

摘 要

亚麻是一种重要的麻类纤维，因其优异的服用性能而受到人们的青睐。我国的亚麻资源非常丰富。但亚麻染色性能的不佳影响了亚麻面料和服装的开发。因此，改善亚麻的染色性能已经成为一个重要的研究方向。

随着全球经济的飞速发展和人们环保意识的提高，传统的湿式加工技术被希望用更环保的技术代替。本论文中采用了低温等离子体技术对亚麻进行处理引发接枝丙烯酸的反应来改善亚麻织物的染色性能。

本论文研究了大气压介质阻挡放电低温等离子体引发亚麻接枝丙烯酸的反应的可行性、接枝反应的影响因素及接枝前后亚麻织物染色性能的变化。

亚麻试样首先被放在介质阻挡放电等离子体中进行引发，引发后被迅速地投入丙烯酸溶液中进行接枝反应。采用紫外光谱、红外光谱、热分析、激光喇曼光谱对接枝共聚物进行表征。采用扫描电镜对接枝共聚物的结构进行分析。采用核磁共振对接枝机理进行探讨。接枝后的亚麻试样采用活性染料和阳离子染料进行染色。因重量法表示接枝率的方法误差较大，并且接枝的丙烯酸支链和阳离子染料中的碱性基团有对应关系，所以采用阳离子染料的上染率来表示接枝率。测试活性染料的上染率和染色牢度比较亚麻试样接枝前后的染色性能的改善。

在表征的过程中，接枝后的亚麻试样的紫外光谱在 600nm 处出现吸收，说明接枝后表面的化学成分发生了变化；红外光谱在 1730 cm^{-1} 处出现新峰，该处峰位是 -C=O 的特征吸收峰；激光喇曼光谱因强烈荧光的影响，只在 2875 cm^{-1} 有明显变化，峰位增加，说明 -CH_2 基团数目增多；热重分析和热差分析的曲线发生了变化，说明亚麻试样的失重、热分解温度和热分解速率都发生了变化。上述检测结果证明了大气压介质阻挡放电引发亚麻接枝反应的可行性。电子扫描显微镜的照片显示，接枝共聚物在亚麻试样表面分布不均匀，氮气引发的接枝物呈团状聚集体，空气和氮气引发接枝的接枝物出现光滑的凹凸表面。通过核磁共振的检测探讨亚麻试样的接枝机理，等离子体处理亚麻试样产生的自由基在空气中被氧化为过氧化物，过氧化物受热分解为自由基引发接枝反应的进行。

本论文还讨论了接枝反应的影响因素。等离子体处理气氛、等离子体处理时间、等离子体处理电压、接枝温度、接枝时间、接枝溶液浓度都会对接枝率产生影响。空气等离子体处理效果最佳，其次是氮气，然后是氦气。接枝率相对于等离子体处理时间、接枝温度和接枝溶液浓度出现最大值。随着等离子体处理电压、接枝时间的增加接枝率增加。该实验中合适的处理条件为等离子体处理气氛为空气、等离子体处理时间 30s、等离子体处理电压为 28KV、接枝温度 70℃、接枝时间 2h、接枝溶液浓度 60%。

通过接枝前后亚麻试样染色性能的比较得知活性染料的上染率、染色牢度、得色深度都有一定程度的提高，因此亚麻织物的染色性能得到改善。阳离子染料的上染率较高，但是水洗牢度不理想。

关键词：亚麻，介质阻挡放电，低温等离子体，接枝共聚，丙烯酸，染色性能

Abstract

Flax is an important kind of fibers, which is welcomed by people because of its excellent wearing property. The flax resource in our country is abundant. However, the defect of its dyeability hampers the development of flax cloth and apparel.

Since the global economy has developed rapidly and the awareness of environment protection has improved a lot, traditional chemical technology is hoped to be replaced by technology of protecting environment. In the thesis, low temperature plasma technology is employed.

The thesis researches the feasibility of grafting of AA onto flax by initiation of dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure, the related factors of graft copolymerization and the improvement of dyeability of flax fabric.

Flax samples are initiated by the dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure, and then perform the graft copolymerization in AA. The graft copolymer is analysed with ultraviolet spectrum, infrared spectrum, microraman spectrum, thermal analysis. The structure of graft copolymer is analysed with scanning electron microscope. The mechanism of grafting is discussed with the testing of nuclear magnetic resonance. The grafted flax samples are treated by reactive dyeing and cationic dyeing. Because the error of gravimetric method is great and the carboxylic group of AA branched chain is corresponded to the alkaline group of cationic dye, the dye-uptake of cationic dye is applied to indicate degree of grafting. At last, the dye-uptake and dye fastness are attested to show the improvement of dyeability.

During the analyse of grafted flax samples, absorbance appears at 600nm in ultraviolet spectrum, which shows the chemical composition changes. New spectrum point appears at 1730 cm^{-1} in infrared spectrum, and it is caused by characteristic absorbance of -C=O . Because of the strong fluorescent, that line strength increases at 2875 cm^{-1} can only be obtained, which shows the increment of

-CH₂ The line shift of TA and DTA also happens and shows that the weight loss, thermal cleavage velocity and thermal cleavage temperature has changed. All the above prove that the feasibility of grafting onto flax by initiation of dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure. The scanning electron micrographs show that the graft polymer on the flax surface is not uniformly distributed. The polymer structure under nitrogen treatment appears glomerate, and it appears as smooth convex-concave surface. The mechanism of grafting is discussed that the grafting is initiated by the free radical generated by peroxide when heated. The peroxide is formed in air after the free radical is generated under dielectric barrier discharge plasma treatment.

The effect of gas of plasma treatment, time of plasma treatment, potential of plasma treatment, time of graft polymerization, temperature of graft polymerization and concentration of AA are also discussed. The result of air treatment is the best. The degree of grafting appears maximum when time of plasma treatment, temperature of graft polymerization and concentration of AA vary. The degree of grafting increases with the increment of potential of plasma treatment and time of graft polymerization. The optimal condition is air plasma treatment, 30s plasma treatment, 28KV plasma treatment, 70 °C graft polymerization, 2h graft polymerization and 60% AA.

The dyeability of grafted flax fabric is improved since the reactive dye dye-uptake, dye fastness and dye depth are enhanced. The dye-uptake of cationic dye is fairly high, but its dye fastness is not good.

Keywords: flax, dielectric barrier discharge, low temperature plasma, graft copolymerization, acrylic acid, dyeability

目 录

└─文摘

└─英文文摘

└─第一章引言

└─第二章文献综述

└─└─2.1 亚麻

└─└─└─2.1.1 亚麻

└─└─└─2.1.2 亚麻的特点

└─└─└─2.1.3 亚麻染色困难的原因

└─└─2.2 等离子体概述

└─└─└─2.2.1 等离子体概念

└─└─└─2.2.2 等离子体的产生方法

└─└─└─2.2.3 等离子体的产生过程

└─└─└─2.2.4 等离子体的分类

└─└─2.3 低温等离子体概述

└─└─└─2.3.1 低温等离子体的种类

└─└─└─2.3.2 低温等离子体的产生机理

└─└─└─2.3.3 低温等离子体的产生装置

└─└─└─2.3.4 低温等离子体表面处理的作用机理

└─└─└─2.3.5 低温等离子体表面处理发生的化学和物理反应

└─└─2.4 低温等离子体引发接枝聚合

└─└─└─2.4.1 低温等离子体引发接枝聚合的种类

└─└─└─2.4.2 低温等离子体引发接枝聚合的特点

└─└─└─2.4.3 低温等离子体引发接枝聚合的机理

└─└─2.5 低温等离子体在纺织上的应用

└─└─└─2.5.1 低温等离子体引发接枝聚合在纺织上的应用

└─└─└─2.5.2 低温等离子体改性和刻蚀在纺织上的应用

└─└─└─2.5.3 低温等离子体在纺织上的应用的总结

└─第三章实验方法

└─└─3.1 实验过程

└─└─└─3.1.1 实验所需样品、试剂和设备

└─└─└─3.1.2 样品准备

└─└─└─3.1.3 引发实验

└─└─└─3.1.4 接枝实验

└─└─└─3.1.5 染色实验

└─└─3.2 接枝共聚物的表征的测试

└─└─3.3 亚麻试样染色的测试

└─第四章结果和讨论

└─└─4.1 接枝共聚物的表征

└─└─└─4.1.1 接枝共聚物的证明

└─└─└─4.1.2 接枝共聚物的结构

└─└─└─4.1.3 接枝机理的探讨

4.2	接枝反应的影响因素	1
4.2.1	评价接枝反应的方法	1
4.2.2	等离子体处理时间对接枝率的影响	1
4.2.3	等离子体处理电压对接枝率的影响	1
4.2.4	接枝时间对接枝率的影响	1
4.2.5	接枝温度对接枝率的影响	1
4.2.6	接枝溶液浓度对接枝率的影响	1
4.2.7	等离子体气体压力对接枝率的影响	1
4.3	亚麻染色性能的改善	1
4.3.1	接枝前后亚麻试样上染率的变化	1
4.3.2	接枝前后亚麻试样染色牢度的变化	1
4.3.3	接枝前后亚麻试样得色深度的变化	1
4.3.4	接枝前后亚麻试样的染色机理	1
	第五章结论	1
	参考文献	1
	致谢	1

第一章 引言

麻类纤维在纺织业上占有重要的位置,为了适应世界市场的多种要求,80年代以来各国对麻类纤维的改性与开发工作相当重视。我国麻类资源非常丰富,开发高附加值、服用性能好的产品既符合世界市场的需要,又可以充分利用自然资源、提高国民生产总值。麻类纤维中,亚麻素有“纤维皇后”的美称,具有高吸湿性、快速温度传递性、极好的透气性、静电少等独特的优点,因此亚麻纤维备受青睐。在欧洲,亚麻西服以其粗犷的风格、优良的穿着舒适性成为人们的最爱。亚麻凉席已成为夏季人们不可缺少的生活用品。但是亚麻因其化学成分、物理结构等原因还有一些缺陷,其中亚麻染色困难、上染率低、染色不均匀成为了亚麻开发高档面料的瓶颈。因此,改善亚麻织物的染色性能,且同时保持亚麻本身优异的特性,将较大的提高亚麻的服用价值,开发出高附加值的服装面料,满足人们回归自然追求舒适的需求,并且充分利用我国丰富的亚麻资源,增加国民生产总值。

对于亚麻染色的研究的开展才刚刚起步,以往改善亚麻染色的方法往往采用阳离子化学改性法、化学接枝法、稀土法、涂料法、添加增深助剂等方法。其中阳离子化学改性是采用一种带有季铵盐阳离子的改性剂对亚麻进行改性,改性后的亚麻带有正电荷,对活性染料等阴离子染料有较好的吸附性,提高了上染率。稀土法是利用稀土离子的络合性能,将稀土掺杂在活性染料中提高上染率,但是处理过程中易产生沉淀及亚麻的风格会受到影响。化学方法接枝采用四价铈盐作引发剂,引发亚麻接枝乙烯类单体,能一定程度的提高上染率。上述方法可在一定程度上改善亚麻织物的染色性能,但这些化学方法存在成本高、不节水节能、污染环境等弊端,并破坏了纤维自身性能,综合效果不理想。

中国加入 WTO 以后,国际市场对绿色织物的需求和要求日益提高,环保的处理加工方法将是纺织品加工的趋势。同时随着高新技术的发展,人们对绿色织物的追求,环境问题的日益关注,化学改性将不是改性的发展方向。除了广泛应用的化学方法,还存在等离子体技术、辐射与预辐射技术、紫外线辐照技术等。辐射和预辐射技术,由于其穿透力强,易伤材料性能,且需要屏蔽,造

价很高,因此运用较少。紫外线辐射多有研究,其中一方面在于其成果较容易向电子加速器工业生产转化;但是该方法需要光引发剂,同时溶剂、单体较容易吸收紫外线造成屏蔽。等离子体技术处理材料,仅涉及从高分子材料表面到数十—一千埃左右的范围,能在显著改善材料表面性质的同时,不伤害材料的基质,并且等离子体处理属于干式反应体系,具有节水节能,降低成本,无公害等优点。科学家预言,等离子体处理技术是最有发展前景的处理技术。

等离子体方法处理纺织材料大体上可分为两种,一是表面改性和刻蚀,二是引发接枝聚合。前者虽然能够改善纺织材料的某些性能,但是其具有一定的失效性,随着时间的推移或者洗涤次数的增多,改性的效果会降低或者消失。引发接枝聚合则可以根据所要改善的性能在表面上接枝上相应的单体,并且不会影响本体的性质,改善效果持久。因此,等离子体接枝聚合被预计成为一种具有实用价值、前景诱人的纺织材料表面处理的新技术和新工艺。

丙烯酸属于乙烯类单体,且含有羧基。其中的双键可以和亚麻纤维发生接枝反应;接枝后的丙烯酸支链可以提高活性染料和阳离子染料的上染率,改善亚麻的染色性能。

因此,本论文中采用等离子体方法引发亚麻织物接枝丙烯酸单体改善亚麻的染色性能,这种方法不但可以改善亚麻的染色性能,不随时间而衰减;而且等离子体处理仅涉及亚麻纤维的表面,不破坏亚麻纤维自身的结构和性能,不影响亚麻织物本身的风格;处理过程系气固相干式反应体系,节水节能,无污染环境,操作简单容易控制,设备使用寿命长,具有很好的实用意义。

第二章 文献综述

2.1 亚麻

2.1.1 亚麻^[1]

亚麻属亚麻科亚麻属, 纺织用亚麻均为一年生草本植物。亚麻属韧皮纤维, 纤维成束的均匀地分布在茎的韧皮部分。亚麻的一个细胞就是一根单纤维, 一束纤维中约有 30-50 根单纤维。亚麻纤维通过脱胶破坏麻茎中的粘结物质如果胶等使韧皮层的纤维素物质与其周围组织成分分开而获得。亚麻的截面形状为多角形, 纤维细长, 两端封闭, 有胞壁。细胞长度为 17-25mm, 细胞宽度为 12-17um。亚麻主要成分为纤维素, 并含有其他成分。

2.1.2 亚麻的特点^[2]

在麻类纤维中, 亚麻素有“纤维皇后”的美称, 因其物理和化学结构具有高吸湿性、快速温度传递性、极好的透气性、静电少等独特的优点。这些特点使得亚麻成为重要的服用面料。但是作为服装面料, 亚麻的染色性能却影响了它的服用性能。亚麻染色困难, 染色不均匀, 并且色光暗淡。

2.1.3 亚麻染色困难的原因^[3]

亚麻的化学成分如表 2-1, 可以看出, 除纤维素外, 亚麻还含有半纤维素、木质素、果胶等成分, 这些成分极大的影响了亚麻的上染性能, 并且导致了亚麻上染的不均匀性。亚麻的物理结构如表 2-2, 亚麻的结晶度较高, 纤维排列整齐密实, 染料不易渗透, 因而上染率低。亚麻取向度高, 说明大分子的排列方向与纤维轴间的平行度高, 因此, 纤维的拉伸强度高, 伸长能力小, 弹性差, 染色时染料可占据的空间少, 染色困难, 因而染色性差。

表 2-1 亚麻的化学成分

品 种	含量/%					
	纤维重	半纤维重	果胶	木质素	脂肪	含氮物质
国产麻	71.60	15.54	1.78	6.65	3.42	0.91
法国麻	71.53	16.22	1.92	5.67	3.46	1.10
俄罗斯麻	69.62	15.95	1.68	7.98	3.65	1.12
棉纤维	94.00	0	0.90	0	0.60	1.20

表 2-2 亚麻的物理结构

纤 维	取向度	结晶度/%
国产亚麻	0.927	66.8
法国亚麻	0.923	64.4
俄罗斯亚麻	0.918	68.2
棉纤维	0.62 - 0.65	46 - 52

2. 2 等离子体概述

2. 2. 1 等离子体概念^[4]

等离子体是一种全部或部分电离了的气体状态物质, 含有原子、分子、离子亚稳态和激发态、电子、自由基等粒子, 并且电子、正离子与负离子的含量大致相等, 故名等离子体。按物质状态说, 等离子体是具有化学反应性的, 它的组成和特性与普通气体不同, 也称之为继固体、液体、气体之后的第四种物质状态。

2. 2. 2 等离子体的产生方法^[5]

等离子体可以通过多种方法产生。自然界中日光、雷电、日冕和极光都可以产生等离子体。实验室和工程上主要通过放电、燃烧、高频振荡、射频或微波、高压电源等来得到。

(1) 放电: 通过从直流到微波的所有频率带的放电可以产生不同的电离状态。

(2) 燃烧: 是通过燃烧使气体发生热电离的方法。火焰中的高能粒子相互碰撞发生电离称之为热电离。另外, 特定的热化学反应所放出的能量也能引

起电离。

(3) 光、X射线、 γ 射线照射：电离所需要的能量由光、X射线、 γ 射线提供。放电的起始电荷是电离生成的离子。这种离子形成的电荷密度一般较低。

(4) 冲击波：气体急剧压缩形成的高温气体，发生热电离生成等离子体。

(5) 激光照射：激光照射可使物质蒸发电离。这需要大功率的激光。

(6) 碱金属蒸气与高温金属板的接触：使碱金属蒸气与高温金属板接触生成等离子体。当气体接触到具有比电离能大的功函数的金属时则发生电离。碱金属蒸气的电离能小，故容易发生电离。

2. 2. 3 等离子体的产生过程^[6]

气体中极少数离子或电子在高频高压电场中被加速而得到较大动能，能量足够大的可使其碰到的分子电离而产生新的自由离子、电子、自由基等粒子，其中荷电粒子又被继续加速，再碰撞到其他分子使之电离，此过程循环往复而得到等离子体。气体也可以通过上述其他方式电离。电离生成的电子、正离子一般在短时间内又会再结合，回到中性原子或分子状态。此时，电子、正离子所具有的一部分能量就以电磁波、再结合粒子的动能、或者分子的离解能的形式被消耗。分子离解时往往生成自由基。而一部分电子与中性原子、分子接触，有生成负离子。因此，等离子体是电子，正、负离子，激发态原子、分子以及自由基混杂的状态。

2. 2. 4 等离子体的分类^[7]

当高温电子(10^4 - 10^5 K)在常温或接近常温的气体中飞行时，电子温度(T_e)与气体温度(T_g)间的平衡关系不成立($T_e \gg T_g$)，该领域的等离子体称为非平衡等离子体或者低温等离子体。在气体温度非常高($>10^4$ K)时， $T_e = T_g$ 的关系成立的领域，两者之间存在热平衡，该领域的等离子体称为平衡等离子体或者热等离子体，高分子化合物在这样的高温下都会发生热分解，因此热等离子体不适用于高分子化学。迄今为止，在分子化学领域所利用的就是低温等离子体，它是高分子合成、高分子材料界面反应与接枝的等离子源。

2.3 低温等离子体概述

2.3.1 低温等离子体的种类^[8]

低温等离子体种类如图 2-1

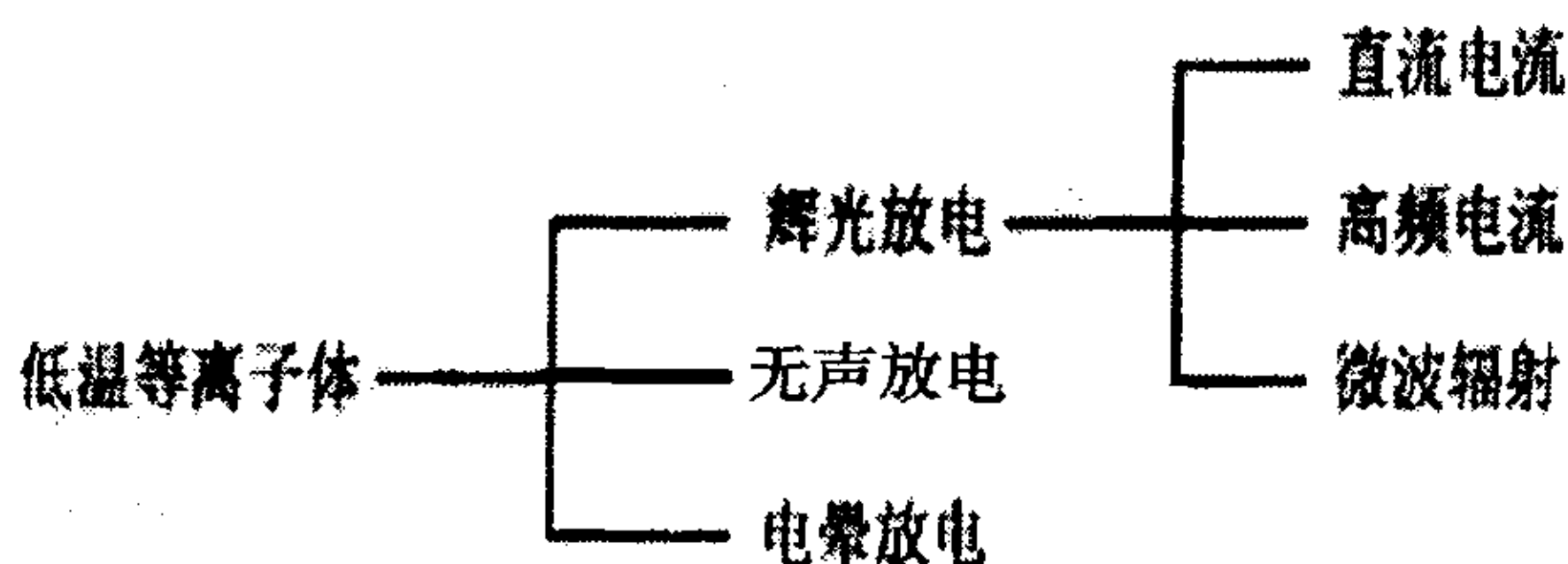


图 2-1 低温等离子体种类

按气体、外观和时间特性来区分各种放电类型如图 2-2 所示。辉光放电非常均匀，放电的状态如一层雾状。无声放电也即介质阻挡放电和电晕放电的放电状态不均匀。介质阻挡放电因其放电特征又名丝状放电，即放电时一次放电的通道是一根丝状的通道。交变电流的变化使得丝状放电不断产生，并随机分布在放电空间里。直流电源辉光放电、电晕放电、无声放电的典型特性参量如表 2-3 所示。这三种放电的工作频率比较低。射频放电的工作频率一般在 2-60MHz，典型的工作频率为 13.56MHz，这种放电的主要优点之一在于电极可置于放电容器之外，以免电极的腐蚀和等离子体受金属蒸汽的污染。低气压射频等离子体主要用于半导体工业中的刻蚀。高气压射频等离子体主要用于等离子体的加工。微波放电等离子体的频率一般在 0.3-10GHz，典型的工作频率为 2.45GHz，目前主要用于元素分离、激光介质的产生以及等离子体化学的研究。

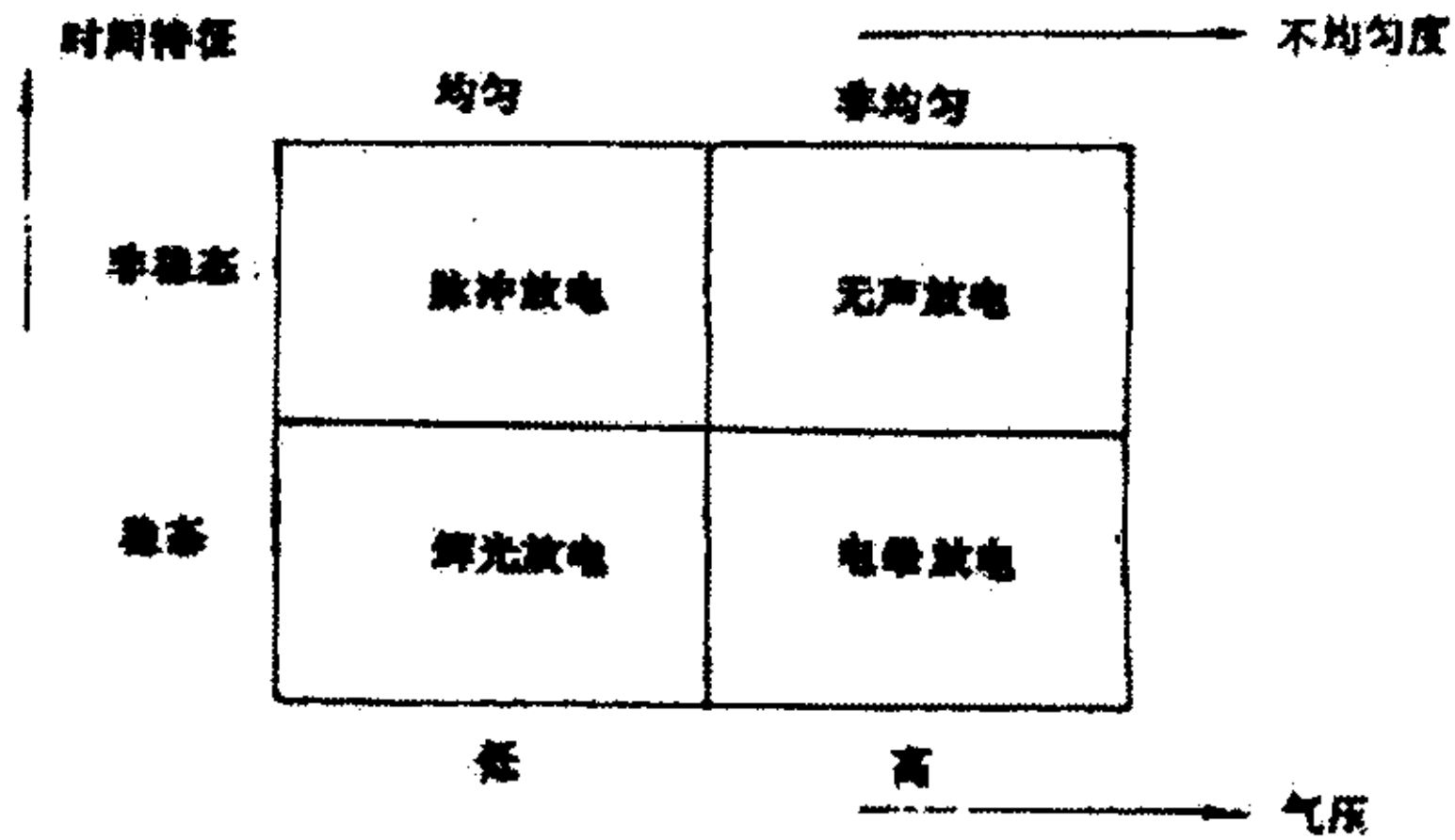


图 2-2 按时间特性、气压、均匀度区分各种放电类型

表 2-3 辉光放电、电晕放电、无声放电的特征参量

特征参量项目	放 电 类 型		
	辉光放电	电晕放电	无声放电
气压(p)	<10 mbar	1 bar	1 bar
电场(E)	10 V/cm	0.5~50 kV/cm	0.1~100 kV/cm
约化电场(E/p)	50 Td	2~200 Td	1~500 Td
电子能量	0.5~2 eV	5 eV	1~10 eV
电子密度	$10^8 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$	10^{13} cm^{-3}	10^{11} cm^{-3}
电离度	$10^{-6} \sim 10^{-5}$	小	10^{-4}

2.3.2 低温等离子体的产生机理

2.3.2.1 辉光放电的产生机理^[9]

在低压辉光放电中，给气体加上电场，则气体中存在的少量自由电子被加速，获得动能。由于低压分子间的距离比常压下显著大得多，电子在空间长距

离（或长时间）被加速，很容易达到 $10\sim 20\text{eV}$ 的能量。这种加速的电子与原子、分子碰撞使原子轨道、分子轨道断裂，从而使原子、分子离解成电子、离子、自由基等在常态下不稳定的化学基团。离解的电子在电场中再被加速，又使其他分子或原子离解。这样，气体就迅速形成了高度电离的状态——等离子体气体。电场加速对带电的离子也有影响，但是离子的质量比电子大得多，不大会具有动能，而中性的自由基完全不被加速。在低压下电离气体的特征是，只有电子作高速运动，使原子或分子持续离解，另一方面，体系中占质量主体的离子或中性基团不大具有动能（热能）。

2.3.2.2 电晕放电的产生机理^[10]

电晕放电是气体间施加高频高压，使气体绝缘破坏离子化，进而产生电晕放电。

2.3.2.3 介质阻挡放电的产生机理^[11]

介质阻挡放电也既无声放电或阻挡放电是一种特殊的气体放电。其结构特征之一是电极（至少一个电极）是被介质绝缘层所覆盖，所以没有直流通过，这种放电仅能工作在交流电源的情况下。在外电场 E_1 的作用下，气体中的电子被加速，如果获得足够的能量就产生电离。当 E_1 达到某一值 E_0 时就产生电子雪崩，空气被击穿，空间产生大量电子和离子。这些带电粒子在电极表面的绝缘层沉积下来并建立一内电场 E_2 ，该内电场的方向与外电场的方向相反。若忽略空间电荷的场，则放电空间的总电场由 (E_1+E_2) 决定。当随着放电的发展，电极上积累的电荷足够多时，总电场低到不能再使电子加速到足够的能量而使放电熄灭。这样从放电到熄灭形成一个电流脉冲。由于外加电场是交流电场，则反向的外电场又重复上述过程而形成一个反向的电流脉冲。连续的交流电场产生一连串交替反射的电流脉冲。所以这是一个放电着火又熄灭的暂态过程。

2.3.3 低温等离子体的产生装置^[12]

低温等离子体反应装置由反应器、电源部、匹配网络、真空系统、气体控制系统组成。在低温等离子体反应装置中特别重要的是包括电极部分的反应器的设计。

2.3.3.1 辉光放电的装置

辉光放电装置按反应器的形状可分为钟罩型和圆柱流通型,按电极的位置可分为内部电极方式和外部电极方式。另外还有按电能的供给方式分为采用一对电极板的电容耦合型的有极电极方式和采用诱导线圈的诱导耦合型的无电极方式。图 2-3 是采用内部电极的钟罩型等离子体反应装置。由于这种方式是内部电极方式,因此电功率利用效率高。但由于电极腐蚀或生成的聚合物附着在电极上,等离子体条件易变动,因此难以避免等离子体处理的高分子表面特性或等离子体聚合膜的物性不稳定问题。图 2-4 是采用外部电极的钟罩型等离子体反应装置。首先在等离子体反应腔中造成等离子体,接着将目的性气体导入该等离子体氛围中进行等离子体聚合反应。钟罩型等离子体反应装置容易控制聚合速度。图 2-5, 2-6 是圆柱流通型等离子体反应装置。图 2-5 是有极外部电极方式,使目的性等离子体气体迅速流过反应腔在分子材料的表面进行反应,同时迅速将反应生成的气体导出,从而保持反应的活化性。图 2-6 是诱导耦合型无极外部电极方式,在等离子体流的下游使单体流入进行等离子体聚合,单体不直接受辉光放电的作用,也称为后辉光放电。

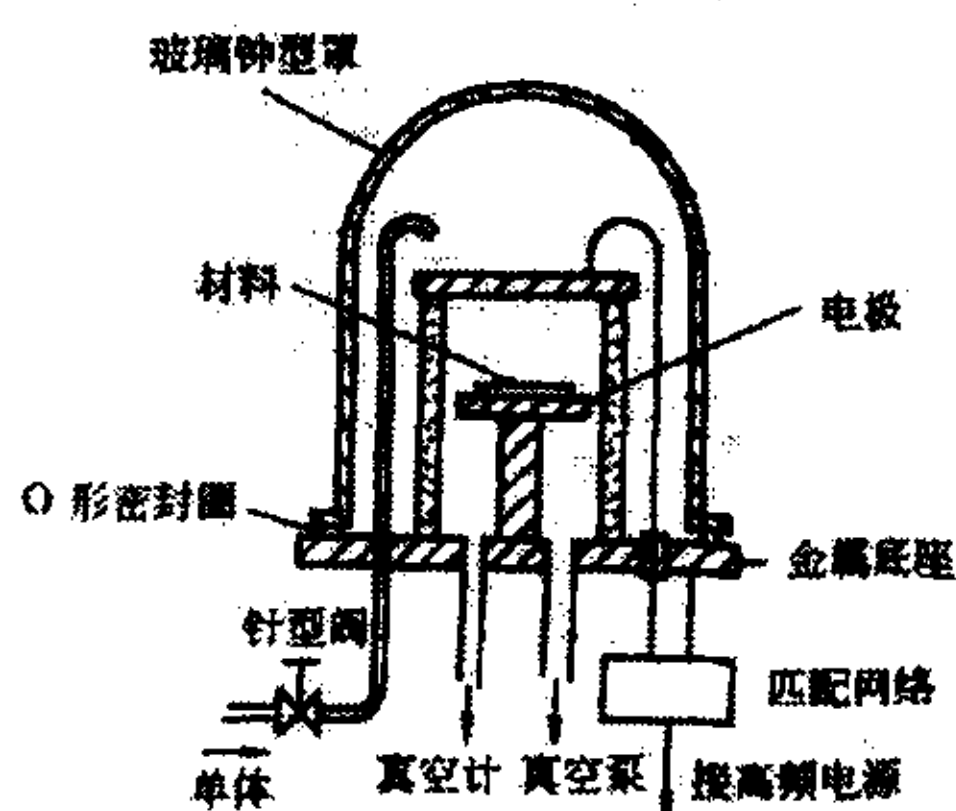


图 2-3 内部电极钟罩型反应装置

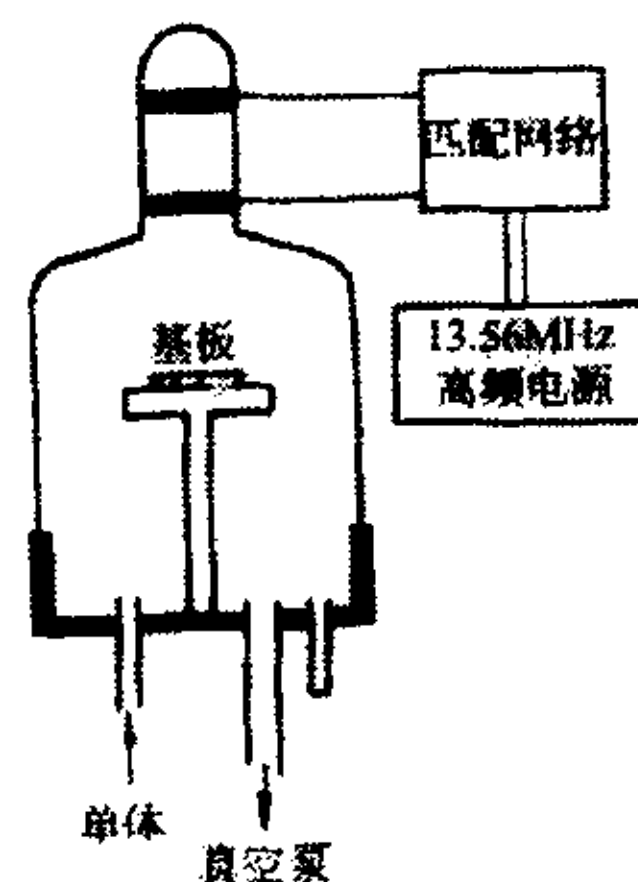


图 2-4 外部电极钟罩型反应装置

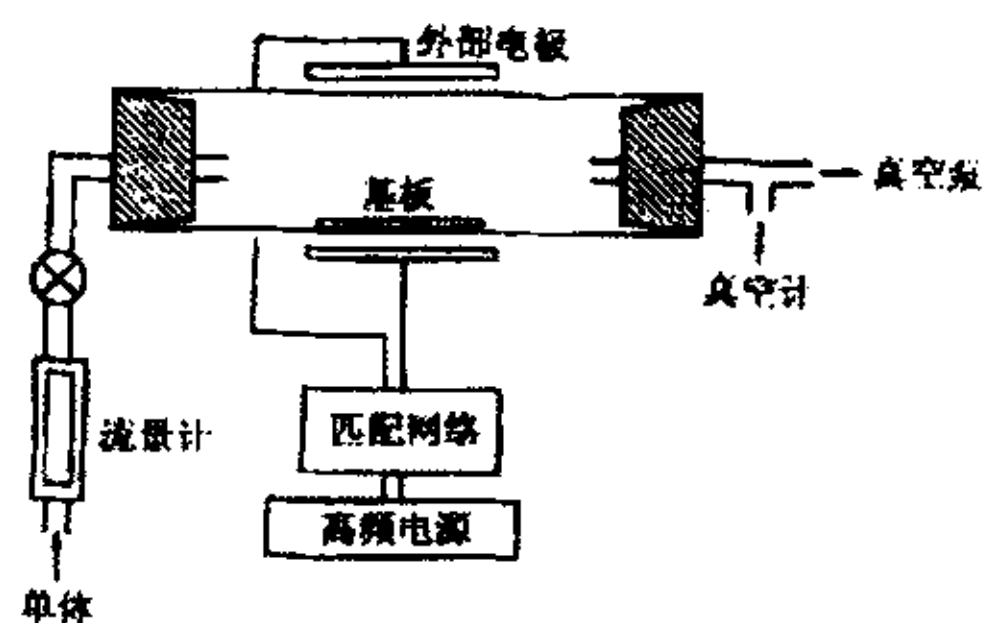


图 2-5 有极外部电极圆柱流通型
反应装置

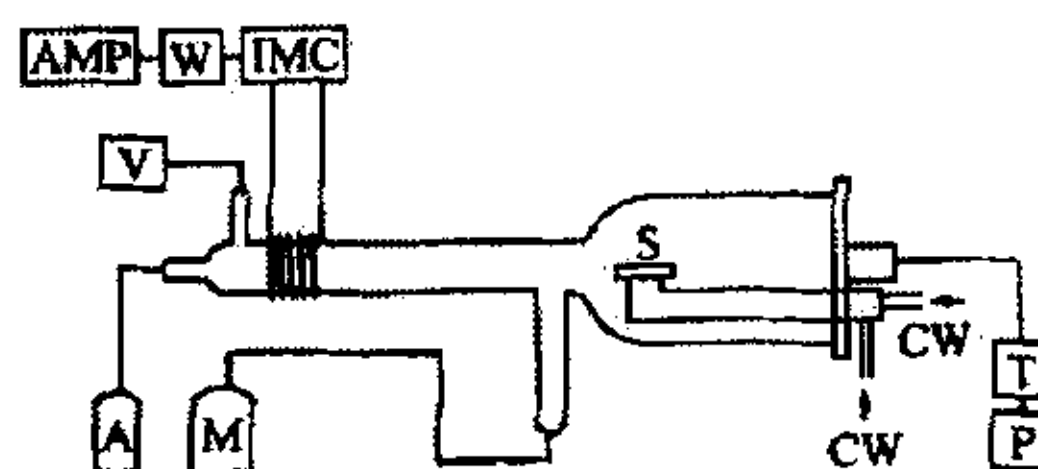


图 2-6 无极外部电极圆柱流通型
反应装置

2.3.3.2 电晕放电的装置

图 2-7 所示为电晕放电等离子体处理装置。高分子材料通过电晕放电空间，则表面被改性。

2.3.3.3 介质阻挡放电的装置

介质阻挡放电装置如图 2-8。其中的一个或两个电极被绝缘介质覆盖。

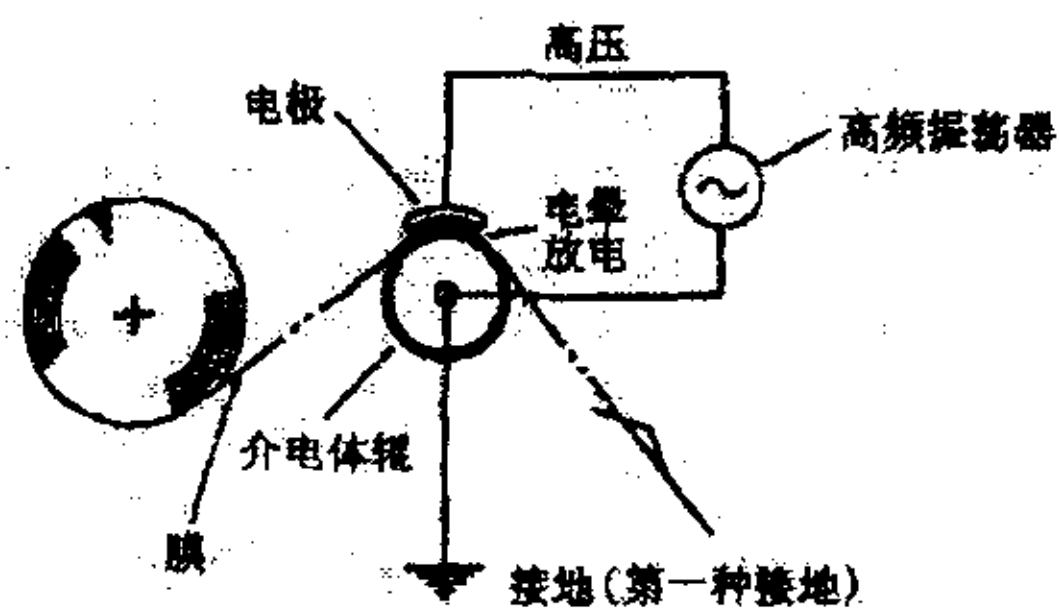


图 2-7 电晕放电反应装置

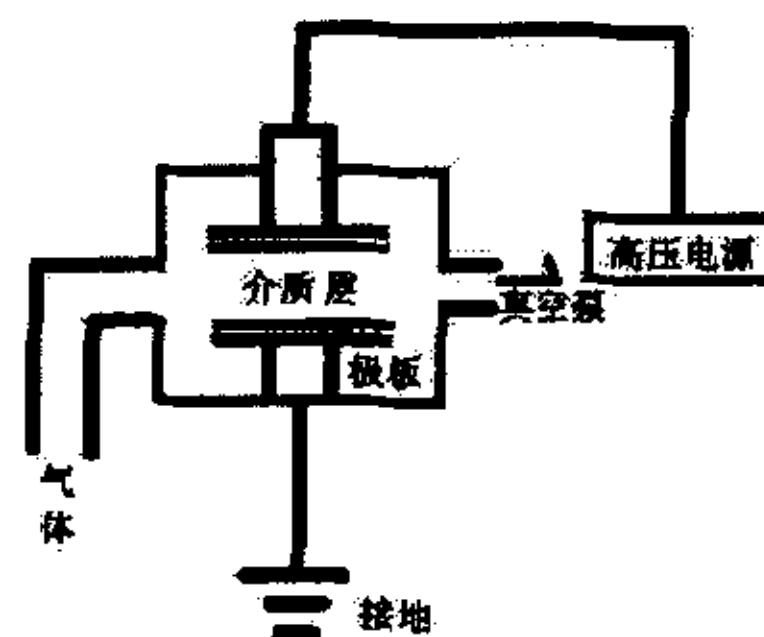


图 2-8 介质阻挡放电反应装置

2.3.4 低温等离子体表面处理的作用机理

2.3.4.1 低温等离子体表面处理的前提^[13]

等离子体粒子的能量一般为几个到几十个电子伏特如表 2-4，而有机化合物的键能如表 2-5。由此可见，等离子体中绝大部分粒子的能量均略高于这些化学键能，这表明等离子体是完全有足够的能量引起聚合物内的各种化学键发生断裂或重新组合，进而发生各种化学或物理反应。

表 2-4 等离子体中活性基团的能量

活性基团	能量/eV	活性基团	能量/eV
电子	0~20 (平均约 5eV)	亚稳态基团	0~20
离子	0~2	紫外线·可见光	3~40

表 2-5 有机化合物的键能

化 学 键	能量/eV	化 学 键	能量/eV
H—CH ₃	4.5	CH ₂ =CH ₂	10.0
H—C ₂ H ₅	4.2	CH ₃ —CH ₃	7.5
H—CHCH ₃	4.7	CH ₃ —CH ₂	3.8
H—OCH	5.4	CH ₃ —C ₆ H ₅	4.3
H—C ₆ H ₅	4.8	CH ₃ —CN	5.4
H—CH ₂ C ₆ H ₅	3.7	CH ₃ —OH	3.9
H—CH ₂ OH	4.1	CH ₃ —Cl	3.6
H—CH ₂ COCH ₃	4.3	CH ₃ —Br	3.0
H—OCH ₃	4.5	CH ₃ —I	2.4
H—OC ₆ H ₅	3.8	C ₂ H ₅ —Cl	4.1

2.3.4.2 低温等离子体表面处理的基本过程^[14]

如上面所提及等离子体的粒子类型较多而且各种粒子的性能也不一样。但研究证明对材料表面起反应的主要是电子，其次是亚稳态粒子等。这些活性粒子与材料表面相互作用的过程如图 2-9 所示。等离子体撞击材料表面时，除了将自身的能量传递给材料表层分子外，还可能引起表面刻蚀，使表面吸附的气体或其他物质的分子发生解吸；部分粒子也可能发生自溅射，一些粒子特别是电子、亚稳态粒子有可能贯穿材料内部，贯穿深度可达 5~50nm；材料内部分子受撞击后，引起电子层受激发生电子跃迁，同时引起溅射和辐射；浅表层

的电子也可能逃逸到材料表面以上的空间。

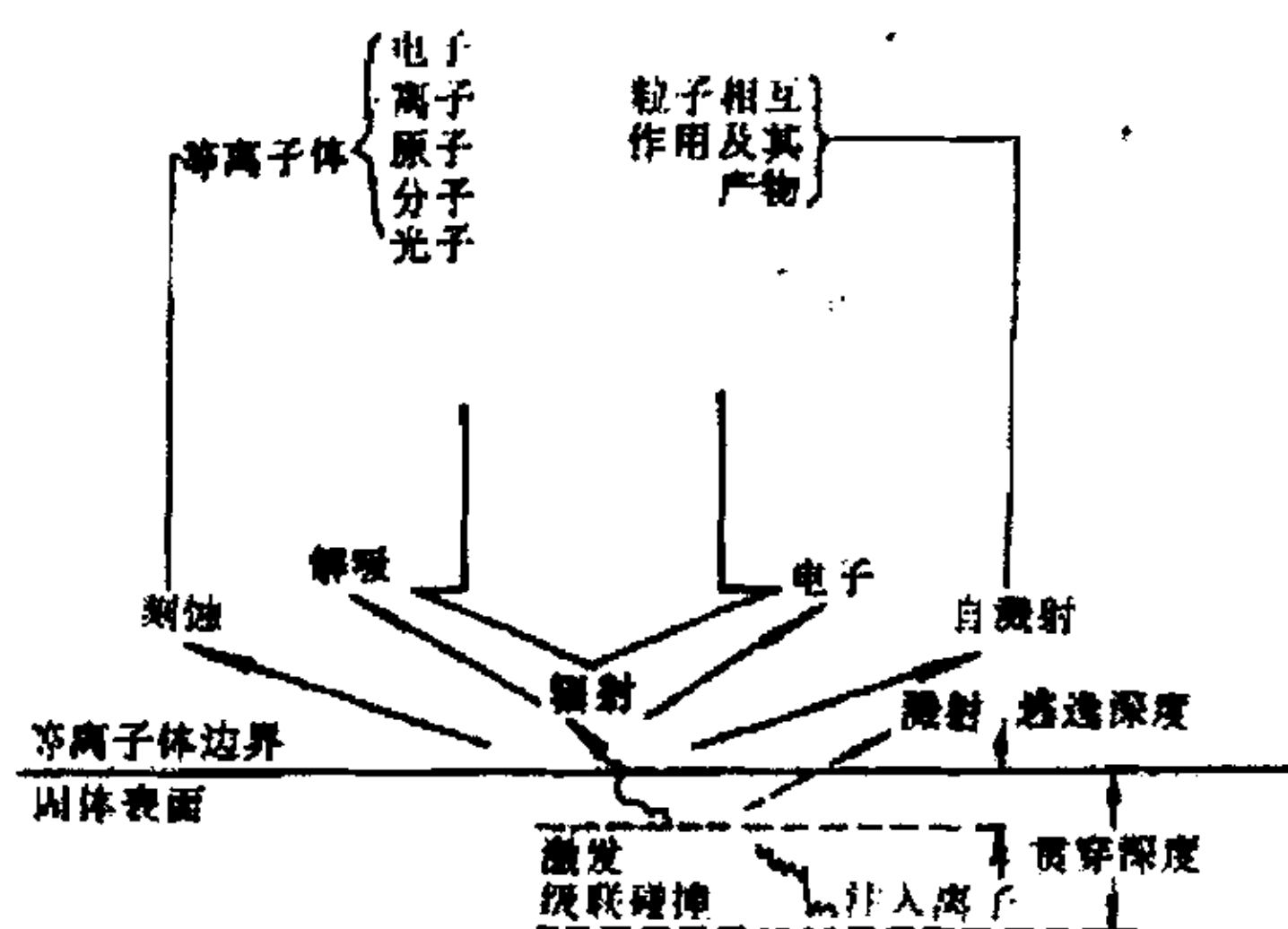
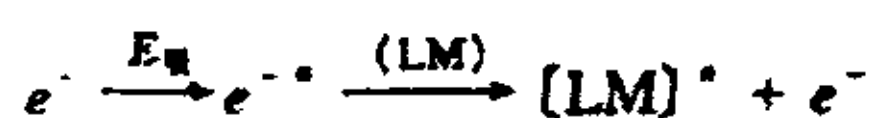


图 2-9 等离子体对高分子材料表面的作用示意图

2.3.4.3 低温等离子体对高分子表面反应机理^[14]

等离子体对高分子材料表面产生反应的机理，可以概括为三步。

第一步：气体中的少数自由电子在高电压电场中被加速而获得较高动能，在运动时必然会撞击到空间中的其他分子，既可以是电场中的气体分子，又可以是高分子材料表面的大分子链。被撞击的分子同时接受到部分能量，成为激发态分子而具有活性，电子反应式为：



式中 $E_{\text{吸}}$ ——吸收能；

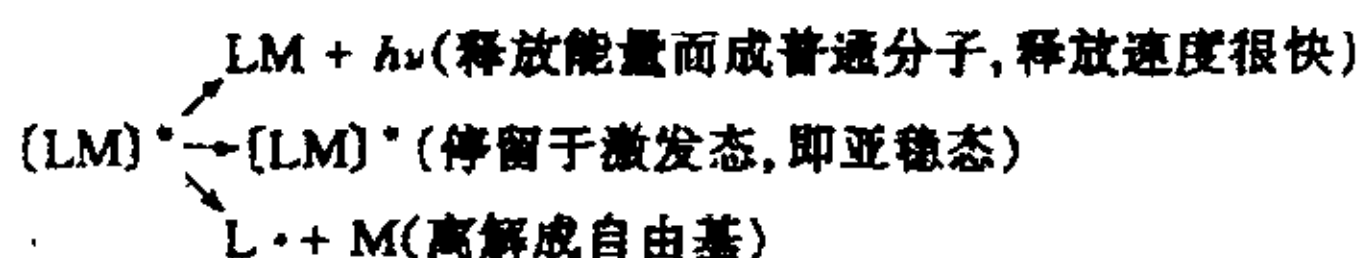
e^- ——自由电子；

e^{-*} ——高能电子；

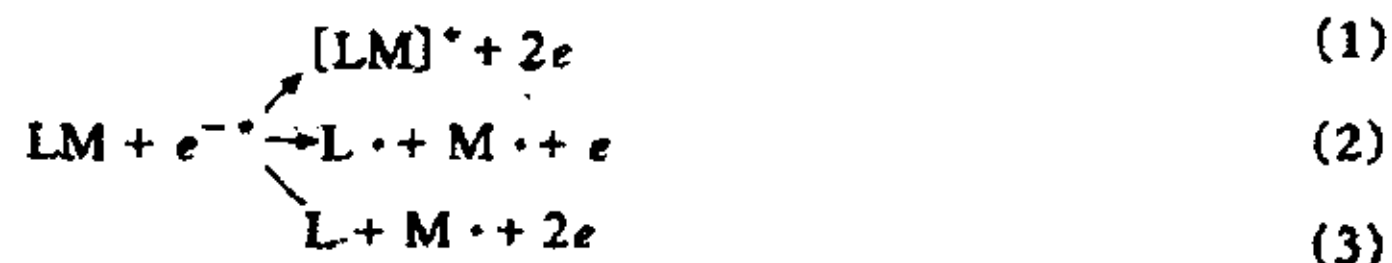
LM——分子；

$[LM]^*$ ——激发态分子。

第二步：激发态分子不稳定，又分解成自由基消耗吸收的能量；也可能离解成离子或保留其能量而停留于亚稳态。



吸收能 E_{a} 和键能比较，可能会有三种途径：



当 $E_{\text{a}} > \text{键能}$ ，按 (1) 进行；

当 $E_{\text{a}} < \text{键能}$ ，按 (2) 或 (3) 进行。

第三步：由上述产生的自由基或离子，或者由放电过程中产生的紫外线作用于高分子表面产生的自由基在表面引起或发生一系列化学或物理反应。

2.3.4.4 低温等离子体与高分子发生化学反应的机理^[14]

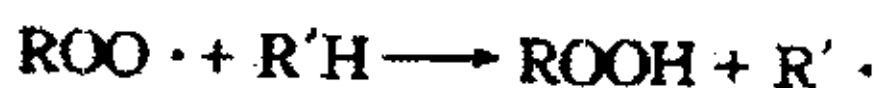
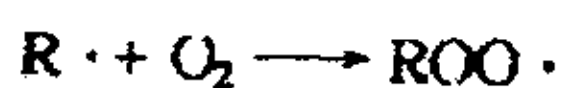
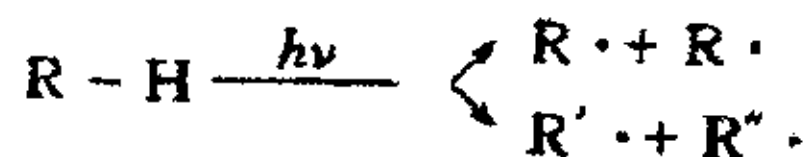
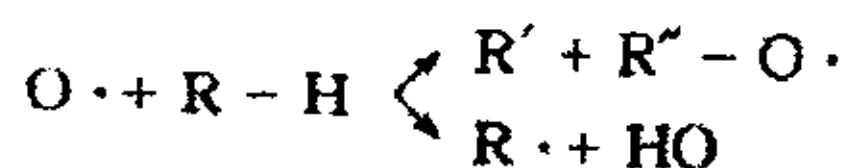
等离子体和高分子的化学反应原理可根据等离子体的类型，分为非反应型等离子体、反应型等离子体两种。

第一种：非反应型等离子体的反应原理

H₂、惰性气体等离子体和高分子材料接触，理论上是不参与表面的任何反应，只是把能量转移给表层分子，使之活化生成链自由基，自由基可以被空气氧化，或者自由基又进行相互反应而生成表面交联层，或者自由基与单体发生聚合反应。

第二种：反应型等离子体的反应原理

反应型等离子体在气相中不发生聚合反应，但参与表面上的化学反应，表面的化学组成也发生相应变化。氧、氮等等离子体属于该类型。下面以氧等离子体为例，描述作用的基本过程。



式中 E ——活化能；

R 、 R' 、 R'' ——高分子链的片段；

$\text{O}\cdot$ ——氧自由基；

$\text{ROO}\cdot$ ——含氧自由基。

上述过程反复进行的结果是在高分子材料表面引入大量的含氧基团，如羧基、羰基、羟基、酯基等，从而起到化学反应达到改性目的。

2.3.5 低温等离子体表面处理发生的化学和物理反应

2.3.5.1 在分子表面引入官能团

高分子表面在经等离子体表面处理后能引入某些官能团。ESCA 光电子能谱对处理后的高分子研究表明，不论等离子体使用的气体是如 O_2 的反应性气体还是如惰性气体的非反应性气体，等离子体处理的高分子与空气接触时，其表面生成的自由基会在表面引入 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 等亲水性基团^[15]。

NH_3 等离子体、 N_2/H_2 混合等离子体或 N_2 等离子体处理可在高分子表面引入氨基^[16]。经氟和含氟化合物气体等离子体处理，能接上氟原子。经亚硫酸气体等离子体处理，能接上磺酸基。

表面引入含氧或含氮基团可有效地改善非极性高分子材料表面的亲水性。这种亲水化的表面在室温下放置时会发生经时衰减，对此有人提出了引入高分子表面的极性基团向内翻转的机理模型^[17]。而此正是等离子体表面改性的一个弊端。此外含氧基团的引入与材料的表面能和黏接性的改善有密切关系。

2.3.5.2 高分子表面交联层的形成

表面交联是由自由基重新化合引起的,它与链裂解同时发生。表面发生交联的倾向与高分子材料的性质和等离子体气体的类型有关。经 Ar、He 等非反应型等离子体处理的聚乙烯、聚丙烯等非极性高分子表面可以获得良好的粘接性。经 He 等离子体处理后聚乙烯和聚四氟乙烯对铝板的粘接效果很有改善。经等离子体处理的超高分子量聚乙烯纤维与环氧树脂的粘接强度可提高四倍以上^[18]。

这种通过活化的惰性气体使高分子表面发生交联反应的方法被称作是 CASING (Crosslinked by Activated Species of Inert Gases) 处理。

高分子表面交联层的形成对表面的黏接性有重要贡献,但是对表面润湿性不产生影响。高度交联表面层的形成还可用于防止添加在高分子材料中的增塑剂、抗氧化剂等添加剂从表面溶出。

2.3.5.3 高分子表面刻蚀和粗化面的形成^[19]

等离子体与高分子表面作用,除了发生上述化学反应之外,还同时引起表面发生物理变化。等离子体对高分子表面的大分子会起到降解作用。大分子降解产生的低分子气体或碎片会被蒸发或喷射出去,降解的分子量较大部分带有活性自由基,与未降解的高分子表面的大分子又可能产生啮合而维持原有厚度,于是表面显现出粗糙不光滑的凹凸状,此过程就产生了刻蚀和形成粗化面。在等离子体处理过程中,高分子被降解的低分子不断地被排除,损失的重量将会随着时间而增加。等离子体作用还引起高分子表层聚集态的变化。高能粒子能量向表层分子传递,表层分子被活化并产生活性点,使表面发生重排、激发、振荡、级联碰撞、引起缺陷或损伤等变化。同时高分子表面温度升高,表面分子活动能力增强而发生分子重排。重排的结果,既可能使表面结晶度升高,又可能使原晶格遭到破坏而非晶化。

2.3.5.4 高分子表面接枝聚合

等离子体处理高分子表面发生接枝聚合反应是高分子材料表面经等离子体处理产生活性自由基或官能团形成活性中心,然后与乙烯类单体接触,利用

表面的活性自由基或官能团的活性中心引发单体与基体表面进行接枝聚合反应。高分子材料经等离子体接枝聚合根据所接枝单体的不同能改善多方面的表面性能,并且改善的效果持久不变。可以改善亲水性、吸附性、染色性、光学性、生物相容性等等各方面的性能。

2.4 低温等离子体引发接枝聚合

2.4.1 低温等离子体引发接枝聚合的种类^[20]

低温等离子体引发接枝聚合可以通过以下四种方式进行。

第一种: 高分子表面经等离子体处理后, 与气化的单体进行气固相接枝聚合, 即气相法。此法由于单体浓度低, 与高分子表面活性中心接触机率相应要小一些, 因而接枝率低。

第二种: 高分子表面经等离子体处理产生活性中心, 不与空气接触, 直接进入液状单体内进行液固相接枝聚合反应, 即(脱气)液相法。该法可提高接枝率, 但因单体浓度大, 接枝过程中同时会有自聚现象, 均聚物增多, 单体消耗量大, 并且要进行后处理以除去附在表面上的均聚物。

第三种: 高分子表面经等离子体处理后, 接触空气, 形成过氧化物; 或者直接将高分子材料在空气气氛下采用等离子体处理, 生成过氧化物, 再进入溶液状单体中。过氧化物性质不稳定, 受热分解成活性自由基, 从而引发接枝聚合反应, 即常压液相法。由于空气中的氧有阻聚作用, 这种方法的接枝率比第二种方法要低, 但均聚物生成量要少一些。

第四种: 先将高分子材料浸入单体中, 使单体吸附于材料表面, 在通过等离子体处理, 处理的同时单体被引发发生接枝反应。

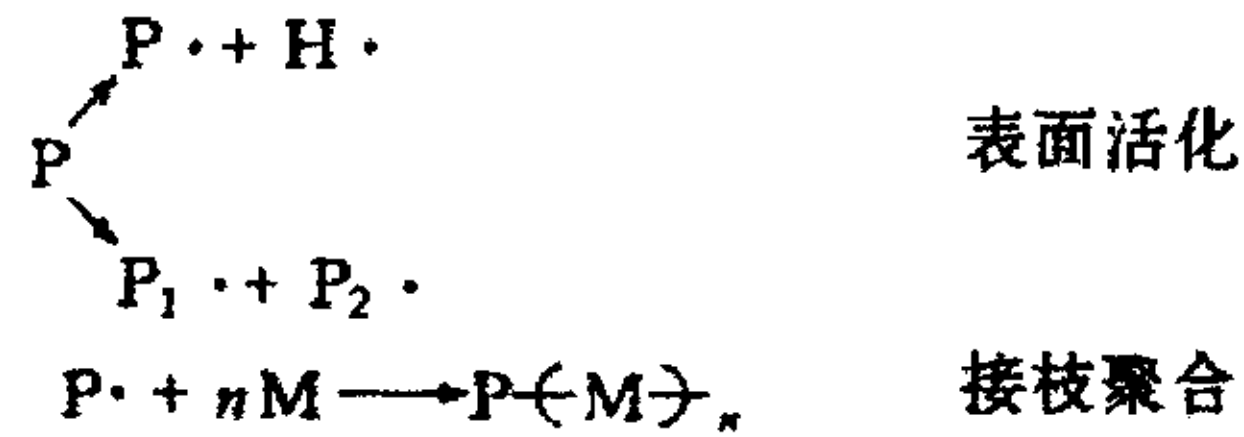
2.4.2 低温等离子体引发接枝聚合的特点^[21]

- (1) 等离子体表面处理仅涉及从高分子材料表面到数十—一千埃左右的范围, 材料自身即材料内部基质不发生变化。
- (2) 接枝聚合后表面性质的改善不随时间而衰减。
- (3) 节水节能, 降低成本, 无公害。

2.4.3 低温等离子体引发接枝聚合的机理^[22]

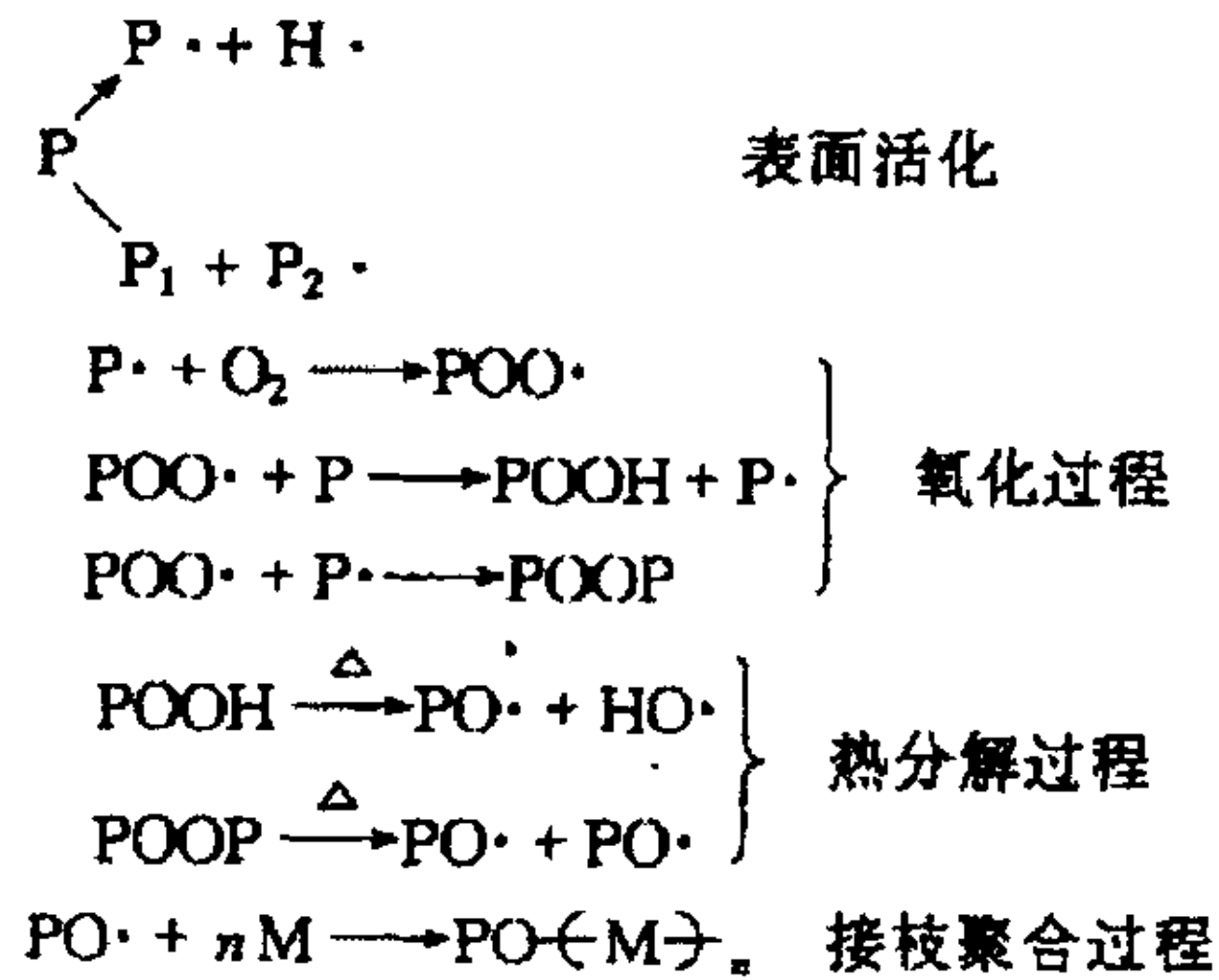
2.4.3.1 引发后不接触空气的接枝聚合机理

非反应型等离子体对高分子材料处理后, 会引起表面分子链中的 C-H、C-C 等键的断裂, 产生自由基。若不接触空气直接与单体进行接枝聚合反应, 则反应过程如下:



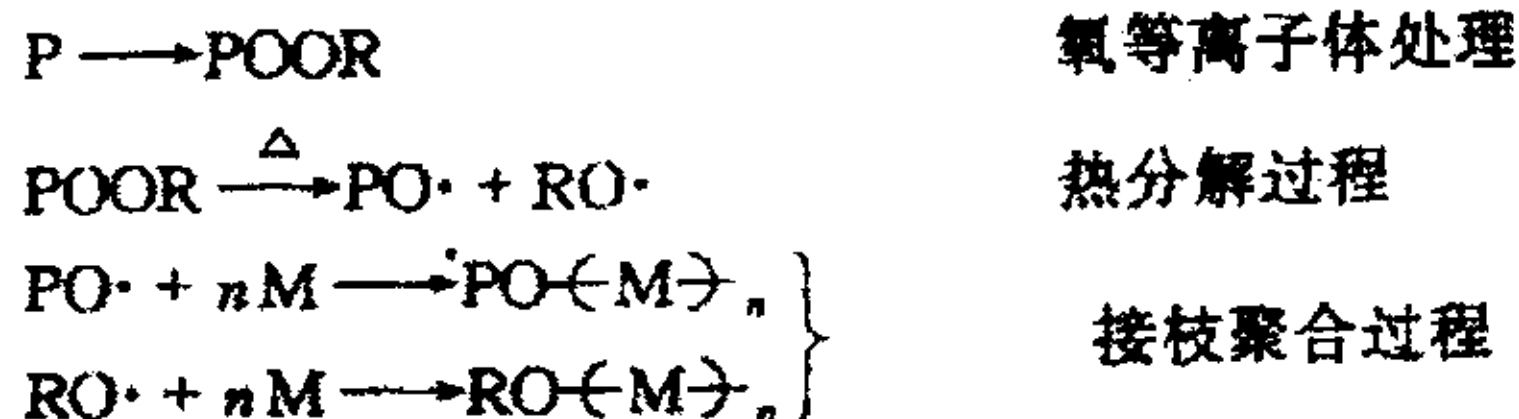
2.4.3.2 引发后接触空气的接枝聚合机理

如果接触空气后再进行接枝聚合, 反应如下:



2.4.3.3 反应型等离子体引发接枝聚合的机理

高分子材料表面若经过反应型等离子体处理，会产生活性基团。下面以氧等离子体处理过程为例作一说明：



2.5 低温等离子体在纺织上的应用

2.5.1 低温等离子体引发接枝聚合在纺织上的应用

2.5.1.1 国外的研究进展

通过低温等离子体的前处理引发乙烯类单体接枝聚合，最早是 1961 年 Bamford^[23] 等对纤维状纤维素通过特斯拉 (Tesla) 线圈放电使纤维表面生成活性基团，然后保持真空状态通入丙烯腈，于 80℃ 进行聚合，获得良好的接枝效果。Sakata^[24] 等人采用电晕预处理将丙烯酸乙酯接枝到纤维素薄膜上。Hoebergen^[25] 研究了接枝氟类单体以增加纤维表面的拒水性能。美国联合染布厂 (United Piece Dye Works) 用低温等离子体在聚酯织物上接上丙烯酸等亲水基团，赋予吸湿性、抗电性、易去污性，并具有穿着舒适感^[26]。美国 SAC (表面活化) 公司用辉光放电处理 PET，然后接枝丙烯酸，虽接枝率不到 0.1%，而吸水性却有大幅度提高。烟田研司等通过辉光放电处理聚酯纤维，再接枝乙基丙烯酸，接枝率约 1%~5%，其织物的反光率比接枝前有明显下降，深色感得到改善。Bradley^[27] 等用同样的方法对等离子体前处理引发丙烯酸在聚酯纤维上接枝聚合进行了工业化试验研究，接枝的结果改善了抗静电性和吸水性。

2.5.1.2 接枝聚合对涤纶的吸湿性、染色性、去污性等的应用

国内 80 年代中期，开展了低温等离子体对聚酯纤维接枝改性的研究。涤纶纤维在氧等离子体引发下，在进行液相接枝丙烯酸，接枝率可达 3%，随时间的衰减比单用等离子体改性有明显改善。电晕放电引发涤纶织物接枝丙烯

酸, 有效地改善了吸湿性能, 并且探讨了结晶结构对引发涤纶接枝的影响^[28]。

涤纶织物先浸渍丙烯酰胺, 再经氦等离子体处理发生接枝聚合, 能提高分散染料常压沸染涤纶的上染百分率及染色深度, 为涤纶织物不加载体常压染色提供了一条新途径; 并且接枝后的织物吸湿性得以改善, 耐摩擦和耐熨烫色牢度都不受影响^[29]。

利用无声放电方法引发丙烯酸接枝涤纶织物提高了碱性染料上染率^[30]。

利用等离子体引发接枝低折射率的含氧化合物, 可达到深染效果, 已应用于聚酯纤维的黑染深色化。

对聚酯织物用氩等离子体短时间(30s)处理后, 使之与气态丙烯酸单体接触发生接枝反应, 可大大改善聚酯织物的去污性^[31]。

2.5.1.3 接枝聚合对苧麻纤维染色性的应用

陈杰琰等^[32]对难染性苧麻纤维用氧等离子体在放电压力 10Pa、放电功率 40W 的条件下处理 30s 后, 使之与丙烯酰胺接枝共聚, 上染率及深染性均得到改善。将丙烯酸甲酯接枝到脱胶苧麻纤维和粘胶人造纤维上, 产品的吸湿性和染色性均有提高。对苧麻采用氩气、氧气、氢气或者空气等离子体处理后, 在空气中使之与丙烯酰胺、丙烯酸类烯类单体溶液进行聚合, 结果对应于一定的等离子体处理条件接枝量呈现出最大值。

2.5.1.4 接枝聚合在羊毛防水性和丝绸防皱性、染色性的应用

对浸渍了含氟乙烯基单体 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 的羊毛通过等离子体处理进行接枝加工, 可获得防水效果^[33]。低温等离子体亦用来接枝丝绸, 在不影响真丝织物原有力学性能、光泽、手感情况下, 接枝 MMA (接枝率 1%), 折皱回复角提高 20%–30%。接枝丙烯酸则提高阳离子染料的上染能力及色牢度^[34]。

2.5.2 低温等离子体改性和刻蚀在纺织上的应用

2.5.2.1 改性和刻蚀在前处理工艺中的应用

天津纺院、中国纺大、浙江丝绸工学院等先后用低温等离子体处理纤维素纤维、纯棉及丝绸坯布, 实验证明, 经处理后前处理可简化, 退浆、煮练及丝绸脱胶时间缩短, 可减少碱剂用量(对棉丝、棉毛混纺或交织织物有利); 半

制品吸湿性明显提高,强力损伤小于常规前处理工艺,并有深色效应,比用增深剂好^[35]。等离子体表面处理的刻蚀作用使纤维重量损失。电子显微镜对纤维表面形态观察结果表明,等离子体对纤维表面的刻蚀不是像研磨或抛光那样层层剥去物质,而是使纤维表面产生许多微孔和裂隙。纤维经等离子体刻蚀减量处理,风格和特性发生变化。棉织物经氧等离子体处理后,其刚柔度下降,风格变得柔软;棉纤维被刻蚀变细,毛细管效应增大,吸水性增加,但平衡水分率反之下降,原因是等离子体刻蚀部分主要是非晶区,减量处理后的纤维结晶度增大,故水分率下降,然而污染物也容易脱落,干、湿防污性均提高^[36]。

2.5.2.2 改性和刻蚀在羊毛和兔毛中的应用^[35]

防缩整理历来是毛织物加工中的主要课题。应用等离子体表面处理进行羊毛织物防缩整理的基础研究已有许多报道。传统的羊毛织物整理是使羊毛鳞片脱落,导致摩擦系数方向各向异性减小。然而从羊毛的扫描电镜照片明显可见,经氧等离子体和四氟甲烷等离子体处理的羊毛鳞片几乎没有脱落或损伤,仅是鳞片被削蚀钝化。浙江丝绸工学院、西北纺院用低温等离子体表面处理羊毛,表面细胞膜未破坏,鳞片保持完整,使表面亲水化,明显改善润湿性,提高上染速率,优于氯化处理,可得到色深且均匀的印花效果,且色牢度不受影响。上海纺织科学研究院与上海五毛、复旦大学合作,用低温等离子体对羊毛纤维进行表面改性,使羊毛纤维的摩擦系数增加约20%(而其他性能如强度等无明显变化),改善了纤维间的抱合力,可提高纺纱支数,降低断头率,提高制成率,进而提高产品档次。他们研制了LTP型处理羊毛设备,该设备原理即是介质阻挡放电。中国纺大报道了用低温等离子体处理羊绒,使其易净洗,白度、回潮率有所改善、残腊率减少,而强力、断裂伸长无明显变化。高世朴用低温等离子体对兔毛纤维进行改性处理,亦获同样效果。兔毛处理后表面摩擦系数增加、抱合力增强,提高可纺性、改善染色性能,在高比例兔毛混纺织物中,掉毛量可减少70%-80%西北纺院发表了兔毛经等离子体处理后提高染色性能的研究。

2.5.2.3 改性和刻蚀在涤纶中的应用^[35]

中国纺大发现涤纶纤维经等离子体处理后,回潮率增加50%-100%,纤维强度不变,但放置一段时间后,吸湿性略有衰退。浙江丝绸工学院用等离子体

处理四种纯涤纶织物,其润湿性、吸湿性和抗静电性能均有所改善。中科院广州化学研究所用外部电容耦合式等离子体处理装置对聚酯纤维表面改性,吸湿性提高 1.5-2 倍,对酸性和活性染料染色性有明显改善,但对分散染料没有效果,等离子体对涤纶表面改性使其粘接性有较大提高。中纺大对金属化涤纶纤维用等离子体预处理后,与金属镀层结合力提高,具有优良的导电性和机械性能,为高温、低温条件下的新型抗静电材料。

2.5.2.4 改性和刻蚀在聚乙烯纤维中的应用^[35]

广州化学研究所报道了聚乙烯纤维的等离子体变性处理,回潮率为未处理的 120%-400%,染色性能大大提高;X 光电子能谱分析表明,丙纶表面引入了含氧、氮基团。

2.5.2.5 改性和刻蚀在苧麻中的应用^[35]

成都纺专用氮、氢等气体对苧麻和涤棉织物进行表面处理,处理后润湿能力大大提高,其中苧麻好于涤棉,处理前后达十倍之多,并获得显著增深效应,这可归结于纤维表面的亲水化和由于纤维表面被刻蚀,而产生的纤维表面粗糙化的共同作用所致。

2.5.3 低温等离子体在纺织上的应用的总结

综上所述,等离子体在纺织的应用还处于研究阶段,电晕放电和辉光放电,在纺织上的应用研究居多;研究低温等离子体对纺织材料进行改性或刻蚀的应用居多;在涤纶、羊毛和棉上应用等离子体处理的研究居多。利用介质阻挡放电对亚麻进行接枝改性的研究尚未开展。总之,近年来的研究已提出利用低温等离子体化学改革纺织品加工技术,并预言这是 21 世纪对环境保护、保障经济可持续发展最具有应用前景的革新技术。

第三章 实验方法

3.1 实验过程

3.1.1 实验所需样品、试剂和设备

表 3-1 实验所需原料及设备

用途	名称
漂白亚麻布	进行接枝的布样
丙酮, CH_3COCH_3	分析纯, 分子量 58.08, 抽提未接枝的亚麻布样
丙烯酸, CH_2CHCOOH	化学纯, 分子量 72.06, 接枝单体
浓硫酸, H_2SO_4	化学纯, 分子量 98, 保持恒湿的环境
阳离子红 $\alpha\text{-GR}_2$	染色
艳橙 XGN	染色
氯化钠, NaCl	优级纯, 分子量 58.44, 促染
无水碳酸钠, Na_2CO_3	分析纯, 分子量 105.99, 固色
β -葡聚糖酶	溶解亚麻以备检测使用
去离子水	溶剂, 抽提接枝后的布样, 冲洗布样
氦气、氮气	放电的气体
大气压介质阻挡放电等离子体装置	引发接枝反应
恒温水浴锅	加热染色溶液、溶解亚麻溶液
电子天平	称取所需试剂
烘箱	烘干试样、烘干玻璃仪器
磁力搅拌器	搅拌溶解亚麻溶液
加热套	加热抽提溶液、被蒸馏试剂

3.1.2 样品准备

- (1) 取样：根据等离子体发生器的大小取若干块亚麻试样。
- (2) 抽提：在索氏抽提器中采用丙酮对试样抽提 24 小时，除去试样表面的脂蜡质等附着在试样表面的有机物等杂质。
- (3) 烘干：抽提后的试样浸泡、冲洗去丙酮，并在 105℃ 的烘箱中烘干，彻底去除丙酮并烘干。
- (4) 恒湿：烘干后的试样放入配制好的装有 72% 浓硫酸的干燥器中恒湿备用。

3.1.3 引发实验

- (1) 将试样放入大气压介质阻挡放电等离子体发生器中，试样处于两个都覆盖有石英玻璃介质的电极中间，放置在下极板上的中心部分。
- (2) 通入所需的气体（空气、氩气、氮气）。
- (3) 在常压下加上上万赫兹频率的电压用等离子体对试样进行不同时间的引发，电压的变动范围为 0-28 千伏，引发时所采用的电压范围为 20-28 千伏。

3.1.4 接枝实验

- (1) 引发后的试样从发生器中取出，迅速投入不同浓度的接枝溶液中进行接枝反应。
- (2) 接枝容器放置在恒温水浴锅中，变化接枝的温度和时间。
- (3) 接枝后的试样用沸水抽提 8 小时去除均聚物，然后烘干。

3.1.5 染色实验

- (1) 阳离子染料染色采用 65℃ 入染，染色 15 分钟，然后升温至 85℃，染色 45 分钟。染料用量为织物重的 1%，浴比 1: 80，不加入染色助剂。染后，水洗，烘干。
- (2) 活性染料在室温下染色，染料用量为织物重的 2%，浴比 1: 40，氯化钠用量为织物重，无水碳酸钠为织物重的一半。先将温水润湿的

织物挤干后投入染浴,染色十分钟后加入氯化钠,继续染色 20 分钟,将试样取出,加入无水碳酸钠,搅匀后将试样放入染浴中固色 30 分钟。然后,水洗,烘干。

3.2 接枝共聚物的表征的测试

(1) 紫外光谱法

采用岛津 UV-240 可见-紫外分光光度计检测接枝前的亚麻试样和接枝后的亚麻试样的吸光度,接枝前后试样的吸光度发生变化,证明接枝反应的发生。

(2) 热分析法

采用岛津 DT-50 热分析仪对接枝前后的亚麻试样进行热重分析(TG)和热差分析(DTA),根据接枝前后的试样的重量损失和热分解温度的发生变化,证明接枝反应的发生。

(3) 红外光谱法

采用尼高力 560ESP 型 FIIR 红外光谱仪的 ATR 附件对接枝前后的亚麻试样表面分子结构的变化进行分析,证明丙烯酸单体确实接枝到试样的表面,并且对接枝前后的试样不采用附件进行分析,证明接枝反应只发生在试样的表面。

(4) 激光拉曼光谱法

采用法国 JY 公司生产的 LABRAM-HR 型激光共焦显微喇曼光谱仪对接枝前后的亚麻试样表面分子结构的变化进行分析,证明丙烯酸单体确实接枝到试样的表面。

(5) 扫描电镜法

采用剑桥 S-366 型扫描电镜对改性和接枝前后的亚麻试样进行表面形态结构进行分析,证明接枝反应发生在试样表面及分析接枝物的形态结构。

(6) 核磁共振法

采用 Variar 公司生产的 INOVA400MHz 型核磁共振仪对接枝前后的亚麻试样进行氢谱分析,揭示接枝单体在亚麻大分子链上的接枝位置,

探讨接枝机理。

3.3 亚麻试样染色的测试

(1) 上染率的测定

采用岛津 UV-240 可见-紫外分光光度计检测染料的最大吸收光波长，在该波长下检测空白染液和残余染液的吸光度，计算上染率。

(2) 染色牢度的测定

耐摩擦色牢度参照 GB3920-83 纺织品耐摩擦牢度试验方法，采用 Y571W 型纺织品磨刷色牢度仪测试干、湿色牢度。耐洗色牢度参照 GB3921-83 纺织品耐洗色牢度试验方法测试。

第四章 结果和讨论

4.1 接枝共聚物的表征

4.1.1 接枝共聚物的证明

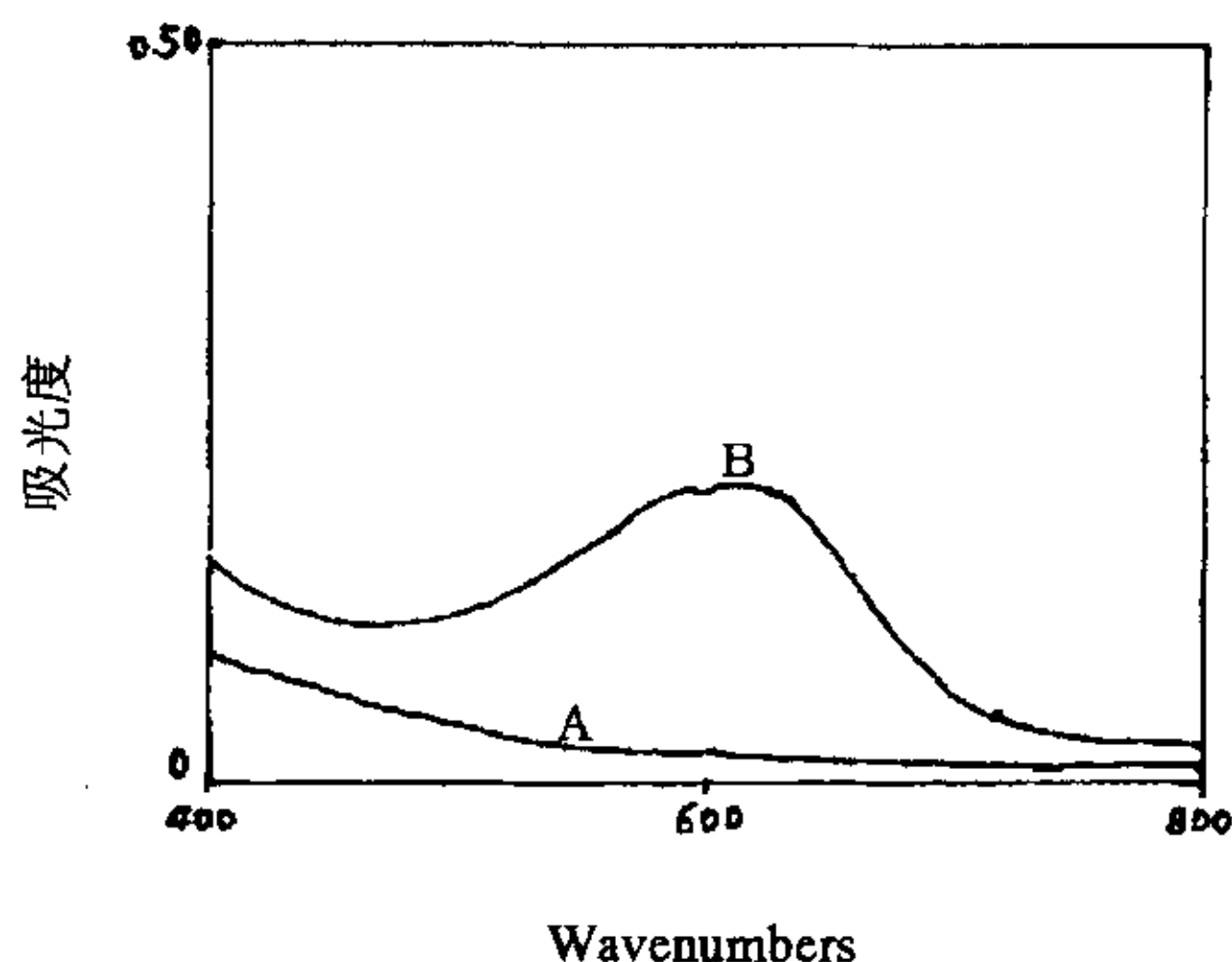


图 4-1 接枝前后亚麻试样的吸光度曲线

A 为接枝前的亚麻试样，B 为接枝后亚麻试样

图 4-1 所示是接枝前后的亚麻试样吸光度的曲线，由图可以看出接枝前后的吸光度在 600nm 左右有明显的变化，说明接枝后试样表面发生了变化，即发生了接枝反应。

图 4-2、4-3 所示是亚麻试样的热分析曲线。纺织材料在热的作用下，温度逐渐升高，高分子的运动单元和运动方式以及它们的宏观表现——物理机械性能和化学性质，也随之发生变化，最后熔融或分解^[37]。亚麻织物的熔点高于分解点，在高温作用下，不熔融而分解。图 4-2、图 4-3 在空气气氛中，以 10 °C/min 的速度升温的条件下所测得的热分析曲线。图 4-2 为接枝前后亚麻试样的 TG 曲线，接枝前的分解开始温度和结束温度与接枝后的温度发生了变

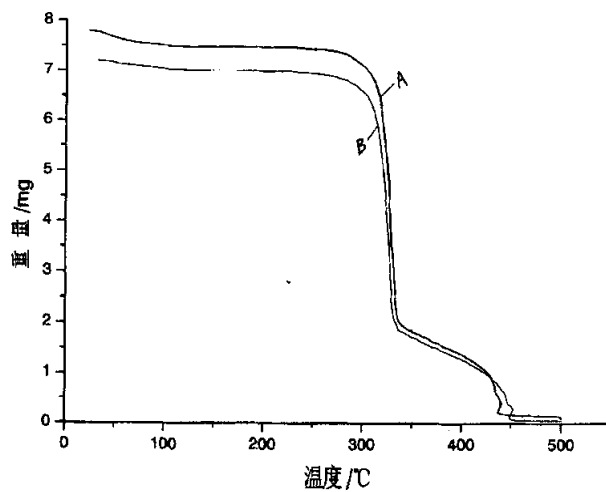


图 4-2 接枝前后亚麻试样的 TG 曲线
A 为接枝前试样, B 为接枝后试样

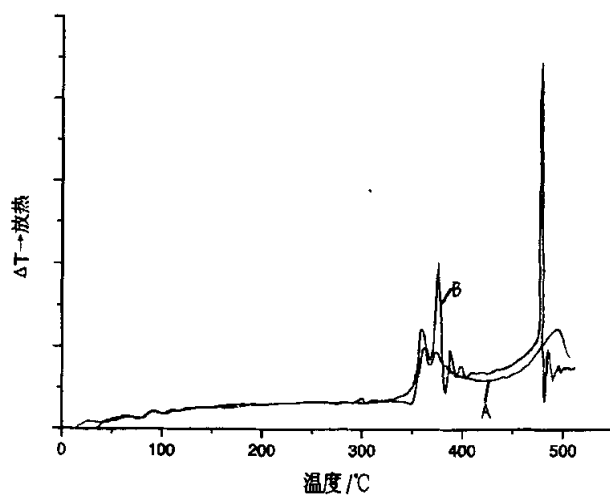


图 4-3 接枝前后亚麻试样的 DTA 曲线
A 为接枝前试样, B 为接枝后试样

变化,并且接枝前后失重的量也有所不同,表明试样接枝前后的热稳定性发生变化,说明接枝前后的试样的成分确实发生了变化。图 4-3 为接枝前后亚麻试样的 DTA 曲线,从图中可以看出,未接枝的亚麻试样有三个放热峰。这三个放热峰是由于空气中存在着氧气,在氧气存在的条件下,亚麻试样发生氧化反应,经过三个放热峰而分解或炭化。由两条曲线对比可知,接枝后的分解温度与接枝前的分解温度范围基本相符,说明本体都是亚麻织物。但接枝后试样的放热峰增高,表示热分解速率增大;另外在 380°C – 400°C 处及 460°C – 470°C 处出现三个新峰,说明接枝了丙烯酸后亚麻的分解温度有所提高,这两种变化证明了接枝后试样的成分发生了变化,也即接枝上了丙烯酸。

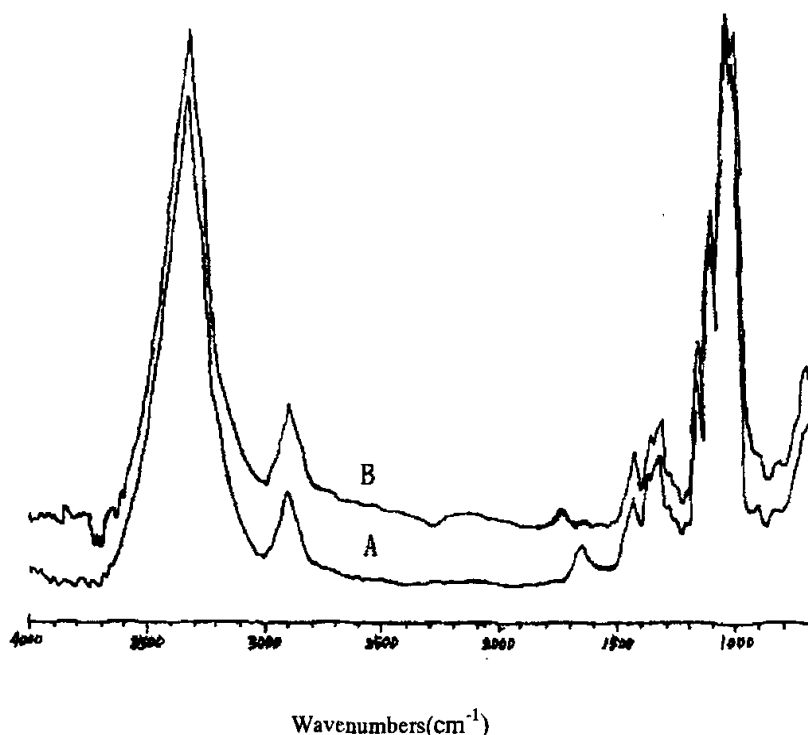


图 4-4 接枝前后亚麻试样的红外谱图
A 为接枝前的亚麻试样, B 为接枝后的亚麻试样

图 4-4 所示是接枝前后亚麻试样采用 ATR (红外衰减全反射装置) 附件测试的反映亚麻表面分子结构的红外谱图。 3400cm^{-1} 附近的谱带主要是游离和氢键缔合的 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收, 2900cm^{-1} 附近的谱带主要是 $-\text{CH}$ 的伸缩振动, 1640cm^{-1} 处的谱带是亚麻所含水分引起的吸收。 1430cm^{-1} 附近的谱带是 $-\text{CH}_2$ 的面外摇摆振动, 1050cm^{-1} 附近及两边伴有的肩带主要产生于 $-\text{OH}$ 的弯曲和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动。由两条谱带对比可知, 接枝后的试样在 1730cm^{-1} 处增加了 $-\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰, 该峰应属于聚丙烯酸中的碳氧双键伸缩振动峰, 因为经过沸水抽提, 丙烯酸的均聚物已被完全除去, 由此可证明了确实在亚麻织物上发生了接枝反应, 接枝物为聚丙烯酸。

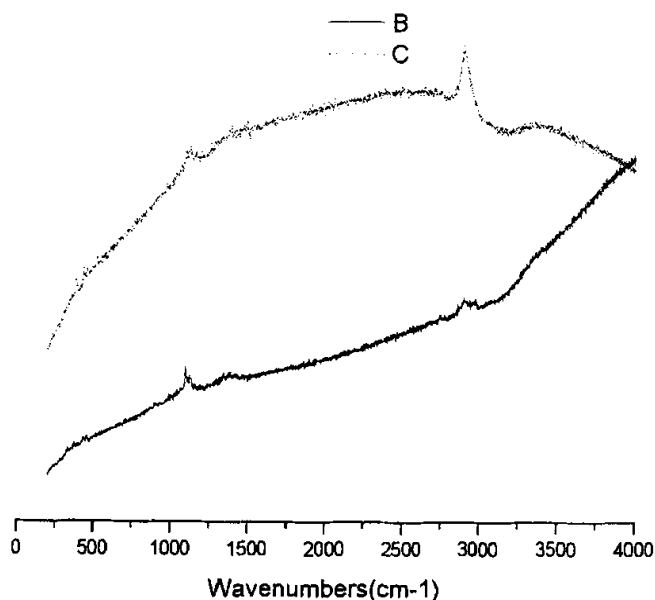


图 4-5 接枝前后亚麻试样的激光喇曼光谱

B 为接枝前试样, C 为接枝后试样

图 4-5 所示是接枝前后亚麻试样采用激光喇曼光谱法测试反映亚麻表面分子结构的喇曼谱图。喇曼光谱和红外光谱都涉及分子的振动问题,喇曼活性的谱线是基团极化率随简正振动改变的关系,而红外活性的谱线是基团偶极矩随简正振动改变的关系^[39]。但喇曼光谱实验中存在的一个突出问题是存在荧光,尤其是固体及高分子物样品,荧光强度远远超过喇曼散射光的强度,且存在于相当宽的频率区间,严重的干扰了谱图的解析。在对该试样进行检测时,荧光的产生就非常强烈且难以消除。从图中的谱线可以得知在接枝后的谱线在 2875cm^{-1} 处峰位有较大的增加,该处的谱带由 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动所引起,所以可以证明在亚麻织物上接枝了丙烯酸单体。

4.1.2 接枝共聚物的结构

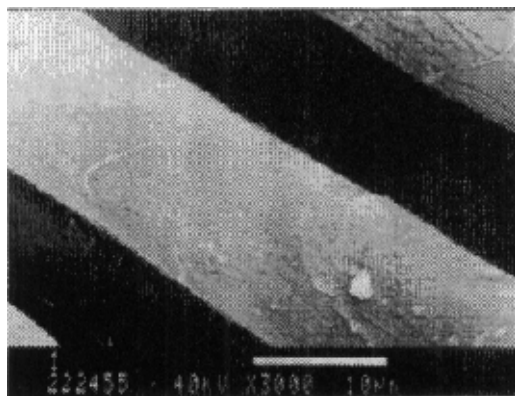


图 4-6 接枝前亚麻试样的表面形貌 1

图 4-6, 4-7 为接枝前亚麻试样的表面形貌,两者的放大倍数不同。从图中可以看出亚麻表面微小的裂纹,这是由于扫描电镜的高能射线所引起的,并非亚麻本身所具有。排除这个因素,可以看出亚麻纤维的表面存在着纵向裂隙

和孔洞；另外，表面上存在着线状或块状的东西，说明亚麻表面还附着有杂质比如果胶等。

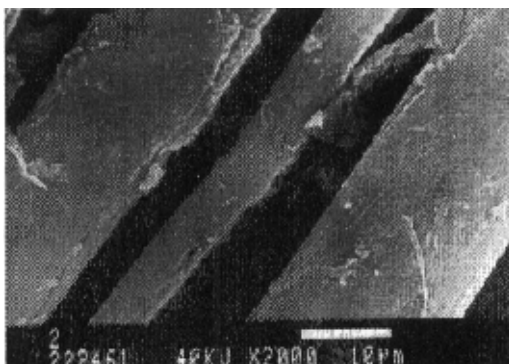


图 4-7 接枝前亚麻试样的表面形貌 2

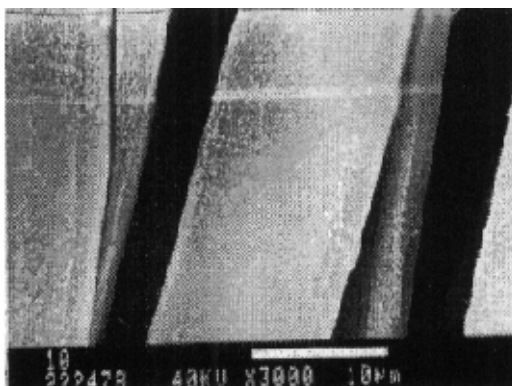


图 4-8 处理后未接枝的亚麻表面形貌

图 4-8 为等离子体在空气中处理 10 分钟的亚麻试样的表面形貌,由图 4-8 可以看出亚麻表面变得很粗糙,布满很多碎片,这是由于等离子体的高能粒子对亚麻织物表面进行轰击,某些大分子化学键断裂形成小分子,小分子可能被溅射出去,也可能和表面的自由基形成新的组合,这就是等离子体对亚麻的刻蚀作用。

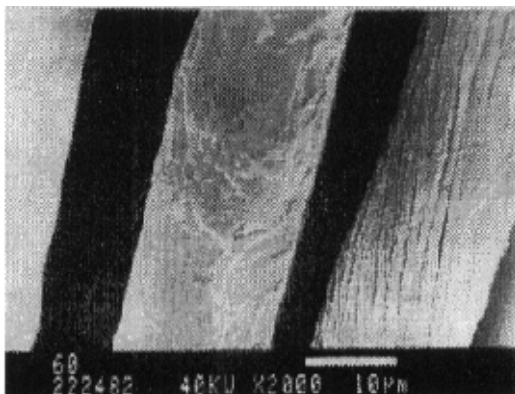


图 4-9 氮气引发接枝的亚麻表面形貌

图 4-9 为氮气引发接枝反应的电镜照片,从图中可以看出,丙烯酸支链在亚麻试样表面上分布不均匀,丙烯酸支链在亚麻表面呈团状聚集体,该形貌类似于电晕放电引发棉织物接枝丙烯酸的接枝物^[39]。

图 4-10 为氮气引发接枝反应的表面形貌,图 4-11 为空气引发接枝反应的表面形貌。这两种气体引发产生接枝共聚物的结构很相似,亚麻表面原有的纵向裂隙和孔洞基本消失,表面出现光滑的凹凸表面,如涂了一层覆盖物。这种形貌结构和通过化学方法引发亚麻接枝丙烯酸乙酯的表面形貌^[40]及 Simionescu 等人得到的粘胶纤维接枝产物的电镜照片^[41]很相似。但无论是那种气体引发,接枝反应都是发生在亚麻试样的表面,并且接枝物在表面上分布不均匀。接枝物分布不均匀的原因在于两点,一是该接枝反应属于非均相的接枝



图 4-10 氮气引发接枝的亚麻表面形貌

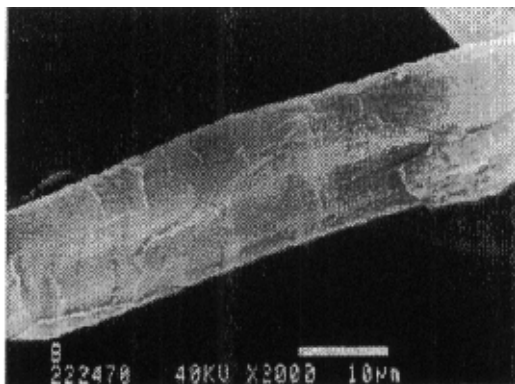


图 4-11 空气引发接枝的亚麻表面形貌

反应，接枝反应发生不均匀是其特征；另外，大气压下介质阻挡放电等离子体的放电状态是丝状放电且随机的分布，这会导致对亚麻试样表面处理的不均匀，进而导致接枝的不均匀。至于接枝物形态的不同，这与不同气体的放电状态等因素有关，有待于进一步讨论。

4.1.3 接枝机理的探讨

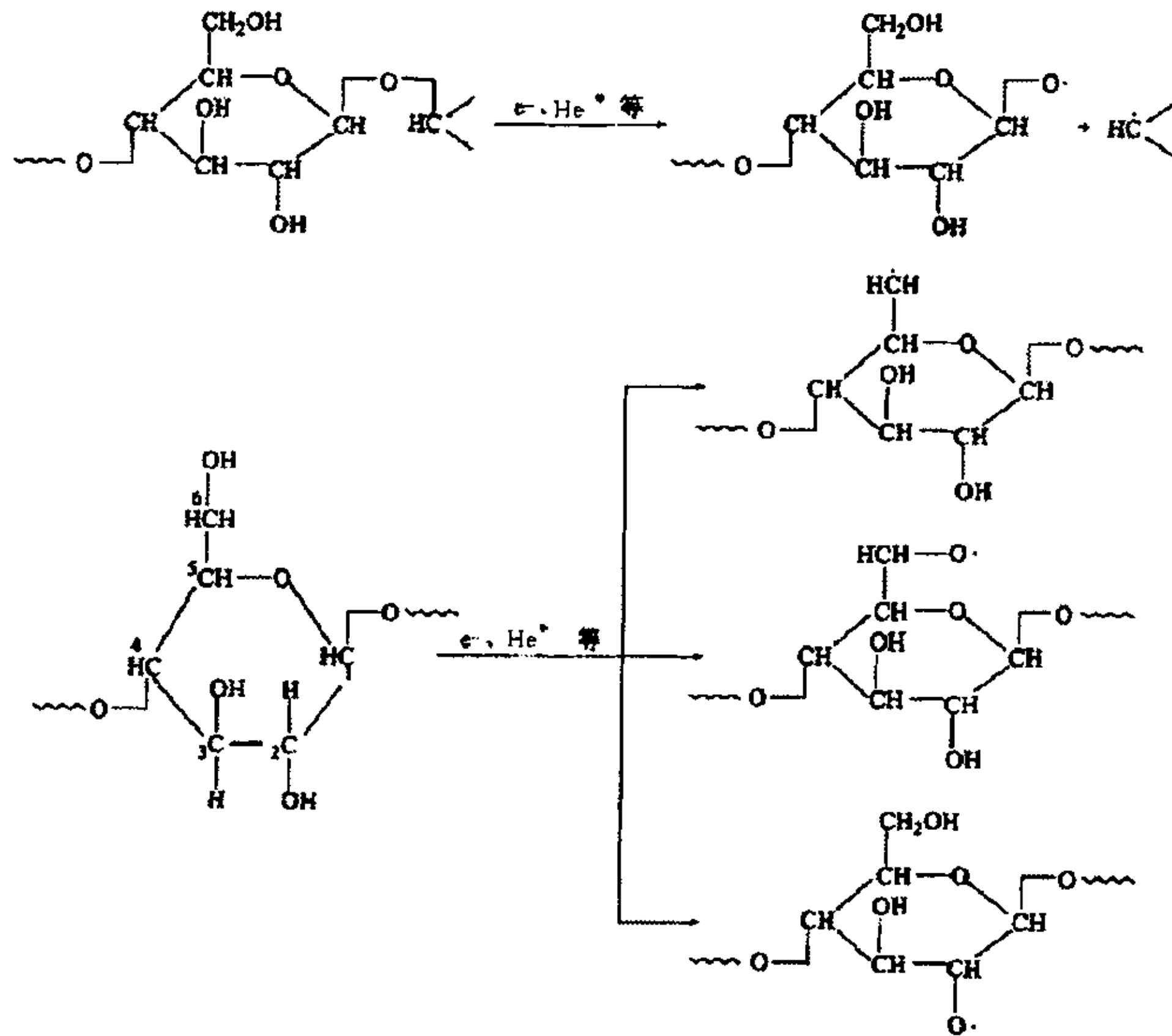
核磁共振的原理基于原子核的磁性质。原子核的自旋如同电流在线圈中运动一样会产生磁矩,具有磁矩的原子核在静磁场中会按一定的方式排列,自旋核根据能级可分为低能态核和高能态核,当受到适当频率的射频场照射时,处于低能态的自旋核吸收射频能量,跃迁到高能态,从而产生核磁共振吸收^[42]。

图 4-12 为亚麻试样接枝前的核磁共振谱图,图 4-13 为亚麻试样接枝后的核磁共振谱图。采用 β -葡聚糖酶在 55℃ 的条件下对亚麻试样降解,降解后的试样溶在 DMSO 中进行检测。两图中化学位移为 4.24-5.44ppm 之间的峰位归属于亚麻的葡萄糖糖环上的氢原子的共振吸收。由两图对比可得知,在图 4-13 中 7.86ppm 处的化学位移为新峰,且在低场共振,可以判定为丙烯酸中的 -COOH,由此可证明接枝丙烯酸反应的发生。

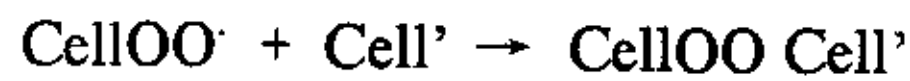
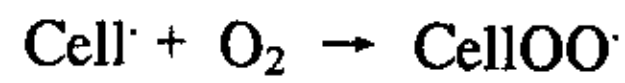
在图 4-13 接枝后的亚麻试样的核磁共振谱图中,化学位移为 3.519ppm 处出现的明显峰位,可以判定为 $-\text{OCH}_2\text{CHCOOH}$ 中 CH_2 的氢原子的共振吸收,由此可以推测亚麻接枝丙烯酸的接枝机理。等离子体处理亚麻试样时高能粒子轰击试样表面,使亚麻试样表面的亚麻大分子的某些化学键发生断裂进而产生自由基,当试样被取出放进接枝溶液的瞬间,自由基在空气中会马上消失,在空气中被氧化成为过氧化物或氢过氧化物,放进接枝溶液后过氧化物受热分解产生大分子自由基或者羟基自由基,大分子自由基引发接枝丙烯酸共聚反应的发生,羟基自由基则引发均聚反应的发生。等离子体可能会打掉 C_6 所接羟基上的氢原子,也可能打掉 C_2 上所接羟基的氢原子,可能打断 1-4 糖苷键,或者可能会打掉 C_6 上的羟基^[43],生成自由基,自由基遇到空气后形成过氧化物,过氧化物受热分解产生自由基引发接枝反应的进行。

下面以氦气等离子体为例来探讨等离子体引发亚麻试样接枝丙烯酸的反应过程:

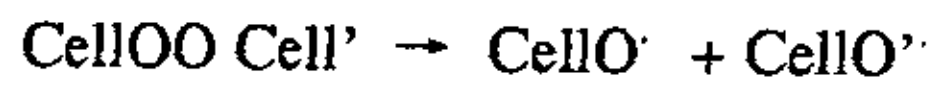
等离子体引发过程(以氦气为例):



自由基在空气中被氧化生成过氧化物过程:

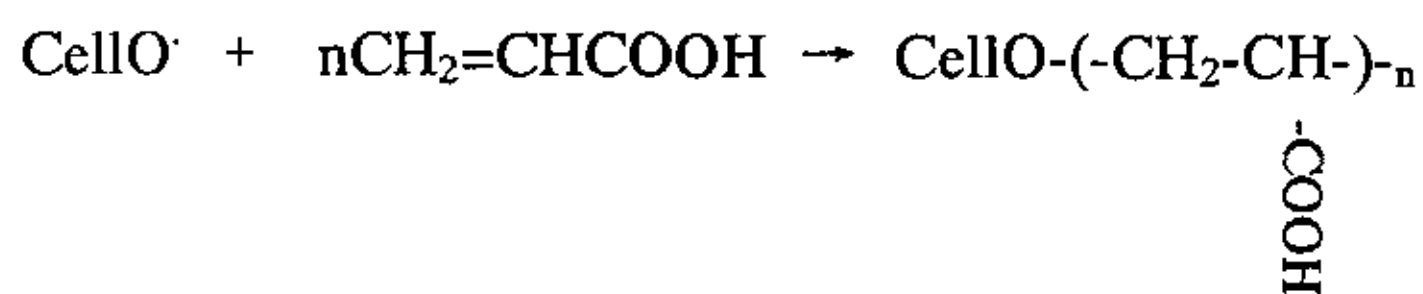


过氧化物受热分解过程:

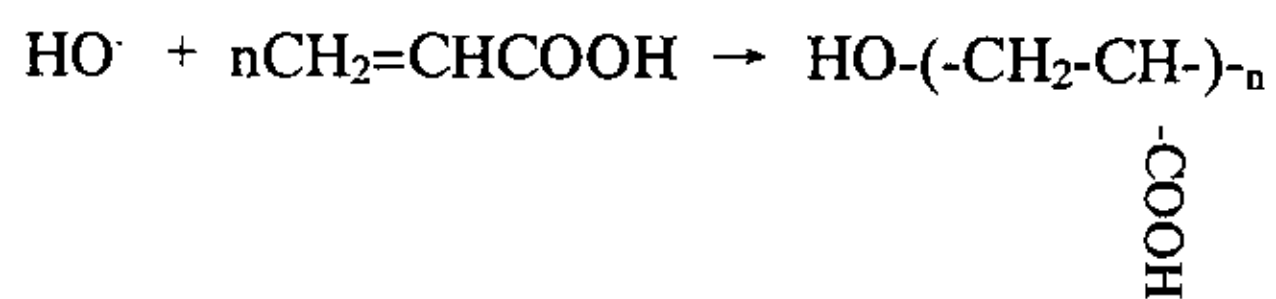


接枝聚合过程:

(1) 生成接枝共聚物



(2) 生成均聚物



其中 Cell、Cell' 为亚麻纤维素大分子

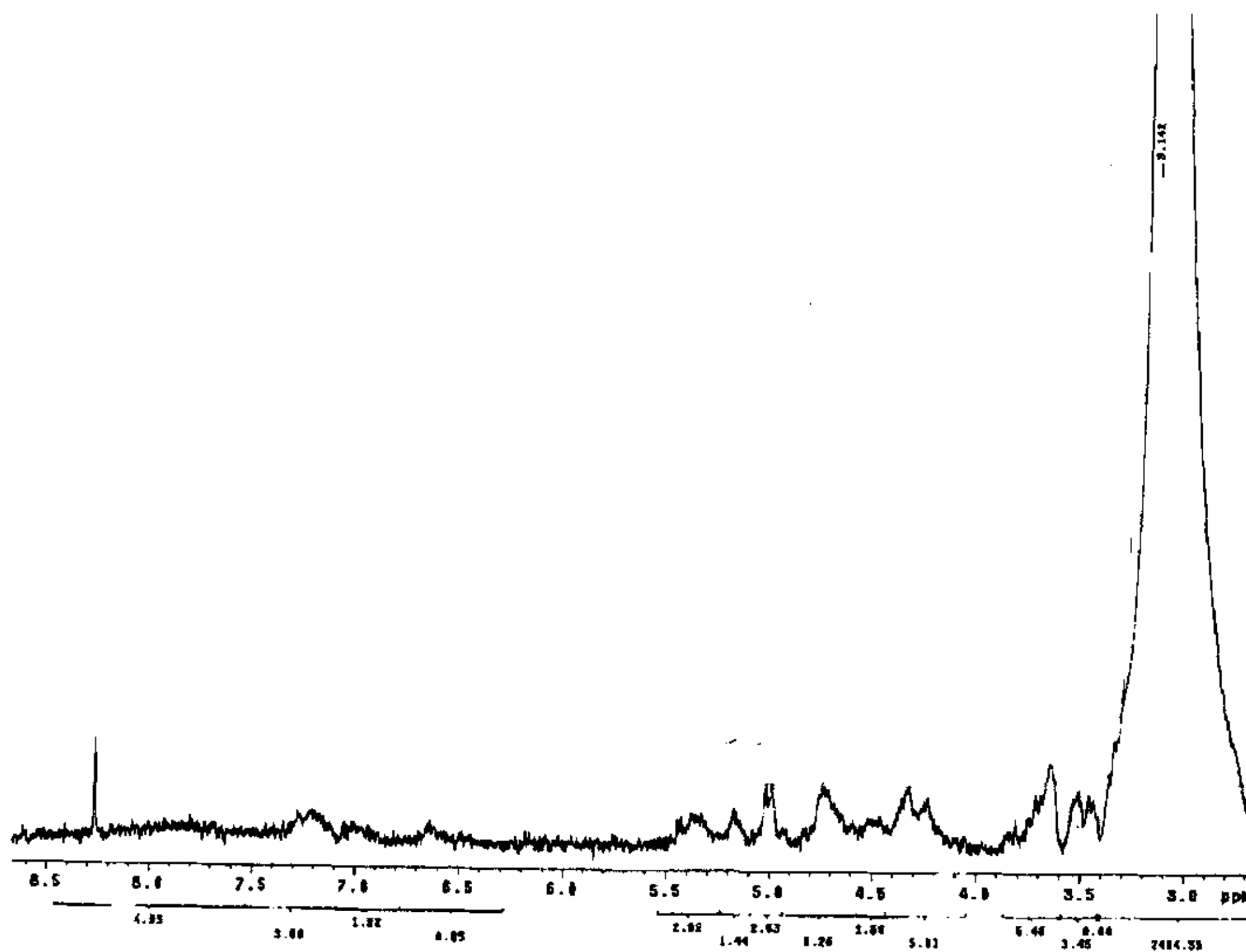


图 4-12 亚麻试样接枝前的核磁共振谱图

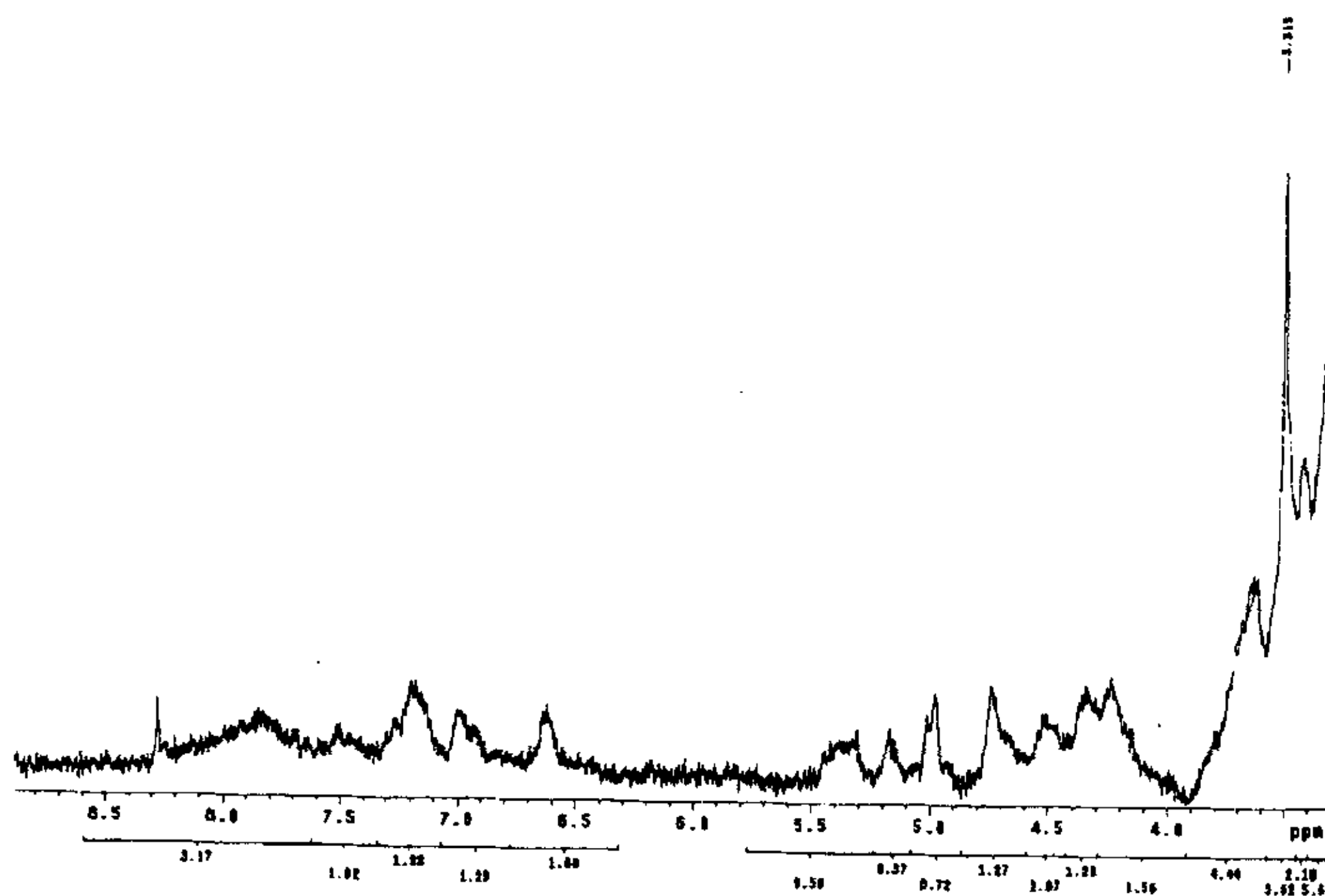


图 4-13 亚麻试样接枝后的核磁共振谱图

4.2 接枝反应的影响因素

4.2.1 评价接枝反应的方法

评价接枝反应的程度可采用接枝率的概念,即织物接枝后经抽提的绝对干燥的重量与接枝前织物绝干的重量之差对接枝前织物绝干的重量的比值。这种方法已经被尝试,但是所得到的数据因为误差很大不能准确反映接枝率。由于接枝反应所采用的单体是丙烯酸,在试样表面引入了丙烯酸支链,支链的每个单元都有一个羧基。阳离子染料分子结构中具有碱性基团,它在水溶液中的色素离子为阳离子。阳离子染料中的色素阳离子是通过与织物中自带的酸性基团产生离子键结合而达到染色目的的。阳离子染料上染的数量与织物中的酸性基

团的含量大致相当,因此可以通过阳离子染料上染亚麻试样的程度即上染率来反映接枝率。

上染率是通过测定原染液中染液浓度和染色残液的染液浓度之差与原染液浓度的比值来表示。按照比而定律,当单色光通过一定光径的染料溶液时(染色浓度较低),染色浓度与吸光度成正比关系。因此可采用对应吸光度的比值来评价上染率。下面图表中的吸光度为染液残液的吸光度。原染液的浓度相同,吸光度因而相同,若残液吸光度值越低,说明上染率越高,即接枝率越高。

4.2.2 等离子体处理时间对接枝率的影响

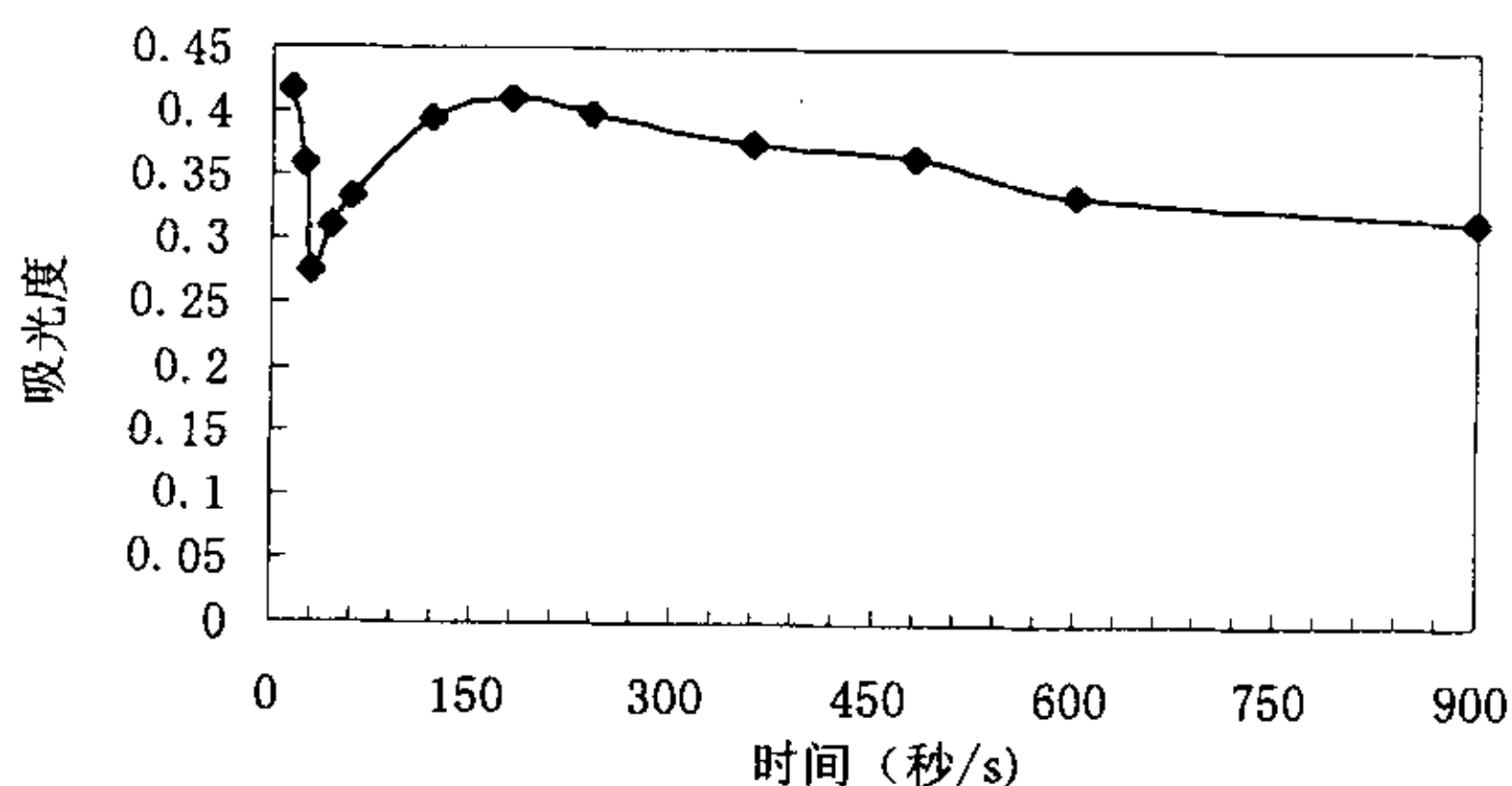


图 4-14 空气等离子体处理时间与接枝率的关系

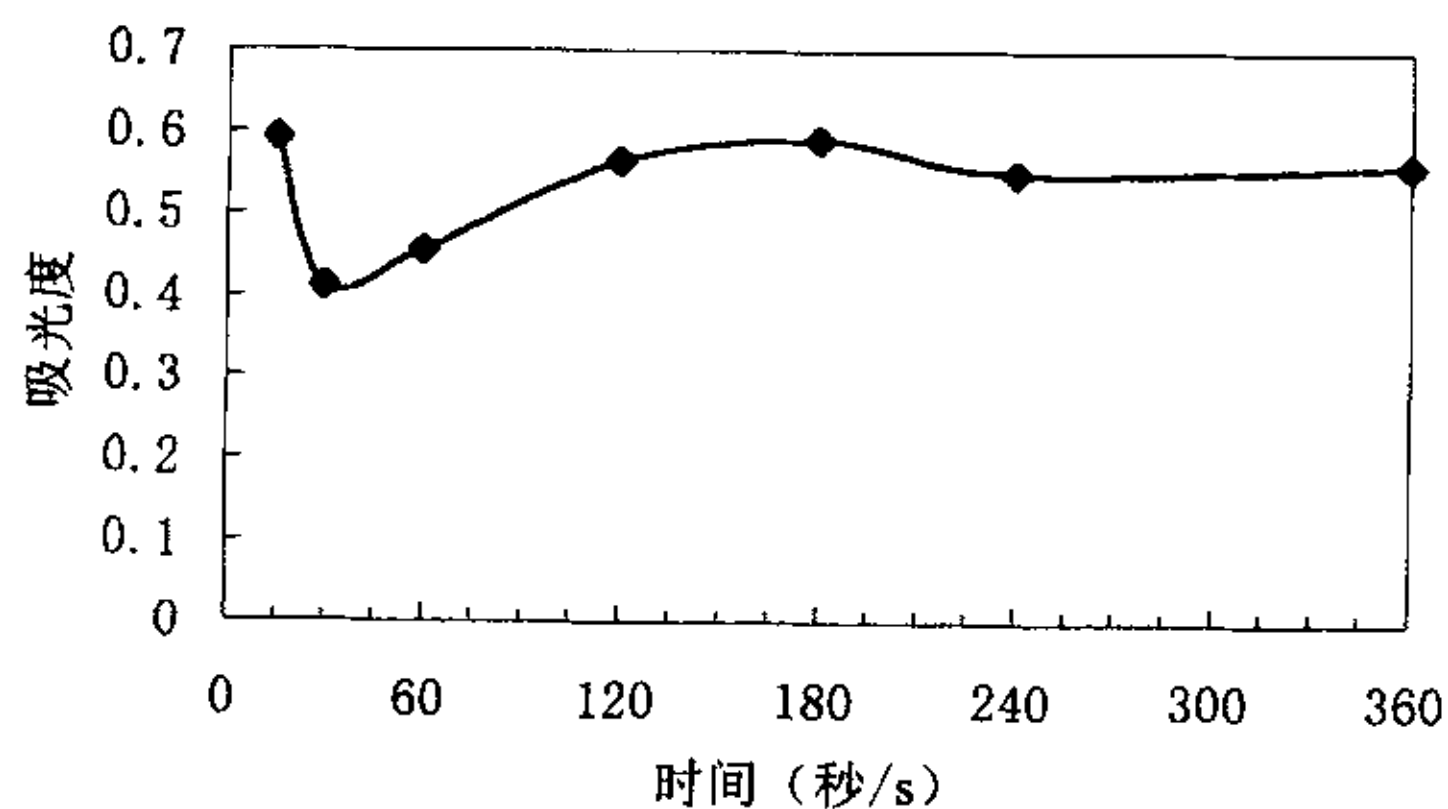


图 4-15 氮气等离子体处理时间与接枝率的关系

图 4-14 处理条件为放电气体为空气，放电电压 28KV，接枝时间 2h，接枝温度为 70℃，溶液浓度 30%。

图 4-15 处理条件为放电气体为氮气，放电电压 28KV，接枝时间 2h，接枝温度为 70℃，溶液浓度 30%。

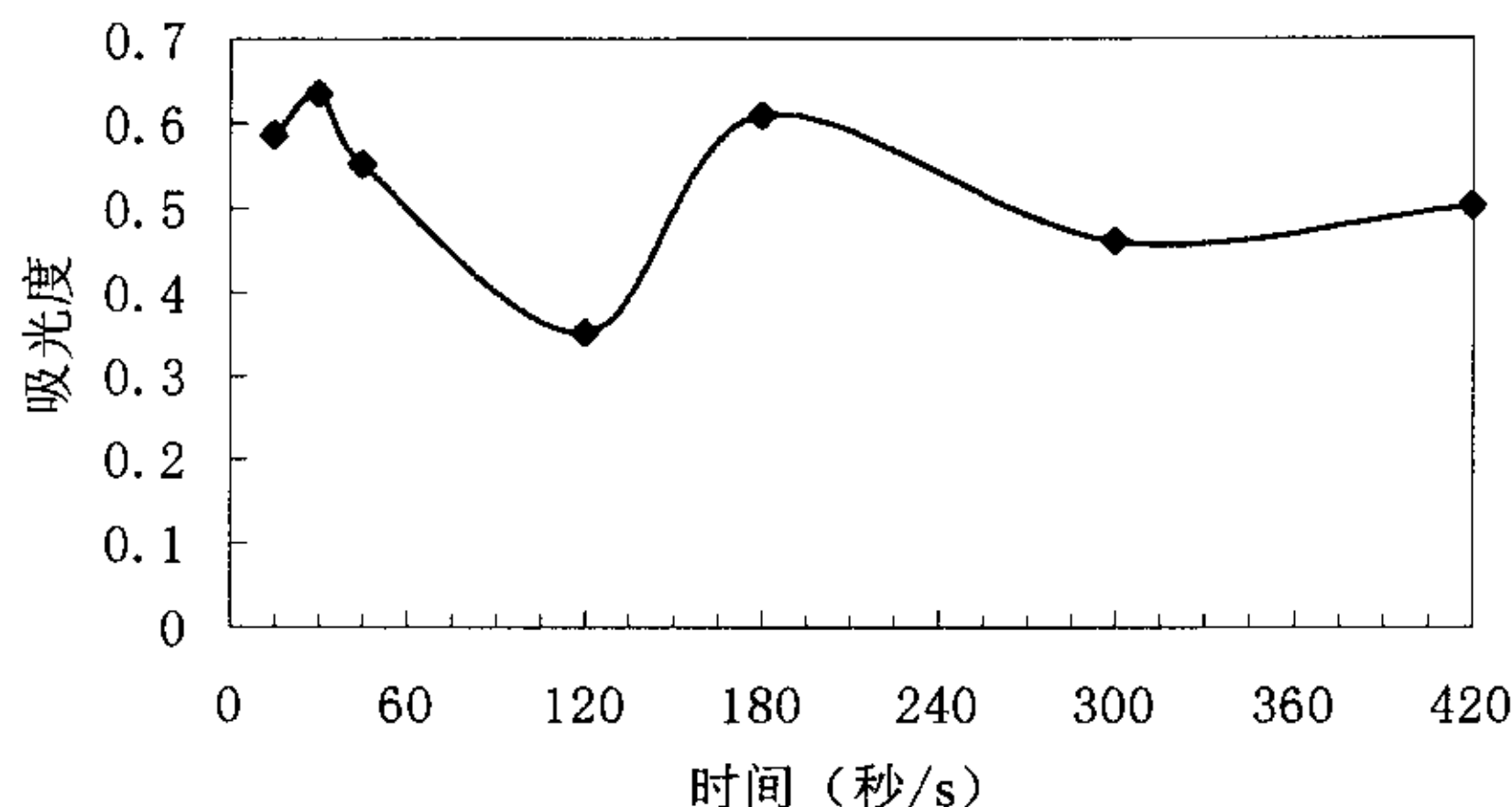


图 4-16 氮气等离子体处理时间与接枝率的关系

图 4-16 处理条件为放电气体为氮气，放电电压 28 KV，接枝时间 2h，接枝温度为 70℃，溶液浓度 30%。

等离子体对试样表面处理产生的自由基随着时间的变化出现最大值。等离子体处理较短时间就会产生自由基，并且自由基浓度很快会达到最大，此时自由基的生成速度和消失速度达到了动态平衡^[44]。此后时间延长自由基浓度降低，接枝率因此而减少。当处理时间增长到一定时间后，上染率又有所提高，这是由于等离子体的刻蚀作用增大的原因。由 4-8 的 SEM 照片可以看出，等离子体的高能粒子对试样表面具有刻蚀作用。随处理时间的延长，刻蚀加重，使纤维表面粗糙化加深，一些杂质被去除，所以上染率又有所提高。由图 4-14, 4-15, 4-16 可以看出不同的气体进行处理都有相同的规律。空气和氮气气氛处理的接枝率最大值出现在等离子体处理 30s 时，氮气气氛处理的接枝率最大值出现在等离子体处理 2min；空气气氛处理 6min 后因刻蚀而上染率提高，氮气气氛处理 4min 后因刻蚀而上染率提高，氮气气氛处理 5min 后因刻蚀而上染

率提高。通过三条曲线的比较可以看出,三种气体中空气等离子体处理的残液吸光度最低即接枝率最好,所以空气等离子体的效果最好,其次是氮气,最后是氦气。

4.2.3 等离子体处理电压对接枝率的影响

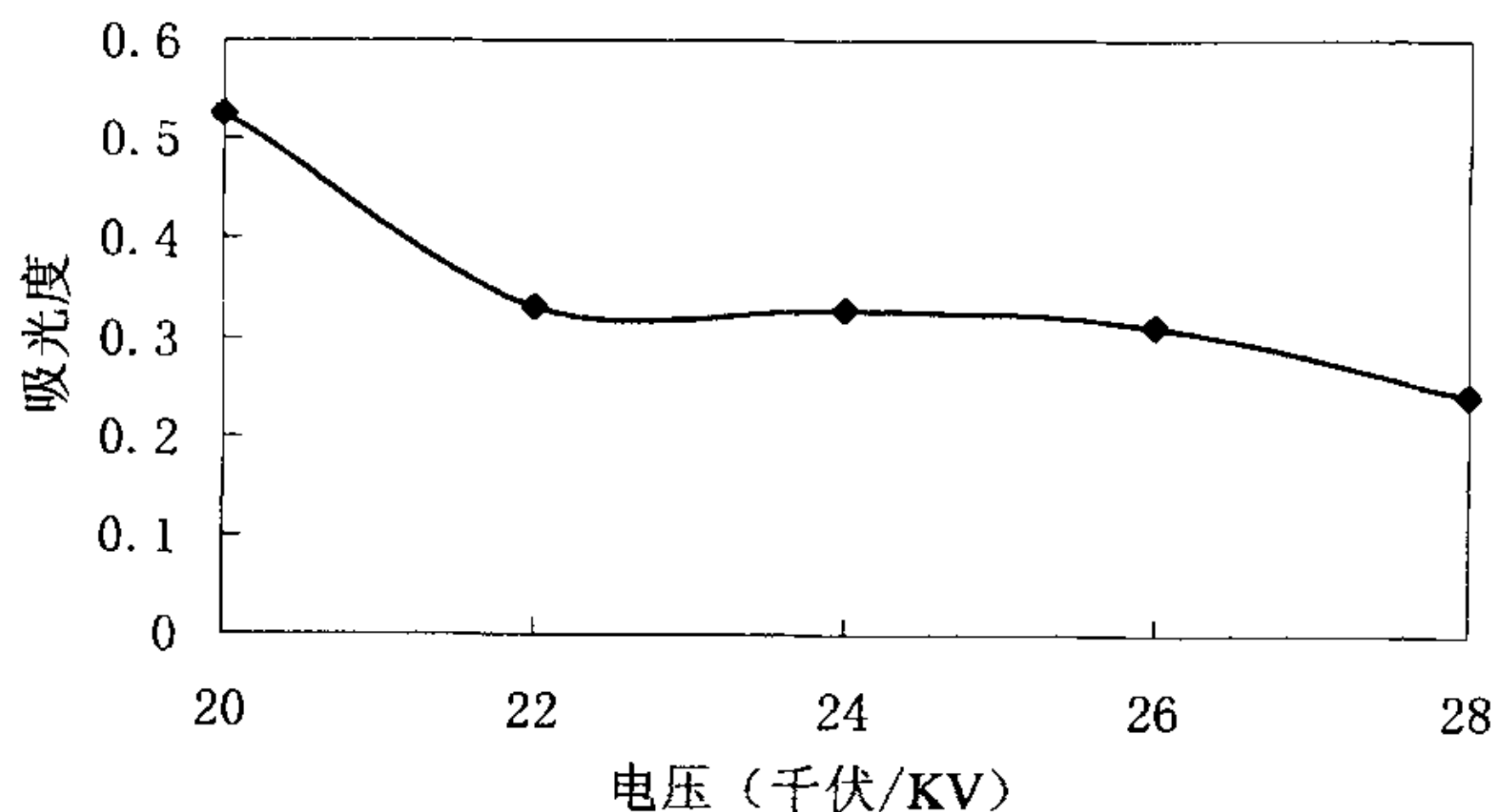


图 4-17 等离子体处理电压与接枝率的关系

图 4-17 处理条件为放电气体为空气,放电时间 30s,接枝时间 2h,接枝温度 70℃,溶液浓度 30%。

由图 4-17 可知随着等离子体放电电压的增大,接枝率增加。设等离子体两个电极间电压为 U , 气体及电介电层的常数为 ϵ_g 、 ϵ_d , l_d 为电介质层的厚度,则电场强度 E 可表示为

$$E = \frac{U}{2l_d\epsilon_g + d\epsilon_d}$$

可见,电场强度随着所加电压的增大而增大^[45]。气体在电场的作用下发生电离,产生粒子的能量随电场强度的增加而增加,因此对试样表面的轰击效果增强,在试样表面产生的自由基增多,所以自由基浓度加强,因而接枝率提高,试样的上染率提高。

4.2.4 接枝时间对接枝率的影响

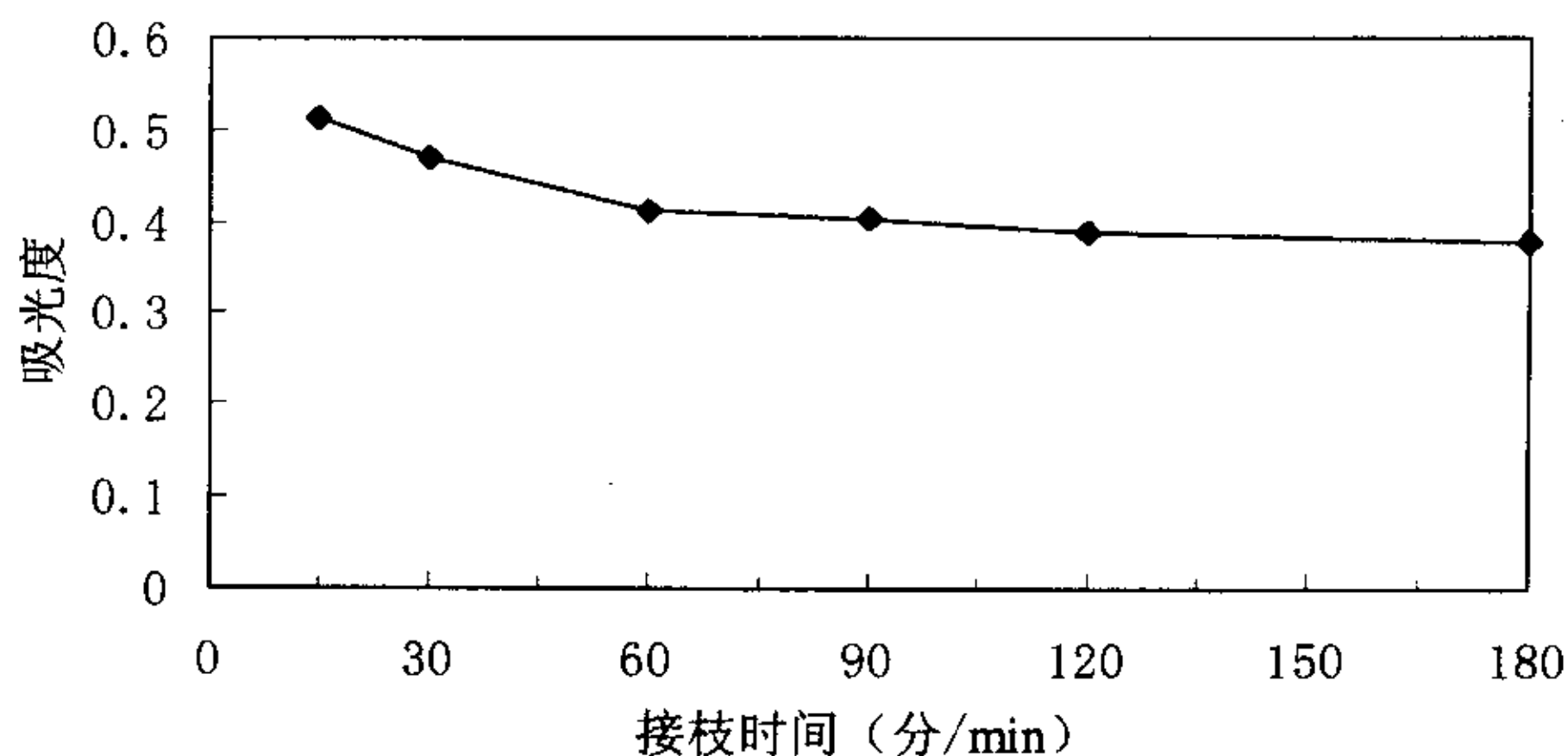


图 4-18 接枝时间与接枝率的关系

图 4-18 处理条件为放电气体为空气，放电电压 28KV，放电时间 3min，接枝温度 70℃，溶液浓度 30%。

由图 4-18 可以得知接枝率起初随反应时间的延长而迅速增大，而后趋于稳定。这可能是反应开始时，过氧化物在该段时间内受热分解产生自由基，分解后产生的自由基大量的引发接枝反应的进行，接枝反应的链引发和链增长占主导地位。此后链增长反应随时间逐渐趋缓，并且均聚反应占主导地位，最后由于链增长反应完全被终止而稳定下来，不再随时间延长而变化。离子体引发接枝的反应中，从 15min 到 60min 时接枝率增加幅度较大，当时间延长到 2h 时，接枝率趋于稳定，此后随着时间的延长，接枝率没有太大的变化。同时考虑反应成本，接枝时采用 2h 的接枝时间为宜。

4.2.5 接枝温度对接枝率的影响

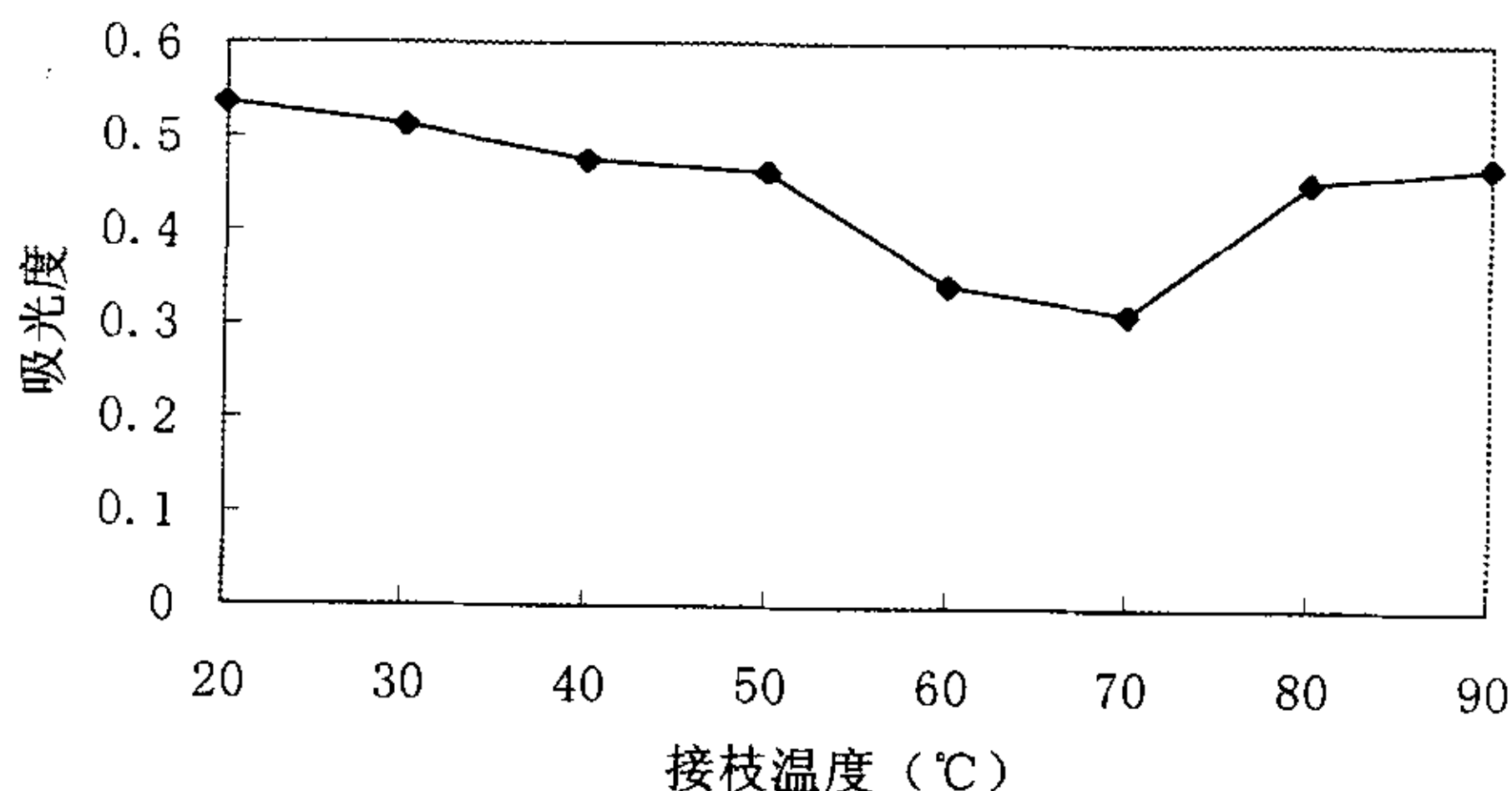


图 4-19 接枝温度与接枝率的关系

图 4-19 处理条件为放电气体为空气，放电电压 28KV，放电时间 45s，接枝时间 2h，溶液浓度 30%。

接枝共聚反应的速度随反应温度升高而加快，诱导期缩短，接枝率增大，上染率增大。但当温度超过一定值后，尽管起始反应速度较快，最终的接枝率却较低，这是由于温度升高，均聚反应速度超过共聚反应速度，所以接枝率降低。实验在 50°C 以前接枝率较低，50°C 后接枝率增大的幅度较大，到 70°C 时达到最大值。这不但符合接枝共聚反应温度对反应的影响规律，同时也说明了过氧化物的存在及其分解为自由基需要一定的温度，证明了等离子体引发接枝反应的机理。50°C 以前过氧化物分解的程度和接枝反应进行因能量的不足而进行缓慢，反应的接枝率较低；50°C 过后，过氧化物受热后分解为自由基的程度增大，大量地引发接枝反应的进行，接枝率增大的幅度较大。70°C 以后接枝率有所下降，是因为温度升高，不但大量的引发接枝共聚反应的进行，均聚反应的竞争也开始加剧，所以导致了接枝率的降低。

4.2.6 接枝溶液浓度对接枝率的影响

图 4-20 处理条件为放电气体为空气，放电电压 28KV，放电时间 2min，接枝温度 70°C，接枝时间 2h。

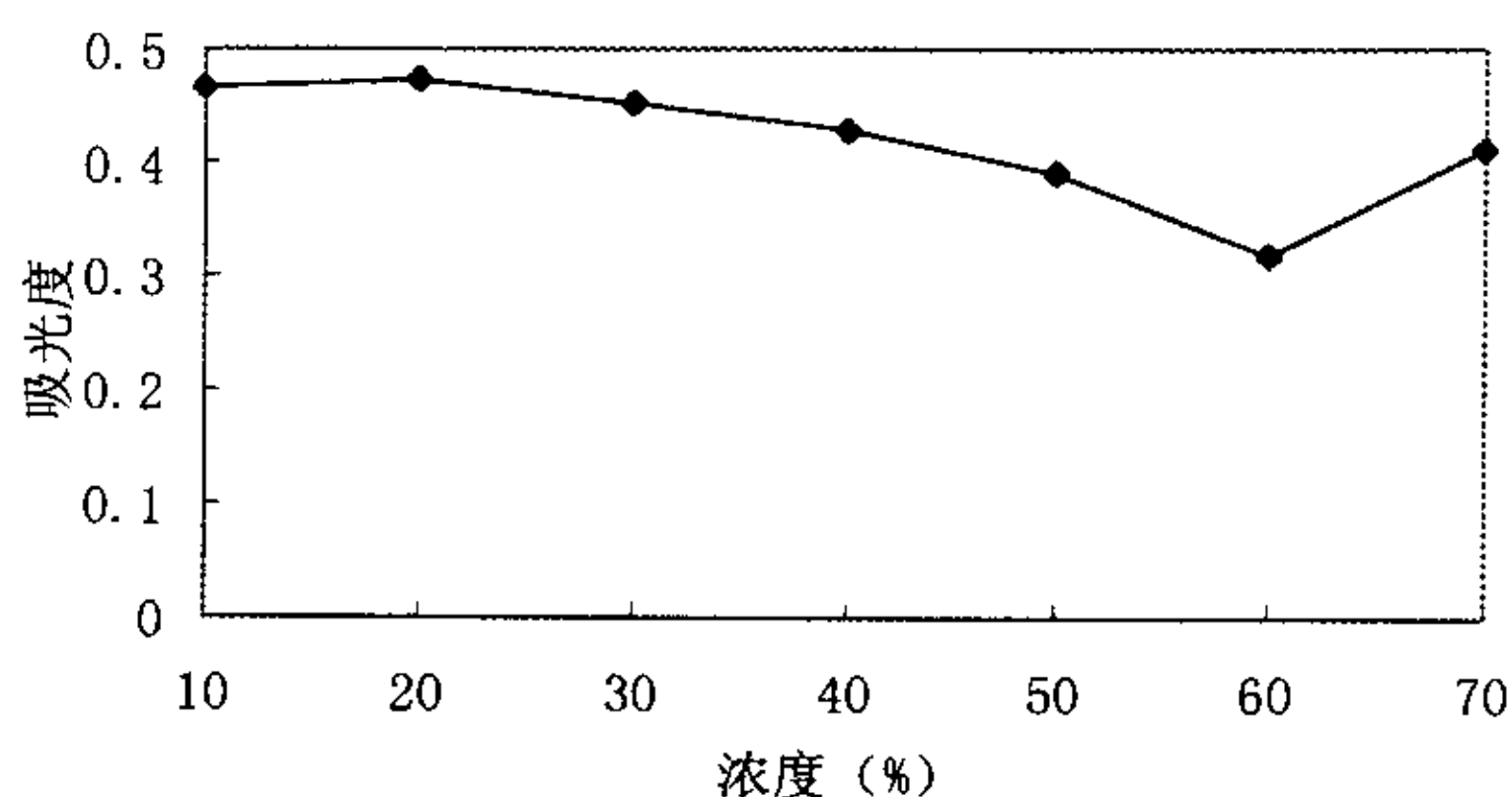


图 4-20 接枝溶液浓度与接枝率的关系

由图 4-20 中可以看出当单体浓度较低时, 接枝率随丙烯酸溶液浓度增大而增加, 在 60%处出现最大值, 超过 60%后接枝率有下降趋势。这是由于共聚反应体系存在着接枝共聚与均聚的竞争反应, 在低浓度时, 接枝共聚反应占主导, 而随单体浓度的增加, 均聚反应的几率增加, 均聚物增多, 过多的均聚物和接枝链覆盖在试样表面, 因而减少了试样的接枝率。

4.2.7 等离子体气体压力对接枝率的影响

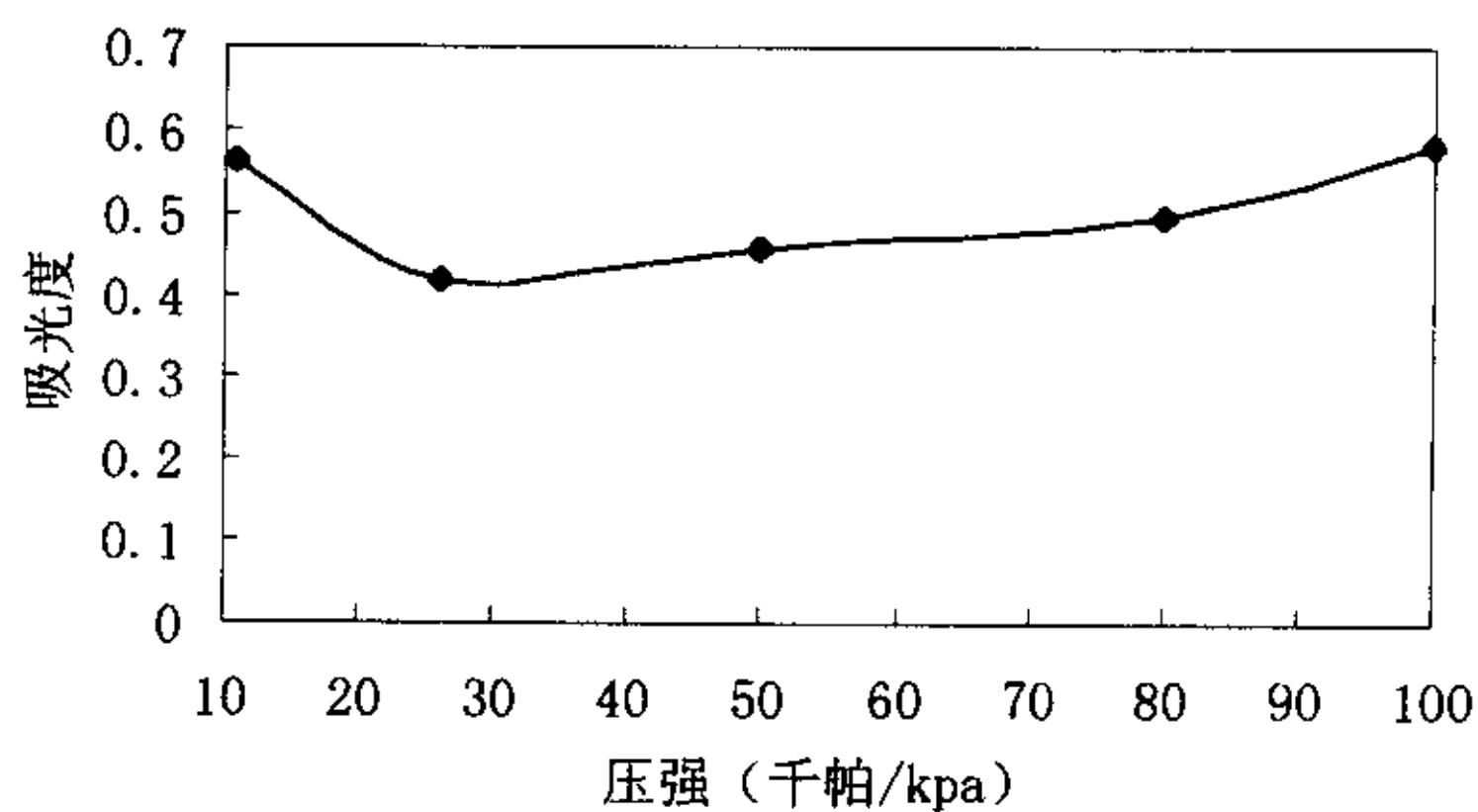


图 4-21 等离子体气体压力与接枝率的关系

图 4-21 处理条件为放电气体为氦气, 放电电压随压强而变动, 放电时间 3min, 接枝温度 70℃, 接枝时间 2h。

由图 4-21 可以看出随着等离子体气体压力的提高, 自由基强度随之增加, 因此接枝率提高, 上染率提高; 但是过了一定的气体压力值, 随着压力的增加, 粒子的平均能量降低, 与此对应试样作用降低, 自由基强度减少, 接枝率因此下降。在常压下没有低压条件下的接枝率高, 这是因为介质阻挡放电包含着低能粒子群和高能粒子群, 随着气压的升高, 高能粒子群的比例减少, 因此产生的自由基浓度降低。但是低压条件成本高, 增加工序, 不适合工业化应用, 因此改善常压下介质阻挡放电的放电状态就变得很有必要。

4.3 亚麻染色性能的改善

4.3.1 接枝前后亚麻试样上染率的变化

亚麻试样经抽提后未进行接枝的活性染料的上染率为 29.7%。在等离子体处理气体为空气、处理时间 30s、处理电压 28KV、接枝温度 70℃、接枝时间 2h、接枝溶液浓度 60%的条件下对亚麻试样进行接枝丙烯酸。接枝后的活性染料的上染率为 57.8%, 可见上染率有了较大的提高, 说明等离子体引发亚麻接枝丙烯酸后亚麻织物上染活性染料的能力增强。在该条件下接枝的亚麻试样阳离子染料的上染率可达 65.9%, 由此可以看出接枝的丙烯酸和阳离子染料得到了较好的结合。阳离子染料色泽鲜艳, 品种齐全, 如亚麻试样上染阳离子染料程度高, 并且水洗牢度好, 则为亚麻染色开辟一条新的途径。

活性染料对接枝后亚麻试样的上染率随着接枝率的增大而增大, 变化规律如图 4-22。图 4-22 处理条件为等离子体处理气氛为空气, 等离子体处理电压 28KV, 接枝溶液浓度 30%, 接枝温度 70℃, 接枝时间 2h。由图中可以看出空气等离子体处理的最佳时间是 30s, 此时亚麻试样活性染料的上染率也达到最大, 同时变化规律与接枝率相吻合。这说明随着丙烯酸接枝物的增多, 亚麻试样对活性染料的上染能力提高。

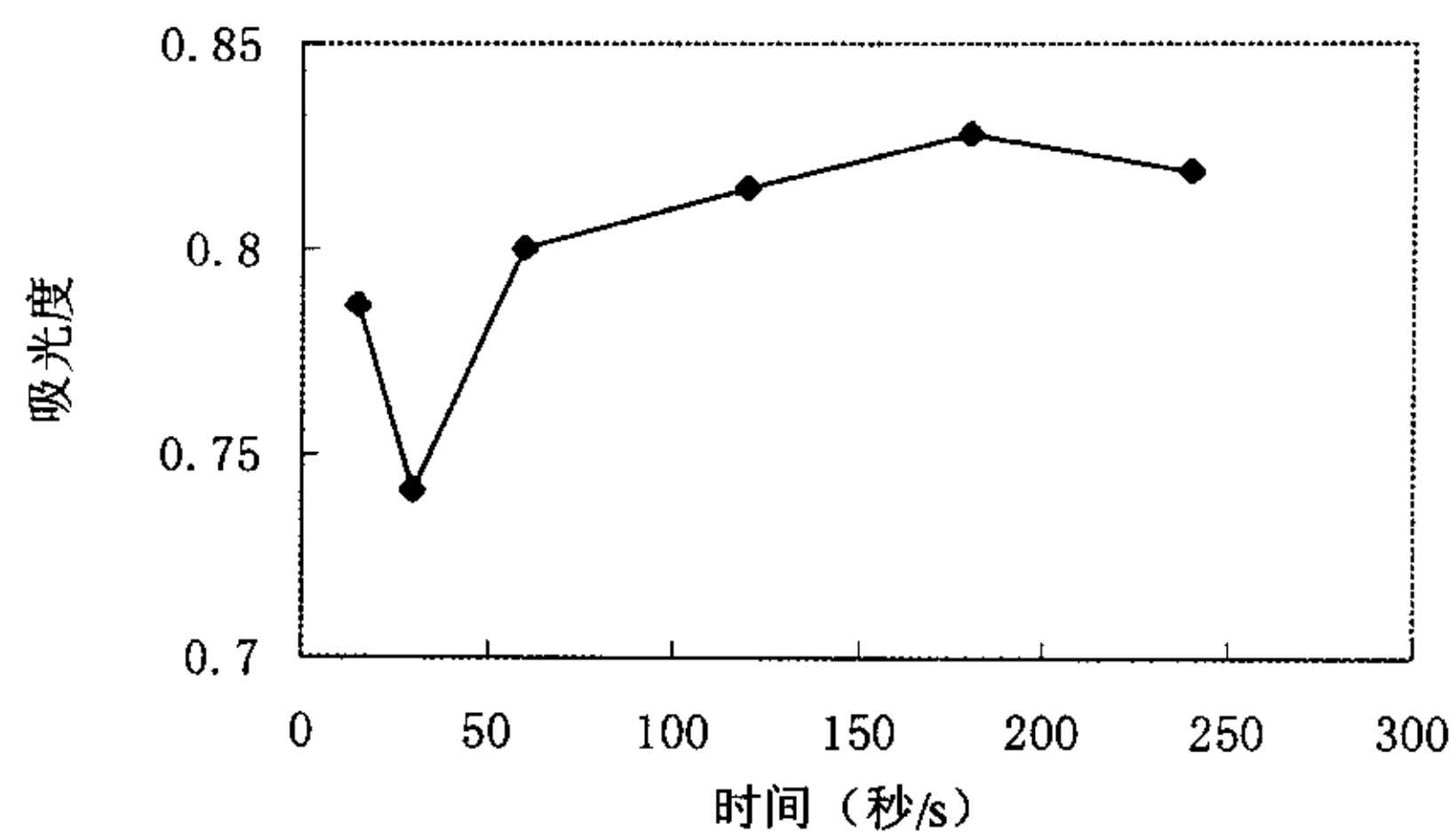


图 4-22 活性染料上染程度与等离子体处理时间的关系

4.3.2 接枝前后亚麻试样染色牢度的变化

表 4-1 接枝前后亚麻试样染色牢度的变化

染料	织物	摩擦牢度 (级)		水洗牢度 (级)
		干	湿	
活性	未接枝	4-5	4	4-5
	接枝	5	4-5	5

由表 4-1 可以看出接枝前后活性染料的染色牢度有了很好的改善, 等离子体引发亚麻试样接枝丙烯酸不但提高了活性染料的上染率, 而且还提高了活性染料和亚麻织物之间的结合力。对于阳离子染料, 染色后染色牢度不高, 这是由于接枝分布不均匀等原因所造成的。

4.3.3 接枝前后亚麻试样得色深度的变化

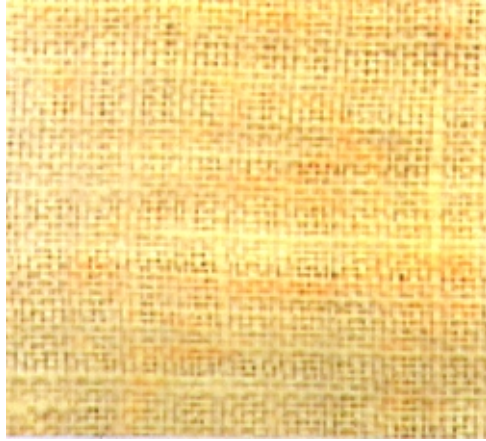


图 4-23 亚麻接枝前的染色试样

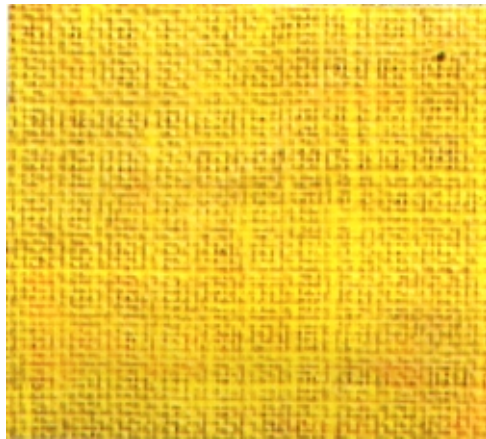


图 4-24 亚麻接枝后的染色试样

图 4-23 是亚麻接枝前的染色试样,可以看出色泽较浅且不均匀。图 4-24 为亚麻接枝后的染色试样,从图中明显可以看出接枝后试样的染色深度和均匀程度较接枝前有很大的提高。

4.3.4 接枝前后亚麻试样的染色机理

活性染料是水溶性染料,分子中含有活性基团,能与纤维素分子上的羟基发生共价键结合。活性染料除了能与纤维发生反应外,在水中会发生水解反应。未接枝前活性染料上染亚麻试样时,亚麻试样的纤维素负离子取代染料活性基团的氯原子,使染料和纤维发生共价键结合。水中氢氧根离子也会取代染料活性基团上的氯原子,使染料水解生成水解染料。亚麻化学成分除主体的纤维素外,还含有影响染色性能的半纤维素、果胶、木质素、脂腊质和含氮物质等成分;在物理结构方面,亚麻的取向度、结晶度很高,使得染料难以渗透和扩散。此外,纤维素的羟基在水中电离呈负电荷,而活性染料为阴离子染料,在水中电离也呈负电性。由于纤维和活性染料之间存在着电荷的排斥,因而也影响了亚麻的染色性能。

亚麻试样接枝后,在表面引入了丙烯酸支链。由于羧基的吸电子效应,接枝位置上的碳原子的正电性加强,从而使活性染料上的 $-SO_3^-$ 容易向亚麻试样靠近,而增加了纤维对活性染料的吸附,活性染料在纤维上的可及度增大,纤维和活性染料能够很好地发生共价键结合;同时也有利于活性染料向纤维内芯扩散,使上染率提高^[46]。表面接入较多的羧基在水中电离为负离子,也可以和活性基团发生共价键结合,与此同时降低了染料水解的程度,使上染率得到提高。

阳离子染料可溶于水,其染料中含有碱性基团,且在水中呈正电性。亚麻试样接枝后,接枝上的丙烯酸支链含有的大量羧基,在水中电离呈负电性,所以阳离子染料会很快被吸附在试样表面,大量羧基和阳离子染料形成盐式结合;同时,阳离子染料会逐渐扩散入纤维内部,因此阳离子染料的上染率较高。但是阳离子染料的染色牢度不理想,这是由于非均相接枝反应和大气压介质阻

挡放电等离子体放电不均匀的原因。接枝上的丙烯酸支链在亚麻试样表面分布不均匀,使得阳离子染料在有些地方结合力很强,有些地方结合力很弱,因此导致了染色牢度的不理想。此外,如进一步提高接枝率,也会改善阳离子染料的染色牢度。这将为亚麻染色提供一条新的途径。

第五章 结论

(1) 采用大气压介质阻挡放电低温等离子体作为引发手段引发亚麻进行接枝丙烯酸的反应, 用红外、紫外、激光拉曼光谱和热分析手段进行表征, 证明了大气压介质阻挡放电低温等离子体引发亚麻接枝反应的可行性。

(2) 采用电子扫描电镜对接枝后的亚麻试样进行表面结构分析, 发现接枝的丙烯酸支链不均匀的分布在试样表面, 这是非均相接枝反应的特点及大气压介质阻挡放电随机分布的结果。

(3) 采用核磁共振的检测手段探讨了接枝机理, 亚麻试样在介质阻挡放电低温等离子体处理下产生自由基, 然后遇空气生成过氧化物, 过氧化物受热分解为自由基引发接枝反应。

(4) 探讨了介质阻挡放电低温等离子体引发亚麻试样接枝反应的影响因素和影响规律, 接枝反应会受等离子体处理气氛、等离子体处理时间、等离子体处理电压、接枝温度、接枝时间、接枝溶液浓度的因素的影响。该实验中合适的处理条件为等离子体处理气氛为空气、等离子体处理时间 30s、等离子体处理电压为 28KV、接枝温度 70℃、接枝时间 2h、接枝溶液浓度 60%。

(5) 对接枝后的亚麻试样采用活性染料和阳离子染料进行染色, 活性染料的上染率、染色牢度、得色深度都有一定程度的提高。阳离子染料上染率较高, 但是染色牢度不理想。

参考文献

- [1] 姚穆, 周锦芳, 黄淑珍等. 纺织材料学. 中国纺织出版社, 1997.76~80
- [2] 阎宏强, 赵振河, 孙云龙. 亚麻织物接枝/染色一浴法研究. 印染, 2000, 9: 9~10
- [3] 史加强. 亚麻纤维理化性能对染色机理的影响. 纺织学报, 1999, 20(1): 16~18
- [4] 张开. 高分子界面科学. 中国石化出版社, 1997.200
- [5] 陈杰瑢. 低温等离子体化学及其应用. 科学出版社, 2001.1~2
- [6] 陈杰瑢. 低温等离子体化学及其应用. 科学出版社, 2001.8
- [7] 周其凤, 胡汉杰. 高分子化学. 化学工业出版社, 2001.77
- [8] 凌一鸣. 无声放电等离子体及其应用. 电子器件, 1997, 20 (3): 8~9
- [9] 陈杰瑢. 低温等离子体化学及其应用. 科学出版社, 2001.8
- [10] 周其凤, 胡汉杰. 高分子化学. 化学工业出版社, 2001.73
- [11] 江南, 凌一鸣, 肖梅等. 低气压介质阻挡放电暂态放电过程的研究. 真空科学与技术, 1999, 19 (增刊): 1~2
- [12] 周其凤, 胡汉杰. 高分子化学. 化学工业出版社, 2001.72~73
- [13] 周其凤, 胡汉杰. 高分子化学. 化学工业出版社, 2001.71
- [14] 张开. 高分子界面科学. 中国石化出版社, 1997.204~206
- [15] Chen J R, Wang X Y, Wakida T. J Appl Polym Sci, 1998, 72: 1327~1333
- [16] Hollahan J R, Staffud B B, Falbs R D, Payne S T. J Appl Polym Sci, 1969, 13: 807
- [17] 筏羲人, 松永忠与, 铃木昌和. 日本化学会志. 1985, (6): 1079~1086
- [18] 陈杰瑢. 低温等离子体化学及其应用. 科学出版社, 2001.210~211
- [19] 李建华, 张开等. 第三届全国高聚物表面与界面科学研讨会论文集. 1990
- [20] 张开. 高分子界面科学. 中国石化出版社, 1997.213
- [21] 陈杰瑢. 低温等离子体化学及其应用. 科学出版社, 2001.205
- [22] 陈国荣, 张开. 高分子材料. 1991, (4): 37
- [23] Bamford C H, Jenkins A D, Ward J C. Nature, 1960, 28: 712
- [24] I. Sakata, D. A. Goring. J. Appl. Polym. Sci., 1976, 20: 573~598
- [25] A. Hoebergen, Y. Uyama et al. J. Appl. Polym. Sci., 1993, 48: 1825
- [26] 蔡明训. 辐射能在我国纺织染整工业上的应用 (一). 印染, 1997, 23 (3): 34~38
- [27] Fales J D, Bradley A, Howe R E. Vacuum Technology, March, 1976: 53
- [28] 郭玉海, 张建春, 施楣梧等. 电晕放电处理涤纶织物表面接枝丙烯酸的研究. 纺织学报, 1998, 19 (6): 365~368
- [29] 王雪燕, 陈杰瑢, 谢光强. 低温等离子体接枝聚合用于涤纶织物改性. 印染, 1997,

- 23 (3): 5~8
- [30] 顾彪, 彭静, 张砚臣等. 无声放电对聚酯织物表面的等离子体接枝改性. 大连理工大学学报., 1999, 39 (6): 726~72
- [31] W. Rakowski et al. Lenzinger Ber, 1979, (47): 147
- [32] 王雪燕, 陈杰璐, 李尊朝. 低温等离子体处理对苧麻织物的深染性研究. 印染, 1997, 23 (3): 5~8
- [33] Milliard M M, Lee K S, Pavlath A E. Textile Res J, 1972: 307
- [34] 张菁. 真丝织物等离子体接枝聚合改性. 纺织学报, 1996, 17 (40): 200~203
- [35] 蔡明训. 辐射能在我国纺织染整工业上的应用 (一). 印染, 1997, 23 (3): 34~38
- [36] S.Kuboda. 染色工业, 1998, 36 (2): 73
- [37] 姚穆, 周锦芳, 黄淑珍等. 纺织材料学. 中国纺织出版社, 1997.439
- [38] 陈英方. 红外和喇曼光谱技术. 纺织工业出版社, 1988.83
- [39] 郭玉海, 张建春, 施楣梧. 棉织物在电晕处理下接枝丙烯酸. 上海纺织科技, 1999, 27 (1): 42~44
- [40] 巫拱生, 胡玉洁. KPS-TU 体系引发丙烯酸乙酯与亚麻纤维接枝共聚反应及产物的性能. 纺织学报, 1989, 10 (10): 437
- [41] C. J.Sionescu et al. ACS Cymp Ser 182, 1981: 65
- [42] 彭纪勤, 王璧人. 波谱分析在精细化工中的应用. 中国石化出版社, 2001.102~103
- [43] 周其凤, 胡汉杰. 高分子化学. 化学工业出版社, 2001.76
- [44] 周其凤, 胡汉杰. 高分子化学. 化学工业出版社, 2001.82
- [45] 李雪辰, 尹增谦, 冯德魁. 大气压介质阻挡放电特性研究. 河南大学学报, 2002, 22 (1): 17
- [46] 曹书梅. 羊毛纤维与丙烯酸酯类单体接枝共聚物活性染料染色. 毛纺科技, 2000, (3): 34

致 谢

本论文是在李淳教授的悉心指导下完成的。导师严谨的治学态度，开阔、清晰的科研思路使学生深受启发，受益匪浅。在此，向尊敬的导师表示感谢。

实验过程中，得到了大连理工大学等离子体国家重点实验室的徐军老师、任春生老师的无私帮助。同时赵红老师和王继红老师给我提供了很大的帮助。商检局的郭雅琳老师、大连化物所的纪涛老师和大连理工大学的王锦燕老师给我提出了很多建设性的意见和帮助。化工系的杨毅老师、王井老师、刘兆丽老师、邢效功老师、刘莉老师、李圆老师、分析站的张秀玲老师、食工系的朱蓓薇老师、材料系的蔡月芬老师也提供了很多的帮助。实验室的邓丽丽老师和赵明老师也提供了热情的帮助。本院分析站的徐龙权老师和大连理工大学的彭纪勤教授为本文的测试工作提供了热情支持和帮助。在此我深表感谢。同时我还要感谢吕丽华、张雅慧、王振生、杜明、史贤宁、吴成铁、黄光春、唐凤华、宋路明等同学的热情帮助。

深深的感谢关心我的老师和朋友。

最后，向所有关心和帮助我的人们表示我最诚挚的谢意。