

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180305106

介质阻挡放电对水龙带增强层黏结性能的影响

孙雷¹, 蔡莹莹¹, 叶伟^{1,2}, 季涛^{1,2}, 孙启龙^{1,2}

(1. 南通大学 纺织服装学院, 江苏 南通 226019;

2. 安全防护用特种纤维复合材料研发国家地方联合工程研究中心, 江苏 南通 226019)

摘要 针对水龙带增强层高强涤纶管状织物与三元乙丙橡胶内衬黏结性能差的问题, 采用介质阻挡放电(DBD)等离子体对高强涤纶管状织物表面进行处理, 研究了处理时间对纤维表面形貌和化学组成、丝束断裂强力、织物芯吸高度及剥离强度的影响。结果表明: 经DBD等离子体处理后, 高强涤纶表面产生明显的刻蚀痕迹, 纤维表面极性官能团增加, 织物芯吸高度增加, 丝束断裂强力随处理时间的延长而下降; 处理时间为60 s时, 强度损失率为3.9%; 处理后高强涤纶管状织物与三元乙丙橡胶内衬的黏结性能得到显著改善, 处理时间为60 s时, 剥离强度提升35.1%。

关键词 介质阻挡放电; 水龙带增强层; 高强涤纶管状织物; 黏结性能; 剥离强度

中图分类号: TS 102.6 文献标志码: A

Influence of dielectric barrier discharge on adherent property of hose reinforcement layer

SUN Lei¹, CAI Yingying¹, YE Wei^{1,2}, JI Tao^{1,2}, SUN Qilong^{1,2}

(1. School of Textiles and Clothing, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226019, China; 2. National & Local Joint Engineering Research Center of Technical Fiber Composites for Safety and Protection, Nantong, Jiangsu 226091, China)

Abstract In order to improve the adherent property between fire-fighting hose reinforcement layer of high strength polyester tubular fabric and an ethylene propylene diene monomer (EPDM) lining, the tubular fabrics were treated by dielectric barrier discharge (DBD) plasma. The influences of DBD plasma treatment time on the properties of fabrics such as tensile strength, fabric wicking height, surface morphology, surface chemical composition and adherent property were studied. The scanning electron microscopy images show that obvious etching marks appear in the surface of the fiber after plasma treatment. X-ray photonic spectroscopy analysis shows that the oxygen and nitrogen polar functional groups are added to the surface of fibers. The wicking height increases with the increase of treatment time. The breaking strength of the polyester tows decreases with the increase of the treatment time, and when treatment time is 60 s, the strength loss rate is 3.9%. After treatment, the peeling strength between the tubular fabric and EPDM is improved greatly, and when treatment time is 60 s, the peeling strength is increased by 35.1%.

Keywords dielectric barrier discharge; fire-fighting hose reinforcement layer; high strength polyester tubular fabric; adherent property; peel strength

水龙带是能承受一定液体压力的管状织物增强材料^[1], 可在较高压力下输送水或泡沫灭火液, 是

一种重要的消防器材, 也可用于输油、农业排灌、工矿排水等。传统的水龙带以棉、麻为主要原料, 耐压

收稿日期: 2018-03-22 修回日期: 2018-08-18

基金项目: 江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2016053-03); 常熟市科技计划项目(CG201601)

第一作者: 孙雷(1992—)男, 硕士生。主要研究方向为纤维表面改性。

通信作者: 孙启龙(1983—)男, 副教授, 博士。主要研究方向为安全与防护用纺织品。E-mail: sunqilong001@ntu.edu.cn。

低,质地硬,耐磨性差,使用寿命短。随着高层建筑物的增多,对水龙带的耐压性能提出了更高的要求。高强度的合成纤维逐渐成为水龙带增强层的主要材料,其中高强涤纶模量高,耐光性好,断裂强力高,耐磨性好,得到广泛的应用,但是由于其表面光滑,活性基团少,与水龙带内衬材料间的黏结性能有待提高。表面改性技术可有效地提高材料间的黏结性能,目前用于纤维材料表面改性的方法有:化学氧化法^[2-3]、酶催化法^[4]、接枝法^[5-6]和等离子体处理法^[7-9]等。化学氧化法易损伤纤维,产生废水废气,无法满足环保要求;酶催化法稳定性差而难以控制;接枝法无法满足连续化生产的要求;等离子体处理具有对纤维损伤小,绿色环保,成本低,工艺简单等优势^[10]。传统的低气压辉光放电等离子体均匀性好,功率密度适中,适用于对纺织品进行表面处理^[11-12],但对于规模化生产,这种放电方式存在2个缺点:1)反应室的低气压条件需要大容量真空系统,设备成本高;2)规模化处理时需要不断打开反应室添样、取样,难以实现连续化生产。介质阻挡放电(DBD)是在放电空间中插入绝缘介质的一种放电方式,通常由细丝状的流注放电组成,在氩气、氦气等气氛下,可达到低气压辉光放电效果,可在大气压下产生低温等离子体,具有广阔的应用前景^[13]。

本文采用DBD等离子体处理水龙带增强层高强涤纶管状织物,改善其与三元乙丙橡胶(EPDM)内衬的黏结性能。研究DBD等离子体处理时间对高强涤纶管状织物的纤维表面形貌和化学组成、丝束断裂强力、织物芯吸高度及其与EPDM内衬黏结性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与设备

高强涤纶管状织物为二上一下斜纹组织结构,经纬纱线密度均为222.2 tex(五行科技股份有限公司);三元乙丙橡胶(EPDM)内衬管(五行科技股份有限公司)。

APP-350型常压等离子体混合处理设备(中国科学院微电子研究所);NHG-500B型热熔黏合机(上海佳田制造有限公司);S-3400N型扫描电子显微镜(SEM,日立高新技术公司);YG(B)871型毛细管效应测定仪(温州百恩仪器有限公司);ESCALAB-250型X射线光电子能谱仪(XPS,美国VG科学仪器公司);5969系列电子万能材料试验机(美国英斯特朗公司)。

1.2 介质阻挡放电等离子体处理

采用APP-350型介质阻挡放电等离子体设备对高强涤纶织物进行处理。设备示意图如图1所示,2个电极板中间设置2块厚度为5 mm的石英玻璃阻挡介质,石英玻璃间距为4 mm,两侧使用硅橡胶条密封,处理气氛气体由上电极板的进气孔输入。以氩气为处理气氛,气流量为0.5 L/min,处理功率为4 kW,处理时间为0~120 s。

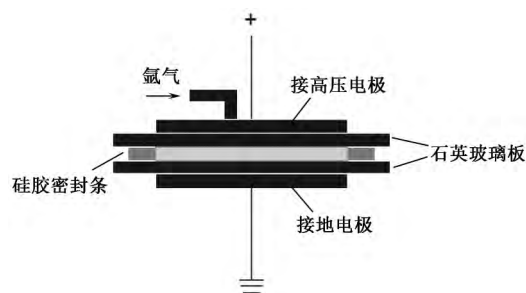


图1 介质阻挡放电等离子体设备示意图

Fig.1 Schematic diagram of dielectric barrier discharge plasma equipment

DBD等离子体处理试样有2种:1)剖开熨平的高强涤纶管状织物,用于剥离实验和芯吸实验;2)从高强涤纶管状织物中拆下的经向丝束。为使丝束能够得到充分的等离子体处理,将其铺展黏附于U型卡纸,处理后试样主要用于SEM、XPS分析和拉伸实验。图2示出等离子体处理及剥离、芯吸、SEM、XPS和拉伸实验试样。

1.3 高强涤纶织物与EPDM内衬热黏合

采用热熔黏合机对高强涤纶织物与EPDM内衬进行热黏合,热压温度为140℃,压力为1.5 MPa,热压时间为3 min。

1.4 测试与表征

采用扫描电子显微镜观察等离子体处理前后高强涤纶纤维的表面形貌;织物芯吸高度根据FZ/T 01071—2008《纺织品 毛细效应试验方法》进行测量;采用毛细管效应测定仪测试材料芯吸高度,所用液体为去离子水,有色试剂为重铬酸钾;采用X射线光电子能谱仪分析等离子体处理前后高强涤纶纤维表面化学成分的变化;采用电子万能材料试验机,根据GB/T 532—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶与织物粘合强度的测定》测定织物与EPDM内衬的剥离强度;根据GB/T 3916—2013《纺织品 卷装纱 单根纱线断裂强力和断裂伸长率的测定》测试等离子体处理前后高强涤纶经向丝束断裂强力。

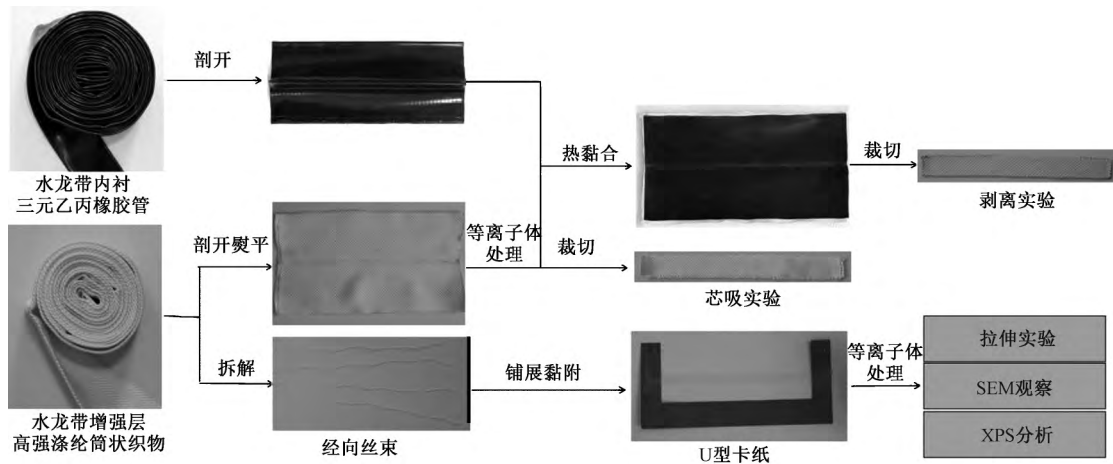


图 2 等离子体处理及剥离、芯吸、SEM、XPS 和拉伸实验试样

Fig.2 Samples for plasma treatment test , peeling test , wicking test , SEM , XPS and tensile test

2 结果与分析

2.1 等离子体处理对纤维表面性能的影响

图 3 示出原样和 30、60、90、120 s 处理时间下纤维试样的扫描电镜照片。

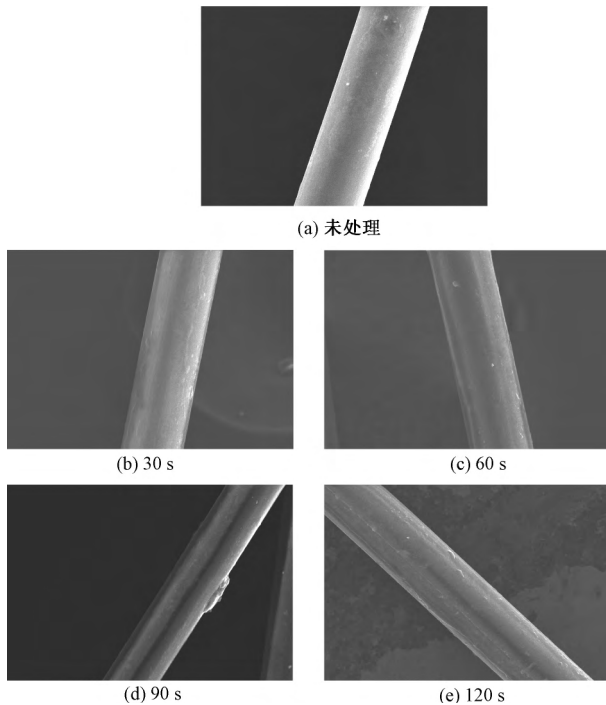


图 3 DBD 等离子体处理前后高强涤纶纤维表面形貌

Fig.3 SEM images of polyester fiber surface before and after DBD plasma treatment(×1 000) .

(a) Untreated fiber; (b) 30 s; (c) 60 s; (d) 90 s; (e) 120 s

由图 3(a) 可看出: DBD 等离子体处理前 , 纤维表面十分光滑; 经 DBD 等离子体处理后 , 可看到明显的裂缝和刻蚀痕迹。DBD 等离子体作为一种非

热平衡等离子体 , 其中含有电子、亚稳态粒子、离子和光子等高能粒子。在处理过程中 , 大量高能粒子轰击高强涤纶表面 , 其能量高于 C—C 键和 C—H 键的键能^[14] , 从而使大分子链断裂 , 纤维表面被刻蚀 , 并且为引入新的极性基团提供可能。随着处理时间的延长 , 刻痕和裂缝明显增加。

高强涤纶织物的亲水性由芯吸高度表征 , 测试结果如图 4 所示。可看出: 未经处理的高强涤纶织物芯吸高度约为 90 mm; 随 DBD 等离子体处理时间的延长 , 芯吸高度不断增加 , 在处理时间为 90 s 时达到最大值 110 mm。处理时间超过 90 s 时 , 芯吸高度呈现下降趋势。高强涤纶织物表面具有疏水性能; 而等离子体处理破坏疏水结构 , 引入了亲水性基团 , 因此 , 纤维表面能提高 , 亲水性增加^[15]。

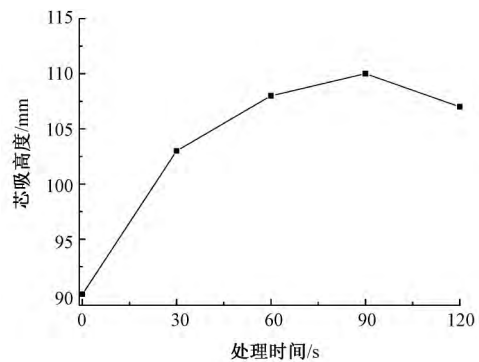


图 4 织物芯吸高度与 DBD 等离子体处理时间的关系

Fig.4 Relationship between fabric wicking height and DBD plasma treatment time

为研究经等离子体处理后高强涤纶表面化学成分的变化 , 测试了处理前后高强涤纶的 X 射线光电子能谱 , 结果如图 5 所示。图 5(a) 为 DBD 等离子体处理前后高强涤纶纤维表面的 XPS 全扫图谱 , 其中在结合能为 284. 6、582. 4、399. 86 eV 处的特征峰

分别代表了 C1s、O1s 和 N1s 的信息。可看出,等离子体处理并未引入其他元素,而同种元素的含量基本保持不变,说明等离子体处理是一种温和的改性方式,仅在纤维表面发生作用,并未对纤维内部造成

损伤。而在 N1s 谱(见图 5(b))中,可明显看出处理后 N 元素含量的增加。为区分各元素含量的变化,对 C、H 和 O 元素的含量及比例进行分析,结果如表 1 所示。

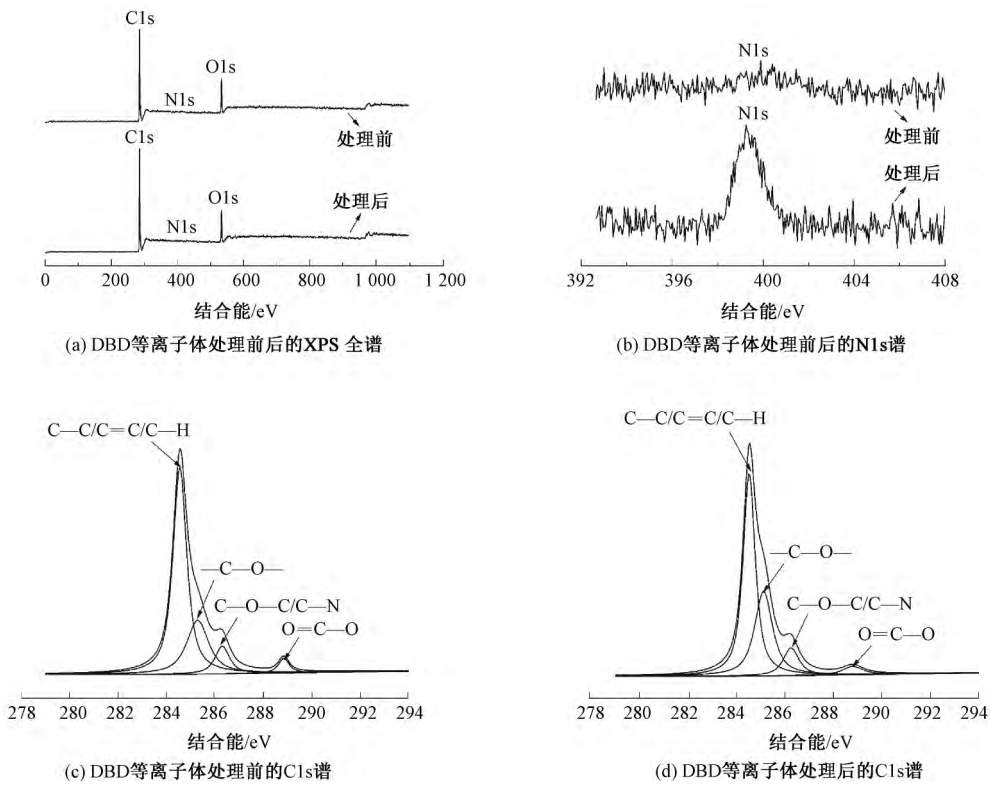


图 5 高强涤纶的 XPS 能谱

Fig.5 XPS spectra high strength polyester fiber surface. (a) XPS spectra before and after DBD plasma treatment; (b) N1s spectra before and after DBD plasma treatment; (c) C1s spectra before DBD plasma treatment; (d) C1s spectra after DBD plasma treatment

表 1 DBD 等离子体处理前后涤纶表面各元素含量变化

Tab.1 Changes of contents of C, O and N on surface of polyester fiber before and after DBD plasma treatment

样品	元素组成 / %			O 与 C 原子比	N 与 C 原子比	O+N 与 C 原子比
	C	O	N			
未处理	86.66	12.76	0.58	0.147	0.007	0.154
处理后	84.61	14.49	0.90	0.171	0.011	0.182

由表 1 看出,经氩气 DBD 等离子体处理后,高强涤纶表面 C、N 和 O 元素含量发生明显变化:未处理时,C、N 和 O 元素的含量分别为 86.66%、12.76%和 0.58%;经过氩气 DBD 等离子体处理后,C 元素含量下降,而 N 和 O 元素含量增加。O 和 C 元素的原子比、N 和 C 元素的原子比和 O、N 元素之和与 C 元素的原子比均有所增加。高强涤纶纤维表面经氩气等离子体轰击后,进一步与空气中的氧气和水发生反应,此外,织物表面吸附的 N₂ 和 O₂ 以及处理气氛中混入的 N₂ 和 O₂ 在等离子体作用下与

纤维表面发生反应,最终增加了 O 和 N 元素的含量。

采用分峰软件对 C1s 谱进行分峰拟合,得到 DBD 等离子体处理前后官能团种类和含量的变化。如图 5(c)、(d) 所示,在结合能为 284.5、285.1、286.3、288.8 eV 处出现 4 个光电子峰,分别对应 C—C/C—C—H, —C—O—, C—O—C/C—N 和 O—C—O 4 个官能团^[16-19]。根据分峰结果计算出 4 种官能团的含量,结果如表 2 所示。

表 2 DBD 等离子体处理前后涤纶表面官能团含量变化

Tab.2 Changes of surface functional group content of polyester fiber before and after DBD plasma treatment

基团种类	基团含量 / %	
	未处理	处理后
C—C/C—C—H	62.10	53.80
—C—O—	25.70	33.00
C—O—C/C—N	8.80	9.50
O—C—O	3.40	3.70

由表 2 以及图 5 (c)、(d) 可得出,经 DBD 等离子体处理后, C—C/C—C/C—H 基团含量有所下降,而—C—O—, C—O—C/C—N 以及 O—C—O 这 3 种含氧官能团含量均增加。这是由于 Ar 轰击高强涤纶表面而产生了自由基,随着自由基的自氧化反应以及一定的植入反应,空气中的 O、N 元素进入高强涤纶表面,导致这 2 个元素的含量显著增加,从而改善了高强涤纶的表面性能,使其黏结性能显著提高^[20]。

2.2 等离子体处理对水龙带性能的影响

为研究 DBD 等离子体处理前后高强涤纶织物力学性能的变化,采用电子万能材料试验机测试了高强涤纶经向丝束断裂强力,结果如图 6 所示。可看出,随处理时间的延长,高强涤纶经向丝束断裂强力呈现出下降的趋势。计算不同处理时间下的高强涤纶经向丝束强度损失率,结果如表 3 所示。

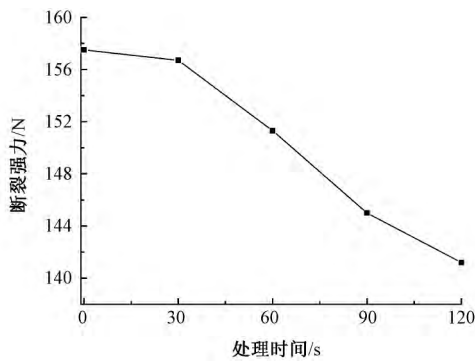


图 6 不同 DBD 等离子体处理时间下的高强涤纶经向丝束断裂强力

Fig.6 Breaking strength of high strength polyester warp tows under different DBD plasma treatment time

表 3 不同处理时间下的高强涤纶经向丝束强力损失率

Tab.3 Strength loss rate of warp tows under different treatment time

处理时间/s	强力损失率/%
0	0
30	0.5
60	3.9
90	7.9
120	10.3

从表 3 看出:当 DBD 等离子体处理时间为 60 s 时,高强涤纶经向丝束强力损失率 3.9%;处理时间为 120 s 时,强力损失率达到 10.3%。DBD 等离子体改性只发生在表面层(在几个到几百个纳米深度引起物理和化学变化),当处理时间不超过 60 s 时,对材料整体力学性能影响较小。

高强涤纶织物与三元乙丙橡胶内衬层间的剥离强度测试结果如图 7 所示。可见:随 DBD 等离子体

处理时间的延长,高强涤纶织物与三元乙丙橡胶内衬层间的剥离强度先提高后下降;处理时间在 60 s 时,剥离强度最大提升 35.1%。剥离强度的提高是由于经 DBD 等离子体处理后:一方面,高强涤纶表面被刻蚀,粗糙度增大,表面能增加,从而改善了高强涤纶与三元乙丙橡胶间的界面性能;另一方面,等离子体处理使高强涤纶表面—C—O—, C—O—C/C—N 和 O—C—O 等极性基团数量增加,提高了高强涤纶表面的反应活性,有利于提高高强涤纶织物与三元乙丙橡胶内衬间的黏结性能。随着处理时间的延长,由于过量的能量轰击使得高强涤纶表面损伤,反而造成剥离强度的下降。

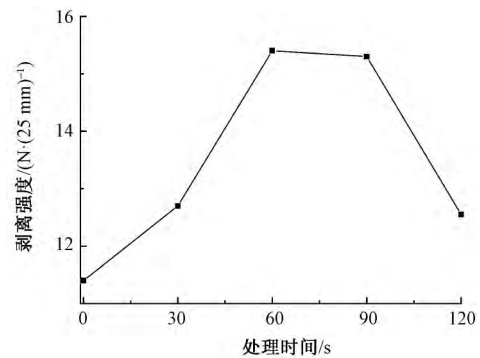


图 7 剥离强度与 DBD 等离子体处理时间的关系

Fig.7 Relationship between peeling strength and DBD plasma treatment time

3 结 论

本文采用 DBD 等离子体对水龙带增强层高强涤纶管状织物表面进行处理,研究了处理时间对纤维表面形貌和化学组成、丝束断裂强力、织物芯吸高度及与内衬材料间剥离强度的影响,得到以下结论:

1) DBD 等离子体处理后,高强涤纶表面出现明显的刻蚀痕迹;纤维表面—C—O—, C—O—C/C—N 和 O—C—O 等极性基团含量增加,织物芯吸高度增加,亲水性增强;高强涤纶经向丝束断裂强力稍有下降,处理时间为 60 s 时,强度损失率为 3.9%。

2) 经 DBD 等离子体处理后,由于表面刻蚀而增加了粗糙度,极性基团的增多提高了高强涤纶表面的反应活性,从而能够有效地提高高强涤纶织物与三元乙丙橡胶内衬之间的剥离强度,在处理时间为 60 s 时达到最大值,剥离强度提高 35.1%。

FZXB

参考文献:

[1] 杨小侠. 亚麻水龙带织物的设计与性能[J]. 上海纺

- 织科技, 2008, 36(7): 47-49.
- YANG Xiaoxia. Design of linen hose fabric and its performance [J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2008, 36(7): 47-49.
- [2] KUČEROVÁ G, STRUNK J, MUHLER M, et al. Effect of titania surface modification of mesoporous silica SBA-15 supported Au catalysts: activity and stability in the CO oxidation reaction [J]. Journal of Catalysis, 2017, 356: 214-228.
- [3] FU Y, ZHANG Y, LI G, et al. NO removal activity and surface characterization of activated carbon with oxidation modification [J]. Journal of the Energy Institute, 2017, 90: 813-823.
- [4] LIU Y, ZHANG R, LIAN Z, et al. Yeast cell surface display for lipase whole cell catalyst and its applications [J]. Journal of Molecular Catalysis B Enzymatic, 2014, 106(4): 17-25.
- [5] 代国亮, 肖红, 施楣梧. 涤纶表面亲水改性研究进展及其发展方向 [J]. 纺织学报, 2015, 36(8): 156-164.
- DAI Guoliang, XIAO Hong, SHI Meiwu. Research progress and development direction of surface hydrophilic modification of polyester fiber [J]. Journal of Textile Research, 2015, 36(8): 156-164.
- [6] KO J, CHO K, HAN S W, et al. Hydrophilic surface modification of poly(methyl methacrylate)-based ocular prostheses using poly(ethylene glycol) grafting [J]. Colloids & Surfaces B Biointerfaces, 2017, 158: 287-294.
- [7] RAŽIĆ S E, ČUNKO R, BAUTISTA L, et al. Plasma effect on the chemical structure of cellulose fabric for modification of some functional properties [J]. Procedia Engineering, 2017, 200: 333-340.
- [8] RANI K V, SARMA B, SARMA A, et al. Plasma sputtering process of copper on polyester/silk blended fabrics for preparation of multifunctional properties [J]. Vacuum, 2017, 146: 206-215.
- [9] PARVINZADEH M, EBRAHIMI I. Atmospheric air-plasma treatment of polyester fiber to improve the performance of nanoemulsion silicone [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(9): 4062-4068.
- [10] 赵远涛, 张若兵, 王黎明, 等. 双极性脉冲电压下介质阻挡放电及其涤纶表面改性 [J]. 高电压技术, 2009, 35(9): 2238-2242.
- ZHAO Yuantao, ZHANG Ruobing, WANG Liming, et al. Application of bipolar pulsed power to ADBD and terylene surface modification [J]. High Voltage Engineering, 2009, 35(9): 2238-2242.
- [11] KHATAEE A, SAJJADI S, HASANZADEH A, et al. One-step preparation of nanostructured martite catalyst and graphite electrode by glow discharge plasma for heterogeneous electro-Fenton like process. [J]. Journal of Environmental Management, 2017, 199: 31-45.
- [12] SPECKMANN F W, MÜLLER D, KÖHLER J, et al. Low pressure glow-discharge methanation with an ancillary oxygen ion conductor [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2017, 19: 130-136.
- [13] REN Y, XU L, WANG C, et al. Effect of dielectric barrier discharge treatment on surface nanostructure and wettability of polylactic acid (PLA) nonwoven fabrics [J]. Applied Surface Science, 2017, 426: 612-621.
- [14] 唐久英. 低温等离子体技术在超高相对分子质量聚乙烯纤维表面改性中的应用 [J]. 高科技纤维与应用, 2006, 31(5): 31-36.
- TANG Jiuying. Application of low temperature plasma in surface modification of ultra high molecular weight fibers [J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2006, 31(5): 31-36.
- [15] MOLINA J, FERNÁNDEZ J, FERNANDES M, et al. Plasma treatment of polyester fabrics to increase the adhesion of reduced graphene oxide [J]. Synthetic Metals, 2015, 202(9): 110-122.
- [16] 任煜, 张银, 王晓娜, 等. 空气介质阻挡放电对超高分子量聚乙烯纤维表面性能及粘结力的影响研究 [J]. 高分子学报, 2016(10): 1439-1446.
- REN Yu, ZHANG Yin, WANG Xiaona, et al. Surface properties and adhesion force of air dielectric barrier discharge treated UHMWPE fibers [J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(10): 1439-1446.
- [17] ZHANG C, ZHAO M, WANG L, et al. Effect of atmospheric-pressure air/He plasma on the surface properties related to ink-jet printing polyester fabric [J]. Vacuum, 2017, 137: 42-48.
- [18] WANG C, LÜ J, REN Y, et al. Surface modification of polyester fabric with plasma pretreatment and carbon nanotube coating for antistatic property improvement [J]. Applied Surface Science, 2015, 359: 196-203.
- [19] MEHMOOD T, KAYNAK A, DAI X J, et al. Study of oxygen plasma pre-treatment of polyester fabric for improved polypyrrole adhesion [J]. Materials Chemistry & Physics, 2014, 143(2): 668-675.
- [20] KARAHAN H A, ÖZDOĞAN E. Improvements of surface functionality of cotton fibers by atmospheric plasma treatment [J]. Fibers & Polymers, 2008, 9(1): 21-26.