

涤纶工业丝表面改性技术研究进展

普丹丹¹, 傅雅琴²

(1.河南工程学院 纺织学院, 郑州 河南 450007;

2.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, 浙江 杭州 310018)

摘要:介绍了涤纶工业丝的结构及性能,分析了其应用缺陷;阐述了碱减量处理、等离子改性技术、接枝改性技术的改性机理及其在涤纶改性方面的应用,指出涤纶的表面改性方法已经被应用在改善涤纶性能的很多方面,改性涤纶性能表征方法将是今后研究的重点。

关键词:涤纶工业丝;表面改性;碱处理;等离子体技术;接枝改性

中图分类号:TS102.52

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2015)07-0010-04

涤纶工业丝不但具有强度高、模量高、延伸性低、耐冲击性好、耐疲劳性好,耐热性好等优良的机械性能,而且具有良好的化学稳定性。20世纪90年代以来,涤纶工业长丝以其优良的物理机械性能已被广泛应用于汽车工业、建筑工程、包装材料、休闲运动、防护设施等领域。但是由于涤纶工业丝表面结晶度高,分子间作用力大,表面形态光滑致密,故呈现很强的化学惰性,限制了其复合材料产品的应用。对涤纶工业丝进行适当的表面改性,改变表面形态,增加表面极性基团,增加表面能,是改善涤纶工业丝复合材料产品性能的技术关键。

1 涤纶工业丝的结构与性能

涤纶使用广泛,发展迅速,是目前世界上产量最高的一种合成纤维。涤纶由对苯二甲酸与乙二醇进行缩聚生成聚对苯二甲酸乙二醇酯^[1]。纤维的性能是由其结构决定的,而纤维结构又与其生产工艺条件密切相关^[2-3]。涤纶纤维结构、性能以及生产工艺条件前人已做了很多研究^[4-7],认为PET(聚酯)由晶区和非晶区相互堆积形成微纤,微纤聚集在一起形成纤维。晶区可看成是刚性链段,非晶区被包夹在两晶区之间,因此,非晶区的分子排列是决定纤维机械性能的主要因素。

在工业生产中,通过调控生产工艺条件,来设计满足服用、工业用或医用等方面的涤纶,主要有涤纶短纤维和涤纶长丝两大类。工业用涤纶长丝是指强度较高

的涤纶长丝,其细度一般小于55 tex。工业用涤纶长丝中,根据其性能不同,大致可分为高强低伸型、高模低缩型、高强低缩型和活性型4大类。高强低伸型涤纶工业丝具有强度高、伸长低、模量高、干热收缩率较高等特点,主要用于汽车安全带、传送带以及轮胎帘子线等领域;高模低缩型涤纶工业长丝具有弹性模量高、耐冲击性能好等特点,广泛应用于轮胎和机械橡胶制品;高强低缩型涤纶工业丝具有强度高、热缩率小等特点,其织物具有优良的尺寸稳定性,在涂层织物中应用较多。

在工程应用中,由于涤纶工业丝表面缺少化学活性基团,纤维表面能低,表面浸润性较差,因此不能充分发挥其优点,所以选用合适的方法对涤纶工业丝表面进行改性处理是十分必要的。近年来涤纶工业丝表面改性的方法主要采用碱处理工艺、等离子体处理、接枝改性技术等,并取得了一定的进展。

2 表面改性技术

2.1 碱处理

碱处理是最早对涤纶进行改性处理的方法之一。数十年来众多国内外研究者对涤纶碱处理的研究主要集中在碱减量处理工艺、碱减量处理对涤纶纤维结构与性能的影响以及碱处理对涤纶织物的风格、吸湿性能与染色性能等方面的研究。

2.1.1 处理机理

涤纶纤维分子结构致密,化学稳定性良好,但是在高温条件下,涤纶大分子在高浓度碱液作用下会发生水解,生成乙二醇和对苯二甲酸盐。

涤纶分子结构中的苯环和2个亚甲基在化学结构上都较稳定,其反应过程实际上是大分子中的官能团

收稿日期:2015-11-05

基金项目:河南省高校科技创新团队支持计划(13IRTSTHN024)

作者简介:普丹丹(1982-),女,讲师,在读博士研究生,研究方向为纺织复合材料。

酯基的水解过程,酯基在碱性条件发生断裂^[8]。由于涤纶纤维分子内部结晶部分致密,氢氧根离子较难进入结晶区,故水解反应基本作用在无定形区。经过水解作用后的涤纶纤维表面的分子脱落,因而纤维表面呈现无数随机分布的凹坑,且使纤维变细。

2.1.2 涤纶改性

胡智文、傅雅琴等^[9]采用碱处理工艺对聚酯纤维进行表面改性研究,测试结果表明:在 NaOH 与 FCH 共同作用下纤维表面被引入了活性基团—NH₂ (—NH—),改性后纤维与织物的回潮率、透湿性、柔软性等都有了显著的提高。

程贞娟^[10]采用传统碱处理方法使涤纶织物具有真丝般的感觉。白秀娥^[11]改变传统采用氢氧化钠水溶液处理涤纶的方式,利用氢氧化钠的乙醇溶液对涤纶进行碱处理,研究结果表明,利用氢氧化钠的乙醇溶液对涤纶进行处理大大缩短了作用时间,且处理效果几乎无变化。郑敏、宋心远等^[12]利用超声波/碱协同处理涤纶,研究结果表明,超声波作用下碱处理涤纶不仅可以除去涤纶表面的低聚物,而且还可以改善其染色性能。

2.2 等离子体表面改性技术

20世纪60年代以来,等离子体技术在物理、化学、电子学等学科交叉基础上逐渐发展成为一门新兴的学科,至今已得到广泛的研究和应用。等离子体技术对材料表面改性可使材料表面产生一系列物理、化学变化,从而提高材料的表面性能,且材料的基体性能基本不受影响。

通过等离子体表面处理,材料表面发生多种物理、化学变化,可能产生刻蚀而粗糙;或形成致密的交联层;或引入含氧极性基团,使亲水性、粘结性、可染色性、生物相容性及电性能分别得到改善。近几十年来,等离子体技术在材料科学、医药学、生物学、环境科学、冶金化工、轻工纺织等领域的应用十分活跃,现代工业和科技的迅猛发展对材料的要求越来越高,这大大促进了材料表面改性技术的进步^[13]。

2.2.1 改性机理

空气中的少量自由电子从电场中获得能量后,跟气体中的原子和分子碰撞,产生激发和电离现象,由此产生的激发分子、原子、离子以及自由基都是极不稳定的,具有较高的化学反应性,很容易产生在一般条件下无法发生的各种反应^[14]。等离子体表面改性是利用等离子体引发高聚物产生自由基进行反应,产生的自

由基再进行裂解、自由基转移、氧化和耦合等反应,在高聚物表面形成活性基团;同时高聚物在等离子体的作用下,还能被等离子体刻蚀,使得高聚物表面粗糙度增大,表面性能增加,进而增加高聚物的表面活性。

在等离子体处理纺织材料的过程中,等离子体中的分子、原子和离子渗入到纺织材料表面,材料表面的原子逸入等离子体中,这个过程使纤维表面大分子链断裂,从而使纤维受到等离子体粒子的刻蚀,表面产生粗糙的凹坑,进而使织物表面的吸湿性和粘着性增加,纤维间的摩擦力增加^[15]。电场中产生的大量等离子体及其高能态的自由电子能促使纤维表层产生活性基团,在气体中被氧化生成羧基(—COOH)、羰基(—CO—)、羟基(—OH)等极性基团。这些氧化性基团易与纤维基体发生氧化反应,同时等离子体对纤维表面产生刻蚀作用。故等离子体处理能使纤维表面的化学组成和物理形态发生变化,从而影响纤维的表面性能。

2.2.2 等离子体技术在涤纶改性中的应用

国内外许多科研人员对等离子体技术进行了深入研究^[15-18],发现在一定的处理时间、功率、温度、处理气氛等条件下,等离子体能够在涤纶纤维表面引入极性官能团,使涤纶纤维比表面积增加,表面能增大,从而提高涤纶纤维与其他材料结合的性能。

1994年,于伟东^[19]对涤纶等离子体表面改性及粘结性研究,研究表明涤纶纤维经等离子体处理后,其粘结性能有较大提高,此研究是等离子体技术用于涤纶纤维改性的国内首次权威报道,为后来涤纶纤维的等离子体改性技术研究奠定了良好的基础。1997年,陈杰榕、李尊朝等^[20]通过考察氧等离子体处理后涤纶表面润湿性的变化,探讨了氧等离子体处理提高涤纶纤维表面亲水性的机理,结果表明氧等离子体处理后,涤纶表面的自由能增大。XPS分析表明PET(聚酯)经氧等离子体处理后,表面碳含量降低,氧和氮含量增加,是由于涤纶表面被引入了大量含氧和含氮极性基团所致。

1999年,敖玲、钮金真等^[21]采用不同工作气体的冷等离子体对PET进行表面改性,并用XPS分析方法研究其表面组成和化学结构的变化,结果表明冷等离子体对PET进行表面改性具有显著的效果,表面化学组成和结构发生变化,表面引进大量的极性基团,有益于改善材料表面性能。在氧气、氩气和空气3种工作气体的等离子体作用下,等离子体表面改性的深度可达到9nm以上。

2001年,秦伟、张志谦等^[22]研究了冷等离子体处理对涤纶纤维表面性能的影响。采用冷等离子体技术处理涤纶纤维,利用 ESCA 分析了冷等离子体处理前后的纤维表面元素组成及官能团类型的变化。通过比较处理前后浸润性、涤纶纤维/环氧复合材料的层间剪切强度,研究了冷等离子体处理对涤纶纤维表面性质的影响。结果表明:涤纶纤维经冷等离子体处理后表面含氧和氮的极性基团增加,纤维表面的浸润性显著改善,涤纶纤维/环氧复合材料界面性能增强。

2002年,德国人 U. Vohrer 等^[23]通过 XPS、AES 和 AFM 表征了等离子体改性处理的作用,得出了辉光放电处理的最佳工艺参数。XPS 的表征可以控制保留的结构单元;AES 深度剖面表征了梯度层的化学元素,需要优良附着力的防刮涂层;AFM 表征了表面形态,粗糙性能。

2007年,唐晓亮、任忠夫等^[24]研究了常压等离子体表面改性涤纶织物。通过自行研制常压介质阻挡放电连续处理装置,在不同气体(Ar, N₂⁻ Ar, O₂⁻ Ar)环境下分别对涤纶进行表面改性处理,进行了接触角、毛细效应、衰减时间、色差值、扫描电镜等方面的表征。结果表明,常压低温等离子体处理的涤纶织物,其染色性能、表面润湿性能和抗静电性能都得到改善。此研究的常压条件为等离子技术的应用从实验室研究向工厂生产迈进了一步。

2009年,Ita Junkar, Alenka Vesel 等^[25]研究了氧、氮等离子体处理对聚对苯二甲酸乙二醇酯的影响。通过对用作人造血管移植的 PET 聚合物的表面改性,以提高其对褐藻糖胶的粘附。表面改性处理是由氧和氮等离子体在气压 75 Pa、放电功率 200 W 不同的处理时间下进行。通过 XPS 分析表面化学结构的改变,AFM 观察形态和表面粗糙度的变化。结果表明,由于氧等离子体处理使 PET 聚合物表面粗化,提高了对褐藻糖胶粘附,此研究扩展了等离子体处理 PET 聚合物在医用领域的应用。

2012年,Zhiwen Zhenga, Li Ren 等^[26]研究了低温等离子体处理聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的表面性能,研究结果表明,聚对苯二甲酸乙二醇酯膜经过氮等离子体处理后,表面性能明显改善。2013年,张瀚文、郭颖等^[27]研究了不同成分等离子体对 PET 薄膜表面亲水性改性的影响。分别在氩等离子体、氩/氧混合等离子体气氛下采用射频容性耦合等离子体对 PET 进行表面改性,研究结果表明,氩/氧混合等离子体相较于

纯氩等离子体处理,由于氧的化学活性,提升了等离子体的化学作用,处理后 PET 薄膜表面粗糙度增加,并引入大量含氧官能团,显著提高了薄膜的亲水性。

2.3 接枝改性

由于涤纶结构致密,表面光滑,直接对其进行接枝改性,反应不易进行,且接枝率低,为改进对涤纶接枝改性的效果,研究人员开展了经碱减量处理的涤纶接枝改性的相关研究。徐旭凡^[28]先对涤纶织物进行碱减量处理,使表层涤纶分子中的酯基发生一定程度的水解,然后利用壳聚糖溶液对它进行接枝反应,处理后涤纶的吸湿性、抗静电性、耐起球性、手感等方面的性能均发生了显著变化。

杨斌^[29]也做了经过碱处理的涤纶吸附壳聚糖整理剂来提高织物服用性能的相关研究。涤纶织物经胺碱同浴处理后,在纤维上引入了胺基等极性基团,然后进行壳聚糖涂膜整理并选择合适的交联剂,则纤维与壳聚糖分子既可产生化学键结合,又具有一定的机械固着作用,提高了壳聚糖分子在涤纶表面的固着率,改善了壳聚糖的成膜性,进一步改善了织物的服用性。宋移团、王锐等^[30]利用经过碱减量处理后的涤纶织物,再通过衣康酸/丙烯酸进行接枝改性,以改善涤纶织物的染色性能。

此外,国外有研究人员对涤纶进行表面光接枝,利用紫外光引发单体在涤纶表面进行接枝聚合。表面光接枝改性的研究始于 1957 年的 Oster 等的报道。后来欧洲各国在光接枝方面的研究报道不断出现,其应用领域已从最初的简单表面改性逐渐发展到表面高能化、表面功能化、接枝成型方法等高新技术领域。但是,目前国内这方面的研究还很少。

3 结语

涤纶的改性技术在改善涤纶服用性能方面已有诸多应用,但对涤纶改性后表面性能的研究不多。涤纶改性后的表面性能对涤纶增强复合材料的性能影响很大,故对涤纶表面改性技术及表面性能的研究有非常重要的意义。今后对涤纶改性的研究重点将在对涤纶的各种表面改性方法的改进、对改性后涤纶的表面性能表征以及表面改性方法在实际生产中应用等方面展开。

参考文献:

[1] 姚 穆.纺织材料学[M].北京:中国纺织出版社,2009.135

-136.

- [2] Hajia, Semnani Rahbar R. Crystallinity and orientation development upon hot multistage drawing of PET multifilament yarn[J]. *Journal of the Textile Institute*, 2013, 104(3): 231-238.
- [3] Hajia, Rahbar R S, Kalantari B. The effect of hot multistage drawing on molecular structure and optical properties of polyethylene terephthalate fibers[J]. *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials*, 2012, 15(4): 554-560.
- [4] 江 渊, 国风敏, 孙 琳, 等. 傅里叶变换红外偏振光谱在涤纶工业丝结构表征中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2000, (5): 665-667.
- [5] Tae C H, 김우섭. Effects of heat-plate temperature in drawing process on the structure and dyeing properties of polyester fibers [J]. *Textile Science and Engineering*, 2005, 42(1): 29-34.
- [6] Smole M S, Sujica M Z, Kurecic M. Structure-properties relationship of poly(ethylene terephthalate) wool-type fibres[J]. *Fibers and Polymers*, 2008, 9(5): 561-565.
- [7] Youssefi M, Morshed M, Kish M H. Crystalline structure of poly(ethylene terephthalate) filaments[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(4): 2 703-2 709.
- [8] 纪桂生, 徐汝栋, 张瑞菁. 聚酯纤维碱水解机理与工艺研究[J]. *纺织学报*, 1981, (5): 63-69.
- [9] 胡智文, 傅雅琴, 陈文兴. 化学法聚酯纤维表面改性研究[J]. *纺织学报*, 2001, (4): 57-59.
- [10] 程贞娟. 改性聚酯仿真丝织物的碱处理[J]. *纺织学报*, 1997, (1): 34-37.
- [11] 白秀娥. 氢氧化钠的乙醇溶液对聚酯纤维的碱处理[J]. *合成纤维*, 2003, (5): 10-11.
- [12] 郑 敏, 宋心远. 超声波/碱协同处理聚酯纤维表面低聚物的研究[J]. *印染助剂*, 2004, (5): 8-10.
- [13] 王 健, 马 驰, 陈尔凡. 等离子体表面改性技术[J]. *辽宁化工*, 2012, (5): 486-487.
- [14] 王成群, 王 琛, 贺云云. 低温等离子体技术及其对纤维表面改性的研究进展[J]. *印染助剂*, 2007, (9): 7-11.
- [15] Sojka-Ledakowicz J, Kudzin M H. Effect of plasma modification on the chemical structure of a polyethylene terephthalate fabrics surface[J]. *Fibres & Textiles In Eastern Europe*, 2014, 22(6): 118-122.
- [16] Takke V, Behary N, Perwuelz A, *et al.* Surface and adhesion properties of poly(ethylene glycol) on polyester (polyethylene terephthalate) fabric surface: effect of atmospheric plasma treatment[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122(4): 2 621-2 629.
- [17] Liu X-D, Sheng D-K, Gao X-M, *et al.* UV-assisted surface modification of PET fiber for adhesion improvement [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 264(6): 1-9.
- [18] Mehmood T, Kaynak A, Dai X J, *et al.* Study of oxygen plasma pre-treatment of polyester fabric for improved polypyrrole adhesion[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 143(2): 668-675.
- [19] 于伟东. 涤纶等离子体表面改性及粘结性研究[J]. *中国纺织大学学报*, 1994, (1): 65-71.
- [20] 陈杰榕, 李尊朝, 王雪燕, 等. 氧等离子体处理提高涤纶纤维表面亲水性的机理[J]. *西安工程科技学院学报*, 1997, (1): 54-59.
- [21] 敖 玲, 钮金真, 胡建芳, 等. 冷等离子体对聚酯(PET)表面改性的 XPS 研究[J]. *内蒙古大学学报(自然科学版)*, 1999, (3): 82-85.
- [22] 秦 伟, 张志谦, 黄玉东, 等. 冷等离子体处理对涤纶纤维表面性能的影响[J]. *材料科学与工艺*, 2001, (1): 23-25.
- [23] Vohrer U, Hegemann D, Oehr C. XPS, AES, and AFM as tools for study of optimized plasma functionalization [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, 375(7): 929-934.
- [24] 唐晓亮, 任忠夫, 李 驰, 等. 常压等离子体表面改性涤纶织物[J]. *纺织学报*, 2007, (8): 63-65, 74.
- [25] Junkar I, Vesel A, Cvelbar U, *et al.* Influence of oxygen and nitrogen plasma treatment on polyethylene terephthalate (PET) polymers[J]. *Vacuum*, 2009, 84(1): 83-85.
- [26] Zheng Z, Ren L, Feng W, *et al.* Surface characterization of polyethylene terephthalate films treated by ammonia low-temperature plasma [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(18): 7 207-7 212.
- [27] 张瀚文, 郭 颖, 黄晓江, 等. 不同成分等离子体对 PET 薄膜表面亲水性改性的影响[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2013, (2): 255-258.
- [28] 徐旭凡. 壳聚糖对涤纶织物处理的探讨[J]. *纺织学报*, 2003, (5): 78-80, 6.
- [29] 杨 斌. 涤纶织物胺碱工艺及壳聚糖涂膜整理研究[J]. *浙江工程学院学报*, 2000, (1): 3-6.
- [30] 宋移团, 王 锐, 张大省. 衣康酸/丙烯酸与聚酯织物接枝共聚性能[J]. *纺织学报*, 2007, (3): 16-19.

- [18] 杨栋梁.织物的金属化处理及其产品应用前景(二)[J].印染,2001,27(10):43-47.
- [19] 赵亚萍.化学镀在织物金属化处理中的应用[J].印染,2008,(12):39-42.
- [20] 刘荣立.涤纶织物银-镍双层化学镀研究[J].天津工业大学学报,2008,27(2):36-39.
- [21] 张辉.涤纶织物铜-银双层化学镀研究[J].表面技术,2008,37(2):21-23.
- [22] 刘荣立.涤纶织物化学镀镍铜合金研究[J].青岛大学学报(工程技术版),2008,23(1):25-28.

Study of the Properties of Cu-Sn Metallization Cotton Fabric

A Ru-han¹, YANG Zhao^{2,*}, ZUO Tong-lin², YANG Jie²

(1.Fiber Inspection Bureau of the Inner Mongolia Autonomous Region, Hohhot 010011, China;
2.College of Light Industry and Textile, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010080, China)

Abstract: The cotton fabrics were proceeded electroless copper and tin plating. The surface morphology of the cotton fabric was observed and compared before and after plating using a scanning electron microscope. The fabric surface elemental analysis showed that the chemical plating and electroplating tin achieved the expected results. The result showed that the thickness of fabric increased, pilling property decreased and the insulation performance declined.

Key words: cotton fabric; plating; metallization; fabric properties

(上接第 13 页)

Research Progress on the Surface Modification of Polyester Industrial Yarn

PU Dan-dan¹, FU Ya-qin²

(1. College of Textiles, Henan University of Engineering, Zhengzhou 450007, China;
2.Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The structure and properties of polyester industrial yarn were introduced, and the defects in application of polyester industrial yarn were analyzed. The modification mechanism of the alkali treatment, plasma modification and graft modification and its application in the field of modified polyester were detailed. It indicated that the surface modification method of polyester fiber was used in many ways to improve the performance of polyester and the modified polyester performance characterization methods would be the future key research.

Key words: polyester industrial yarn; surface modification; alkali treatment; plasma technology; grafting modification

(上接第 21 页)

The Influences of Sodium Hydroxide Pretreatment on the Performances of Bamboo Pulp Fiber

YANG Chen

(Jiangxi Institute of Fashion Technology, Nanchang 330201, China)

Abstract: Bamboo virgin pulp fiber was treated by sodium hydroxide and the properties of the treated fiber were tested. The test results showed that the fiber weight loss rate, inflation rate and mass ratio resistance of bamboo pulp fiber were increased with processing time and concentration of sodium hydroxide except birefringence. The best time and concentration of the change interval of the all indexes above were all in 0~5 min and 75~105 g/L. The antistatic property and mechanical properties of fiber were both decreased after sodium hydroxide treatment.

Key words: sodium hydroxide; bamboo pulp fiber; weightlessness rate; inflation rate; mass ratio resistance; birefringence