

低温氧等离子体—壳聚糖对真丝织物的复合整理

陈黎, 黄晨*, 许云辉

(安徽农业大学轻纺工程与艺术学院, 合肥 230036)

摘要: 针对真丝织物易皱、抗菌性能差的问题, 采用低温氧等离子体对真丝织物进行预处理, 再用壳聚糖、柠檬酸溶液进行二浸二轧抗皱整理。对整理后的真丝织物进行力学性能和白度测试, 探讨了有关工艺因素对整理效果的影响, 确定了等离子体—壳聚糖对真丝织物抗皱整理的工艺。经整理后真丝织物的抗皱性能有较大提高, 折皱回复角可提高 50° 左右, 断裂强力和白度略有下降。结果表明, 真丝织物经低温氧等离子体—壳聚糖联合整理后, 壳聚糖与真丝纤维发生了接枝, 故其折皱回复性能得以提高, 纤维的结晶度有所下降。

关键词: 真丝织物; 低温氧等离子体; 壳聚糖; 抗皱性

中图分类号: TS141.8

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2012)06-1013-05

Finishing of silk fabrics with the combination treatment of low-temperature oxygen plasma and chitosan

CHEN Li, HUANG Chen, XU Yun-hui

(School of Light-Textile Engineering and Art, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract: For the poor wrinkle-resistant and poor antibacterial properties performance, silk fabrics were treated with low-temperature oxygen plasma before coordinated by chitosan-citric acid solution through double-dip-double-nip. The factors influenced on finishing results were studied and the anti-crease finishing process was obtained. The wrinkle-resistant properties of the finished fabrics were improved greatly and crease recovery angle could be improved more than 50°, while the breaking strength and the whiteness declined slightly. The results showed that the chemical crosslinking reaction occurred between chitosan and silk fiber when silk fabrics were carried out plasma-chitosan compound finishing, so the crease recovery performance was improved, and the crystallinity of the finished silk fabrics slightly decreased.

Key words: silk fabrics; low-temperature oxygen plasma; chitosan; wrinkle resistance

真丝织物因具有优雅的光泽, 柔软的手感, 轻盈飘逸的风格并具有一定的保健功能和优良的穿着舒适性能而倍受消费者青睐。但真丝织物在使用中存在着弹性差、易起皱、易泛黄、易起茸毛等缺点, 从而在很大程度上限制了真丝织物的使用^[1]。因此, 开发具有优良抗皱性能的真丝织物具有广阔的市场前景。近年来, 随着对纺织品服用性能要求的提高, 复合整理是真丝织物抗皱整理技术发展的趋势, 也是提高真丝织物品质、服用性能和商品价值的有效途径。

等离子体技术因具有改性仅发生在表面层, 不影响基体固有性能, 以及不产生污染, 节省能源、

降低成本等特点而被用于纺织材料改性处理^[2-3]。等离子体中的各类离解活性粒子可对材料表面进行刻蚀, 产生各种自由基, 使材料表面活化, 促进材料同整理剂发生交联反应, 增强结合效果^[4]。氧气等离子体可对纤维材料进行表面改性, 使其具有独特的效果^[5-6]。壳聚糖(CS)因有着良好的物理、化学性能和生物相容性、生物可降解性和对人体亲和性好^[7], 其作为一种天然抗皱、抗菌材料已被广泛的应用于纺织领域中, 将壳聚糖作为抗皱整理剂已成为学者研究的热点^[8-10]。

本试验先用低温氧等离子体对真丝织物进行预处理, 再用壳聚糖的柠檬酸溶液作为抗皱整理剂对

收稿日期: 2012-05-14

作者简介: 陈黎, 女, 硕士研究生。

* 通讯作者: 黄晨, 男, 教授。E-mail: silkhch@163.com

真丝织物进行整理。试验探讨了低温氧等离子体的射频功率、等离子体的处理时间对真丝织物抗皱性能的影响,并采用傅立叶变换红外光谱和扫描电镜对整理后的试样与壳聚糖的交联情况进行了分析。

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

1.1.1 材料 真丝双绉;壳聚糖(CS)、柠檬酸(CA)、次亚磷酸(HAP)、三乙醇胺(TEA)等均为AR级;壳聚糖(相对分子量为2 000~3 000,脱乙酰度 \geq 85%)。

1.1.3 仪器 DL-01型等离子体处理仪;SBDY-1数显白度仪;YG541A织物弹性回复仪;YG(B)026D-250型电子织物强力机;NEXUS-870型傅立叶红外光谱仪;S-4800扫描式电子显微镜;2027型X射线衍射仪。

1.2 整理工艺流程

低温氧等离子体处理 \rightarrow 壳聚糖整理液整理 \rightarrow 二浸二轧 \rightarrow 预烘(80 $^{\circ}$ C, 2 min) \rightarrow 焙烘(150 $^{\circ}$ C, 5 min) \rightarrow 热水洗(50 $^{\circ}$ C, 5 min) \rightarrow 冷水洗 \rightarrow 干燥 \rightarrow 性能测试。

1.3 处理方法

将经过脱胶的真丝织物置于等离子体处理仪反应室内的架子上,启动抽气装置,抽真空使反应室内的基础压力为30 Pa。然后再通入氧气(纯度99.99%)并调节压力保持在40 Pa(工作压力)后,开启射频器,调节反应功率为80 W,开始计时。将经等离子体处理好的真丝织物用壳聚糖溶液进行整理,壳聚糖整理液配方为:CS 0.5%, CA 7%, HAP 5%, TEA 4%, 浴比1:20, 轧余率85%~90%。

1.4 测试方法

1.4.1 折皱回复角测试 参照国家标准 GB/T 3819-1997 进行测试。

1.4.2 拉伸断裂强力测试 参照国家标准 GB/T 3923.1-1997 方法测试。

拉伸断裂强力保留率(%)=(处理后真丝织物的

断裂强力/原样的断裂强力) \times 100%。

1.4.3 白度测试 SBDY-1型数显白度仪进行测试,分别取3个不同部位测定平均值。

1.4.4 耐洗性测试 将整理后的真丝织物用2 g \cdot L $^{-1}$ 皂粉在50 $^{\circ}$ C、浴比1:30的条件下皂洗5 min,再用清水漂洗,80 $^{\circ}$ C烘干,作为洗涤1次,测试经不同次数洗涤后,试样的折皱回复角。

1.4.5 红外光谱(FTIR)分析 将试样剪成粉末,用KBr压片后进行测试,恒温20 $^{\circ}$ C,相对湿度65%,累积扫描50次,扫描分辨率2 cm $^{-1}$ 。

1.4.6 扫描电镜(SEM) 观察测试条件:喷金处理,恒温20 $^{\circ}$ C,湿度65%,扫描运行电压2~8 kV。

1.4.7 X射线衍射(XRD)分析 测试条件:管电压40 kV,管电流30 mA,扫描速度2($^{\circ}$) \cdot min $^{-1}$,2 θ 扫描范围5~45($^{\circ}$)。

2 结果与分析

2.1 等离子体处理对真丝织物整理效果的影响

2.1.1 等离子体处理功率对真丝织物性能的影响

保持等离子体工作压力为40 Pa,时间为5 min,改变等离子体功率分别为20 W、50 W、80 W、100 W和120 W,对真丝织物进行改性处理后再用壳聚糖溶液进行整理,分别测试织物的折皱回复角、断裂强力和白度,结果如表1所示。

从表1中可以看出,保持等离子体处理时间为5 min时,随着射频功率由20 W逐渐增加到120 W:真丝织物折皱回复角先增加后降低,但与原样相比,其折皱回复角都有很大提高,当等离子体射频功率为80 W时,折皱回复角最高,为309($^{\circ}$);随着等离子体功率的增加,断裂强力总体上小于原样,断裂强力保留率出现先提高后下降的现象,当功率大于80 W后,断裂强力保留率开始下降;随着等离子体功率的增加,真丝织物的白度相对于原样,均有所下降。

表1 等离子体的功率对真丝织物性能的影响

Table 1 Effects of different plasma power on the properties of silk fabrics

等离子体处理功率/W Power of treated plasma	折皱回复角/ $^{\circ}$ Crease recovery angle	断裂强力保持率/% Strength retention	白度/% Whiteness
0 (CK)	258	100	73.6
20	279	92.1	71.3
50	291	92.8	70.8
80	309	93.4	69.6
100	296	91.6	68.4
120	287	89.2	67.5

表 2 等离子体不同处理时间对真丝织物性能的影响
Table 2 Effects of plasma treatment time on the properties of silk fabrics

等离子体处理时间/min Plasma treatment time	折皱回复角/(°) Crease recovery angle	断裂强力保持率/% Strength retention	白度/% Whiteness
0 (CK)	258	100	73.6
1	286	90.3	71.2
3	297	92.0	70.5
5	307	93.1	69.3
8	291	89.6	68.4
10	279	88.7	68.1

其原因可能是等离子体处理织物时, 等离子体中的中性粒子通过连续不断的轰击作用, 使纤维表面大分子链断裂, 纤维弱结构增多, 造成真丝织物强力降低; 而等离子体轰击功率增大, 可在真丝表面形成分子碎片和一些异构化分子, 使纤维表面形成众多凹槽, 增加纤维间的摩擦力, 从而增加织物的断裂强力^[12]。但功率超过 80 W 时, 真丝织物纤维表面呈泡状并逐渐增多, 造成真丝纤维损伤过度, 真丝织物的断裂强力也随之下降。因此, 等离子体处理真丝织物的射频功率应控制在 80 W 以内。另一方面, 等离子体处理功率提高使真丝表面活化程度增强, 与壳聚糖羧酸溶液容易交联, 更多的壳聚糖在织物表面交联成膜, 故真丝织物抗折皱性增加; 但等离子体轰击在一定程度上破坏真丝中的氨基酸残基, 故织物白度降低。

2.1.2 等离子体处理时间对真丝织物性能的影响

保持工作压力为 40 Pa, 等离子体射频功率为 80 W, 等离子体处理时间分别为 1 min、3 min、5 min、8 min 和 10 min 对真丝织物进行改性, 再用壳聚糖进行整理, 分别测试真丝织物的折皱回复角、断裂强力和白度, 结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出, 随着等离子体处理时间的增加真丝织物的折皱回复角和断裂强力保持率都呈现出先升高后下降的趋势, 而白度都有所下降。当离子体处理时间为 5 min 时真丝织物的折皱回复角和断裂强力保持率都达到最大, 分别为 307(°)和 93.1%, 此时真丝织物的白度下降不大, 而后随着等离子体处理时间的延长折皱回复角和断裂强力保持率都有较明显下降。原因是真丝织物经等离子体处理后, 纤维表面因发生刻蚀作用而变得粗糙, 经壳聚糖整理后壳聚糖和纤维发生了交联作用, 交织点处丝纤维不易产生滑移, 故折皱回复角有所上升; 但等离子体处理时间过长, 织物表面受损严重, 造成织物整理后的折皱回复角下降。随着等离子体处理时间延长, 对织物表面产生的刻蚀作用使纤维表面粗糙度增加, 提高纤维间的抱合度, 纤维间以及

交织点处的摩擦力增加, 增大了真丝织物的拉伸强力。但等离子体轰击时间过长 (>5 min), 导致形成的酯键断裂, 使丝纤维大分子间的相对滑移增加, 同时真丝织物表面刻蚀加深, 纤维剥损严重, 故织物断裂强力降低^[11-12]。

当等离子体与真丝织物表面作用时, 会放出热量, 所以随着处理时间的延长, 造成织物的白度有所下降。因此, 等离子体处理时间应以 5 min 为宜。

2.2 等离子体—壳聚糖联合整理和壳聚糖传统工艺整理后真丝织物的耐水洗性能比较

分别将真丝织物经等离子体处理后再用壳聚糖溶液进行整理和将真丝织物直接用壳聚糖整理, 以折皱回复角为主要指标, 比较其耐水洗性能, 实验结果见图 1。

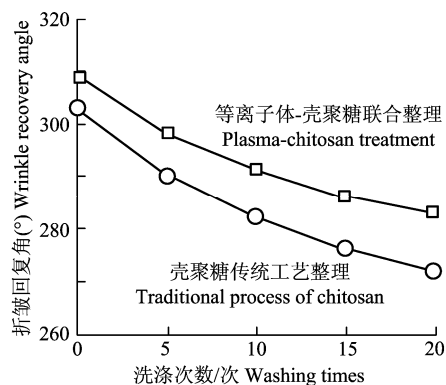


图 1 整理后真丝织物的耐水洗性能比较

Figure 1 Comparison of washing fastness of the finished silk fabrics

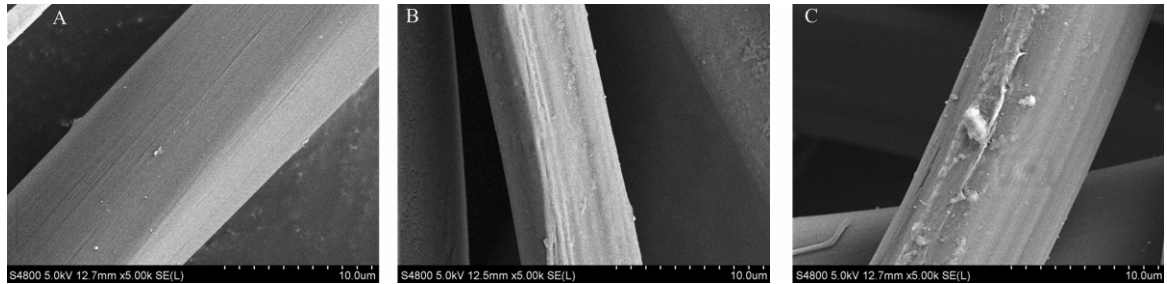
从图 1 可以看出, 随着洗涤次数的增加, 2 种整理后真丝织物的折皱回复角均下降, 但其折皱回复角仍大于未整理真丝织物的折皱回复角。等离子体—壳聚糖联合整理后的真丝织物经 20 次洗涤后, 其耐洗性变化趋势比单独经壳聚糖整理液处理的织物平缓, 随着真丝织物洗涤次数的增加, 其折皱回复角下降趋于恒定, 且洗涤前后的折皱回复角均高于经壳聚糖传统工艺整理的真丝织物。这说明

经过离子体—壳聚糖整理后由于真丝织物纤维表面结构的改性与活化,使得更多的壳聚糖以化学键合的方式固着在真丝纤维表面,提高了其固着率,使整理效果更为持久稳定,因而有较好的耐水洗性能。

2.3 等离子体—壳聚糖联合整理后真丝织物的表面形态分析

图2为普通真丝织物、等离子体处理的真丝织物和等离子体/壳聚糖联合整理的真丝织物的微观表面形态电镜图。由图2A可知,脱胶后的普通真

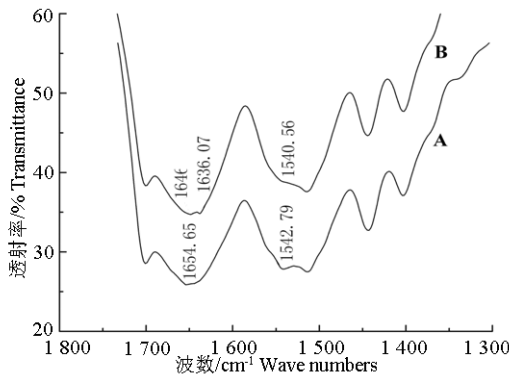
丝织物表面较为光滑和平整。而经等离子体处理的真丝纤维表面出现细小的纵向刻痕(图2B),这主要是由于等离子体对真丝纤维产生轰击,离解了纤维表面的活性粒子,使真丝表面产生刻蚀,导致真丝纤维中的部分弱结构被剥损和溶失。从图2C可以观察到,等离子体/壳聚糖联合整理的真丝表面存在明显的附着物,纤维表面变得较为粗糙。这说明真丝织物经氧等离子体活化处理后,壳聚糖分子通过吸附、渗透,在真丝表面形成一层弹性薄膜。



A: 普通真丝织物; B: 等离子体处理的真丝织物; C: 等离子体/壳聚糖联合整理的真丝织物
A: Original silk fabric; B: Silk fabric treated by plasma; C: Silk fabric treated by plasma and chitosan

图2 真丝织物纵向扫描电镜图

Figure 2 Silk fabric vertical scanning electron microscopy (sem)



A: 普通真丝织物; B: 等离子体/壳聚糖联合整理的真丝织物

A: Original silk fabric; B: Silk fabric treated by plasma and chitosan

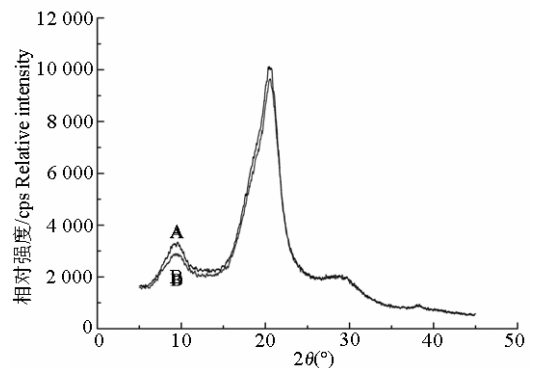
图3 真丝织物的红外光谱曲线

Figure 3 The infrared spectrum curves of silk fabric

2.4 等离子体—壳聚糖联合整理后真丝织物的红外光谱图分析

图3是真丝织物经等离子体和壳聚糖处理前后的FT-IR红外曲线。由图3可以看出,普通真丝织物分别在 1654.65 cm^{-1} 和 1542.79 cm^{-1} 处出现了酰胺I和酰胺II的无规卷曲构象特征峰,而经过等离子体和壳聚糖整理后,酰胺I和酰胺II的无规构象峰对应的波数变为 1646.93 cm^{-1} 和 1540.56 cm^{-1} ,

均向低波数方向偏移,这是因为壳聚糖通过氢键、范德华力等作用力与丝素结合,使真丝肽链中各原子周围的化学环境发生改变。同时整理后的真丝织物的酰胺II无规则构象特征峰强度减弱,且红外曲线B中在 1636.07 cm^{-1} 处出现了酰胺I的 β 折叠特征吸收峰,这表明真丝织物经等离子体和壳聚糖的复合整理后,丝素蛋白内部的部分大分子链无规结构呈现 β 化趋势。



A: 普通真丝织物; B: 等离子体/壳聚糖联合整理的真丝织物

A: Original silk fabric; B: Silk fabric treated by plasma and chitosan

图4 真丝织物的XRD衍射曲线

Figure 4 The XRD diffraction curves of silk fabric

2.5 等离子体—壳聚糖联合整理后真丝织物的 XRD 分析

图4是普通真丝织物和经等离子体/壳聚糖联合整理后的真丝织物 X 射线衍射图。从图可以看出, 接枝前后的真丝织物 XRD 曲线形状相似, 且主要 X 射线衍射特征峰所对应的衍射角度相接近, 这说明壳聚糖接枝后真丝织物的聚集态结构没有发生根本变化。同时接枝壳聚糖的真丝织物衍射曲线强度略低于普通真丝, 这是由于壳聚糖分子渗透到纤维内部的无定形区接枝反应, 削弱丝素大分子间氢键作用, 破坏分子链段的整齐排列, 使真丝纤维内部结构松弛, 故经等离子体—壳聚糖联合整理后的真丝织物结晶度降低。

3 结论

等离子体—壳聚糖联合整理, 可提高真丝织物的抗皱性能, 其折皱回复角比原样提高 50° 左右, 真丝织物的断裂强力和白度都有一定的下降, 但下降程度不大, 织物的耐洗性也得到明显改善, 整理效果更为持久稳定。

等离子体—壳聚糖对真丝物抗皱整理的最佳工艺为: 等离子体射频功率分别为 80 W, 处理时间为 5 min。

傅立叶变换红外光谱图分析表明: 真丝织物经等离子体—壳聚糖联合整理后, 壳聚糖与真丝纤维发生了接枝, 使 N 元素缔合在真丝纤维上, 但是等离子体处理工序没有在真丝纤维大分子上引入新的基团。

扫描电镜分析表明: 真丝织物经低温氧等离子体处理后, 真丝纤维表面因刻蚀作用而变得粗糙,

纤维表面得到活化效果, 经整理后壳聚糖共价交联在真丝织物表面, 织物交织点处纱线不易产生滑移, 故折皱回复角有所提高; X 射线衍射分析表明: 经等离子体—壳聚糖联合整理的真丝织物结晶度有所降低。

参考文献:

- [1] 黄才荣. 真丝化学接枝改性及性能的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2002.
- [2] 叶华萍. 低温等离子体对纤维表面的改性[D]. 杭州: 浙江工程学院, 2003.
- [3] 谢洪德. 等离子体组成及其在纺织上的应用[J]. 国外丝绸, 2003(6): 34-36.
- [4] 陈宇岳, 邹利云, 盛家镛, 等. 柞蚕丝经低温氧等离子体处理后的结构变化研究[J]. 丝绸, 2001(12): 7-9.
- [5] 王成群, 王琛, 贺云云. 低温等离子技术及其对纤维表面改性的研究进展[J]. 印染助剂, 2007, 24(9): 7-11.
- [6] 周晓东, 朱平, 盛冰冰, 等. 低温等离子技术在纺织品整理上的应用[J]. 印染助剂, 2007, 24(2): 8-12.
- [7] 邓炳耀, 高卫东, 姚静, 等. 壳聚糖抗菌整理棉织物的研究[J]. 纺织学报, 2006, 27(2): 45-48.
- [8] 王新平, 封云芳. 壳聚糖在真丝织物染整中的应用[J]. 印染, 1999, 25(8): 12-14.
- [9] Shin H, Tokino S, Ueda M, et al. Effect of ultraviolet irradiation on fixation of chitosan on cotton and poly (Ethylene Tele-phthalate) fabrics [J]. Sen'i Gakkaishi, 1998, 54(8): 400-406.
- [10] 杨栋棵. 壳聚糖在织物功能性整理中的应用(一)[J]. 印染, 2003(4): 34-36.
- [11] 任煜, 陈宇岳, 林红, 等. 低温氧等离子体处理对真丝纤维性能的影响[J]. 丝绸, 2002(12): 10-11.
- [12] 任煜, 尹永志, 宋凯峰. 壳聚糖/低温等离子体对棉织物联合整理研究[J]. 南通大学学报: 自然科学版, 2010, 9(1): 39-43.