

东华大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：刘丹

日期：2007 年 1 月 17 日



东华大学学位论文授权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权东华大学可以将本学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ，在 3 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 。

学位论文作者签名：刘丹

日期：2007年1月17日

指导教师签名：孙海生

日期：2007年2月19日

常压等离子体处理涤纶

摘要

涤纶纤维具有断裂强度和弹性模量高、耐热耐光性好、回弹性适中、价格低廉等许多优异特点,深得消费者的喜爱。但却存在着吸湿性差,染色困难,易产生静电等缺点。一般情况,涤纶需要采用下列三种方式染色:高温高压染色,热熔染色,载体染色,这些方法耗能、耗水大、排污严重。

等离子体处理技术仅对材料表面改性而不对材料本体产生破坏,能最大程度保留材料原有的物理机械性能。特别是干法加工,不用化学品试剂和水,对环境污染较少。本论文中采用的等离子体在大气压下工作,不需要抽真空的设备。分别使用射流常压等离子体处理仪和脉冲式常压等离子体设备处理涤纶纤维和织物,研究等离子体作用对涤纶性能特别是染色性能的影响。

用 AtomfloTM250 射流常压等离子体处理仪处理涤纶纤维是本论文的一个重点。测试了等离子体处理前后,涤纶纤维的接触角、相对拉伸强度、动摩擦系数等指标,讨论了不同处理条件对涤纶性能的影响。实验发现纤维前进角、相对拉伸强度随着处理时间的延长和功率的增大而减小,动摩擦系数则增大;在间距为 2mm 时涤纶纤维前进角和相对拉伸强度最小,动摩擦系数最大。

探讨了等离子体处理涤纶阳离子染色的可能性,选择不同的阳离子染料、不同的染色温度、不同 pH 考察 K/S 变化情况,并结合 Zeta 电位、亲水性进行分析。另外,还讨论了等离子体引发丙烯酸接枝的涤纶的阳离子染色性。有机溶剂能够使涤纶溶胀,溶胀的涤纶经丙烯酸浸渍和等离子体引发接枝后,其染色深度明显增大。

论文的另一重点是使用脉冲式常压等离子体对涤纶织物进行处理。测试了等离子体处理涤纶织物毛细效应、白度、透湿性,分析了其对阳离子染料、分散染料的染色性。研究发现,随着处理时间的延长,其织物的亲水性越好,并能保持很好的时效性;等离子体处理对织物白度等没有太大的影响。在间距 2mm 处,等离子体处理织物的毛细效应最好,阳离子染料染色最深。另外,选用苯甲醇、氯苯、苯甲醇和氯苯的混合液结合等离子体处理涤纶织物,用分散染料染色时,染色深度要明显大于单独用等离子体处理的涤纶织物。经等离子体处理的涤纶的分散染料染色的色牢度并没有明显变化。

关键词: 涤纶, 常压等离子体, 前进角, 分散染料, 阳离子染料



Modification of PET by Atmospheric Plasma

ABSTRACT

Poly(ethylene terephthalate) (PET) are being extensively used because of its high tensile strength, high modulus of elasticity, high light resistant, heat resistant, good resilience property and low cost. But its properties of poor moisture regain, poor dyeability and static electrification limits its applications. Usually, high temperature pressure dyeing process, thermosol dyeing process and carrier dyeing process with disperse dye are the ways of dyeing PET, which are waste energy, water and not friendly to the environment.

It has been proved that low temperature plasma treatment can modify the surfaces properties of polymers without changing the bulk properties of the polymers, and the mechanical strength of the polymers could be maintained by the greatest extent. Particularly, the plasma treatment could be carried out without using surfactant and large amount water because of dry system. In this paper, some properties especially the dyeability of PET modified by plasma were investigated by using jet type atmosphere plasma machine and pulse type atmospheric air plasma machine.

The advancing angle, tensile strength, active coefficient of friction of PET fiber were tested and contrasted before and after modified by Atomflo™250 jet atmospheric plasma. With the longer treating time and higher power, the advancing angle and tensile strength decreased, whereas active coefficient of friction increased, at distance of 2mm, the advancing angle, tensile strength was minimum and the active coefficient of friction have been maximum. The possibility of cationic dyestuffs dyeing PET after plasma treatment was discussed. The changes of K/S value were tested by changing the kind of dyestuffs, temperature, pH, Zeta potential and wettability. In addition, the behaviors of cationic dyestuffs dyeing PET treated by plasma in combination with grafting of acrylic acid were also discussed.

Another point in this article is treating the PET fabric by pulse type atmospheric air plasma. The capillary effect, whiteness, permeability were tested, and the dyeing behaviors of cationic and disperse dyestuffs were analyzed. The results showed that wettability was better and aging effect was less with the longer treating time, while little of moisture permeability changed. At distance of 2mm, the capillary effect and the depth of dyeing were the best. Besides, the depth of disperse dyestuffs dyeing PET was obviously improved after the treatment of organic solvent and the color fastness were not



changed obviously.

Liudan (Textile Chemistry and Dyeing & Finishing)

Supervised by Cai Zaisheng

KEY WORDS: PET, atmospheric plasma, advancing angle, disperse
dyestuff, cationic dyestuff

目 录

第一章 前 言	1
1.1 等离子体含义、分类及产生方法	1
1.1.1 等离子体的定义	1
1.1.2 等离子体生成的途径	1
1.1.3 等离子体的分类	2
1.2 低温等离子体对纺织品的改性	4
1.2.1 低温等离子体对纺织品的作用原理	4
1.2.2 等离子体技术对纺织品的改性方法	5
1.3 常压等离子体处理与低压等离子体处理的比较	7
1.4 等离子体对纺织品表面改性的国内外研究现状	8
1.5 涤纶的染整工业现状及发展趋势	9
1.6 等离子体对涤纶改性作用的研究现状	10
1.6.1 对涤纶表观形态的改性	10
1.6.2 对涤纶的亲水、疏水性的影响	10
1.6.3 涤纶的染色性能和表观深度	11
1.6.4 涤纶的粘着性	12
1.7 本课题研究的意义与内容	12
第二章 实 验	14
2.1 实验材料与仪器	14
2.1.1 织物与纤维	14
2.1.2 主要试剂	14
2.1.3 主要设备	15
2.2 实验方案	16
2.2.1 常压等离子体射流处理仪	16
2.2.2 脉冲式常压空气等离子体机器	16
2.2.3 有机溶剂处理涤纶织物	17

2.2.4 等离子体引发丙烯酸在涤纶织物上接枝	17
2.2.5 有机溶剂和等离子体结合引发丙烯酸在涤纶织物上接枝	17
2.3 实验方法	18
2.3.1. 试样预处理	18
2.3.2. 纤维表面接触角的测试	18
2.3.3 纤维拉伸强度测试	19
2.3.4 纤维的摩擦系数测试	19
2.3.5 红外光谱测试	19
2.3.6 扫描电镜测试	19
2.3.7 Zeta 电位的测试	19
2.3.8 织物毛细效应测试	20
2.3.9 织物的润湿性测试	20
2.3.10 织物透湿性测试	20
2.3.11 白度的测试	21
2.3.12 阳离子染料染色实验	21
2.3.13 分散染料染色实验	21
2.3.14 阳离子染料上染速率曲线的测定	22
2.3.15 分散染料上染速率曲线的测定	22
2.3.16 干、湿摩擦牢度的测试	22
2.3.17 皂洗牢度的测试	22
第三章 结果与讨论	23
第一部分 使用 Atomflo™250 等离子体处理涤纶纤维	23
3.1 等离子体处理对涤纶纤维亲水性能的影响	23
3.1.1 处理时间对纤维前进角的影响	23
3.1.2 处理间距对纤维接触角的影响	26
3.1.3 处理功率对纤维接触角的影响	27
3.2 处理涤纶的红外谱图	28
3.3 处理条件对纤维相对拉伸强度的影响	29
3.4 处理条件对纤维动摩擦系数的影响	32

3.5 等离子体处理对阳离子染料上染涤纶的影响	34
3.5.1 阳离子染料上染涤纶织物	34
3.5.2 Zeta 电位	35
3.5.3 温度对其染色深度的影响及分析	37
3.5.4 阳离子染色的上染曲线	38
3.5.5 等离子体引发丙烯酸在涤纶表面接枝	39
第二部 使用脉冲式等离子体处理涤纶织物	42
4.1 等离子体处理涤纶织物对其亲水性能的影响	42
4.1.1 处理时间对涤纶织物毛细效应的影响	42
4.1.2 极板间距对涤纶织物毛细效应的影响	43
4.1.3 对涤纶的透湿性的影响	43
4.2 等离子体处理对阳离子染色的影响	44
4.3 红外谱图分析	45
4.4 等离子体处理涤纶的时效性	45
4.5 等离子体处理对涤纶白度的影响	46
4.6 等离子体处理对分散染料 130℃染色的影响	47
4.6.1 处理时间对分散染料 130℃染色的影响	47
4.6.2 处理间距对分散染料 130℃染色的影响	48
4.7 等离子体处理对分散染料 100℃染色的影响	48
4.7.1 不同染料染色比较	48
4.7.2 100℃分散染料染色速率曲线	49
4.7.3 结合有机溶剂处理对染色的影响	50
4.7.4 染色速率曲线	51
4.7.5 分散染料染色色牢度测试	51
参考文献	55
东华大学	59
硕士研究生在学期间发表论文情况表	59
致谢	60

第一章 前言

1.1 等离子体含义、分类及产生方法

传统的纺织染整生产主要以水为介质对纺织品进行湿加工，其耗能、耗水量极大，同时排放大量的污水，造成环境污染。由于低温等离子体处理为干式加工，不涉及使用化学品，不存在废水排放及废水处理问题，诸多的优点吸引了国内外许多研究者的目光，因此展开了许多相关的研究。

1.1.1 等离子体的定义^[1-5]

等离子体实际上是部分离子化的气体，是由高能电子、离子、自由基、激发态的气体原子和分子以及光量子组成的气态复合物，其电子的负电荷和离子的正电荷总数数值相等，宏观上对外不显电性，呈中性，故称等离子体。

通常，等离子体中存在电子、正离子和中性粒子(包括不带电荷的粒子如原子或分子以及原子团)等三种粒子。设它们的密度分别为 n_e 、 n_i 、 n_n ，由于准电中性，所以电离前气体分子密度为 $n_e \sim n_n$ 。于是，我们定义电离度 $\beta = n_e / (n_e + n_n)$ ，以此来衡量等离子体的电离程度。日冕、核聚变中的高温等离子体的电离度都是 100%，像这样 $\beta = 1$ 的等离子体称为完全电离等离子体。电离度大于 1% ($\beta = 10^{-2}$) 的称为强电离等离子体，像火焰中的等离子体大部分是中性粒子 ($\beta < 10^{-3}$)，称之为弱电离等离子体。

若放电是在接近于大气压的高气压条件下进行，那么电子、离子、中性粒子会通过激烈碰撞而充分交换动能，从而使等离子体达到热平衡状态。若电子、离子、中性粒子的温度分别为 T_e 、 T_i 、 T_n ，我们把这三种粒子的温度近似相等 ($T_e \sim T_i \sim T_n$) 的热平衡等离子体称为热等离子体。在实际的热等离子体发生装置中，阴极和阳极间的电弧放电作用使得流入的工作气体发生电离，输出的等离子体呈喷射状，可用作等离子体射流、等离子体喷焰等。

1.1.2 等离子体生成的途径

要形成等离子体，必须给气体施加一定能量，使气体发生电离。等离子体生成的能量供给途径主要有以下五种：电能、热能、核能、辐射能和机械能。

不同途径生成等离子体所需的条件不同，装置也不同。如电能放电等离子体可通过直流放电法、低频放电法、无线电波放电法、微波放电法等产生，它们各自所需的放电条件有所不同。如直流放电法采用数百伏到数千伏的电压，低频放电法采用 100 Hz 以下的频率，无线电波放电法由于通讯上的限制，一般用 13.56 MHz 或 27.12 MHz 的频率，微波放电法则用 2.45GHz 的频率。由不同途径产生的等离子体，所含活性粒子种类的数量不同、能量不同，引发等离子体处理效果则不同。因此，对应处理要求，选择适当的等离子体生产方式、处理条件和装置对其应用是非常重要的 [6,7]。

1.1.3 等离子体的分类

在等离子体中，电子和离子的能量状态是重要的参数，一般用电子温度 T_e 和离子温度 T_i 表示。气体电离生成等离子体时，由于放电方式和体系压力不同，一般分为 $T_e \sim T_i$ 和 $T_e \gg T_i$ 两种情况，前者称为平衡态等离子体，即高温等离子体，后者称为非平衡态等离子体，即低温等离子体。

(1) 高温等离子体

在高温等离子体中，电子和气体粒子的能量相等，如电弧反应、热核反应、激光诱导反应都属于高温等离子体。由于高温等离子体整个体系温度很高 (10^4 K)，高分子材料在这样的高温下都会发生热分解，因此，高温等离子体不适宜处理纺织材料。

(2) 低温等离子体^[9,10]

低温等离子体又称冷等离子体，电子温度高达 10^4 K~ 10^5 K，而气体却以低温状态存在，如果选择条件恰当，被处理的纺织材料的温度不会超过 100°C ，因此其适用于高分子材料处理^[8]，其具体分类如下：

(1) 辉光放电

辉光放电工作压力一般都低于 10 mbar，其构造是在封闭的容器内放置两个平行的电极板，利用电子将中性原子和分子激发，当粒子由激发态

降回至基态时会以光的形式释放出能量。每种气体都有其典型的辉光放电颜色，荧光灯的发光即为辉光放电。辉光放电是化学等离子体实验的重要工具，但因其受低气压的限制，工业应用难于连续化生产且应用成本高昂，而无法广泛应用于工业制造中。

(2) 电晕放电

电晕放电可以在大气压下工作，但需要足够高的电压以增加电晕部位的电场。一般在高压和强电场的工作条件下，难于获得稳定的电晕放电，也容易产生局部的电弧放电。为提高其稳定性，可将反应器制成非对称的电极形式。电晕放电反应器的设计主要参考电源的性质而有所不同，有直流电晕放电和脉冲式电晕放电。由于电晕放电的范围小、能量低、放电的能量不均匀，通常应用范围仅局限于实验室。

(3) 介质阻挡放电

介质阻挡放电是有绝缘介质插入放电空间的一种非平衡态气体，放电又称介质阻挡电晕放电或无声放电。介质阻挡放电能够在高气压和很宽的频率范围内工作。电极结构的设计形式多种多样。在两个放电电极之间充满某种工作气体，并将其中一个或两个电极用绝缘介质覆盖，也可以将介质直接悬挂在放电空间或采用颗粒状的介质填充其中，当两电极间施加足够高的交流电压时，电极间的气体会被击穿而产生放电，即产生了介质阻挡放电。在实际应用中，管线式的电极结构被广泛的应用于各种化学反应器中，而平板式电极结构则被广泛的应用于工业中的高分子和金属薄膜及板材的改性、接枝、表面张力的提高、清洗和亲水改性中。

(4) 射频单电极电晕放电

射频单电极电晕放电是介于电晕放电和介质阻挡放电两者之间的一种特殊形式。其原理可用电晕放电来解释，只是将另一电极移至无穷远处而只有一个电极。由于射频单电极电晕放电只有一个电极，并且可以在大气压下工作，只要有足够高的电压和频率，即可获得稳定的大范围的电晕放电，由于射频单电极电晕放电的能量高、放电的范围大，现在已经被应用于材料的表面处理和有毒废物清除和裂解中。

(5) 滑动电弧放电

滑动电弧放电等离子体通常应用于材料的表面处理和有毒废物清除和裂解。滑动电弧由一对延伸弧形电极构成，电源在两电极上施加高压引起电极间流动的气体在电极最窄部分电击穿。一旦击穿发生电源就以中等电压提供足以产生强力电弧的大电流，电弧在电极的半椭圆形表面上向右膨胀，不断伸长直到不能维持为止。电弧熄灭后重新起弧，周而复始。

(6) 大气压下辉光放电技术介绍(APGD)

目前，国际上对 APGD 及其等离子体表面处理在工业上的应用非常感兴趣。国内也有一些大学和研究机构正在从事 APGD 及其应用的研究。大气压辉光放电目前还没有一个认可标准，需要选择一定的介质阻挡装置、频率、功率，许多实验所看到的大气压辉光放电现象和辉光放电很相似，即在视觉特征上呈现均匀的雾状放电，而看不到丝状放电，但这种放电现象还是不属于辉光放电。日本的 Kanaza-wa, 法国的 Massines, 美国的 Roth 等研究小组利用介质阻挡平行板电极结构，通过 RF 放电，先后在多种气体中(氩气、氦气、氮气和丙酮混合气)实现了 APGD。最有工业应用价值的是 Roth 等人的成果，他们在实验室建了一台 APGD 等离子体装置，实现了氩气和氦气的均匀放电，并初步研制成功了空气中的均匀放电，并获得了改善聚丙烯膜亲水性的结果。

1.2 低温等离子体对纺织品的改性

1.2.1 低温等离子体对纺织品的作用原理

低温等离子体机器放电时，激发气体形成高能粒子流，如图 1-1:

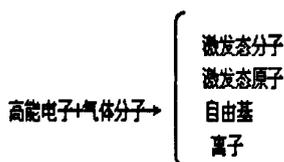


图 1-1 低温等离子体作用模拟图

由于这些高能粒子的作用，通过离子流、中性粒子对纤维表面撞击，将能量转移给纤维，随着能量消散，引起纤维、高分子材料表面一系列物理、化学改性，如刻蚀、脱氢、加成、氧化等反应。低温等离子体中部分

活性粒子的能量比有机物中常见化学键的键能高，因此容易在聚合物表面产生结合或离解反应^[11]。

与传统的化学处理方法相比，低温等离子体产生的活性粒子具有更大的活性及能量，对纤维、高分子材料表面的改性效果显示出极大的优势。同时这种改性仅涉及处理材料的极浅表面，材料主体性能不受影响，而且该加工属于干式加工，无环境污染，从而促使低温等离子体技术在纺织工业中的应用引起了人们极大的兴趣。由于本课题是涉及织物处理，所讨论和使用的等离子体均为低温等离子体，为了叙述简明，下文所指代的等离子体均为低温等离子体。

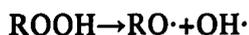
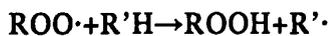
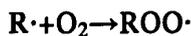
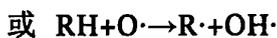
1.2.2 等离子体技术对纺织品的改性方法

1.2.2.1 等离子体表面处理

等离子体处理对纤维或织物进行表面改性主要包括表面刻蚀、交联和化学改性三方面，如下：

(1) 表面刻蚀

通过等离子体中反应性气体的氧化作用，如用氧等离子体处理包括天然和合成纤维等高聚物，在聚合物表面发生以下反应：



如果继续反应，最终会使纤维表层部分氧化分解，生成 H_2 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 等气态分子。等离子体中高能粒子的溅射刻蚀作用，有清洁纤维表面的效果，改变纤维表面层的粗糙度，并能改善纤维的粘合、染色、吸湿、反射光线、摩擦、手感、防污、抗静电等性能^[12]。

(2) 交联改性

通过等离子体中活性粒子的冲击，有机化合物或高分子物中的氢原子等被放出，分子链被切断，从而形成自由基，再通过自由基的相互结合，

分子链间就很有可能形成交联。据报导聚氯乙烯薄膜经氩、一氧化碳等的等离子体处理后，发生了表面交联，从而防止增塑剂向表面迁移。又如聚乙烯纤维经氩等离子体处理后，由于表面发生了交联反应，纤维的耐热性能大大提高^[13]。

(3) 化学改性

利用各种气体等离子体处理高分子物质（如纺织材料），能够改变其表面的化学组成，致使其表面化学性能发生变化。例如：通过等离子体处理，使高分子物表面分子链中引入含氧的基团（羰基、醛基、羧基等），使织物表面极性和亲水性增加，也带来粘合、染色、吸湿等性能增强。又如用含氟气体的等离子体处理，可引入氟原子，使织物具有抗水性等^[4]。

综合起来如图 1-2:

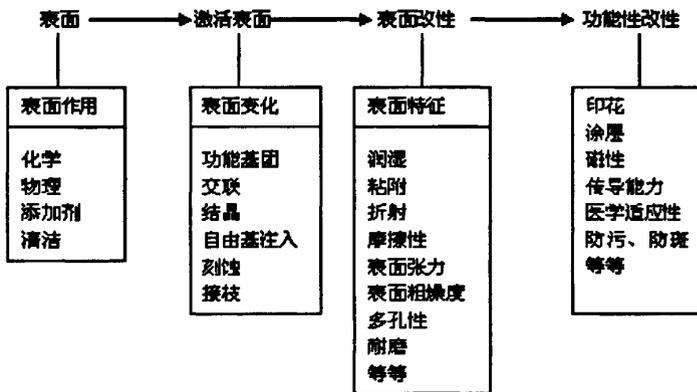


图 1-2 等离子体处理纺织材料示意图

等离子体处理体系中的气体大致可分为两类：一类是非反应性的气体，例如氩气；另一类是反应性气体，例如氮气和氧气等。非反应性气体的等离子体的活性粒子一般不会和被处理物反应而生成相应的变性物质。但是它们可以使被处理物分子中形成自由基，带有自由基的处理物质在与空气接触时，会和氧分子或氮分子发生反应，在其表面引入氧原子和氮原子，这就是说，经非反应性气体的等离子体处理后的物体表面仍然会形成新的极性基团，表面性能发生变化。但这种方式形成新的基团数量较少，所以用非反应性气体的等离子体处理主要发生物质表面的分裂和刻蚀。

1.2.2.2 等离子体引发接枝聚合处理^[1-4]

所谓等离子体引发接枝聚合是以等离子体为引发剂，在纤维表面生成

高浓度的活性自由基，使单体在织物表面接枝聚合。等离子体引发接枝聚合的方法大致有以下四种：

(1) 经等离子体表面处理后的试样，隔绝空气，直接与气相单体反应，称为气相—气相接枝处理。

(2) 经等离子体表面处理后的试样，置于空气中，使纤维表面自由基与氧反应生成过氧化物活性基，然后与液相或溶液单体反应，按照氧化接枝聚合反应历程引发接枝聚合，成为气相—常压液相接枝聚合。

(3) 经等离子体处理后的试样，隔绝空气，直接与液相或溶液状单体反应，称为气相—脱气液相接枝处理。

(4) 将低挥发性单体浸渍或浸轧到纤维上，在经低温等离子处理，引发单体在纤维上接枝聚合，又称预处理接枝聚合。

等离子体引发单体在织物表面发生接枝聚合反应仅限于纤维、高分子材料的极表面，其深度比其他渗透性辐射如电子束、放射线等要小得多，强度则大得多，所以等离子体引发接枝聚合方法开拓了聚合物表面处理的新途径。

1.2.2.3 等离子体聚合处理

直接利用聚合性气体，如甲烷、乙烷类单体等有机类气体等离子体处理纤维材料，通过控制处理条件，使单体在纤维表面聚合，形成聚合物薄膜，称等离子体聚合，或称等离子体涂层。

通过等离子体聚合处理，可使纤维材料表面沉积防水膜、亲水膜、防油膜、金属化膜或其他功能性膜，对材料进行所期望的改性。

1.3 常压等离子体处理与低压等离子体处理的比较

可用于纺织品改性的等离子体有两类：真空（低压）等离子体和常压等离子体。因为设备和技术原因，目前纺织品的等离子体改性研究大多采用真空（低压）等离子体。但它是在低气压下进行的，纺织品的处理必须在真空室里进行，很难实现连续化处理，所以其工业化应用受到一定的限制。常压等离子体是在大气压下进行的，减少了抽真空的过程，纺织品的处理能与前后的工序衔接，可实现连续化处理，且操作相对简单。目前主要问题是设备的研制技术还不成熟，因此在这方面研究的比较少。表 1—

2^[15]列出了常压与真空等离子体的区别。

表 1-2 常压与真空等离子体主要特点比较

特点	常压	真空
粒子密度/ m^{-3}	10^{25}	$< 10^{21}$
电子密度/ m^{-3}	10^{17}	$10^{14} \sim 10^{19}$
电子能量/eV	0.1~2	1~10
电子碰撞几率/ s^{-1}	$10^{10} \sim 10^{12}$	2×10^9
振动温度/K	2,000~10,000	300~500
离子化程度	10^{-8}	10^{-6}
气体流量/ $\text{dm}^3 \text{min}^{-1}$	0~600	< 0.1

一些研究者发现常压等离子体和低压等离子在纤维改性方面有很多相似之处，这两种等离子体都可以对织物进行表面刻蚀、化学改性、交联改性，包括织物表面形态变化、化学沉积。更深入的研究发现，这两种等离子体在改性的程度上相似，在低压等离子体中，电离激发的电子和离子的能量可能是影响其处理效果的主要因素。在常压等离子体中，激发出的电子和离子会撞击空气中的其它粒子，导致其能量损失。但是这些能量已有损失的粒子，依然能产生和低压等离子体一样的织物改性效果^[16]。常压等离子体不需要抽真空装置，而且处理效果可以和低压相似，近来对常压等离子体的研究已经慢慢多起来。

1.4 等离子体对纺织品表面改性的国内外研究现状

等离子体处理使纺织品的亲水性得到改善，通过自由基反应在织物表面引入一些亲水性基团，使织物的润湿性增强，这样也就增大了其抗污性能^[17]。棉坯布在等离子体的作用下能去除浆料，对织物的丝光、染色和整理也很有利^[18]。另一方面使用氟等离子体处理棉及羊毛织物，使织物的拒水性增大^[19]。应用于服装工业的层压织物经等离子体处理后，其粘合强度增大约 2-6 倍，有利于织物保持外观，延长使用寿命^[20]。棉纱、羊毛、兔毛经等离子体处理后，纤维表面变得粗糙，提高纱线的断裂强力，改善其可纺性。值得一提的是，羊毛经等离子体处理后，表面鳞片由于气体放电



而变得圆整，大大降低了其毡缩倾向。有学者发展了羊毛织物的新型防毡缩处理—等离子体与壳聚糖沉积两步法。其主要是通过空气等离子体处理后的毛织物的防毡缩水平可通过后处理中的生物高聚物壳聚糖来加强。空气等离子体处理促进了亲水性的壳聚糖在羊毛纤维上的吸附^[21]，可进一步改善防毡缩性。

等离子体在染色印花方面也是很有效果的，其能增加纤维亲水性，在纤维上引入染座，改善纤维的染色性能和印花性能；通过改变纤维表面结构，提高上染速率，羊毛用 CF_4 和 CHF_3 等离子体气体处理后，其对酸性染料染色的染色速率和染色饱和值有了较大的提高。在染色织物的纤维表面刻蚀出微孔，增加光线的漫反射，产生增深效果。

除拒水、拒污、亲水、防缩整理外，等离子体技术在防皱、阻燃等方面的应用也有研究。这些后整理多是将材料用等离子体处理后，再引入单体进行接枝共聚或交联，获得所需的整理效果^[22]。

1.5 涤纶的染整工业现状及发展趋势

合成纤维涤纶具有优良的机械性能，其织物耐磨强度高，变形性小，易于洗涤，已得到广泛应用。但由于涤纶没有可以上色的极性基团，不易印刷和染色。传统的染色方法是在高温高压下用分散染料染色，该方法设备费用和染色成本较高，使用载体法染色虽然能实现常压染色，但是载体一般都有毒，造成环境的污染。另外由于涤纶的疏水性，其吸水性能也较差，易于积聚静电，严重的静电使织物易于吸尘，影响其服用性能。同时在化工、电子及计算机和精密仪器等行业中，对工作服有特殊的抗静电要求，使用的范围受到限制^[23]。

针对涤纶这些短处，许多人对涤纶进行改性研究。传统的改善涤纶吸湿性的方法有几种，其中包括：

(1) 通过强碱等苛性化学试剂高温处理，使涤纶分子链中的酯键水解，使涤纶织物面料柔软，手感好。这种传统的碱液水解难以控制纤维的改性程度，易损伤纤维大分子链内部，影响纤维的强度和质量，还会带来环境污染。

(2) 在纤维表面涂覆表面活性剂类抗静电剂，但表面活性剂处理耐久

性差、多次洗涤后效果减弱。

(3) 改变纤维的组成, 在纤维的纺丝原液中加入表面活性剂类抗静电剂或永久型抗静电剂, 再熔融纺丝。共混纺丝则对共混组分的力学性质及热力学性质、着色性等有着很高的要求, 否则容易发生剥离、环染等现象。

(4) 用酯酶对涤纶进行改性, 催化其酯键水解, 生成亲水性的羧基和羟基。目前开发的能够作用涤纶的酶数量少之又少, 而且价格昂贵, 增加了成本, 不易工业化。

针对这些湿法改性方法的不足, 等离子体以其干法处理无与伦比的优点逐渐引起了人们的重视^[24]。

1.6 等离子体对涤纶改性作用的研究现状

这几十年来人们对等离子体处理涤纶进行了广泛深入地研究, 发现处理后涤纶的表面形态、亲水性、粘着性、染色性能、机械强度都有了变化。等离子体处理改善了涤纶亲水性差、易产生静电的缺点, 提高了涤纶织物的附加值。

1.6.1 对涤纶表现形态的改性

等离子体对涤纶的作用主要基于对其表面进行刻蚀, 涤纶表面出现凸起和凹槽。G.Poletti, F.Orsini 等人用定量的方法, 用原子力显微镜 AFM 研究了等离子体对涤纶织物表面的影响, 发现原本平滑的织物表面经处理后, 出现密集的凸起和凹槽, 涤纶表面积在空气等离子体处理 60s 后变为原来的六倍, 这就大大地增加了涤纶的表面积, 等离子体处理的深度也只不过是几十纳米, 并不影响涤纶的整体性质。等离子体处理的效果根据选择的气体种类、处理时间、压力不同而不同^[25]。

1.6.2 对涤纶的亲水、疏水性的影响

1.6.2.1 涤纶表面化学结构的变化

在等离子处理后, 涤纶的亲水性会提高, 许多文献中都有提及, 涤纶的回潮率和毛效都有提高。这是因为等离子体处理后在涤纶上引入了亲水基团, 对处理过的涤纶进行 XPS 分析, 发现经过氧等离子体处理后的涤纶表面 O/C 比值可为原来的 1.2 倍^[26]。这充分证明了等离子体处理后可在涤纶表面引入含氧极性基团, 同时, 织物表面能变大, 接触角降低, 改善了

涤纶的亲水性。此外，别的气体，氮气 N_2 、氩气 Ar 、氦气 He 、空气都可以达到增强亲水性的目的。秦伟^[27]等人利用 XPS 分析处理后的涤纶，发现处理后的涤纶 C1s 的峰在 285 eV 处的 -CH-基吸收强度下降，增加了一个 -C-N-键的峰，并且 -C-O 和 -C=O 基强度有所增加。这是因为通过等离子体处理使涤纶表面产生自由基，可以和 O_2 、 N_2 在等离子体作用下产生激发态分子、自由基和离子引发接枝聚合；或者和空气中的氧作用，生成过氧自由基，进而转化成羰基、羧基等活性基团，进而使 PET 纤维表面的化学组成发生变化。

1.6.2.2 涤纶的表面接触角

用活性气体介质等离子体处理过的涤纶单纤维的表面接触角都有了不同程度的减小，织物的毛效也变大；相反，用 CF_4 气体介质等离子体处理过的涤纶单纤维的表面接触角会增大，这是因为在织物上引入了含氟的极性基，使织物的疏水性更强了^[28]。有人以此原理增加涤纶的拒水性，开发了拒水性很好的涤纶织物^[29]。

1.6.2.3 涤纶的抗静电性和去污性

涤纶经处理后，亲水性提高，从而有利于电荷的疏散，这样有效地提高了涤纶的抗静电性，同时，静电引起的灰尘聚集的问题也得到了解决。大大改善了涤纶的服用性能^[27]。

1.6.3 涤纶的染色性能和表现深度

有人将涤纶织物浸润一些亲水性的物质，如丙烯酰胺、丙烯酸、丙烯腈，用等离子体引发接枝。接枝后的织物的上染百分率、染色深度及亲水性都有了很大的提高^{[28][29]}。

A.Raffaele 等人发现空气和 Ar 气体等离子体能使 PET 纤维的染色性能发生很大变化，等离子体处理留下的凹槽和凸起使织物表面变得粗糙，加之又引入了一些极性基团，这样增加了染料对纤维的亲合力^[31]。Ruggero Barni 用 SF_6 等离子体处理涤纶。发现处理后涤纶的酸性染料染色的 K/S 值比原样要高，而且 K/S 值的大小与织物亲水性密切相关，亲水性越大，织物的 K/S 值就越大^[32]。

A.Malid 和 Yonung AH Kown 使用 O_2 、 CF_4 等离子体处理涤纶，发现

并没有表现出对分散染料更好的上染性，却能吸附很多得阳离子染料。用阳离子染料 C.I.Basic Blue 3 染处理后的涤纶，发现氧等离子体处理的涤纶染后的 K/S 比空白样增大 3 到 9 倍，用四氟化碳处理的 K/S 比空白样增大 10 到 20 倍^[33]。G.W.Utbanezyk A.M.Sarmadi 等人认为涤纶对分散染料的染色性能可能与处理的气体有关^{[34][35]}。

也有人染色后的涤纶进行处理，主要进行表面刻蚀，使涤纶表面粗糙，这样促使光在涤纶表面发生散射，降低了光反射，因此增加了织物的表观颜色深度。Hae-Ryong, Lee 等人将低反射特性的有机物 Hexamethyldisilane(HMDS)六甲基二硅氮烷 tri(trimethylsilyloxy)vinylsilane(TTMSV-S)，通过等离子体聚合沉积在涤纶织物上，得出两种聚合物都使涤纶表面的反射率大大降低，其中 TTMSVS 比 HMDS 效果还要好一些^[36]。

1.6.4 涤纶的粘着性

有人对等离子体处理的涤纶纤维粘结性能进行了研究。发现等离子体处理后的纤维的粘结力有较大提高^[26]。这对提高涤纶与其他材料复合性能是非常有意义的。

此外，涤纶经等离子体处理后，增加了其生物亲和性，扩大了其在生物领域上的应用范围。等离子体还可以去除涤纶的浆料^[41]，这样就省去了化学法退浆，避免了污染^[40]。等离子体处理的刻蚀作用，也可以改善等离子体后整理加工性能。

1.7 本课题研究的意义与内容

目前对等离子体的研究相当部分都是限于低压等离子体，由于低压等离子体在其工业化应用的局限，目前研究者纷纷把目光转向常压等离子体的研究，一些成果在上面部分中已经讲到，但是在一些方面仍然鲜见系统的研究：

在等离子体的处理条件对处理效果的研究还是很少，尤其是常压等离子体。处理条件可以分为时间、间距、功率、不同气体等，目前对这三个要素进行系统分析的研究较少。目前涤纶的分散染料染色还是主要的工业应用，对于等离子体处理后对分散染料染色性能的影响，相关文献并没有详细的研究。另外，对阳离子上染改性涤纶的研究，目前也比较少。

本文使用常压等离子体对涤纶织物和涤纶纤维进行，处理方法主要有以下几种：用等离子体表面处理方法（刻蚀、活性基团引入）；和等离子体接枝反应；等离子体与有机溶剂结合处理涤纶织物。

本次试验分为两个部分，第一部分：本文使用东华大学纺织学院的常压等离子体射流处理仪器处理涤纶纤维。考察不同处理条件：处理时间、处理间距、处理功率和不同气体：非反应气体 He 气和 He 和 0.1% 流量的反应性气体 O_2 混合气体即：He 和 0.1% O_2/He ，考察对其涤纶纤维亲水性、相对拉伸强度、动摩擦系数的影响，并分析讨论其原因。研究了处理后阳离子的染色性能的变化和不同染色条件对阳离子染料染色的影响。同时利用等离子体引发丙烯酸接枝，并考察其不同接枝条件对阳离子体染色的变化。

第二部分：使用上海纺织科学研究院自行生产的脉冲式常压空气等离子体机器，处理涤纶织物使用脉冲式常压等离子体处理涤纶织物，考察其不同处理条件（处理时间、间距）对其亲水性能、白度、透湿性、分散染料和阳离子染料染色性能，通过染色后织物最终的表现染色深度 K/S 值，优选出最佳的工艺条件。同时也考察了不同的处理条件对其时效性的影响。将等离子体与有机溶剂结合，处理涤纶考察其染色性能的变化。在以下论述中所指的等离子体为常压等离子体。

第二章 实验

2.1 实验材料与仪器

2.1.1 织物与纤维

涤纶梭织物；涤纶长丝纤维

2.1.2 主要试剂

表 2-1 主要试剂

名称	规格	厂家
丙酮	分析纯	上海振兴化工一厂
冰乙酸	化学纯	上海联试化工试剂有限公司
醋酸钠	化学纯	上海振兴化工一厂
广泛 pH 试纸		上海三爱思试剂有限公司
丙酮	分析纯	上海振兴化工一厂
苯甲醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
一氯代苯	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
环氧氯丙烷	化学纯	平湖化工试剂厂
二氯甲烷	化学纯	平湖化工厂
分散红	Kayacelon RED E-GL	上海伊曼纺织化工有限公司
分散黄	Kayacelon Yellow E-3GL	日本助友化药公司
分散蓝	TERASIL BLUE BG-02 200%	Ciba Specialty Chemicals Inc.
阳离子近江红	X-GRL (C. I. Basic Red 46)	上海罗泾化工厂
阳离子近江黄	X-GL (C. I. Basic Yellow 28)	上海罗泾化工厂

续表 2-1

阳离子近江蓝	X-BL (C.I.Basic Blue 66)	上海罗泾化工厂
高温匀染剂	分析纯	上海雅运
无水乙酸钠	化学纯	上海前进试剂厂

2.1.3 主要设备

表 2-2 主要设备

设备名称	规格	厂家
常温型染样机	RY-25012	上海龙灵电子科技有限公司
Spectrophotometer	2100 型	尤尼柯(上海)仪器有限公司
电热恒温水浴锅	HHS	上海龙灵电子科技有限公司
电脑测色配色仪	Datacolor 650	美国 Datacolor 公司
电子精密天平	PB602-N	MeTTLER 公司
电子天平	PL602-S	MeTTLER 公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9053A 型	上海森信实验仪器有限公司
全自动型白度仪	WSD-III	温州仪器仪表有限公司
DCA 接触角测量仪	322W	美国 Thermo Cahn 公司
红外-拉曼光谱仪	NEXUS670	日本
扫描电子显微镜	JSM-5600 LV	日本
纤维强伸度仪	XQ-1 型	温州大荣机械厂
纤维摩擦系数测试仪	Y151 型	温州大荣机械厂
红外高温高压染色机		广东佛山科伦机械厂
常压等离子体射流处理仪	AtomfloTM250	美国 Surfx Technologies 公司
脉冲式常压空气等离子体机		上海纺织科学研究院
纳米粒度/ZETA 电位测定仪	Nano ZS 型	英国马尔文公司

2.2 实验方案

本论文使用两种等离子体处理器：一台是由上海纺织科学研究院自行生产的脉冲式常压空气等离子体机器，处理涤纶织物；另一台是东华大学纺织学院的常压等离子体射流处理仪器，处理涤纶纤维和涤纶织物。

2.2.1 常压等离子体射流处理仪

实验中采用美国 Surfx Technologies 公司生产的 Atomflo™ 250 型常压电极式感应耦合高频等离子体处理仪处理涤纶纤维，仪器内环形电极板间 100 V 的电压通过无线电波放电（频率为 13.56 MHz）将通入气体激发成等离子体，其微粒由气流通过喷口吹向纤维。处理时将纤维平行粘于厚度一定、中间镂空的木板上，将木板置于喷口之下进行处理。

本次实验中选用两种气体：He 和含有 1%O₂ 和 He 气的混合气体，对涤纶纤维进行处理。根据机器的情况，选择不同的处理时间、处理间距和处理功率，同时讨论不同处理条件对其处理效果的影响。机器的具体工作参数如下：

气体流量：10 L/min；

气体温度：100℃

喷口尺寸：2 × 10 mm

选择处理时间：10~50s，选择处理时间为选择处理间距：1 mm、2 mm、3 mm、4 mm。当气体为纯 He 时，机器的处理功率可为：5 W、10 W。当气体为 1%O₂ 和 He 混合气体时，机器处理功率可为 10 W、20 W、30 W、40 W。

2.2.2 脉冲式常压空气等离子体机器

该设备为介质阻挡放电等离子体机器，可抽真空，也可通气体。电源采用输出电压幅值为 50 kV 的脉冲电压发生器。上下电极均采用 25 cm × 25 cm 的长方型#325 筛网电极，厚度为 6.0 mm 的玻璃作为阻挡介质分别覆盖在它们表面。

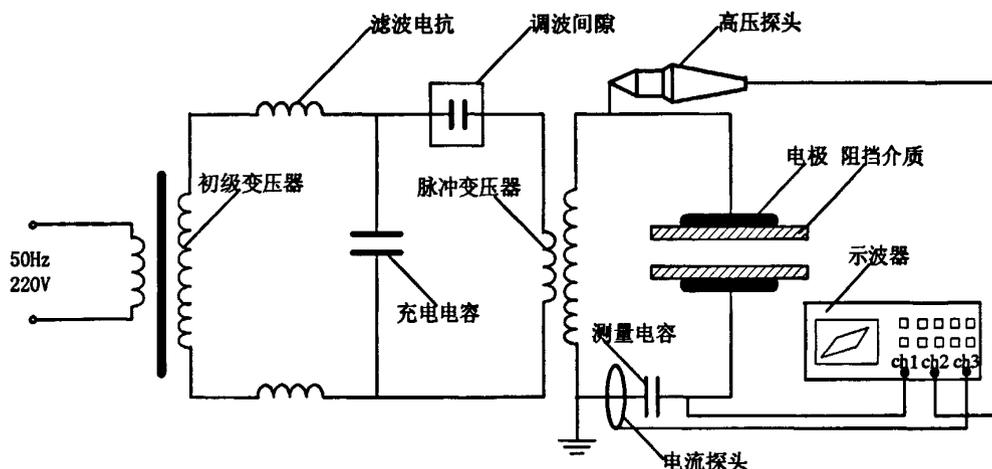


图 2-1 脉冲等离子体机器

图 2-1 放电的电压波形表现为脉冲震荡波的形式，震荡波重复的频率约为 1 KHz；每个脉冲的持续时间约为 $5 \mu\text{s}$ 左右，该放电界定为大气压均匀模式的介质阻挡放电（或大气压下近辉光放电），因此本装置所产生的放电可以认为是大气压均匀模式介质阻挡放电或大气压近辉光放电。

处理时将织物放在阻挡介质之间，调整处理时间、处理间距，测试不同处理条件对涤纶织物的影响。根据现有条件，将处理时间范围调整为 1min~10 min，如果超过 10 min，其玻璃阻挡介质会因温差而断裂；将处理间距调整到 1 mm、3.3 mm、4 mm、5 mm，功率为 300 W，固定不变。

2.2.3 有机溶剂处理涤纶织物

使用有机溶剂对涤纶织物进行处理，所使用的有机溶剂主要有：环氧氯丙烷、氯苯、二氯甲烷、苯甲醇，及苯甲醇和氯苯的混合溶液。在达到规定温度时，将经过预处理的涤纶织物浸入到有机溶剂中，密封瓶口，常压振荡到规定的时间，取出涤纶织物，用蒸馏水和丙酮反复洗净，晾干。

2.2.4 等离子体引发丙烯酸在涤纶织物上接枝

预处理过的涤纶织物 → 丙烯酸溶液浸泡 24 h → 分别用三种干燥方法（A、 20°C 烘干；B、室温晾干；C、温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 相对湿度 $60 \pm 2\%$ 条件下调湿） → 等离子体处理 → 用丙酮和蒸馏水反复洗净待用。

2.2.5 有机溶剂和等离子体结合引发丙烯酸在涤纶织物上接枝

先用有机溶剂对涤纶织物进行处理，处理条件为：氯苯和苯甲醇的混

合液(1: 1 mol)对涤纶进行浸渍处理, 时间 30 min, 温度 80 °C。洗净烘干后, 置于丙烯酸溶液中浸渍 24 hr, 经等离子体处理后, 用丙酮和蒸馏水反复洗净。

2.3 实验方法

2.3.1. 试样预处理

将 PET 斜纹机织物或 PET 长丝置入索氏萃取器中, 用丙酮萃取 2 个小时, 再用蒸馏水反复洗涤, 烘干待用。

2.3.2. 纤维表面接触角的测试

实验使用的接触角仪为美国 Thermo Cahn 公司生产的 322W。测量温度 20 ± 1 °C, 相对湿度 $60 \pm 2\%$, 测定方法为插板法。

接触角测试原理: 当一固体部分插入一液体时, 液体会沿着固体的垂直比上升(亲液)或下降(疏液), 通过测试液体对固体的拉力(推力)——润湿力的方法来间接测试接触角, 如图 2-2

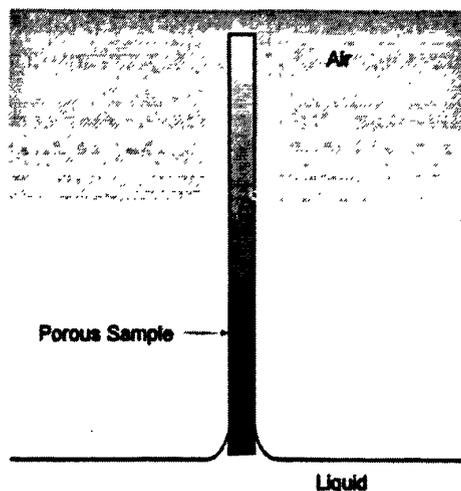


图 2-2 接触角示意图

此仪器的核心是精密天平, 它可记录力 F 变化的动态过程:

$$F = \text{重力} - \text{浮力} + \text{界面张力}$$

通过测量受力情况, 仪器得出所测纤维的前进角和后退角, 前进角能够充分地体现出纤维的亲水性能, 但是后退角存在一定的滞后性。接触角滞后的原因一方面是由于所测物品表面存在粗糙和污染, 另一方面是水分子吸附或者离开时所克服的横向结合键所需要的力的不同, 这种力的差值也是

形成接触角滞后的原因。所以综合以上考虑，实验中只选取前进角作为衡量纤维亲水性指标。

2.3.3 纤维拉伸强度测试

使用 XQ-1 型强伸度仪，纤维末端预加张力 0.3 CN；实验根数 $n = 50$ ；夹持长度 $L=10$ mm；拉伸速度 $V=20$ mm/min。

2.3.4 纤维的摩擦系数测试

采用 Y151 型纤维摩擦系数测试仪，测量涤纶单纤维摩擦系数。纤维末端预加张力 0.2 mg；实验根数： $n = 50$ ，每根测三次；测量扭力平上的数值，最后结果取平均值。根据公式： $\mu = (\ln(f/f-m))/\Pi$ ，求得摩擦系数（其中 f 预张力为 200 mg， m 为扭力平上所读取的数值）。

2.3.5 红外光谱测试

使用傅立叶红外—拉曼光谱仪，将纤维拧成纤维束，置于样品槽中，进行测量。运用衰减全反射 ATR 法对涤纶织物进行表面基团的测试，并运用示差法分析处理数据。其原理是在二个不同比例组成的混合物叠加谱中减去一个已乘以因子 F 的另一比例的混合物光谱，便可分离出某一成分的纯光谱。对二个不同比例的二元混合物（ X 和 Y ）的光谱，它们的组成分别为 $aX+bY$ 和 $cX+dY$ ， a 、 b 、 c 、 d 是比例系数。人为设定或用计算机自动找出扣除因子 F 。若 $F \times d = b$ 且令 $a - Fc = e$ ，则 $(aX+bY) - F(cX+dY) = eX$ 。 eX 就是从二个不同比例组成的混合物叠加谱中分离出来的纯光谱。如果扣除谱是一幅纯光谱，则示差得到的就是另一成分的纯光谱^[42]。

2.3.6 扫描电镜测试

使用日本电子 JSM-5600 LV 扫描电子显微镜观察涤纶纤维表面微观形态。在真空条件下对纤维喷金，测试条件：加速电压 5kV，电流 5mA。

2.3.7 Zeta 电位的测试

采用英国马尔文公司 Nano ZS 型的纳米粒度/ZETA 电位测定仪，其工作参数如下：

粒径范围：0.6~6000 nm

Zeta 电位：电导率 0—200 ms/cm

灵敏度：0.1 mg/mL 溶菌酶单体

由于带电微粒吸引分散系中带相反电荷的粒子，离颗粒表面近的离子被强烈束缚着，而那些距离较远的离子形成一个松散的电子云，电子云的内外电位差就叫作 Zeta 电位，因此它可以测定等离子体处理前后织物表面电荷变化情况。

配阳离子体染液，将织物剪成长度约为 1 mm 的碎纤维，将其放入染液中，用磁力搅拌机搅动 10 min，测该染液的 Zeta 电位。

配 0.0010 M 的 KCl 溶液，分别调节 pH 值为 3、5、7、9、11，将织物剪成长度为 1 mm 的碎纤维，放入 20mL 的 pH 值已调好的 KCl 溶液中，用磁力搅拌机搅动 10 min，测 KCl 溶液的 Zeta 电位。

2.3.8 织物毛细效应测试

取涤纶试样，尺寸为 25cm*4cm（经*纬），在离末端沿纬向固定一根短玻璃棒作为负荷。调整液面与标尺读数零点对齐。然后升高横架，布条上端用夹子固定，使其下端的铅笔正好于标尺读数零点对齐。将横架连同标尺及试样一起下降，直到标尺读数零点与水平面接触为止，开始计时，在 10s、15s、20s、25s、30s、40s、50s、60s、100s、120s、180s、300s、480s、600s、900s 时间内记下水位高度。

2.3.9 织物的润湿性测试

参照 AATCC Test Method 39—1971

2.3.10 织物透湿性测试

织物的透湿性能测试用烘箱模拟恒温恒湿条件，温度 40℃，时间 2h，试样试验面积是 17.35cm²，将织物固定在盛有水的称量瓶中，将其放在烘箱中，水气不断地通过织物传输到外界，因此瓶中水量逐渐减少。通过称量瓶内水的质量差，得到该织物对水汽的穿透阻碍作用的大小。

透湿量计算公式如下：

$$WVT = (24 \times B) / (A \times t)$$

式中，

WVT—每平方米每天（24 hr）的透湿量，g/（m²d）；

B—同一试验组合体两次称量之差，g；

A—试样试验面积，m²；

t—试验时间, h.

测试方法见图 2-3:

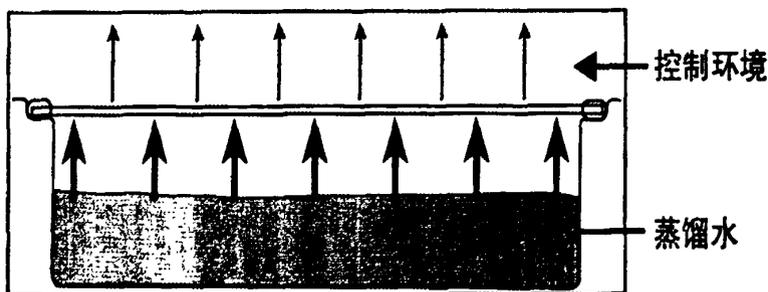


图 2-3 透湿性示意图

2.3.11 白度的测试

使用 WSD-III 全自动型白度仪, 将所测样品叠成 8 层放入测试台上, 对准光孔压下, 测白度。测试一块织物的 3 个不同地方, 取其平均值。

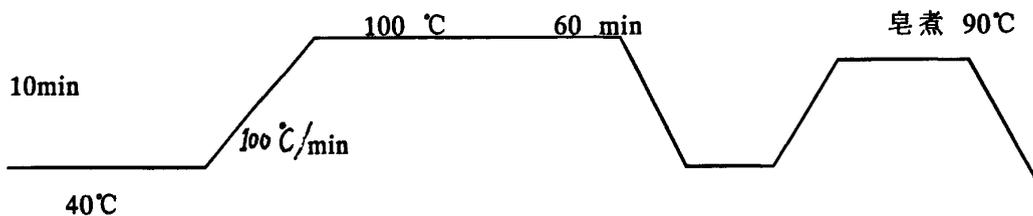
2.3.12 阳离子染料染色实验

染料浓度: 2%,

pH=4-5

浴比: 50: 1

染色曲线如下:



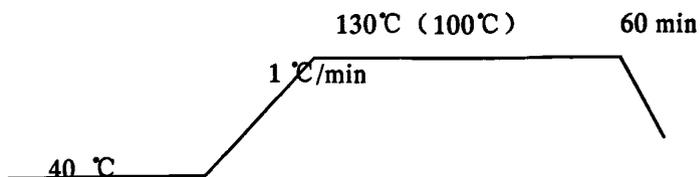
2.3.13 分散染料染色实验

染料浓度: 1%,

高温匀染剂: 2 g/L

pH=4-5

浴比: 50: 1



2.3.14 阳离子染料上染速率曲线的测定

根据染色配方称取染料及助剂，配制染液。染色前用胖肚移液管先移取出 1 mL 原样，装入 10 mL 容量瓶，用蒸馏水稀释后留待测定吸光度。

当染液温度升至染色所需温度后，将涤纶织物投入染浴中进行振荡染色。隔一定时间从染浴中用胖肚移液管取出定量的染色残液，留待测定吸光度。每次取样后，用等量的蒸馏水进行补充，以维持浴比。

每次取出的残液适当稀释后，在分光光度计上测定吸光度，然后根据公式(2-1)计算出上染百分率：

$$F = (1 - A_t / A_0) \times 100 \% \quad (2-1)$$

F 为上染百分率；

A_t 为染色 t 时间染色残液的吸光度；

A_0 为染色原液的吸光度。

2.3.15 分散染料上染速率曲线的测定

根据染色配方称取染料及助剂，配制染液。染色前用胖肚移液管先移取出 1 mL 原样，再移取 5 mL 丙酮到 10 mL 容量瓶内，用蒸馏水稀释后留待测定吸光度。后面程序与阳离子染料上染速率曲线的测定一致。

2.3.16 干、湿摩擦牢度的测试

将干摩擦布固定在耐摩擦色牢度试验仪的摩擦头上，在干摩擦试样的长度方向上 10s 内摩擦 10 次，用 Datacolor 测量其沾色、褪色等级。湿摩擦牢度的测试同干摩擦牢度，不同的是标准摩擦用棉布要用蒸馏水浸湿，用耐摩擦色牢度试验仪的轧液装置浸轧是摩擦布带液率达 100%。

2.3.17 皂洗牢度的测试

参照 GB/T3921.3-1997 进行实验

第三章 结果与讨论

第一部分 使用 Atomflo™250 等离子体处理涤纶纤维

3.1 等离子体处理对涤纶纤维亲水性能的影响

涤纶纤维由于本身的疏水性限制了其在服用方面的许多应用，本文使用 Atomflo™250 型常压等离子体处理涤纶纤维，利用其刻蚀和化学改性作用，改善涤纶纤维的疏水性，提高其亲水性，本文使用前进角来表征纤维的亲水性能，考察不同处理条件（处理时间、间距、功率）对其亲水性能的影响。

3.1.1 处理时间对纤维前进角的影响

在等离子体处理间距为 2 mm，功率为 10 W，处理时间在 10s、20s、30s、40s、50s 时，测其涤纶纤维前进角的变化，如下图：

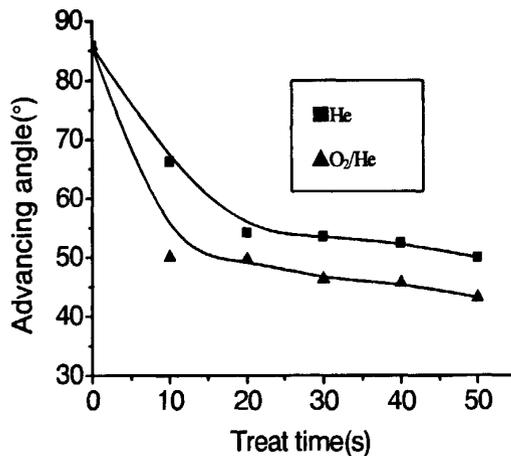


图 3-1 处理时间对纤维前进角的影响

由图 3-1 可见，经等离子体处理后，涤纶纤维的前进角明显地降低，说明等离子体处理能使涤纶的亲水性提高。以 He 等离子体为例：在处理时间为 20s 时，涤纶的前进角由 85.82° 降低到 54.19°。随着处理时间的

延长其前进角也随之降低，但是处理时间大于 20s 时，其变化幅度已不明显，继续延长处理时间到 50s 时，前进角为 49.66° ，相对于处理时间 20s 时只减少了 4° ，涤纶亲水性改善并不明显。虽然延长处理时间能够提高涤纶纤维的亲水性能，但为了节省气体和能源，可选择 20s 为最优处理时间。

另外，从图 3-1 可知，在处理条件一致的情况下，经 O_2/He 等离子体处理的涤纶纤维的前进角要明显低于 He 处理的。在处理时间为 20s 时，经 O_2/He 等离子体处理的涤纶纤维的前进角为 54.19° ，要比经 He 等离子体处理降低了 5° 左右。

由前言中所讲，等离子体处理会对涤纶的表面产生刻蚀作用，为了探讨时间对其处理效果的影响，对不同时间处理的涤纶进行电镜拍照，图 3-2，图 3-3，图 3-4 分别为原样、经 He 等离子体处理 10s、50s 的涤纶纤维电镜照片。如下：

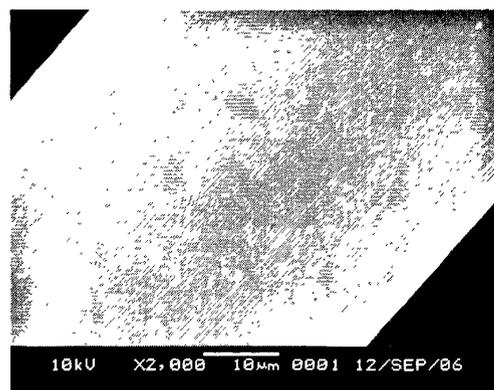


图 3-2 涤纶纤维原样电镜照片

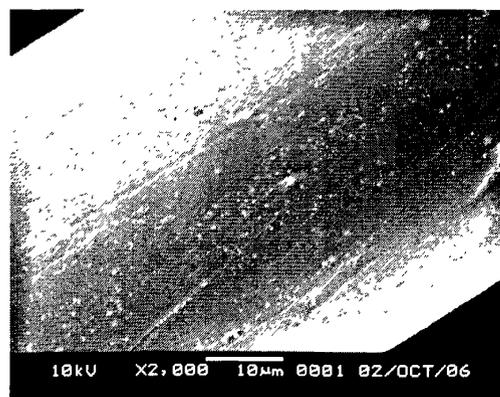


图 3-3 经 He 等离子体处理 10s 涤纶纤维电镜照片

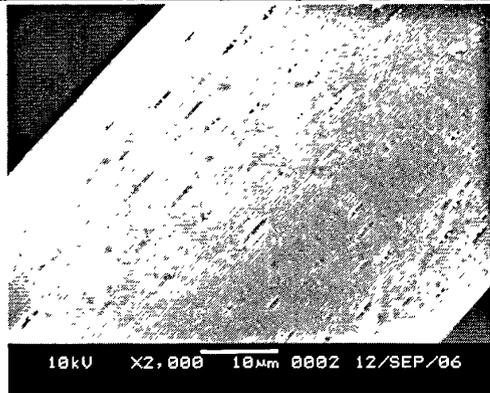


图 3-4 经 He 等离子体处理 50s 涤纶纤维电镜照片

由电镜照片图 3-2 可见，涤纶纤维原样表面光洁平滑，无明显的瑕疵。但是经 He 等离子体处理 10s 后，见图 3-3，涤纶纤维表面留下道道划痕，涤纶表面出现较浅的凹槽和凸起，纤维表面粗糙程度增加。继续延长处理时间到 50s，见图 3-4，涤纶纤维表面出现很多较深的划痕，表面斑驳布满凹槽和凸起，纤维表面刻蚀现象非常明显。从电镜照片中可知 处理时间延长，会使涤纶表面的刻蚀加重，其表面粗糙程度随之增大，有利于水滴在其表面铺展，这是其亲水性提高的原因之一。

另一方面原因，等离子体处理在涤纶表面产生化学作用，这种化学作用与其处理的气体有关，在本次实验中使用 He 等离子体和 0.1 %O₂/He 等离子体。其中，He 气为非反应性气体，其在聚合物表面不能直接发生化学反应，He 等离子体放电时，会将通入的 He 部分激发成高能态的电子、离子和中性粒子，这些高能粒子流作用到纤维表面，除了对纤维表面进行刻蚀外，也会在纤维上产生大量的自由基，接触空气后，这些不稳定的自由基与空气的氧气、氮气反应，生成一些极性基团。这样改变了涤纶表面非极性拒水的化学性质，使涤纶纤维表面亲水性增加。O₂ 为反应类气体，其在聚合物表面能直接发生反应，放电时激发其中的氧气形成含氧粒子和臭氧，直接和纤维表面发生反应，破坏纤维表面化学键，在涤纶纤维上导入羰基、羧基或醛基等含氧基团。在 He 中加入 O₂，将非反应性气体和反应性气体相结合，对纤维的刻蚀作用和改性作用就会增强，提高了等离子体对纤维表面的作用效率，从而在更深程度上改善纤维亲水性能^[43]。

3.1.2 处理间距对纤维接触角的影响

等离子体处理的间距，是指喷出等离子体气流的喷头到纤维表面的距离。目前对间距处理效果的研究还比较少，有的也是对间距 20 mm~3 mm 范围内的研究，本文中继续减小间距到 1 mm，考察不同间距对处理效果的影响。在等离子体处理时间为 10s，功率为 10 W 时，间距在 1 mm、2 mm、3 mm、4 mm 时，涤纶纤维前进角的变化，如图 3-5 所示：

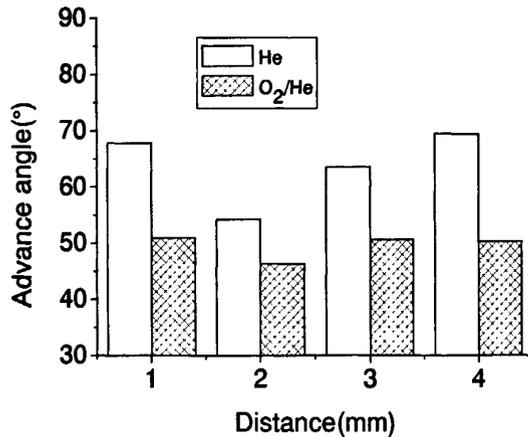


图 3-5 等离子体处理间距对纤维前进角的影响

由图 3-5 可见，处理间距不同，纤维前进角也不同。在间距为 2 mm 时，纤维的前进角最小。在相同的处理间距下，O₂/He 等离子体处理效果要好于 He。经 He 等离子体处理的涤纶，其前进角随着间距变化较为明显，间距 2 mm 时前进角为 54.19℃，间距为 4 mm 时前进角为 69.40℃，增大了约 15℃。而经 O₂/He 等离子体处理的涤纶，其前进角的变化则没有那么明显，间距 2 mm 时为 46.30℃，间距为 4 mm 时前进角为 50.91℃，增大了仅 4℃。

间距体现了等离子体激发的高能粒子流作用到织物的距离。当距离过于大时，被激发的高能粒子到达纤维表面的距离就会增大，在其路径中移动所损失的能量就会增多，距离越大，损失的就越多，对织物的作用也就会相应减少。Michael Noeske 在他的实验中也对处理间距进行了研究，他将间距调为：20 mm、10 mm、5 mm 和 3 mm，研究结果表明，间距越大

其处理的涤纶中含 O 量、含 N 量也相应的减少。可见间距越大，等离子体激发气体的力度就会越小^[45]。将间距继续缩小到 1 mm 时，涤纶的前进角反而变大，相关的理论还不明确，还需进行研究。

另外，O₂/He 等离子体放电时会激发 O₂，将反应性气体和非反应气体结合起来，其处理的力度会增大，能够克服间距过大或过小带来的影响，所以该种等离子体处理受间距的影响不明显。

3.1.3 处理功率对纤维接触角的影响

由于机器本身限制，He 等离子体处理的功率可调为 5 W、10 W，O₂/He 等离子体处理的功率可调为 10 W、20 W、30 W、40 W。在等离子体处理时间为 20s，间距 2 mm 时，涤纶前进角随功率变化情况如下图：

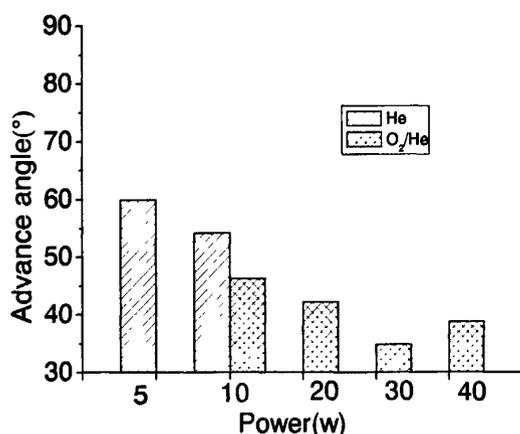


图 3-6 等离子体处理功率对纤维前进角的影响

由图 3-6 可见，He 等离子体在处理功率为 5W 时，涤纶纤维前进角下降为 59.96°，增大功率到 10 W 时，其前进角降低为 54.19°，由此可见，处理功率加强，涤纶的前进角减小。O₂/He 等离子体在功率为 10 W 时，其前进角为 46.3°，增大功率到 30 W 时，其前进角降低到 34.82°，下降趋势很快，继续增大处理功率到 40 W 时，其前进角反而增大为 38.81°，涤纶的亲水性下降。

增大等离子体放电的功率，可激发更多的高能粒子，这样对涤纶的刻蚀作用也会增强，同时也能够在纤维表面产生更多的极性基团，使涤纶纤

维的亲水性增强, O_2/He 等离子体放电功率在 40 W 时, 可能会使涤纶表面的含氧基团产生—COO—聚合, 使涤纶表面的极性降低, 其亲水性也降低。

3.2 处理涤纶的红外谱图

经等离子体处理会在涤纶表面上产生化学作用, 本次实验使用了两种气体, 非反应气体 He 气、He 和 0.1% 流量的反应性气体 O_2 混合气体。气体不同, 等离子体处理对涤纶表面的化学作用机理也有所区别, 但是对涤纶的最终化学改性结果是否相同, 还要求证于红外谱图。本文对涤纶的原样、经两种等离子体处理后的样品进行红外谱图测试, 对处理前后的红外谱图进行示差分析。

图 3-7 为涤纶原样的红外谱图 control、经 He 等离子体处理后的涤纶纤维红外谱图 treated, 及原样和处理样的示差谱图 C。图 3-8 为涤纶原样的红外谱图 control、经 O_2/He 等离子体处理后的涤纶纤维红外谱图 treated, 及原样和处理样的示差谱图 C。

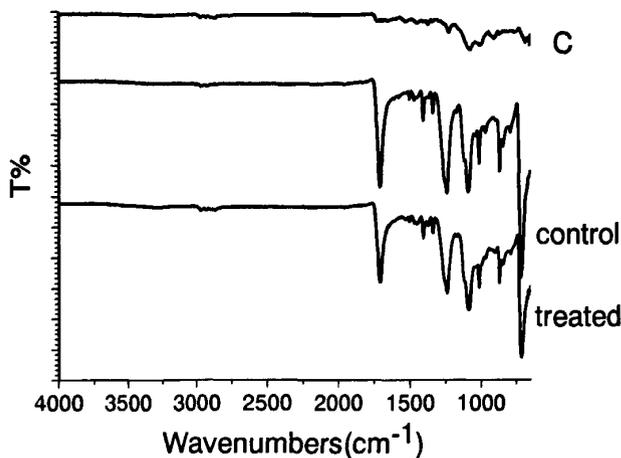


图 3-7 He 等离子体处理前后红外谱图及其示差

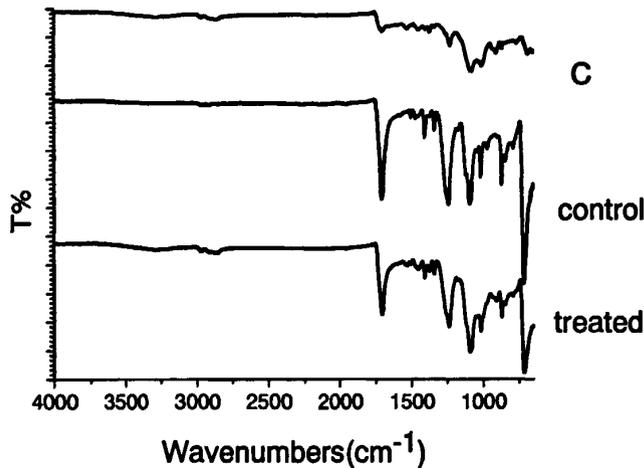


图 3-8 O_2/He 等离子体处理前后红外谱图及其示差

从红外谱图可知，前后样品没有明显区别，等离子体处理并没有使涤纶本身性能发生变化，但是从示差样中可以看出，在 1710 cm^{-1} 出现 $C=O$ 的特征峰， 1260 cm^{-1} 和 1100 cm^{-1} 左右出现 $C-O$ 特征峰，这说明处理后的样品的 $C=O$ 、 $C-O$ 官能团增多，表明等离子体处理在涤纶表面引入了含氧基团 $C=O$ 和 $C-O$ ，从而使处理后的样品的亲水性提高。 He 和 O_2/He 两个红外谱图的示差图很相似，表明 He 和 O_2/He 等离子体使织物表面产生化学变化的机理是相同的，在作用强度和引入的极性基团数量上有所区别，加入 O_2 的等离子体处理效果更突出一些，所以处理后涤纶纤维的亲水性比单纯用 He 的要好。

3.3 处理条件对纤维相对拉伸强度的影响

等离子体处理会在涤纶纤维上产生刻蚀作用，对纤维的表面进行破坏，可能使纤维的机械强度降低，纤维强度的降低，纤维容易产生断裂，会影响纤维的纺纱织造的性能。本文考察了不同处理条件下（处理时间、间距、功率），等离子体对涤纶纤维相对拉伸强度的影响。

功率 10 W ，处理间距 2 mm 条件下，涤纶纤维拉伸强度随不同处理时间的变化，如图 3-9 表示

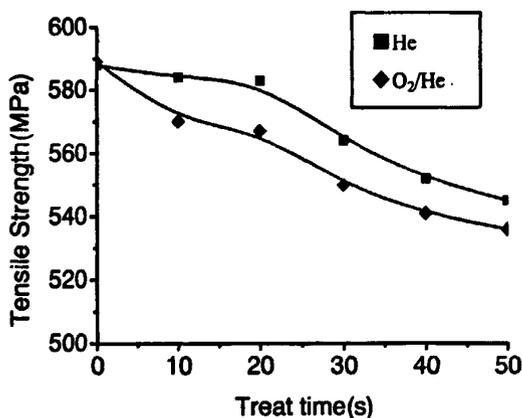


图 3-9 等离子体处理时间对纤维拉伸强度的影响

由图 3-9 可见，等离子体处理使涤纶纤维的机械强度发生了变化，使其相对拉伸强度降低，而且随着处理时间的延长，涤纶纤维的相对拉伸强度呈逐渐降低的趋势。经 He 等离子体处理 50s，涤纶纤维的相对拉伸强度较原样下降了 43 MPa。经 O₂/He 等离子体处理 50s，其降低了 52 MPa，下降得更多。这是由于等离子体处理对涤纶表面产生刻蚀作用，对涤纶表面形态有破坏作用，延长处理时间，这种刻蚀作用就越明显，对涤纶的破坏就越大，因此其相对拉伸强度随着处理时间的延长而降低。下文为处理间距对其涤纶相对拉伸强度的影响。

图 3-10 为处理时间 20s，功率 10 W 条件时，不同间距对涤纶纤维相对拉伸强度变化的影响：

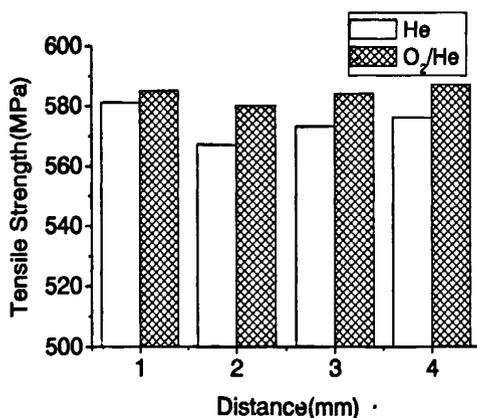


图 3-10 等离子体处理间距对纤维相对拉伸强度的影响

由图 3-10 可见，等离子体处理间距不同，涤纶纤维的相对拉伸强度也不同。在处理间距为 2 mm 时，纤维的拉伸强度损失最大，经 He 等离子体处理的涤纶纤维，其相对拉伸强度比原样减少了 21 MPa，经 O₂/He 等离子体处理后，减少了 4 MPa。同一间距处理下，O₂/He 等离子体处理纤维损失较大一些。从和图 3-9 对比中可以发现，等离子体处理间距对涤纶纤维的相对拉伸强度影响并没有处理时间大。

图 3-11 为处理时间 20s，间距 2 mm 条件时，不同处理功率对涤纶纤维拉伸强度变化的影响。

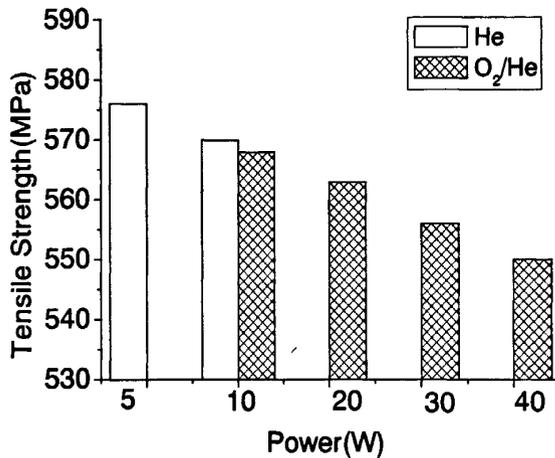


图 3-11 等离子体处理功率对纤维拉伸强度的影响

由图 3-11 可见，增大处理功率，涤纶纤维的相对拉伸强度也随之降低。两种等离子体处理都表现这种趋势。功率越大，所激发的高能粒子就会增多，密度增大，其对纤维的刻蚀作用要更加明显。

由图 3-9、图 3-10、图 3-11 中可以得出，等离子体处理后，涤纶纤维的相对拉伸强度下降，而且处理的时间越长、功率越大、力度越大其相对拉伸强度下降得就越多，图 3-12、图 3-13 为处理时间 50s，间距 2 mm 时 He 等离子体、O₂/He 等离子体处理过的涤纶纤维的电镜照片。

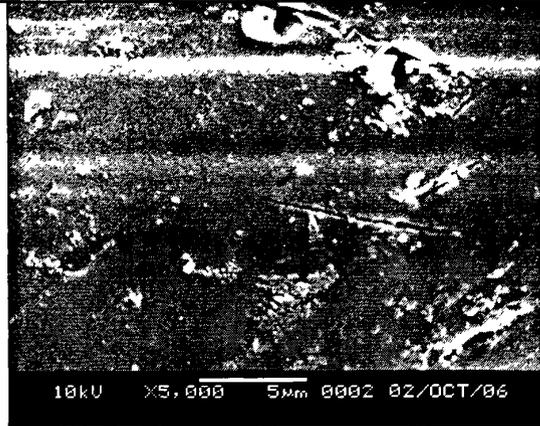
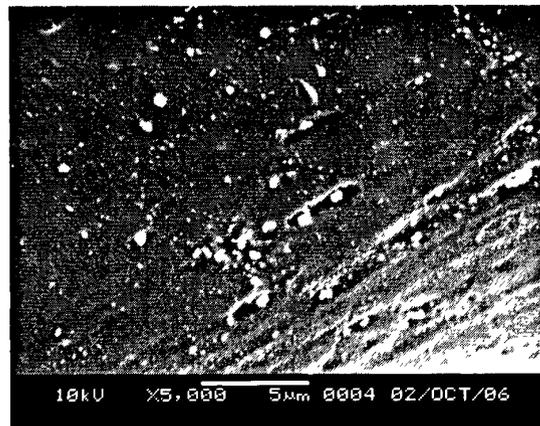


图 3-12 He 等离子体处理过的涤纶纤维的电镜照片

图 3-13 O₂/He 等离子体处理过的涤纶纤维的电镜照片

由图 3-12、图 3-13 可见,处理过后的涤纶纤维表面出现较明显的弱点。相对拉伸强度的损失一方面是因为等离子体对纤维的刻蚀作用引起的,纤维上的凹槽使纤维本身出现弱点和断点,在拉伸纤维时,弱点和断点处最先断裂,这样就降低了纤维的拉伸强力。随着处理条件的加剧,出现的弱点和断点就会越多,所以相对拉伸强度降低地就越大。

3.4 处理条件对纤维动摩擦系数的影响

纤维的动摩擦系数反映了纤维表面粗糙程度,纤维表面越粗糙,其动摩擦系数就越大。表面很粗糙的涤纶纤维在纺纱织造时,纤维之间的摩擦系数会增大,如果纤维强力不高的话,容易出现纤维被拉断和产生静电情况,这就为纺纱织造带来了困难。本文考察了不同处理条件下(处理时间、间距、功率),等离子体对涤纶纤维动摩擦系数的影响。

设定处理条件,处理间距 2 mm,功率 10 W,在不同处理时间下,纤

维动摩擦系数的变化情况如下图：

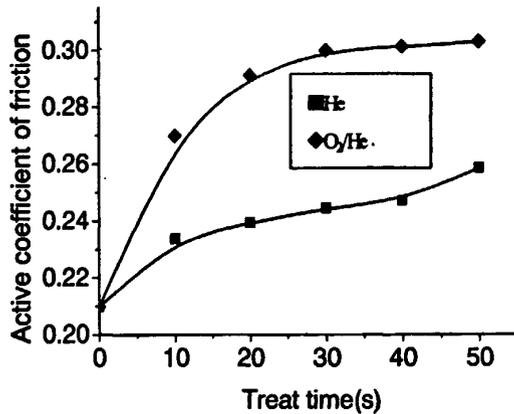


图 3-14 等离子体处理时间对纤维动摩擦系数的影响

由图 3-14 可见，随着处理时间的延长，纤维的动摩擦系数也随之增大，在相同条件下，经 O₂/He 等离子体处理后的涤纶的摩擦系数要大于经 He 等离子体处理的。动摩擦系数增大，表明等离子体处理使纤维表面形态变得粗糙，处理时间越长，这种粗糙程度就越大。另外，加入 O₂ 后，会加大等离子体处理的力度，使涤纶纤维的粗糙程度增大。图 3-15 为处理时间 20s，功率 10 W，不同间距处理条件下，纤维动摩擦系数变化情况。

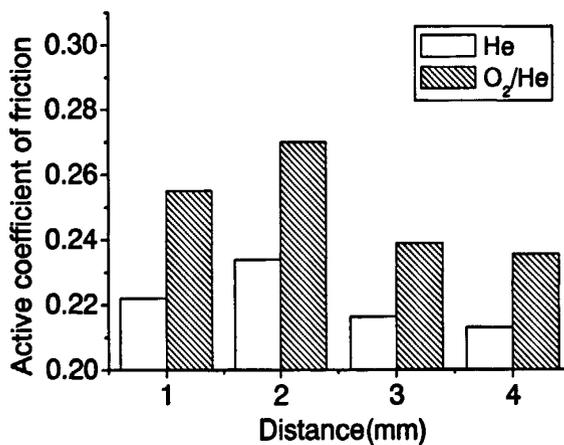


图 3-15 等离子体处理间距对纤维动摩擦系数的影响

由图 3-15 可知，在间距为 2mm 时，经 He 和 O₂/He 等离子体处理纤维的动摩擦系数都呈最大值，在此条件下，纤维的表面粗糙程度最大，可见在此处理条件下，等离子体对纤维的刻蚀作用是最明显的。

在处理时间 20s, 间距 2mm 时, 不同处理功率条件下, 纤维动摩擦系数变化情况如下图 3-16:

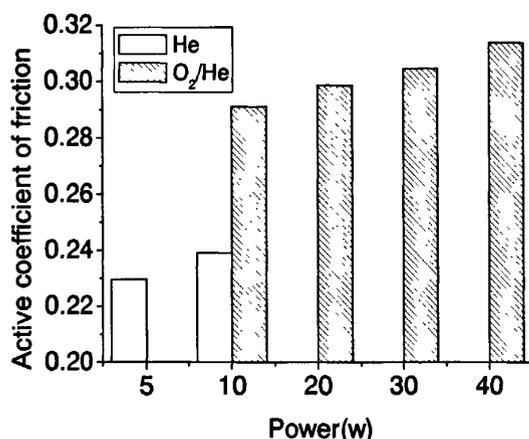


图 3-16 等离子体处理间距对纤维动摩擦系数的影响

由图 3-16 可以看出, 纤维的动摩擦系数随着处理功率增大而增大, 在相同处理条件下, O₂/He 等离子体处理的涤纶纤维的摩擦系数要明显大于 He 等离子体处理的。经等离子体处理后, 涤纶纤维的动摩擦系数有了不同程度地提高, 处理力度的加大, 其动摩擦系数也增大, 在纺纱时易出现断头现象, 这对纺纱织造是不利的。

综上所述, 经等离子体处理后的涤纶纤维亲水性提高, 但是其相对拉伸强度降低, 动摩擦系数增大, 这对纺织过程是有利有弊的, 所以在实际应用中可根据所需, 可选择不同的处理条件, 达到最满意的效果。

3.5 等离子体处理对阳离子染料上染涤纶的影响

等离子体处理在涤纶织物上引入极性基团, 改变了涤纶的非极性性质, 这对涤纶染色可能会有新的突破。本次实验中, 尝试了以离子键结合的阳离子染料上染涤纶, 结果如下:

3.5.1 阳离子染料上染涤纶织物

He 和 O₂/He 等离子体在时间为 20s、间距为 2 mm, 功率为 10W 的条件下处理涤纶织物。并将处理过的织物分别用红、黄、兰三种阳离子染料在 100℃条件下进行染色, 得到 K/S 值如下图 3-17

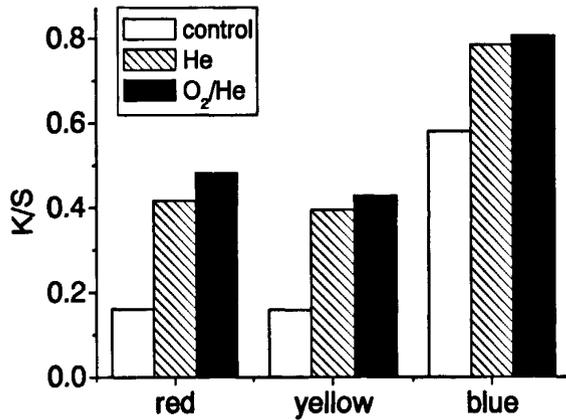


图 3-17 不同阳离子染料染色 K/S

图 3-17 可以看出,经等离子体处理过的涤纶织物的 K/S 值较未处理的涤纶织物有明显的提高,经 O₂/He 等离子体处理后的涤纶织物的 K/S 值比 He 等离子体处理的略有提高。同时在图中可以发现,阳离子红染料在等离子体处理后 K/S 相对于其他两种染料变化最大。

在图 3-7、图 3-8 中红外谱图中可以发现,等离子体处理在涤纶织物表面接枝上了—CO—、—COO—基团,这些带负电性的基团和带正电的阳离子染料结合,从而达到阳离子染料上染。

3.5.2 Zeta 电位

Zeta 电位形成的原因是由于带电微粒吸引分散系中相反电荷的粒子,离颗粒表面近的离子被强烈束缚着,而那些距离较远的离子形成一个松散的电子云,这两个电子云就产生了电位差,因此就形成了 Zeta 电位。将原样、经 He 和 O₂/He 等离子体处理的涤纶纤维浸入 0.001 mol KCl 溶液中,调节溶液 pH,测其 Zeta 电位变化,得图 3-18。

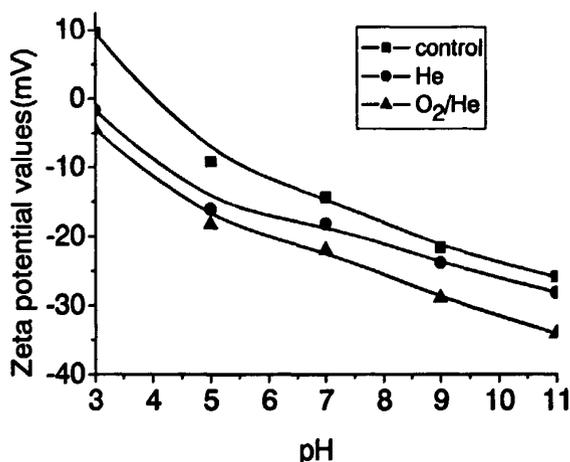


图 3-18 Zeta 电位随 pH 值的变化

由图 3-18 可知，涤纶纤维经 He 等离子体处理后，其 KCl 溶液的 Zeta 电位较原样的有了明显地降低，一直都处于电负性的状态中。涤纶纤维经 O₂/He 等离子体处理后，其 KCl 溶液的 Zeta 电位降低得更明显。原因在于等离子体处理使非极性的涤纶纤维接枝了极性基团，这些带负电的极性基团，结合 KCl 溶液中的带正电离子，使溶液中的 Zeta 电位呈电负性。所以，经 O₂/He 等离子体处理后，涤纶织物表面带有更多的电负性基团，可见，O₂ 等离子体能在涤纶表面接枝更多的电负性基团。

本文对阳离子染液的 Zeta 电位也进行了探讨，所得图 3-19 如下：

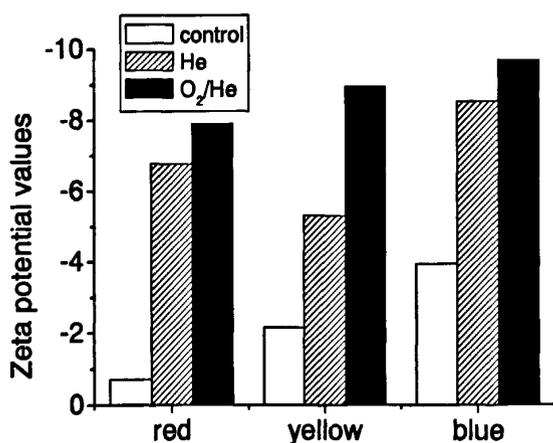


图 3-19 不同阳离子染液的 Zeta 电位值

由图 3-19 可知，经等离子体处理后，涤纶织物的 zeta 电位明显降低，

阳离子红染液中 Zeta 电位变化的更明显。原因在于等离子体处理在涤纶织物表面上接枝了许多电负性基团，涤纶织物表面性质发生了改变，由电中性变成电负性，能够吸引结合染液中的阳离子染料，改变阳离子染液中电荷分布状态，从而改变其 Zeta 电位。这样也就提高了疏水性涤纶对阳离子染料的可染性。Zeta 电位越高，说明涤纶吸引结合的阳离子染料就越多。阳离子红染浴的 Zeta 电位值最大，其染色 K/S 值最大。

3.5.3 温度对其染色深度的影响及分析

传统的阳离子染料染色是待织物在高温水作用下完全膨胀后，阳离子染料能够充分结合织物上的染座，达到上染，所以阳离子染料的上染率主要是取决于织物上的染座数量。等离子体对涤纶的处理仅限织物表面，其染色性能上和以往的阳离子染色应该有所不同，在本文中讨论了染色温度和上染曲线，如下：

3.5.3.1 温度对其染色深度的影响

本文选择 20℃、40℃、60℃、80℃、100℃ 不同温度条件，对经等离子体处理的涤纶织物进行阳离子染色实验，所得的 K/S 值，如下图 3-20：

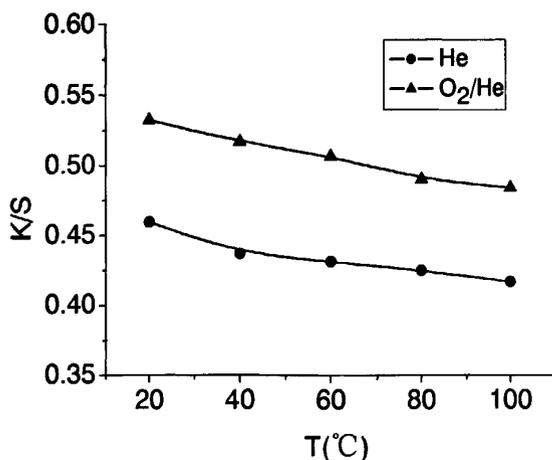


图 3-20 不同温度染色的 K/S

由图 3-20 可知，染色温度上升，经 He 和 O₂/He 等离子体处理的涤纶织物，阳离子染色的 K/S 值都会有所下降。阳离子染料上染涤纶主要和涤纶表面的电负性极性基团结合，K/S 降低表明温度对其表面的电负性基团有影响，下面的实验进一步考察了温度对电负性基团的影响。

3.5.3.2 温度对其润湿时间的影响

称取 1 g 织物，配 100: 1 蒸馏水在不同温度下振荡 30 min，室温恒湿后测试其润湿时间。表 3-1 为处理后织物的润湿时间的变化情况。

表 3-1 温度对其润湿时间的影响

润湿温度 ^{°C} 处理条件	未浸湿	室温	40	60	80	100
He 等离子体	<0.1"	4" 13	4" 15	4" 36	4" 96	5" 19
O ₂ /He 等离子体	<0.1"	3" 00	3" 66	3" 84	3" 94	4" 23

涤纶织物在不同温度条件下处理后，其润湿时间有了不同程度地降低，温度升高的越多，其润湿时间下降得越多，但是总体上降低的程度不是很大。润湿时间的下降，说明涤纶的润湿性能也下降了。原因可能是在较高的水温下，涤纶的大分子发生转动，极性基团会转到织物内部，温度越高，这种转动就越充分；也有可能在水的介质中，极性基团容易耗散，温度越高，耗散的越多。涤纶表面的极性基团数量减少，结合的阳离子染料就越少，所以高温染色时阳离子染色的 K/S 值会减少。

3.5.4 阳离子染色的上染曲线

图 3-21 是涤纶 100^{°C}阳离子染色的曲线：

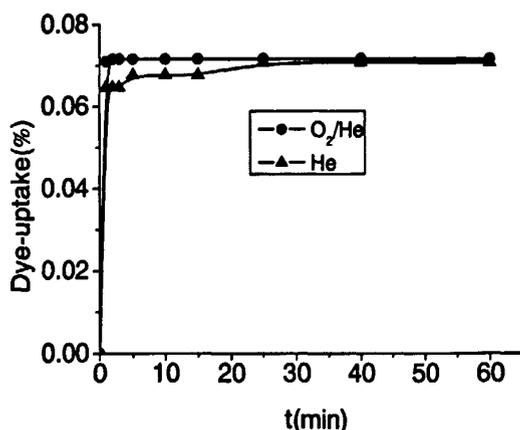


图 3-21 阳离子染料上染曲线

一般阳离子染料上染织物时，只有染料向织物内部扩散，完全结合织物上的染座时才会达到上染平衡。在图 3-21 中看到，染料上染涤纶织物的

速度很快，在前五分钟内就几乎达到了上染平衡，而在这五分钟内，涤纶织物是没有开始膨胀的，染料还没有机会扩散到织物内部，说明染料只上染涤纶表面，而没有进入到涤纶织物内部。这也从另一方面证明了等离子体处理仅限于织物表面，所接枝的极性基团只存在于涤纶的织物表面，所以染料一接触织物就和织物上的极性基团发生结合，达到上染。

3.5.5 等离子体引发丙烯酸在涤纶表面接枝

由以上的实验可以得出，经等离子体处理后，涤纶的阳离子染色性能有了显著的提高，为了进一步提高其染色深度，本次实验采用丙烯酸接枝的方法，将亲水性很强的、含极性基团—COO—的丙烯酸接枝到涤纶织物上，目的是提高阳离子染料染色深度和探讨丙烯酸接枝条件对其染色深度的影响。

3.5.5.1 接枝条件对阳离子染色 K/S 的影响

在使用等离子体引发丙烯酸在涤纶上接枝的研究中，科研人员重点考虑的是接枝的方法、丙烯酸浸渍涤纶的浓度、以及等离子体处理的条件对其接枝效果的影响。很少有人注意到涤纶经丙烯酸浸渍后，去除水分的过程对其接枝效果的影响。本次试验中，重点考察了这一点，并且用阳离子染料染色 K/S 值进行表征。

涤纶织物在浸入丙烯酸溶液 24 h 后，将其取出，分为 A、B、C、D 四种样品，将 A 放入 20℃ 的烘箱中烘 30 min；将 B 置于室温晾干；将 C 晾干后，在温度 $20\pm 1^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $60\pm 2\%$ 条件下调湿，D 为原样。将四种织物置于等离子体处理器中处理，其处理条件为间距 2 mm，功率 10 W，处理次数 10s。图 3-22 为其等离子体处理后阳离子染色性能的比较。

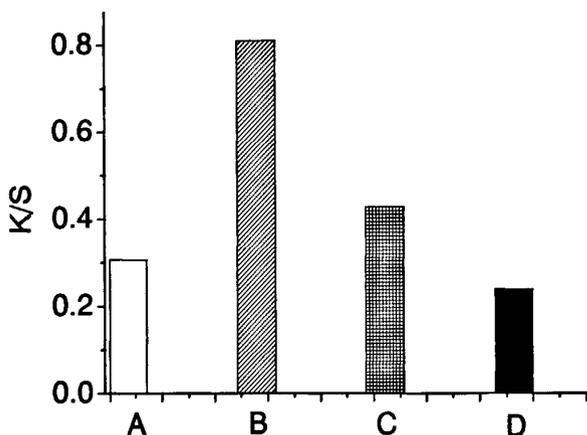


图 3-22 不同接枝条件 K/S 比较

由图 3-22 中知，经等离子体引发丙烯酸接枝的涤纶织物，其阳离子染料染色的 K/S 值比单用等离子体处理的高出很多。其中涤纶 B 的阳离子染色 K/S 值最深，可见织物在室温晾干时，其接枝效果最为明显，而 A、C 处理样的 K/S 值则和 B 相差很大，可见含水率对其接枝效果有非常重要的影响。

3.5.5.2 有机溶剂和等离子体结合引发丙烯酸接枝

有机溶剂氯苯和苯甲醇混合液的溶解参数与涤纶的溶解参数相似，它们能够扩散进入涤纶纤维内部，减弱涤纶大分子链间的作用力，使分子链易于运动，增大了涤纶纤维内的自由容积。经过有机溶剂浸渍处理过的涤纶织物体积膨胀，这样在和丙烯酸溶液浸渍时，丙烯酸溶液能进入涤纶纤维内部，和涤纶分子充分作用。另外，胀大的涤纶织物能暴露出更多的部分，在经等离子体处理时，等离子流对其作用就会更加充分，提高了处理效率。

经过单因素实验，确定有机溶剂处理的最佳条件为：氯苯和苯甲醇的混合液 1: 1 mol，时间 30 min，温度 80℃。

A 为经丙烯酸浸渍过的涤纶，B 为先用有机溶剂浸渍，再经丙烯酸浸渍处理的涤纶，将 A、B 两种涤纶用等离子体处理，其处理条件为间距 2 mm，功率 10 W，处理次数 10s。然后用阳离子染料染色得图 3-23 如下：

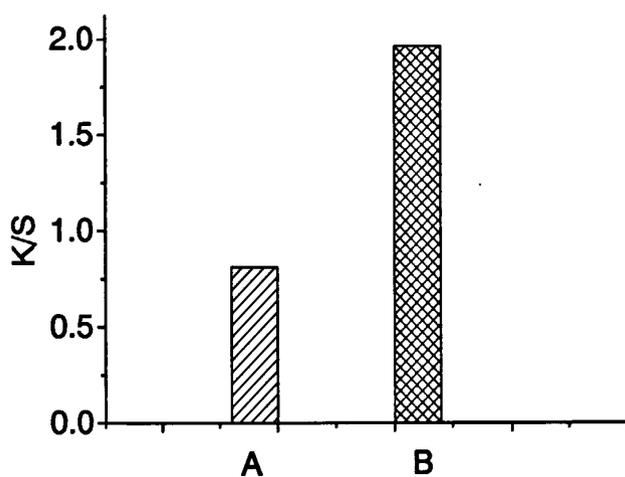


图 3-23 AB 两种织物 K/S

由图 3-23 可见，B 阳离子染色的 K/S 值明显比 A 增大很多，膨胀的涤纶织物，确实是有利于丙烯酸接枝，而且能够提高等离子体处理的效率，另外，对涤纶的分散染料染色也是有益的，这在第二部分会讨论到。

第二部 使用脉冲式等离子体处理涤纶织物

4.1 等离子体处理涤纶织物对其亲水性能的影响

4.1.1 处理时间对涤纶织物毛细效应的影响

将织物置于等离子体机器极板间，等离子体处理功率为 300 W，极板间距 2 mm，处理时间在 1 min、2 min、4 min、5 min、6 min、10 min 时，测涤纶的毛细效应。图 4-1 为经不同处理时间处理得到的毛细效应。

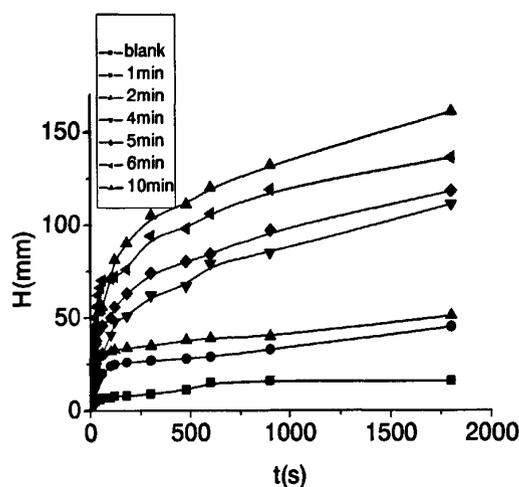


图 4-1 等离子体处理时间对毛细效应的影响

由图 4-1 可见，等离子体处理后纤维的毛细效应明显增大。在织物刚进入水中时，水就能爬到很高，体现了很好的亲水性。等离子体处理时间越长，最终的爬升高度就越好。处理时间从 1 min 到 10 min，毛细效应由 45 mm 增大为 161 mm。

脉冲式等离子体设备是极板间充满的是空气，放电时高压电激发极板间的氧气、氮气，产生含氧含氮的极性基团并接枝在织物上，这是使织物亲水性改善的一部分原因。同时，等离子体处理会在涤纶表面发生刻蚀作用，产生凹槽和突起，这些凹槽和突起赋予涤纶很高的输水性能，结合这两方面因素涤纶织物的毛细效应有了很大的提高。处理时间越长，对涤纶织物的蚀刻作用就会越强，涤纶表面的粗糙程度就会越大；同时，也会激

发出更多的含氮、含氧基团，织物表面极性会增强，所以织物的毛效会随着处理时间的延长而增大。

4.1.2 极板间距对涤纶织物毛细效应的影响

相同功率，相同时间，不同极板间距下，常压等离子体处理涤纶织物的毛细效应也有所不同。如图 4-2 所示。

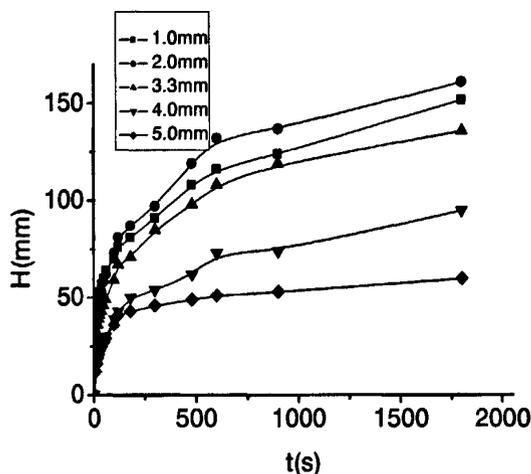


图 4-2 极板间距对毛细效应的影响

由图 4-2 可见，间距 2 mm 处，毛细效应是最大的。间距小于 2 mm 或大于 2 mm，毛细效应都会降低。在处理间距 2mm 时的毛效要比处理间距 5 mm 时大 100 mm。

等离子体处理时会激发板间的气体，如果板间距离过小，板间的填充气体量会减小，放电时可激发的粒子密度也相应减少，使等离子体对涤纶织物的作用减小。反之，如果板间距离过大，织物表面距离极板的距离也会增大，两极板间的电场强度也会降低，那么激发的粒子到达织物表面时的能量会降低，导致对织物的毛细效应降低。

4.1.3 对涤纶的透湿性的影响

表 4-1、表 4-2 分别给出了处理时间和极板间距对涤纶织物透湿性的影响。等离子体处理后涤纶的透湿性较原样有提高，但是透湿性能提高并不显著。

表 4-1 不同处理时间对涤纶织物透湿性的影响

处理时间(min)	未处理	1	3	5	8	10
透湿量 (g/(24hr*m ²))	3700.8	4588.8	4706.4	4215.2	4117.5	4766.4

*注：功率 300W、间距 2mm

表 4-2 不同间距处理涤纶织物透湿性的影响

极板间距(mm)	未处理	1	2	3.3	4	5
透湿量 (g/(24hr*m ²))	3700.8	4744.8	3952.8	4476	4116	3804

*注：功率 300W、时间 8min

这是因为经等离子体处理在涤纶表面引入了一些亲水性基团，加之其刻蚀作用，使织物的透湿性有了一些改善；但这种作用仅仅在纤维表面小于 200 nm 的区域，对涤纶织物整体没有根本性的改变。

4.2 等离子体处理对阳离子染色的影响

表 4-3、表 4-4 为经不同条件下等离子体处理作用后的涤纶，用阳离子近江红 X-GRL (C.I.Basic Red 46) 2%(O.W.F)染色测试的 K/S 值。

表 4-3 不同时间处理涤纶织物的阳离子 K/S 值

处理时间 (min)	未处理	1	3	5	8	10
K/S 值	0.41	2.03	2.45	2.64	3.34	3.55

*注：功率 300W、间距 2mm

表 4-4 不同间距处理涤纶织物的阳离子 K/S 值

极板间距 (mm)	未处理	1	2	3.3	4	5
K/S 值	0.41	2.39	3.34	3.30	2.75	1.99

*注：功率 300W、时间 8min

由表 4-3、表 4-4 可见，常压等离子体处理涤纶的阳离子染料染色的 K/S 比原样有很大的提高，这是因为等离子体处理在涤纶织物表面接枝了

一些可与阳离子染料结合的极性基团和对涤纶纤维表面的刻蚀作用，增加了涤纶对阳离子染料的物理吸收和化学吸收。

从表 4-3、表 4-4 中可知，不同的处理条件，其 K/S 值也是不同的，处理 10min 的涤纶阳离子染色的 K/S 要比处理 1min 大约 1.5 倍，处理间距 2mm 时的涤纶阳离子染色 K/S 要比间距 5mm 大约 2.1。可见，处理时间越长，间距越合适，在涤纶织物表面接枝的极性基团的数量就会越多，涤纶的阳离子染色深度就会越深。

4.3 红外谱图分析

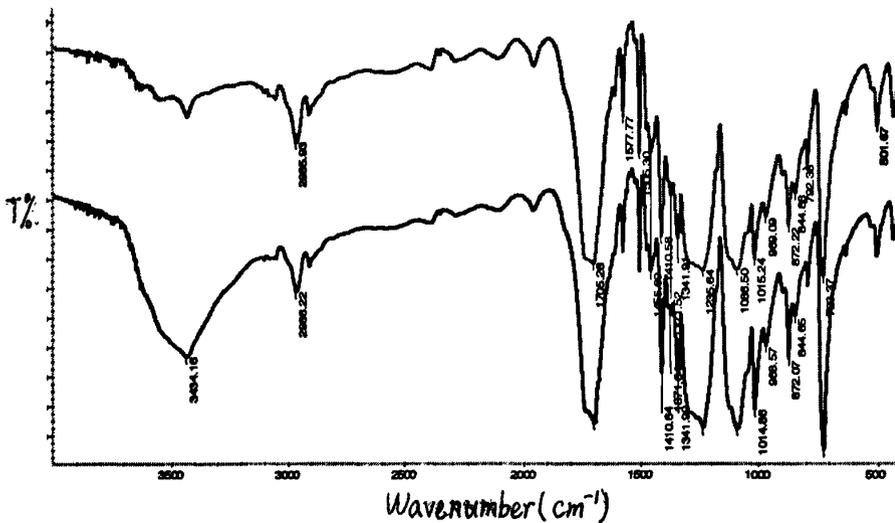


图 4-3 红外光谱图

由图 4-3 可见，经常压等离子体处理过的涤纶，在 3434.16cm^{-1} 处出现一个宽大的峰，该峰可能是含 -OH 基团和含氮的极性基团。这是涤纶的亲水性增强的原因之一。

4.4 等离子体处理涤纶的时效性

等离子体处理在功率 300 W，间距 2 mm 时，可以在较大程度上提高织物的润湿性能，未处理的织物润湿时间大于 30 min，处理后的织物可以小于 0.1s。但是观察发现，经等离子体处理的涤纶放置一段时间后，润湿时间会增加。图 4-4 为常压等离子体处理涤纶的润湿性与放置时间的关系。

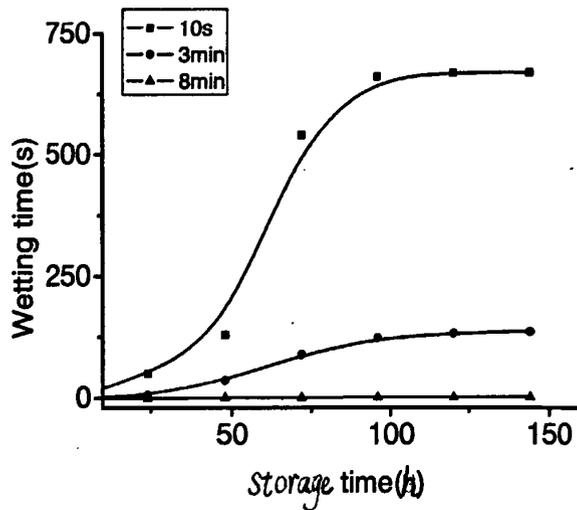


图 4-4 不同时间等离子体处理后织物润湿性时效

由图 4-4 可见，等离子体处理后的涤纶织物放置一定时间后，润湿时间有了较大幅度地增加，而且等离子体处理的时间越短，时效性越明显。等离子体处理 10s 的涤纶放置 150 h 后，润湿时间由 3s 增加到 10 min 左右；等离子体处理时间 8 min 的涤纶，在放置 150 h 后，仍然保持着很好的润湿效果。这是由于放置一段时间后，涤纶大分子链段发生转动，将等离子体处理在材料表面的引入的极性基团向纤维内部翻转，这样织物的润湿性能就会有所降低。随着放置的延长，基团的翻转就达到一定的平衡值，织物的润湿性就保持一定。然而随着等离子体处理的时间延长，等离子体对织物的处理程度就会增大，引入极性基团的数量就会增加，一些基团翻转到织物内部，但是这种降低织物的润湿性能会减弱。同时发现不同间距对等离子体时效性也是不同的。

4.5 等离子体处理对涤纶白度的影响

常压等离子体对涤纶放电，可能会对涤纶的白度有一定影响。测试处理前后的涤纶的白度列表如下：

表 4-5 处理间距对涤纶白度的影响

处理条件	未处理	间距 (mm)				
白度 (%)	81.3	1.0	2.0	3.3	4.0	5.0
		81.3	81.2	81.3	81.3	81.3

*注：功率 300 W、时间 8 min

表 4-6 处理时间对涤纶白度的影响

处理条件	未处理	时间 (min)				
白度 (%)	81.3	1	3	5	8	10
		81.0	81.3	81.2	81.2	79.6

*注：功率 300 W、间距 2 mm

由表 4-5、4-6 可见，常压等离子体处理前后的涤纶白度没有多大改变，只是局部泛黄，可能在因为放电时，温度过高对局部造成了烧焦状。但是对涤纶织物整体的白度并没有影响。

4.6 等离子体处理对分散染料 130℃ 染色的影响

4.6.1 处理时间对分散染料 130℃ 染色的影响

将织物置于等离子体机器极板间，等离子体处理功率为 300 W，极板间距 2 mm，处理时间为 1 min、3 min、5 min、8 min、10 min 时。将经过不同时间处理的涤纶织物进行分散染料 130℃ 染色。所得的 K/S 值和上染百分率结果如下表：

表 4-7 处理时间对分散染料 130℃ 染色 K/S 值的影响

处理时间 min	control	1	3	5	8	10
K/S	33.43	32.97	33.59	32.80	31.47	30.86
上染百分率 %	82.31	83.16	83.96	82.63	81.78	80.22

*注：功率 300 W、间距 2 mm

由表 4-7 可知，处理时间为 1 min、3 min 时涤纶织物的分散染料染色 K/S 值和上染百分率呈增大的趋势，在处理时间为 3 min 时 K/S 值比原样

增大了 0.17, 上染百分率增大了 1.64%, 但是继续延长处理时间, K/S 值和上染百分率都会下降, 在大于 8 min 后, 甚至低于原样。

4.6.2 处理间距对分散染料 130℃染色的影响

表 4-8 为处理时间 8 min, 功率 300 W, 不同间距对涤纶织物的 K/S 值和上染百分率的影响。

表 4-8 处理间距对分散染料 130℃染色 K/S 值的影响

处理间距 mm	未处理	1	2	3.3	4	5
K/S 值	33.42	33.55	33.59	32.64	31.91	31.52
上染百分率%	82.31	82.66	83.96	82.84	82.02	81.52

*注: 功率 300 W、时间 8 min

由表 4-8 可知, 在 2 mm 时涤纶织物 K/S 值和上染百分率为最大, K/S 值比原样增大了 0.17, 上染百分率比原样增大了 1.65%, 继续增大或减小处理间距, 其 K/S 值和上染百分率呈现减小的趋势。

等离子体放电对涤纶产生了刻蚀作用, 使织物的表面粗糙, 织物的表面积相对增加, 打开了新的可染区域, 提高了染料被纤维表面吸附并向纤维内部扩散的速率, 从而改进染色性能, 使涤纶织物的 K/S 值和上染百分率增大。但是, 等离子体对织物的刻蚀作用主要作用在织物的无定形区, 随着处理时间和力度的增强, 涤纶无定形区减小, 其结晶度增加, 染色饱和值减小, 为染色带来了不利因素。因此, 为了获得优良的染色性能, 应选择适宜的等离子体处理条件。在本次实验中得出: 在功率 300W 的条件下, 最佳处理时间为 3 min, 最佳处理间距为 2 mm。

4.7 等离子体处理对分散染料 100℃染色的影响

4.7.1 不同染料染色比较

为了进一步研究空气等离子体处理对分散染料染色的研究, 本次实验将染色温度设定为 100℃, 等离子体处理条件为: 处理时间 3 min, 处理间距 2 mm。选定三种分散染料: 分散红 E-GL、分散黄 E-3GL、分散蓝

BG-02。表 4-9 为三种分散染料对空气等离子体处理后涤纶织物染色性能。

表 4-9 100℃分散染料染色

染料	分散红		分散黄		分散兰	
	K/S 值	上染百分率	K/S 值	上染百分率	K/S 值	上染百分率
control	11.83	62.84	14.07	63.27	8.53	41.29
treated	11.94	66.96	14.54	67.28	8.89	46.83

从表 4-9 中我们可以看到，相同条件处理的涤纶织物，在不同染料染色后，其 K/S 值和上染百分率都有了不同程度的增大。分散兰的 K/S 值增大程度最大。

4.7.2 100℃分散染料染色速率曲线

图 4-5 表示在等离子体处理时间为 3 min，处理间距为 2 mm，功率为 300W 的条件下，对涤纶织物进行分散染料 100℃染色的上染速率曲线。

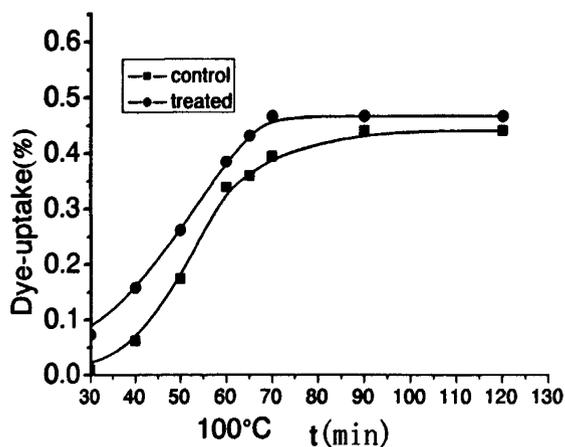


图 4-5 100℃分散染料染色速率曲线

由图 4-5 可知，等离子体处理后，涤纶织物较原样的上染速率有了提高。处理后的涤纶织物在染色时间 70 min，已经达到了上染平衡，而原样在 90 min 时达到平衡。可见，等离子体处理提高了分散染料上染涤纶的染色的速率。这是因为等离子体处理对织物产生的刻蚀作用使涤纶表面积增大，与染料接触的面积就会增多，促进了染料的上染，加快了染料的上染

速度。

4.7.3 结合有机溶剂处理对染色的影响

仅仅靠等离子体处理,分散染料 100℃染色的 K/S 值没有显著地提高,为了进一步改善涤纶的染色性能,本实验将等离子体和有机溶剂结合起来,对涤纶进行改性。先用等离子体对涤纶织物进行处理,再用有机溶剂进行浸渍,室温晾干后进行分散染料 100℃染色。

涤纶的溶解参数 10.7,依据相似相溶原理,本次实验选择了几种溶解参数在 9.5—10.5 之间的有机溶剂,如二氯甲烷,环氧氯丙烷、氯苯、苯甲醇,氯苯和苯甲醇的混合液(1: 1mol)对涤纶进行浸渍处理,时间 30min,温度 80℃。对处理后的涤纶织物用分散兰染料进行染色得 K/S 值如下:

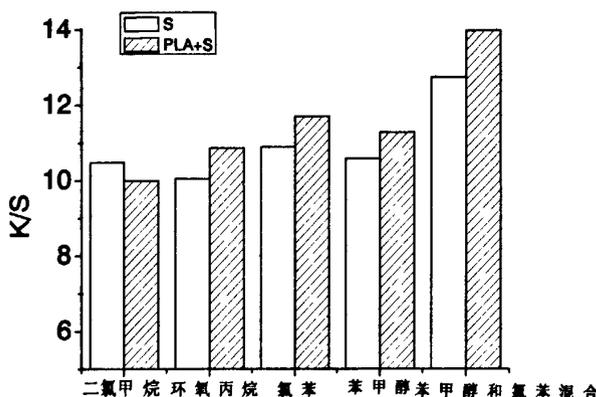


图 4-6 不同有机溶剂处理染色 K/S 值比较

图 4-6 中,空白格为单有机溶剂 (S) 浸渍后,染色所得的 K/S 值,斜条纹为先用等离子体 (PLA) 处理,再用有机溶剂浸渍,染色所得的 K/S 值。从图中可知,除二氯甲烷外,经环氧氯丙烷、氯苯、苯甲醇、及氯苯和苯甲醇的混合液处理后,涤纶的 K/S 值比单用等离子体处理,染色所得的 K/S 值有较大的提高。经苯甲醇和氯苯的混合液处理后,织物的 K/S 值提高最多。

这几种有机溶剂与涤纶的溶解参数相近,根据相似相溶原理,有机溶剂能扩散进入涤纶纤维内部,减弱涤纶大分子链间的作用力,使分子链易于运动,极大地降低了涤纶纤维的玻璃化温度,增大了涤纶纤维内的自由容积,使染料在常压下就能向纤维扩散。溶解参数相近的溶剂混合在一起

时，混合溶剂的溶解性能就会增强，比其中一种的溶解性能要大。因此，经苯甲醇和氯苯的混合液处理的涤纶，其染色 K/S 值最大。等离子体处理涤纶，使织物表面形成微小凹凸，织物表面积增大，有利于有机溶剂与纤维充分作用，从而改善了染料的上染性能，所以经等离子体和有机溶剂结合处理涤纶的 K/S 值比有机溶剂单纯处理深。

4.7.4 染色速率曲线

图 4-7 为原样、等离子体处理、等离子体和有机溶剂结合处理涤纶，分散染料 100℃ 的染色速率曲线。

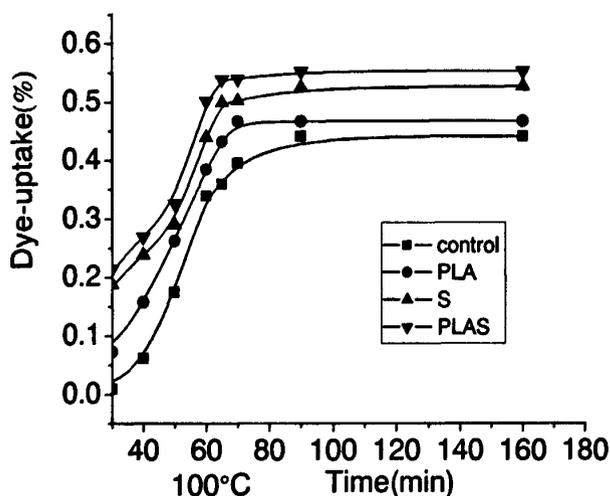


图 4-7 不同处理条件染色速率曲线

图 4-7 可以发现，涤纶织物经等离子体和有机溶剂结合处理后，分散染料染色速率和上染百分率比单纯用等离子体处理有很大的提高，而且也缩短了染色时间。

4.7.5 分散染料染色色牢度测试

将原样、等离子体处理、等离子体和有机溶剂结合处理涤纶，用 100℃ 分散染料染色后，进行水洗牢度和摩擦牢度的测试，所得结果如下

表 4-10 分散染料染色色牢度测试

试样	水洗牢度(级)		摩擦牢度(级)		
	褪色	沾色		干摩	湿摩
		棉沾	涤纶沾		
原样	4-5	5	5	4-5	5
PLA	4-5	4-5	4-5	4-5	5
PLA+S	4-5	4-5	4-5	5	5

由表 4-10 可以看到, 经等离子体处理、等离子体和有机溶剂结合处理涤纶, 其色牢度并没有太大的改变。

第四章 结 论

第一部分结论:

(1) 使用 Atomflo™250 型常压电极式感应耦合高频等离子体处理仪处理涤纶纤维, 经 He 和 O₂/He 等离子体处理后, 涤纶纤维的前进角降低, 纤维的亲水性得到明显改善。延长等离子体处理时间, 纤维的亲水性增强, 但是处理时间大于 20s 后, 纤维前进角没有明显降低。处理间距为 2mm 时, 纤维的亲水性最强。相同时间, 相同间距, O₂/He 等离子体的作用效果要比 He 的明显。增大处理功率, 纤维亲水性也随之提高, 但是 O₂/He 等离子体在处理功率为 40W 时, 涤纶纤维的前进角反而增大, 其亲水性反而降低。

(2) 经等离子体处理后, 纤维的相对拉伸强度随着处理的时间的延长和功率的增大而降低, 动摩擦系数则增大。处理间距为 2mm 时, 涤纶的相对拉伸强度最小, 摩擦系数最大。

(3) 经等离子体处理后, 阳离子染料上染涤纶的 K/S 值较原样有明显提高。提高染色温度, 其染色 K/S 值反而降低。结合丙烯酸接枝, 有机溶剂处理可以提高阳离子染色 K/S 值, 并且在室温晾干的条件下其接枝效果最好。

第二部分结论:

(4) 经介质阻挡放电等离子体机器处理后, 涤纶织物的毛细效应有了很大的提高, 延长处理时间, 织物的毛细效应越好。处理间距为 2mm, 涤纶织物的毛细效应为最好。功率 300W, 处理时间 10min, 处理间距 2mm, 为最佳处理条件。等离子体处理对涤纶织物的透湿性没有太大的影响。

(5) 经等离子体处理的涤纶织物, 对其进行阳离子染色后, K/S 值有了明显地提高, 处理时间越长, 其 K/S 值越大, 在间距为 2mm 时, 其 K/S 值为最大。等离子体处理对涤纶的白度没有影响, 处理条件越剧烈, 其时效性越不明显, 在较长时间内仍能保持很好的润湿性能。

(6) 经等离子体处理后, 对其进行分散染料 130℃ 染色, 发现在处理

时间 3min, 处理间距 2mm 处 K/S 值最大, 吸收率也最大。随后对涤纶进行 100℃染色, 处理后的涤纶染色速率和上染百分率要优于原样。同时结合有机溶剂对涤纶进行处理, 发现处理后涤纶的染色深度和染色速率都有了很大的提高, 同时该处理并没有降低其染色色牢度。

参考文献

1. J.R.罗思, 工业等离子体工程(第1卷 基本原理)[M], 北京, 科学出版社 1998,15~16
2. YasudaH, Plasma Chemistry of Polymer[M],Marcel Dkker, 1976, 15~16
3. Pavlath. E, Plasma Treatment of Natural Materials[M], Marcel Dkker, 1976, 149~173
4. 宋心远, 沈湿如, 新型染整技术[M], 北京, 中国纺织出版社, 1999, 20~24
5. 周其凤, 胡汉杰, 高分子化学[M], 北京, 化学工业出版社, 2001, 77
6. 朱士尧, 等离子体物理基础[M], 北京, 科学出版社, 1983, 30~32
7. 赵化侨, 等离子体化学与工艺[M], 合肥, 中国科学技术大学出版社, 1993, 82
8. 王宜田译, 有益于环保的羊毛等离子体前处理工艺[J], 国外纺织技术,1996, (5) , 27~32
9. X.J.DAI,Kinetic Model of an RF Discharge in Oxygen[J], AUSTJPHYS, 1996, (49),1169~1180
10. Y Irigama, T Yasuda, D L Choand[J], Appl.Poly.Sci.,1990,(391), 249~250
11. 桥本勇,真织加工,1984, (11) ,1~11
12. 杨栋梁, 低温等离子体在染整清洁生产中的应用(一), 印染, 2000, 26 (9) ,33~37
13. 后藤得树, 田中逸雄, 纤维机械学会, 1985, (4) ,20~28
14. 陈杰璐, 等离子体清洁技术在纺织印染中的应用, 北京, 中国纺织出版社, 2005, 14~17
15. Shenton MJ, Stevens GC,Wright NP, Chemical-surface modification of polymers using atmospheric pressure non-equilibrium plasmas and comparisons with vacuum plasmas[J], Journal of Polymer Science[J], Part A: Polymer Chemistry, 2002, 40(1), 95~109
16. M J Shenton, G C Stevens, Surface modification of polymer surface:atmospheric plasma versus cacuum plasma treatments[J], Journal of physics D: Applied physics, 34(2001), 2761~2768
17. Charles Tomasino,J. JCuomo,C.B.Smith. Plasma Treatments of Textiles. Journal of Coated Fabrics[J], Res.J.1995, 25(10), 115~127
18. WardT.L,Benerito,R.R.Modification of cotton by Radiofrequency Plasma of



- Ammonia, Text[J].Res.J.1982,52(4),256~263
19. R.Prat, Y.J,Koh, Y.Babukutty, Polymer deposition using atmospheric pressure plasma glow discharge[J]. Polymer, 2000, 41, 7355~7360
 20. Kang Koo, Tomiji Wakida, Haruo Kawamura, Surface Morphology of sputter Etched Polymer Films[J], SEN-I GAKKAISHI, 1992, 48(8), 52~55
 21. Erra P.Molina,R, Cuesta A, Shrinkage, Properites of Wool Treated With Low Temperature Plasma and Chitosan Biopolymer[J], Text.Res.J,1999,69(11), 811~815
 22. 柳章美, 河林晴夫, 低温等离子体处理羊毛的染色性能[J], 纤维学会, 1992, 48(5), 213~226
 23. 睽晓淮, 孙求实, 毕经京, 纺织工业与环境污染[J], 环境化学, 1989(1), 20
 24. 王宁, 许因, 陆大年, 涤纶纤维的生物酶改性[J], 广东化纤, 2003, (2~3), 1~3
 25. G.Poletti, F.Orsini, ARaffaele-Addamo, Cold plasma treatment of PET fabrics: AFM surface morphology characterisation[J], Applied Surface Science, 2003, (219), 311~316
 26. Kwon Yong Ah, Surface Modification of fabrics by plasma treatment[D], Madision, 1992
 27. 秦伟, 张志谦, 黄玉东, 冷等离子体处理对涤纶纤维表面性能的影响[J], 材料科学与工程, 2001, (9), 23~25
 28. 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, (20), 65~69
 29. A.Majid, Young AH Kwon, Improved Water Repellency and Surface Dyeing of Polyester Fabrics by Plasma Treatment[J], Modifying Fiber Properties, 1993, (12), 33~40
 30. 王雪燕, 陈杰榕, 谢光强, 低温等离子体接枝聚合用于涤纶织物该性[J], 印染, 1997, (3), 5~8
 31. N.V.Bhat, Y.N.Ben, Jamin, Surface Resistivity Behavior of Plasma and Plasma Grafted Cotton and Polyester Fabrics[J], Textile Research Journal, 1999,(69), 38~42
 32. A.Majid, Young AH Kwon, Improved Water Repellency and Surface Dyeing of



- Polyester Fabrics by Plasma Treatment[J],*Modifying Fiber Properties*, 1993, (12), 33-40
33. Raggero Barmi, Wettability and Dyeability Modulation of Poly(ethylene terephthalate) Fibers through Cold SF₆ Plasma Treatment, *Plasma Process, Polymer*[J], 2005, (2), 64-72
 34. G.W, Urbanczyk[J], *Melliand Textiler*, 1983,(11), 838
 35. A.M, Sarmadi, *Textile Chemical Coloration*[J], 1993,(25), 33-34
 36. Hae-Ryong Lee, HM, Oussavipourgharbi, Anti-reflective coating for the deep coloring of PET fabrics using an atmospheric pressure plasma technique, *Surface and Coating Technology*[J], 1992, (142-144) , 468-473
 37. M.Keller, Comparative study of plasma-induced and wet-chemical cleaning of synehetic fibers, *Surface Coating and Technology*[J], 2005,(200), 1045-1050
 38. Zaisheng Cai, Yiping Qiu, Chuyang Zhang, Effect of Atmospheric Plasam Treatment on Desizing of PVA on Cotton, *Textile Res*[J], 2003,(8), 670-674
 39. Zaisheng Cai, Yoon-Joon Hwang, Yoon-cheol Park, Preliminary Investigation of Atmospheric Pressure Plasma-Aided Desizing for Cotton Fabrics, *AATCC Review*[J], 2002, (12) ,18-21
 40. Zaisheng Cai, Yiping Qiu, The Mechanism of Air/Oxygen/Helium Atmospheric Plasma Action on PVA, *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2006, (99)
 41. Tomiji Wakida, Seiji Tokino, Surface Modification of Fibre and Polymetric Materials by Discharge Treatment and Its Application to Textile[J], *Processing. Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 1996, 21(3), 69~78
 42. 张叔良, 易大年, 红外光谱分析与新技术[M], 北京, 中国医药科技出版社, 1993, 157
 43. A Rashidi, H Moussavipourgharbi, M Mirjalili, Effect of low-temperature plasma treatment on surface modification of cotton and polyester fabrics[J], *Indian Jouunal of Fibre&Textile Research*, 2004,(29), 74-78
 44. S.Yang, M.C.Gupta, Surface modification of polyethyleneterephthalate by an



atmospheric pressure plasma source[J], Surface&Coatings technology,
2004(187), 172-176

45. Michael Noeske, Jost Degenhardt, Silke Strudthoff, Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion[J], International Journal of Adhesion & Adhesives 24 (2004), 171-177

东华大学 硕士研究生在学期间发表论文情况表

__化工__学院； 姓名_刘丹_； 学号_2040509_； 导师(签名) 张；

发表于核心刊物的论文

序号	论文名称	发表刊物	发表日期	排序	获奖情况
1	《脉冲式常压空气等离子体对涤纶织物改性研究》	印染	2006年9月	1	

其他

获专利及编译著作等情况：

- 1、“一种低温等离子体涤纶染色方法”（申请号：200610117936.8）
- 2、“一种低温等离子体结合共溶剂涤纶染色方法”（申请号：200610117932.X）

致 谢

本课题是在导师蔡再生教授的悉心指导下完成的，一年半的毕业论文期间，蔡老师广博的专业知识、严谨的科研作风和一丝不苟的事业态度给我留下了深刻的印象，使我受益匪浅，终身难忘！同时也要感谢上海纺织研究院的沈安京院长和张永焯工程师对我实验提供的有益指导和强有力的支持，还有纺织学院博士王春霞、硕士滕伟华对我的帮助和关心，在此一并向蔡老师，以及为我提供帮助的老师和同学致以衷心的感谢！