.4 染色性能测试

60 °C 烘干的纤维,整理后紧密的缠绕在色卡上,用 Datacolor 650 型电脑测色仪测试染色纤维的吸收系数与散射系数的比值(K/S 值)和色差

1.3 染色

用 TBB100-A 红外染色机对试样进行高温浸染染色。经预实验,确定如下的染色和皂洗配方,如表 1 所示,染色流程见图 2。

Table 1 Dyeing recipe and soaping formula

Dyeing recipe		Soaping formula	
Dye (o. w. f)	4%	Soap powder	2.0 g/L
pH = 4 ~ 5	CH ₃ COOH	Na ₂ CO ₃	2.0 g/L
Dispersant NNO	1.0 g/L	Bath ratio	1:100
Bath ratio	1:100	Temperature	70 °C
		Time	10 min

值(ΔE)。其中 K/S 值根据 Kubelka-Munk 方程计算得到,计算公式如下^[15]:

$$K/S = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (1)$$

式中, K 、 S 和 R 分别为染色纤维在最大吸收波长处的吸收系数、散射系数和反射率。

色差值(ΔE)根据 CIELAB 方程计算得到,具体的计算公式如下^[16]:

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2} \quad (2)$$

式中, ΔL 、 Δa 、 Δb 分别为未处理试样与处理试样的 L 、 a 、 b 值的差值。

2 结果与讨论

2.1 ADBD 等离子体处理对 UHMWPE 纤维的表面形貌影响

SEM 分析 ADBD 等离子体处理前后纤维表面的形貌,如图 3 所示。图 3(a) 为未处理样,图 3(b) 为在 80 W 条件下 ADBD 等离子体处理 27 s

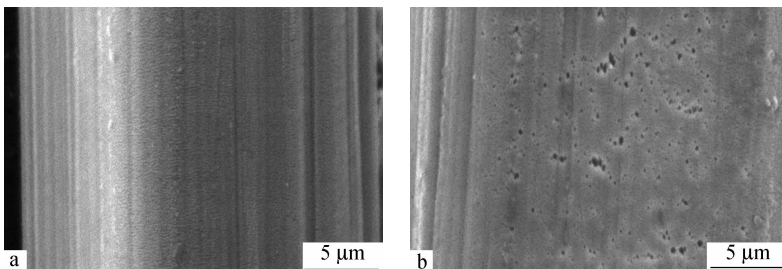


Fig. 3 SEM photographs of (a) the control and (b) ADBD plasma treated UHMWPE fibers

后的试样.从图中可以看出,UHMWPE 纤维表面有密集的纵向沟痕,这是 UHMWPE 冻胶纺丝生产过程中形成的;经 ADBD 等离子体处理后纤维表面较粗糙,有明显的刻蚀凹坑.并且随着功率的增加或时间的延长,纤维表面的刻蚀凹坑现象越明显,越粗糙.

2.2 ADBD 等离子体处理对 UHMWPE 纤维的表面化学结构的影响

图 4 是 ADBD 等离子体处理前后试样的 FTIR 图,从图中可以看出处理试样(曲线 b)与未处理试样(曲线 a)相比,主要多出了:1120 cm^{-1} 处的 C—O 伸缩振动峰,1652 cm^{-1} 处的 C=C 伸缩振动峰,1711、1740 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩振动峰,3326 cm^{-1} 处的 O—H 伸缩振动峰.也即等离子体处理后,纤维表面出现了一些含氧极性基团,改变了纤维表面的化学极性,这有利于改善纤维

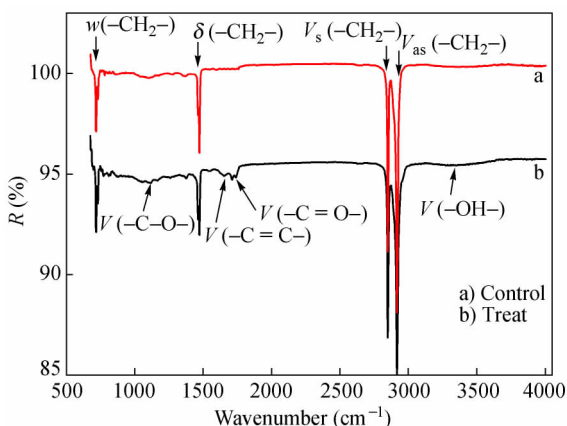


Fig. 4 FTIR spectra of (a) the control and (b) ADBD plasma treated UHMWPE fibers

Table 2 Strength retention rate of ADBD plasma treatment of UHMWPE fibers

Sample	Retention	CV	Sample	Retention	CV	Sample	Retention	CV
9 s	rate (%)	(%)	27 s	rate (%)	(%)	45 s	rate (%)	(%)
60 W	97.10	5.88	60 W	95.90	7.18	60 W	94.52	5.21
70 W	96.78	3.94	70 W	94.98	6.23	70 W	93.58	1.48
80 W	96.49	1.94	80 W	93.31	4.71	80 W	91.74	5.70
90 W	93.98	3.88	90 W	90.14	4.08	90 W	88.73	3.57
100 W	90.67	7.55	100 W	87.74	3.94	100 W	78.82	6.85

2.4 ADBD 等离子体处理对 UHMWPE 纤维染色性能的影响

用 ΔE 和 K/S 值来评价试样的染色性能,染色性能测试结果如表 3、图 6.

从表 3 可知,处理试样的亮度值(L)都比未处理试样的值要小,说明处理试样比未处理试样染色更深.不同的处理条件,试样的染色性能的提

的吸湿、印染等性能^[17,18].

2.3 ADBD 等离子体处理对 UHMWPE 纤维强度的影响

ADBD 等离子体处理 UHMWPE 纤维,处理时间、功率对纤维强度的影响,结果如图 5 和表 2 所示.从图 5 可知,处理后纤维束强度都低于未处理试样,纤维的强度随着处理功率或时间的增加而下降.产生这个现象的主要原因是等离子体作用下纤维表面被刻蚀,使其表层受到损伤,而功率越大时间越长,刻蚀的作用也越强,纤维束的强度下降越大,但纤维的强度基本在 27.5 cN/dtex 以上.

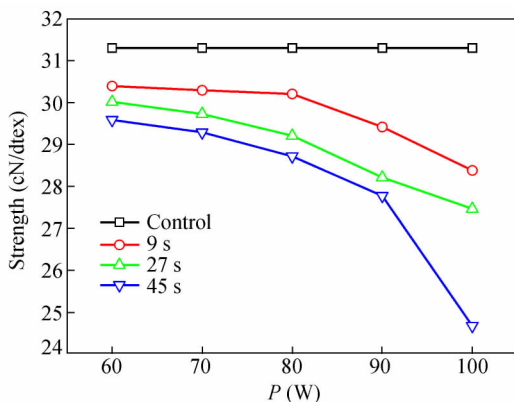


Fig. 5 Effect of input power, treatment time on the strength of UHMWPE fibers

从表 2 中可看出,处理后纤维束的强度损失基本在 10% 以内.100 W 处理 45 s 强度大幅度下降可能是高功率长时间作用下,引起了纤维束的微热收缩,使其强度大大下降,因此较合适的处理功率为 60 ~ 90 W,时间为 0 ~ 45 s.

高程度是不一样的,即存在着最佳的等离子体处理工艺.根据色差值与视觉之间的关系^[19],当处理时间一定时,色差值随着功率的增加而变大,视觉上从稍有感觉到非常显著的感觉.随功率的增大,当处理时间 9 s 时,色差值的增大幅度比较大;当处理时间为 45 s 时,色差值在 80 W 时达到最大值.当处理功率一定时,随着处理时间的增加,色

Table 3 Chromatism of UHMWPE fibers treated under different plasma input power and treatment time

t (s)	P (W)	L	a	b	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Control	0	85.59	-7.94	34.70				
	60	85.04	-7.93	35.23	-0.55	0.01	0.53	0.76
	70	83.46	-7.38	34.67	-2.13	0.56	-0.03	2.20
9	80	83.49	-6.37	35.95	-2.10	1.57	1.25	2.90
	90	84.21	-6.81	38.09	-1.38	1.13	3.39	3.83
	100	82.68	-6.22	37.57	-2.91	1.72	2.87	4.43
	60	82.04	-6.21	36.00	-3.55	1.73	1.30	4.16
	70	82.52	-6.17	38.12	-3.07	1.77	3.42	4.92
27	80	83.97	-6.86	40.76	-1.62	1.08	6.06	6.37
	90	83.51	-5.73	40.15	-2.08	2.21	5.45	6.24
	100	82.31	-6.04	40.97	-3.28	1.90	6.27	7.33
45	60	83.28	-6.43	41.39	-2.31	1.51	6.69	7.24
	70	83.31	-6.43	41.89	-2.28	1.51	7.19	7.69
	80	82.68	-6.86	41.97	-2.91	1.08	7.27	7.90
	90	82.57	-6.56	41.30	-3.02	1.38	6.60	7.39

Note: The strength loss of treated fiber at 45 s and 100 W was larger and thus dye experiment did not been taken.

差值有非常明显的增大。

从图 6 中也可知道, 处理试样的 K/S 值都大于未处理试样的 K/S 值, 说明处理后试样的染色更深, 染料的上染量更多. 与 ΔE 的变化一致, 当处理 9 s 时, 随功率的增大, K/S 值增加的幅度较大. 在处理 45 s, 80 W 时达到了最大值 1.625.

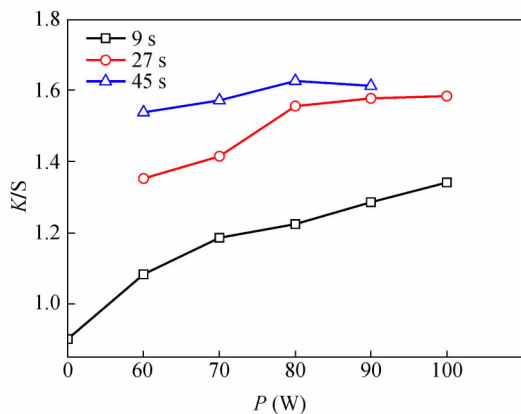


Fig. 6 K/S values of UHMWPE fibers treated with different input power and treatment time

分散染料上染主要分为 3 个过程: 纤维表面吸附染料分子; 染料分子从表面扩散到纤维内部; 染料在内部通过范德华力、偶极引力等相互作用被固着. 纤维经等离子体处理后, 表面出现一些刻蚀凹坑和含氧极性基团, 使纤维表面变得粗糙且亲水性增加, 从而使染料的吸附量增加, 染料向内部扩散的速率和量也增加, 同时, 含氧基团与染料分子之间形成氢键作用, 使染料的固着量也增加,

上染率提高. 此外, 纤维表面粗糙度增加, 使纤维表面对光的全反射降低, 而漫反射增强, 产生深染的效果. 因而等离子体处理试样比未处理试样具有更好的染色性能.

UHMWPE 纤维主要应用的是它的高强度性能^[20,21], 等离子体处理后 UHMWPE 纤维的染色性能提高但强度却下降. 因此根据 UHMWPE 纤维最终应用对染色性能和强度性能的要求不同, 合理选取等离子体处理参数. 本实验综合考虑试样强度下降的幅度和处理后染色性能增加的效果, 选用 80 W 处理 27 s 为本实验条件下的最佳工艺参数.

3 结论

运用大气压 ADBD 等离子体对 UHMWPE 纤维进行改性处理后, UHMWPE 纤维的表面被刻蚀形成微坑, 并产生 C—O、C=O、O—H 等含氧极性基团, 使其粗糙度增加及表面化学惰性改善; ADBD 等离子体处理对 UHMWPE 纤维的强度影响较大, 处理功率过高或时间过长, 会使纤维的强度大幅度地下降, 因此应严格控制处理条件, 在处理功率为 60 ~ 90 W, 时间为 45 s 以内时, 纤维的强度损失在 10% 以内; 等离子体处理后, UHMWPE 纤维分散染料的染色性能得到明显的改善, 具有显著的深色效应; 综合考虑最佳的等离子体处理参数是 80 W、27 s.

REFERENCES

- 1 Xin C L, He Y D, Li Q C, Huang Y Z, Yan B R, Wang X D. *J Appl Polym Sci*, 2011, 119: 1275 ~ 1286
- 2 Yu Junrong (于俊荣), Luan Xiuna (栾秀娜), Hu Zuming (胡祖明), Liu Zhaofeng (刘兆峰). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2005, (5): 764 ~ 768
- 3 Gu Ruxi (顾如茜), Yu Junrong (于俊荣), Chen Lei (陈蕾), Zhu Jing (诸静), Hu Zuming (胡祖明). *Polymer Bulletin* (高分子通报), 2011, (8): 96 ~ 102
- 4 Geyter N De, Morent R, Leys C, Gengembre L, Payen E, Vlierberghe S V, Schacht E. *Surf Coat Technol*, 2008, 202: 3000 ~ 3010
- 5 Morent R, Geyter N De, Verschuren J, Clerck K De, Kiekens P, Leys C. *Surf Coat Technol*, 2008, 202: 3427 ~ 3449
- 6 Nahed S E, Ahmed R M, Shishtawy E. *J Mater Sci*, 2010, 45: 1143 ~ 1153
- 7 Teodoru S, Kusano Y, Rozlosnik N, Michelsen P K. *Plasma Process Polym*, 2009, 6: S375 ~ S381
- 8 Shahidi S, Ghoranneviss M, Moazzenchi B, Rashidi A, Dorrnian D. *Fiber Polym*, 2007, 8(1): 123 ~ 129
- 9 Souto A P, Oliveira F R, Fernandes M, Carneiro N. *J Text Eng*, 2012, 19(85): 20 ~ 26
- 10 Kamel M M, Zawahry M M El, Helmy H, Eid M A. *J Text I*, 2011, 102(3): 220 ~ 231
- 11 Tang Xiaoliang (唐晓亮), Ren Zhongfu (任忠夫), Qiu Gao (邱高), Yan Zhiren (严治仁). *Dyeing and Finishing* (印染), 2004, 19: 1 ~ 3
- 12 Zhang Ying (张颖). *Textile Dyeing and finishing Journal* (染整技术), 2010, 32(12): 1 ~ 7
- 13 Park Y, Koo K, Kim S, Choe J. *J Appl Polym Sci*, 2008, 109: 160 ~ 166
- 14 Necla Y, Esen O, Necdet S. *Fiber Polym*, 2011, 12(1): 35 ~ 41
- 15 Tarek S, Steffi U, Mirko N, Alfredo C, Rolf D H, Frank S. *Prog Org Coat*, 2011, 72: 168 ~ 174
- 16 Tu Tianmin (屠天民). *Modern Dyeing and Finishing Experimental Tutorial* (现代染整实验教程). Beijing (北京): China Textile Press (中国纺织出版社), 2009. 19 ~ 21
- 17 Liu H J, Xie D, Qian L M, Deng X R, Leng Y X, Huang N. *Surf Coat Technol*, 2011, 205: 2697 ~ 2701
- 18 Kakkalmani G, Mehrban N, Chen J, Bowen J, Dong H, Grover L, Stamboulis A. *Biomed Master*, 2010, (5): 1 ~ 10
- 19 Wang Ying (王迎), Wang Zhen (王振). *Journal of Dalian Polytechnic University* (大连工业大学学报), 2009, 28(1): 76 ~ 78
- 20 Kim T, Jeon S, Kwak D, Chae Y. *Fiber Polym*, 2012, 13(2): 212 ~ 216
- 21 Kim T, Jeon S. *Fiber Polym*, 2013, 14(1): 105 ~ 109

STUDY ON THE STRENGTH AND DYEING PROPERTIES OF UHMWPE FIBERS BY ADBD PLASMA TREATMENT

Xin-can Xu, Shun-hua Zhang

(Key Laboratory of Advanced Textile Material & Manufacturing Technology, Ministry of Education

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

Abstract Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers were modified by an air dielectric barrier discharge (ADB) plasma generating device to improve the dyeing properties. The treatment process was carried out with various operating parameters such as input power and treatment time. Then the treated and untreated fibers were dyed with disperse dye to study the treatment effect. Surface topography, chemical construction, tensile strength and dyeing properties of the modified fibers were studied. It was found that the surface roughness of the fibers was improved by plasma etching which was confirmed by scanning electron microscopy (SEM) results. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis revealed a significant increase of oxygen-based functional groups (C—O, C=O, O—H, etc.) on the surfaces of UHMWPE fibers, which indicated that the chemical polarity of the modified fibers was improved after ADBD plasma treatment. Meanwhile, the plasma treatment had a strong effect on the strength of UHMWPE fibers, the strength showed a very drastic decrease at high input power and long treatment time. When the input power was 60 ~ 90 W and treatment time was less than 45 s, the strength loss was generally less than 10%. Moreover, the dyeing properties of the fibers were improved after plasma treatment, the *K/S* values of the fibers increased from 0.902 to 1.625, and the optimum processing parameters were 27 s and 80 W.

Keywords UHMWPE fiber, ADBD plasma, Dye, Modification