

等离子体射频处理对对位芳纶纤维性能的影响

杨 陈

(江西服装学院,江西省现代服装工程技术研究中心,
江西省文化艺术科学重点研究基地中华服饰文化研究中心,南昌 330201)

摘 要 利用等离子体对 Kevlar49 纤维射频处理,并通过等离子体射频处理前后 Kevlar49 纤维的分子结构与机械性能变化来表征等离子体射频处理对对位芳纶纤维性能的影响。结果表明:经等离子体射频后 Kevlar49 纤维的表面出现了一定数量的凹凸坑穴与微纤维,增加了纤维的强力弱环数目,使得纤维表面摩擦性能增加,力学性能下降。而红外光谱与 X 衍射射线的测试表明,等离子体射频处理并未改变 Kevlar49 纤维的分子结构,综合 Kevlar49 纤维处理前后的各指标变化可知,等离子体对 Kevlar49 纤维射频处理提高了 Kevlar49 纤维的可纺性。

关键词 等离子体,对位芳纶,微观形貌,分子结构,纤维表面摩擦因数,力学性能

Influence of plasma radiofrequency on property of para-aramid fiber

Yang Chen

(Jiangxi Institute of Fashion Technology, Jiangxi Center for Modern Apparel Engineering and Technology, Jiangxi Culture and Art Science Key Research Base of Chinese Costume Culture Research Center, Nanchang 330201)

Abstract Properties influences of Kevlar49 fibers treated by plasma radiofrequency were studied by testing changes of molecular structure and mechanical properties before and after plasma radiofrequency treatment. Research showed that the surface of Kevlar49 fibers appeared a certain number of bump holes and micro fibers which were led to add the number of strength weak link and increased the fiber surface friction which were opposite to mechanical properties. However, its molecular structures still kept the same after plasma radiofrequency treatment which was got the conclusion by infrared spectroscopy and X radial diffraction testing. It was draw a conclusion that spinnabilities were improved by studying the various index changes of Kevlar49 fibers after plasma radiofrequency treatment.

Key words plasma, para aramid fiber, microtopography, molecular structure, fiber surface friction factor, mechanical property

对位芳纶纤维具有抗老化、绝缘、质轻、耐酸碱、耐高温和高强高模等特点,使其具有较长的生命周期,被广泛应用于特种防护材料、航空航天及电子设备等领域^[1-2]。芳纶纤维的开发极大促进了防护服装的进步,但由于其纤维表面摩擦因数较小,致使织物间纤维相对阻力较小,给服装加工带来了巨大难度^[3]。本研究通过等离子体射频处理对对位芳纶纤维表面进行刻蚀处理,提高纤维的可纺性,为新型芳纶防护服的设计应用提供一定的参考依据。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

Kevlar49 纤维(纤维细度为 1.77dtex),美国杜

邦公司;丙酮(分析纯),东莞市天瑞化工有限公司;溴化钾(分析纯),天津市塘沽恒利化工厂。

扫描电子显微镜(SEM, JSM6510 型),日本电子株式会社;尼高力红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS10 型),美国尼高力公司;X 射线衍射仪(XRD, XD-3 型),北京普析通用仪器有限责任公司;等离子体实验设备,湖北省等离子体化学与新材料重点实验室;程式恒温恒湿试验机(ZC-TH-408A 型),深圳市中创仪器设备有限公司;热风循环烘箱(RXH-27-C 型),泰州金诚制药机械有限公司;纤维摩擦因数测定仪(Y151 型),常州市双固纺织仪器有限公司;万能材料试验机(INSTRON 5590 型),美国英斯特朗公司。

基金项目:江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ181038)

作者简介:杨陈(1980-),男,硕士,副教授,主要研究方向为功能性纺织材料的开发。

1.2 纤维的等离子体射频处理

将 Kevlar49 纤维依 1:10 的浴比投入到室温的丙酮溶液中浸泡 6h 以除去 Kevlar49 纤维表面残留的纺丝油剂与附着物。用去离子水将丙酮浸泡后的 Kevlar49 纤维反复冲洗干净后,放置于 105℃ 热风循环烘箱中干燥 5h 后密封于真空密封袋中待用。季家友^[4]的研究表明,等离子体实验所用的氧气氛围优于氮气与空气氛围,因此本次研究选用氧气作为等离子体反应的气体氛围。具体实验操作如下:将上述干燥后的 Kevlar49 纤维放置于等离子体反应室中试样台后关闭等离子体反应室,并将其反应室抽真空至 5Pa 以下后接入氧气。对接入氧气的反应室再次进行抽真空至 5Pa 以下后接入氧气,重复操作 3 次,待其内部氧气气流稳定后,将射频电源功率调至 200W,并在 200W 射频电源功率条件下分别实验 0min、5min、10min 和 20min,其中为了保证纤维表面等离子体射频处理的均匀性,纤维正反面均进行 1/2 时间的射频处理。将上述等离子体射频处理的 Kevlar49 纤维置于真空密封试验袋中待用,分别记做 Kevlar49-0、Kevlar49-5、Kevlar49-10 和 Kevlar49-20。

1.3 测试与表征

使用 SEM 对 Kevlar49-0 与 Kevlar49-20 进行纤维纵向形貌观察,喷金时间 90s;使用 FT-IR 对 4 种样品进行测试,试样粉碎与溴化钾混合研磨均匀,分辨率为 4cm^{-1} ,每个纤维试样扫描 42 次;使用 XRD 对 4 种样品进行测试,试样粉碎压片,Cu 靶,管压 36kV,管流 25mA,扫描范围为 $5\sim 50^\circ$,步长为 1.54nm ,步宽为 0.02° 。利用分峰软件对 XRD 进行分峰,并利用公式(1)~(2)^[5-6]分别计算等离子体射频处理前后 Kevlar49 纤维的结晶度与晶粒尺寸。

$$X_d = (1 - \frac{S_a}{S_a + S_{cr}}) \times 100\% \quad (1)$$

式中, X_d 为 Kevlar49 纤维结晶度,%; S_a 为 Kevlar49 纤维无定形峰积分面积; S_{cr} 为 Kevlar49 纤维峰积分面积。

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

式中, L 为 Kevlar49 纤维晶粒尺寸,nm; β 为 X 射线衍射峰半高宽,弧度; λ 为 X 射线衍射入射波长,取值 0.154nm ; k 为谢洛常数,取值 0.89。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

Kevlar49-0 与 Kevlar49-20 的纵向 SEM 图见

图 1。由图可见,Kevlar49-0 纤维表面光滑,纤维粗细均匀,Kevlar49-20 纤维表面出现了一定数量的坑穴、凸起与少量的沟壑,从而可以预测经等离子体射频处理后的 Kevlar49 纤维表面摩擦因数得到很好改善,这将在下面实验中得到验证。同时,纤维粗细均匀度下降,使得纤维的强力弱环数增加,从而影响纤维的力学性能。

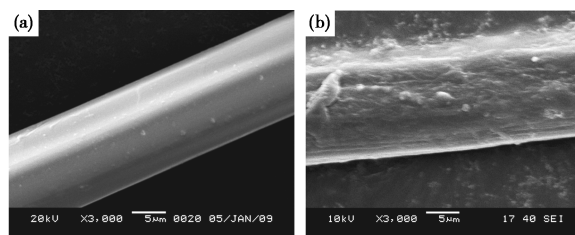


图 1 Kevlar49-0(a)与 Kevlar49-20(b)的纵向 SEM 图

2.2 FT-IR 分析

Kevlar49-0、Kevlar49-5、Kevlar49-10 和 Kevlar49-20 的 FT-IR 谱图见图 2。由图可知,在 $3300\sim 2800\text{cm}^{-1}$ 范围内不存在 C—H 伸缩振动特征峰,表明等离子体射频处理前后,Kevlar49 纤维均不存在 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_3$ 等饱和烷烃键。 1640cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动峰,说明存在酰胺 I 带;而 1260 和 1540cm^{-1} 处为 N—H 与 O=C—N 的变形耦合振动峰,说明存在酰胺 II 带和酰胺 III 带;N—C=O 面内弯曲振动和 C=O 面外弯曲振动分别在 650 和 520cm^{-1} 处,说明存在酰胺 III 带; 720cm^{-1} 处为 N—H 的面外弯曲振动峰,说明存在酰胺 V 带。 820 和 696cm^{-1} 处有吸收峰说明存在苯环结构。综合上述分析,可知经等离子体射频处理前后 Kevlar49 纤维的结构均为全芳香族酰胺,等离子体射频处理并未改变 Kevlar49 纤维的分子结构。

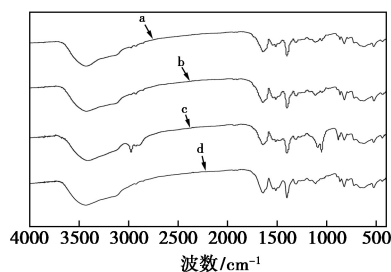


图 2 Kevlar49-0(a)、Kevlar49-5(b)、Kevlar49-10(c)和 Kevlar49-20(d)的 FT-IR 谱图

2.3 XRD 分析

Kevlar49-0、Kevlar49-5、Kevlar49-10 和 Kevlar49-20 的 XRD 谱图见图 3。根据图 3 计算结晶特征峰角度、结晶度与结晶度参数,结果见表 1。由表

可知,110、200 与 211 晶面所对应的特征峰 2θ 角度均在 20.5° 、 23° 与 29° 附近,说明等离子体射频处理前后 Kevlar49 纤维结晶特征峰均未发生变化,结合 FT-IR 分析说明等离子体射频处理并未改变 Kevlar49 纤维的分子结构。但主要晶面 200 晶面的晶粒尺寸随着处理时间增加逐渐减小,说明受等离子体射频处理的影响,结晶结构逐渐减小,从而影响了 Kevlar49 纤维的力学性能。

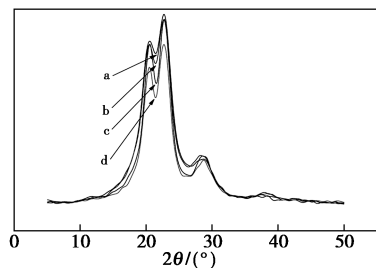


图 3 Kevlar49-0(a)、Kevlar49-5(b)、Kevlar49-10(c)和 Kevlar49-20(d)的 XRD 谱图

表 1 等离子体处理不同时间 Kevlar49 纤维晶体结构参数

样品	特征峰 $2\theta/(^\circ)$			200 晶面晶粒
	110	200	211	尺寸/nm
Kevlar49-0	20.51	22.99	28.98	3.99
Kevlar49-5	20.49	23.01	28.99	3.93
Kevlar49-10	20.51	22.98	29.00	3.87
Kevlar49-20	20.50	23.02	29.01	3.81

2.4 纤维表面摩擦因数分析

处理时间对 Kevlar49-0、Kevlar49-5、Kevlar49-10 和 Kevlar49-20 纤维表面摩擦因数的影响见图 4。由图可见,Kevlar49 纤维的静态与动态纤维表面摩擦因数均随着等离子体射频处理时间的增加而增加,结合 SEM 分析说明等离子体射频处理对 Kevlar49 纤维的纤维表面摩擦因数有一定的改善作用。

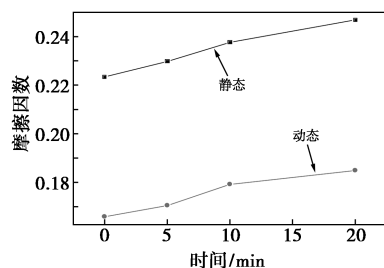


图 4 处理时间对 Kevlar49-0、Kevlar49-5、Kevlar49-10 和 Kevlar49-20 纤维表面摩擦因数的影响

2.5 力学性能分析

处理时间对 Kevlar49-0、Kevlar49-5、Kevlar49-10 和 Kevlar49-20 纤维力学性能的影响见图 5。由

图可见,Kevlar49 纤维的断裂强度与断裂伸长率均随着等离子体射频处理时间的增加而降低,结合 SEM 分析说明等离子体射频处理使 Kevlar49 纤维的强力弱环增加,降低了纤维的力学性能。通过计算纤维断裂强度降低幅度发现断裂强度下降幅度均低于 10%,说明即使经过 20min 的等离子体射频处理,也未能使纤维的力学性能有明显改变,这是因为对位芳纶纤维的内部分子结构是由苯环基团与酰胺键形成的共轭结构,内旋位能相当高,从而从分子结构上保证了纤维力学性能的稳定性。

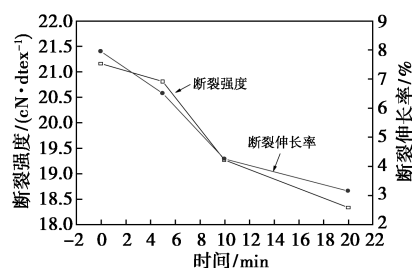


图 5 处理时间对 Kevlar49-0、Kevlar49-5、Kevlar49-10 和 Kevlar49-20 纤维力学性能的影响

3 结论

对 Kevlar49 纤维进行等离子体射频处理表明,等离子体射频并未改变 Kevlar49 纤维的分子结构,但处理后的纤维表面出现了一定数量的凹凸坑穴,改善了纤维的表面摩擦因数,降低了纤维的力学性能。综合纤维处理前后各方面指标变化,可以认为对 Kevlar49 纤维进行等离子体射频处理改善了 Kevlar49 纤维的可纺性。

参考文献

- [1] Zhu Jiaqi, Cao Wenxin, Yue Mingli, et al. Strong and stiff aramid-nanofiber/carbon-nanotube nanocomposites [J]. ACS Nano, 2015, 9(3): 2489-2501.
- [2] 李亚洲. 对位芳纶制备过程中液晶和取向结构变化的研究 [D]. 上海: 东华大学, 2016.
- [3] 林燕萍. 机织层合防弹面料的性能研究 [J]. 现代纺织技术, 2016(1): 23-26.
- [4] 季家友. 芳纶 III 表面改性及其与环氧复合体系的结构与性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [5] Ahtee M, Hattula T, Mangs J, et al. An X-ray diffraction method for determination of crystallinity of wood pulp [J]. Paperi ja Puu, 1983, 8(65): 475-480.
- [6] Bohn A, Fink H P, Ganster J, et al. X-ray texture investigations of bacterial cellulose [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2000, 201(15): 1913-1921.

收稿日期: 2017-12-10