

DOI: 10. 13475/j. fzx. 20180103406

芳纶纤维的冷等离子体处理及其老化性能

张美玲¹, 沈忆文¹, 王 瑞¹, 李先锋², 郑广伟³

(1. 天津工业大学 纺织学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387;
3. 北京维仕锦润纺织有限公司, 北京 101200)

摘要 为改善芳纶纤维与树脂基体之间的黏结性, 采用氮气冷等离子体技术对芳纶纤维进行改性, 借助扫描电子显微镜、原子力显微镜、X 射线光电子能谱仪及接触角测量仪观察和分析纤维的表面形貌、化学组分、表面润湿性及表面能的变化。结果表明: 样品处理后 24 h 内, 纤维表面粗糙度提高, C 含量减少, N 和 O 含量增加, 接触角由疏水转变为亲水, 表面能增大; 随着放置时间的延长, 纤维表面粗糙度保持不变, 非极性基团 C—C 和 C—H 含量增加, 极性基团 C—N、C—O 和 NH—C=O 含量减少, 表面能降低, 接触角增大, 最后趋于稳定; 放置 28 d 后, 接触角比未处理纤维降低了 27.8°, 表面能提升了 87%, 表明冷等离子体对表面的刻蚀和改性是永久的。

关键词 等离子体处理; 纤维改性; 芳纶纤维; 老化性能
中图分类号: TS 156 文献标志码: A

Cold plasma treatment and aging properties of aramid fiber

ZHANG Meiling¹, SHEN Yiwen¹, WANG Rui¹, LI Xianfeng², ZHENG Guangwei³

(1. School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;
3. Beijing Wei Shi Jinrun Textile Co., Ltd., Beijing 101200, China)

Abstract In order to improve the bonding performance between aramid fiber and resin matrix, the aramid fiber was modified by cold plasma in nitrogen gas. The surface morphology, chemical composition, surface wettability and surface energy aging properties of the aramid fibers treated by nitrogen cold plasma were studied with the increase of storage time. The fibers were observed by scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and contact angle meter. The results show that the surface roughness of the fiber obviously increases after 24 h treatment, the content of C on the fiber surface decreases and the contents of the N and O increase. The wettability changes from the hydrophobicity to hydrophilicity. The surface energy is improved. As time increases, the fiber surface remains rough. Non-polar groups C—C and C—H increase, the polar groups C—N, C—O and NH—C=O decrease, and the surface energy gradually reduces with the increase of contact angle, and finally tends to be stable. After 28 d, in comparison with the untreated fiber, the contact angle of the treated fibers reduces by 27.8°, and the surface energy increases by 87%. This indicates that the cold plasma etching and modification of the surface are permanent.

Keywords cold plasma treatment; fiber modification; aramid fiber; aging property

芳纶是具有高度取向、高度结晶的合成线形材料, 作为复合材料的增强纤维, 在航空航天、造船、汽车和军工等领域均有广阔的应用前景, 但是在复合材料中芳纶纤维并未完全发挥补强作用, 未经处理

的芳纶纤维表面活性基团少, 表面极性低, 在一定程度上影响了芳纶纤维与树脂基体之间的黏结^[1], 因此, 需要对芳纶纤维表面进行改性, 提高其表面活性, 以充分发挥芳纶在复

收稿日期: 2018-01-15

修回日期: 2018-08-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51303131); 天津市自然科学基金资助项目(13JCYBJC16800)

第一作者简介: 张美玲(1976—), 女, 副教授, 博士。主要研究方向为纺织材料与纺织品设计。E-mail: zhangmeiling@tjpu.edu.cn。

合材料中的作用^[2-3]。

芳纶纤维改性的方法主要有物理改性和化学改性: 化学改性易损伤芯层, 降低纤维本体强度, 污染环境; 物理改性可使纤维表面粗糙度增加, 提高纤维与基体的接触面积和润湿性, 不会对纤维产生损伤。等离子体物理改性可在不损害纤维内部结构的前提下对样品表面进行改性, 节约能源, 无污染, 时间短, 效率高, 目前该方法已得到广泛应用。Naebe 等^[4]采用大气压等离子体处理羊毛纤维, 研究放置时间内纤维的表面形貌和化学性质的变化。张春明等^[5]采用常压空气等离子体处理涤纶纤维, 研究涤纶纤维润湿性能的变化。倪新亮^[6]采用 O₂、N₂ 和 Ar 等离子体处理碳纤维, 结果表明: O₂ 化学性质活泼, 易与许多元素发生反应生成氧化物; Ar 是惰性气体, 不与其他元素反应; N₂ 介于二者之间。虽然等离子体处理对芳纶纤维表面的影响已被广泛研究, 但是有关填充 N₂ 冷等离子体处理芳纶纤维表面随时间老化性能的变化研究较少。

本文以 N₂ 为填充气体, 采用冷等离子体处理芳纶纤维, 测定了处理前后纤维的润湿性能(接触角)及表面能, 结合扫描电子显微镜、原子力显微镜和 X 射线光电子能谱仪等分析手段, 观察放置 28 d 内冷等离子体处理芳纶纤维表面润湿性、表面能、表面形貌、化学元素及官能团的变化, 探讨芳纶纤维表面经冷等离子体处理后亲水性和结合力的老化效应。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料: 芳纶基布, 纱线线密度为 37 tex, 织物组织为平纹 + 三立格, 面密度为 244.1 g/m², 经密为 366 根/(10 cm), 纬密为 278 根/(10 cm), 北京维仕锦润纺织有限公司。

仪器: HD-A 型冷等离子体改性处理仪(常州中科常泰等离子体科技有限公司); ZEISS Gemini SEM 500 型热场发射扫描电子显微镜(SEM, 德国 ZEISS 公司); CSPM 5500 型扫描探针显微镜(AFM, 广州市本原纳米仪器有限公司); JC2000D1 型接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司); K-alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国 Thermofisher 公司)。

1.2 冷等离子体改性芳纶织物的制备

将尺寸为 5 cm × 5 cm 的芳纶织物样品放置于冷等离子体反应室内, 抽真空, 待反应室内真空度达到 3 Pa 以下, 填充氮气并调节气流针阀, 将气压控制在 60 ~ 80 Pa。设定等离子体处理功率为 150 W、

处理时间为 120 s, 点击功率定时开, 然后开始实验, 120 s 后处理完毕, 顺时针关闭气流针阀。点击进气按钮, 当反应室内达到大气压, 开启反应室盖, 取出芳纶样品待用, 最后关闭反应室。

1.3 表征及性能测试

1.3.1 表面形貌观察

用镊子将芳纶纱线抽出, 截取 1 cm 长附在导电胶上, 对样品表面进行喷金、干燥处理, 使用热场发射扫描电子显微镜调试样品清晰度, 慢扫样品, 观察纤维表面的二维形貌变化。

将纤维从纱线中取出, 使用双面胶带安装在显微镜载玻片上, 采用扫描探针显微镜观察纤维表面的三维形貌变化。扫描范围控制在 280 ~ 300 kHz, 轻敲激励振幅的电压控制在 0.015 V 左右, 保证频率接收信号曲线正常。设置扫描频率为 1.0 Hz, 分辨率为 512 像素, 扫描范围为 0 ~ 3 000 nm, 选择轻敲模式对样品进行扫描。当针尖与样品之间有了交互作用后, 悬臂摆动, 激光反射产生偏移量。

1.3.2 表面润湿性接触角测试及表面能计算

采用接触角测量仪测试芳纶织物与蒸馏水的接触角, 观察纤维润湿性随放置时间的变化。取 1 cm² 芳纶织物黏于载玻片上, 调整亮度及载玻片位置至图像清晰, 逆时针缓慢旋转微量进样器, 释放蒸馏水, 测试织物与水的接触角。织物表面能的计算公式为

$$E = \gamma(1 + \cos\theta)$$

式中: E 为表面能, mJ/m²; γ 为水在 20 °C 时的表面张力, mN/m; θ 为接触角(°)。

1.3.3 表面化学成分测试

采用 X 射线光电子能谱仪测定芳纶纤维表面官能团及主要元素含量。激发源为 AlK α 射线, 用 C1s 做能量校准, 扫描区间为 280 ~ 295 eV。

2 结果与讨论

2.1 冷等离子体改性前后芳纶性能的变化

从恒温恒湿室中取出密封袋中的样品, 测试并分析未处理以及处理后 24 h 样品的性能。

2.1.1 表面形貌分析

图 1 示出氮气冷等离子体处理前后芳纶纤维的形貌。可以看出: 未经处理的纤维表面相对光滑平整, 无特殊明显的凹凸不平现象; 而经改性后的纤维形貌表现出很深的裂缝^[7-8]。这是因为活性粒子轰击纤维表面产生很高的能量, 对芳纶表面产生了强的刻蚀效果, 使纤维表面凹凸不平, 粗糙度增加, 增大了芳纶纤维与树脂基体的接触面积, 黏结才能更

牢固^[9-10]。

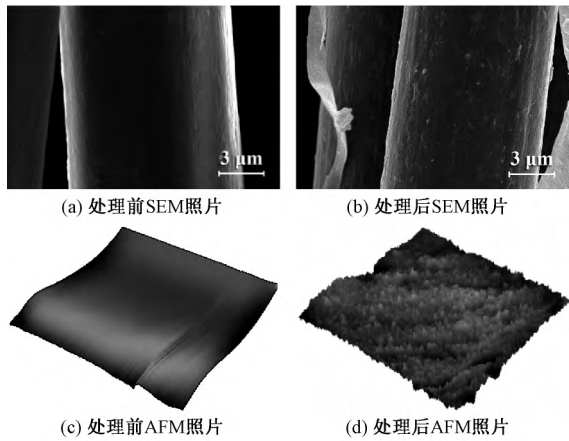


图 1 氮气冷等离子体处理前后芳纶纤维的形貌图

Fig. 1 Morphologies of aramid fiber before and after nitrogen cold plasma treatment.

(a) SEM image before treatment; (b) SEM image after treatment; (c) AFM image before treatment; (d) AFM image after treatment

2.1.2 表面化学元素分析

表 1 示出等离子体处理前后纤维表面碳、氧、氮的含量。可以看出: 未处理纤维表面元素含量与处理后的纤维表面元素含量存在明显差别, 碳原子的含量经冷等离子体处理后显著降低, 而氧、氮原子含量增加, 氮含量增加近 2 倍。说明氮气冷等离子体处理改善了芳纶纤维的亲水性以及纤维与树脂基体的黏结性^[11]。

表 1 冷等离子体处理前后芳纶纤维表面元素含量

Tab. 1 Element content of aramid fiber before and after plasma treatment

	plasma treatment			%
处理前后	Cl _s	O _{1s}	N _{1s}	
未处理	72.5	18.1	2.3	
处理后	60.4	25.2	6.8	

2.1.3 表面润湿性接触角及表面能分析

芳纶纤维与蒸馏水的接触角用于确定润湿性的变化, 冷等离子体处理前后芳纶纤维与蒸馏水的接触角由未处理时的 114.6° 降到 21.5°, 下降幅度为 81.2%。接触角越小, 纤维表面对水分子的润湿性越好, 芳纶纤维表面由疏水性转为亲水性。说明氮气冷等离子体处理后芳纶纤维的润湿能力增强, 良好的润湿性是实现黏接的必要条件。芳纶纤维的表面能由未处理时的 42.5 mJ/m² 改善至处理后的 140.5 mJ/m², 可增强其他黏合剂或树脂基体在芳纶纤维上的润湿性, 提高二者的黏合强度。

2.2 冷等离子体处理后芳纶的老化性能

从恒温恒湿室中取出密封袋中的样品, 测试并比较分析放置 1、3、7、14、21、28 d 后样品的性能。

2.2.1 表面形貌的变化

图 2、3 分别示出不同放置时间的芳纶纤维的二维和三维表面形貌图。可见, 在不同取样区域, 经过了不同的放置时间, 放置 28 d 内纤维的二维和三维表面形貌依然存在凹凸不平, 呈现了显著的粗糙度。

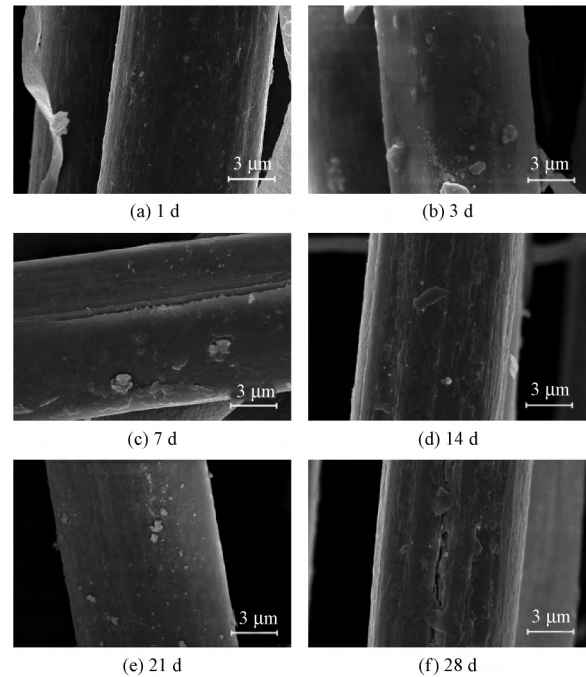


图 2 芳纶纤维放置不同时间的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of aramid fiber surface stored for different time

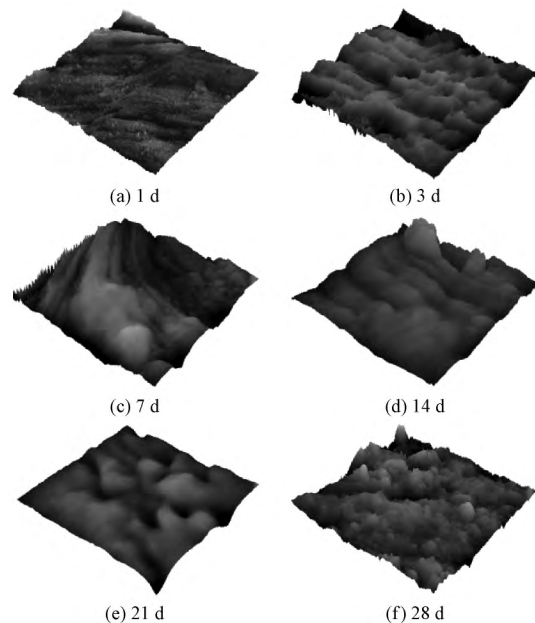


图 3 芳纶纤维放置不同时间的 AFM 照片

Fig. 3 AFM images of aramid fiber surface stored for different time periods

由分析可知: 冷等离子体改性芳纶纤维的物理刻蚀是有效的; 经冷等离子体处理后, 随放置时间的

延长,芳纶纤维的形貌依然保持了一定的粗糙度,纤维的比表面积增加^[4]。

2.2.2 表面官能团的变化

图 4 示出放置不同时间的芳纶纤维 C 元素分峰图。可以看出,芳纶纤维的表面主要由 C、O 和 N 组成,C1s 的高分辨光谱的范围为 280 ~ 295 eV,步

长为 0.1 eV,氮气作为反应气体,参与表面化学变化,并引入相应极性基团。C—C 和 C—H 的结合能为 284.5 eV,C—N 为 285.6 eV,C—O 为 286.7 eV 以及 NH—C=O 为 288.1 eV。根据官能团的峰面积,计算得到改性后 28 d 内芳纶纤维表面官能团含量变化,如表 2 所示。

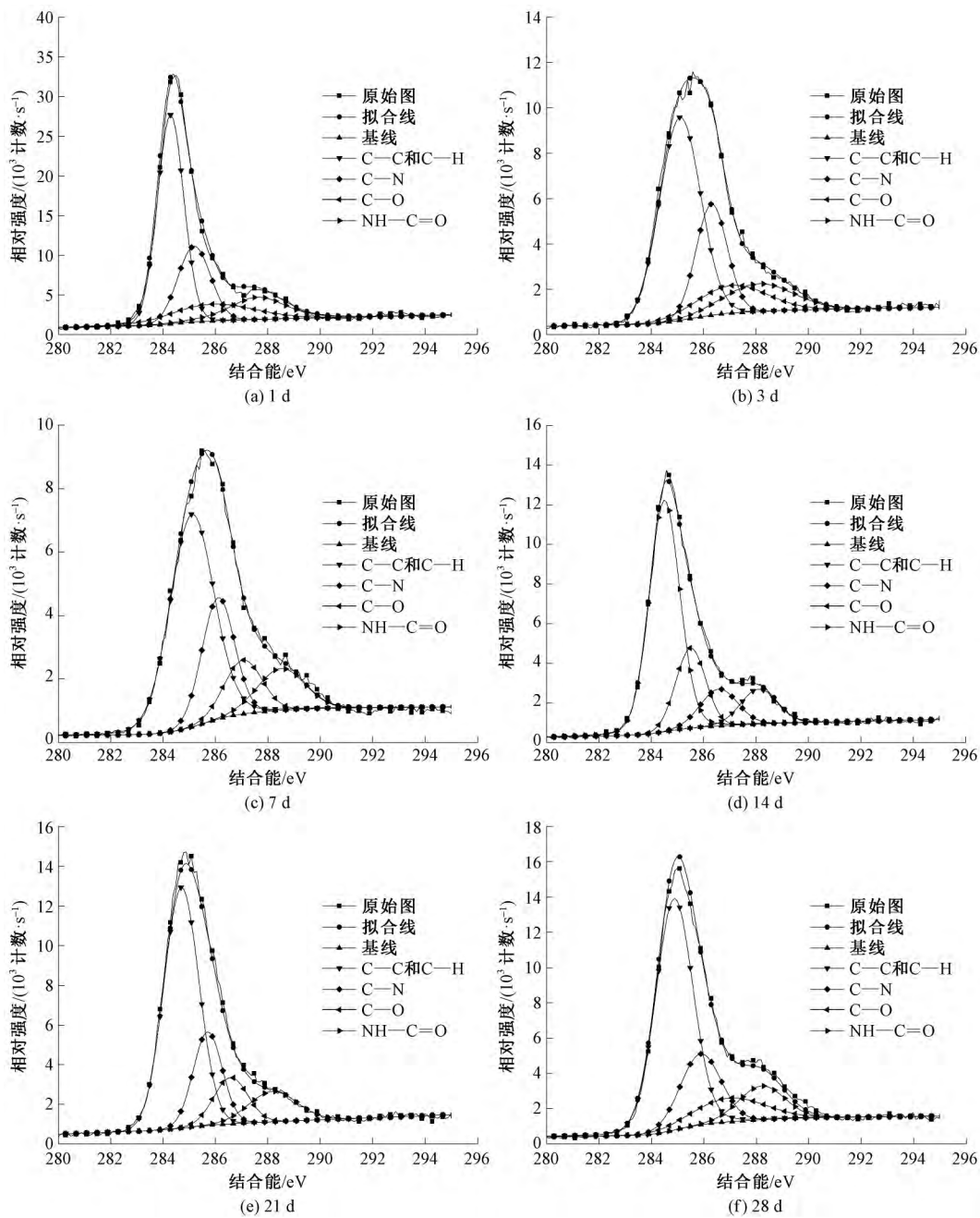


图 4 芳纶纤维放置不同时间的 C 元素分峰图

Fig. 4 C1s spectra of aramid fiber surface stored for different time periods

由于自由粒子的轰击使得芳纶纤维表面少量大分子链断裂,各基团含量也在发生变化。非极性基团 C—C 和 C—H 的含量持续增加,极性基团 C—N、C—O 和 NH—C=O 的含量随放置时间的延长保持下降趋势。放置 7 d 内,C—C 和 C—H 含量增加较快,7 ~

14 d 增长速率放慢,14 d 之后基本趋于稳定。相反地,放置 7 d 内,C—N、C—O 及 NH—C=O 含量呈递减趋势,7 ~ 14 d 含氮含氧官能团含量缓慢降低,14 d 后变化不大^[12-13]。

由于极性基团含量越高,对物质的吸附作用越

表 2 冷等离子体处理后 28 d 内官能团含量

Tab. 2 Functional groups contents of fabric within 28 d after plasma treatment

官能团	结合能/ eV	含量/%					
		1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d
C—C 和 C—H	284.5	51.1	53.3	57.1	59.2	59.4	59.4
C—N	285.6	22.6	22.2	19.4	19.1	19.1	19.1
C—O	286.7	13.0	12.3	12.0	11.4	11.2	11.2
NH—C=O	288.1	13.4	12.2	11.6	10.3	10.3	10.3

强,亲水性和润湿性越好。根据以上分析可知:非极性基团含量增多,极性基团含量降低,芳纶织物的亲水性和润湿性减弱^[14]。

非极性基团和极性基团含量的变化印证了润湿性与表面能的强弱。氮气冷等离子体处理可激发物质表面活性引发基团,在芳纶表面引入含氮的极性基团,从而增加纤维表面极性基团的含量,改善织物的润湿性能,增强纤维与树脂基体的黏结作用。老化性能的产生主要是因为纤维表面化学组分的变化影响了润湿性能的好坏^[15]。

2.2.3 表面润湿性及表面能的变化

图 5 示出常温大气中芳纶纤维的接触角与放置时间的关系。可知:未处理的织物在 28 d 内接触角变化很小,曲线平坦没有变化,接触角为 114.6°;冷等离子体处理后,样品显示出较强的润湿性能,接触角在前 7 d 由小变大;随后 7~14 d 内,接触角继续增大,但涨幅不大,14~28 d 内,织物与蒸馏水的接触角几乎稳定在 83.5°。

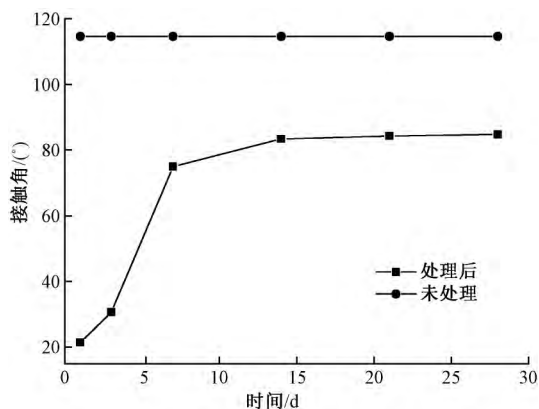


图 5 不同放置时间芳纶纤维与蒸馏水的接触角

Fig. 5 Contact angle with distilled water stored for different time periods

由此可看出:随着放置时间的延长,芳纶纤维与蒸馏水的接触角由小变大,由缓慢增加到趋于稳定,存在着不同程度的变化。28 d 后,接触角为 86.8°。虽然冷等离子体处理的织物已失去了开始的润湿性(接触角为 21.5°),但仍然比未处理织物(接触角为 114.6°)显著亲水,接触角降低了 27.8°。

表 3 示出处理后放置 28 d 内织物表面能的变化^[16]。可以看出:未经处理的织物表面能最低,液体成滴而不铺展;处理后的织物表面能增加显著(140.5 mJ/m²)。随着放置时间的延长,表面能降低并趋于稳定(79.4 mJ/m²),但是仍然比未处理织物的亲水性更强,提升了 87%。

表 3 不同放置时间织物的表面能

Tab. 3 Fabric surface energy after stored for different time periods

放置时间/ d	表面能/ (mJ·m ⁻²)	放置时间/ d	表面能/ (mJ·m ⁻²)
1	140.5	14	81.2
3	135.4	21	80.1
7	91.6	28	79.4

注:未处理织物表面能为 42.5 mJ/m²。

3 结 论

1) 经冷等离子体处理后,芳纶纤维表面粗糙度显著提高。在 28 d 的放置时间内,不同区域之间虽然存在形貌上的差异,但都保持了一定的粗糙度,物理刻蚀效果保持良好,增加了纤维与树脂基体之间的接触面积。

2) 改性后芳纶纤维的润湿性显著改善,表面能明显提高。在 28 d 的放置时间内,接触角由小变大,表面能降低,并趋于稳定,但是 28 d 后,润湿性的改善和表面能的提高都要优于未处理纤维,为树脂基体对芳纶纤维的亲水性提供了必要条件。

3) 经冷等离子体处理后芳纶纤维的 C 含量降低, N 和 O 含量增加,增加了纤维表面的润湿性,提高了纤维与树脂基体的黏接。随着放置时间的延长,非极性基团含量增加并趋于稳定,极性基团的含量降低并变得平稳,使得纤维的润湿性由强变弱,纤维的接触角由小变大。

FZXB

参考文献:

- [1] 程燕婷,孟家光,刘青. 碳纤维表面改性处理及其基本性能表征[J]. 纺织学报, 2016, 37(6): 22-26. CHENG Yanting, MENG Jiaguang, LIU Qing. Carbon fiber surface modification treatment and its basic performance characterization [J]. Journal of Textile Research, 2016, 37(6): 22-26.
- [2] 王彧婕. 介质阻挡放电等离子体改性芳纶纤维的界面性质的研究[D]. 成都: 四川大学, 2007: 32-39. WANG Yujie. Dielectric barrier discharge plasma modified aramid fiber interface properties of the study [D]. Chengdu: Sichuan University, 2007: 32-39.
- [3] 严志云,石虹桥,刘安华,等. 低温等离子体改性芳纶表面的 XPS 分析[J]. 纺织学报, 2007, 28(8): 19-22.

- YAN Zhiyun ,SHI Hongqiao ,LIU Anhua , et al. XPS analysis of low temperature plasma modified aramid surface [J] . Journal of Textile Research 2007 28(8) : 19 - 22.
- [4] NAEBE M ,DENNING R ,HUSON M G ,et al. Ageing effect of plasma-treated wool [J]. Journal of the Textile Institute 2011 ,102(12) : 1086 - 1093.
- [5] 张春明 ,房宽峻. 等离子体处理时效性与涤纶织物润湿性能关系 [J]. 棉纺织技术 ,2012 ,40(4) : 11 - 14.
- ZHANG Chunming ,FANG Kuanjun. The relationship between plasma treatment aging and wetting performance of polyester fabric [J]. Cotton Textile Technology 2012 , 40 (4) : 11 - 14.
- [6] 倪新亮. 碳纤维增强树脂基复合材料表面功能涂层制备研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学 ,2015: 12 - 28.
- NI Xinliang. Carbon fiber reinforced resin matrix composites surface functional coating preparation research [D]. Hefei: China University of Science and Technology ,2015: 12 - 28.
- [7] GUO F ,ZHANG Z ,LIU W ,et al. Effect of plasma treatment of Kevlar fabric on the tribological behavior of Kevlar fabric/phenolic composites [J]. Tribology International 2009 42(2) : 243 - 249.
- [8] OKELL S ,HENSHAW T ,FARROW G J ,et al. Effects of low-power plasma treatment on polyethylene surfaces [J]. Surface and Interface Analysis ,1995 , 23(5) : 319 - 327.
- [9] SU W ,CHANG H ,HONDA S ,et al. Nitrogen plasma-treated multilayer graphene-based field effect transistor fabrication and electronic characteristics [J]. Physica E: Low-dimensional Systems & Nanostructures ,2017 , 92(8) : 41 - 46.
- [10] PAPPAS D D ,BUJANDA A A ,DEMAREE J D ,et al. Surface modification of polyamide fibers and films using atmospheric plasmas [J]. Surface & Coatings Technology 2006 201(7) : 4384 - 4388.
- [11] HWANG Y J ,QIU Y ,ZHANG C ,et al. Effects of atmospheric pressure helium/air plasma treatment on adhesion and mechanical properties of aramid fibers [J]. Journal of Adhesion Science and Technology ,2003 , 17(6) : 847 - 860.
- [12] BODAS D ,RAUCH J ,KHANMALEK C ,et al. Surface modification and aging studies of addition-curing silicone rubbers by oxygen plasma [J]. European Polymer Journal 2008 44(7) : 2130 - 2139.
- [13] NAEBE M ,LI Q ,ONUR A ,et al. Investigation of chitosan adsorption onto cotton fabric with atmospheric helium/oxygen plasma pre-treatment [J]. Cellulose , 2016 ,23(3) : 2129 - 2142.
- [14] ZILLE A ,OLIVEIRA F R ,SOUTO A P ,et al. Plasma treatment in textile industry [J]. Plasma Processes and Polymers 2015 12(2) : 98 - 131.
- [15] NAEBE M ,COOKSON P G ,RIPPON J A ,et al. Effects of plasma treatment of wool on the uptake of sulfonated dyes with different hydrophobic properties [J]. Textile Research Journal 2010 80(4) : 312 - 324.
- [16] NAEBE M ,COOKSON P G ,DENNING R ,et al. Use of low-level plasma for enhancing the shrink resistance of wool fabric treated with a silicone polymer [J]. Journal of the Textile Institute 2011 ,102(11) : 948 - 956.