

羊毛表面改性对拒水拒油整理的作用及机理研究^{*}

刘今强¹ 邵建中^{1**} 王光明¹ 陆水峰¹ 范钦国^{1,2}

(¹浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室 杭州 310018)

(²美国麻省大学材料与纺织系 MA 02747)

摘 要 应用扫描电镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和衰减全反射红外光谱(FTR-ATR)等现代表面分析技术研究不同改性处理羊毛表面的化学和物理结构特性. SEM 研究结果表明,经低温等离子体表面改性或特定化学改性后的羊毛鳞片表面呈现纳米尺度的沟槽和凹凸结构,应用 Wenzel 公式和 Cassie and Baxter 公式阐述了表面粗糙度与接触角的关系,揭示了羊毛表面改性对于提高拒水拒油整理效果的原因所在. XPS 和 FTIR-ATR 研究表明,上述物理和化学的表面改性技术使羊毛表面的二硫键氧化断裂和表面类脂物质改性/除去,促进拒水拒油整理剂的吸附和固着. 表面改性和拒水拒油整理的协同效应赋予羊毛类荷叶效应,使其呈现超级拒水拒油拒污功能.

关键词 羊毛, 表面改性, 纳米结构, 接触角, 拒水拒油, 低温等离子体, 化学改性

荷叶的拒水和自洁功能基于其表面结构的两个特性,一是其表面的微细凹凸结构,二是其表面覆盖的低表面能蜡状物质^[1,2]. 已有的研究^[2]表明,荷叶表面的凹凸粗糙微结构是荷叶“出污泥而不染”的关键因素,该凹凸粗糙的表面微结构既使水的润湿性降低,也使污垢粒子的接触面减小. 图 1 (a)和图 1 (b)示意地描述了粗糙凹凸表面与自洁功能的关系. 在光滑表面,水滴滚落时只是使污垢粒子移动,而在粗糙表面,水滴滚落时能够卷走污垢粒子,达到自洁效果. 仿生技术是现代高技术发展的方向之一,纺织品仿荷叶效应的基本思路是应用化学、物理或生物化学的手段模拟荷叶表面结构的两个特点. 为实现高水平的羊毛拒水拒油整理效果,本研究探索了以构建纳米界面结构为目的的多种羊毛表面改性技术和拒水拒油整理技术.

1 实验部分

1.1 试验材料

织物,全羊毛针织物(浙江雀屏纺织化工股份有限公司).

主要药品为表面改性剂-I (二氯异氰尿酸钠,过硫酸钠德国 BASF 公司产品)表面改性剂-II (过硫酸钠与四乙酰乙二胺的复合物,自制)拒水拒油整理剂为弱阳离子氟碳化合物拒水拒油整

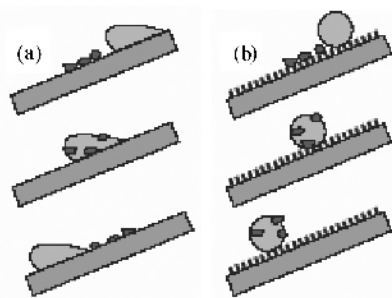


Fig. 1 Schematic representation of the self-cleaning mechanism
Moving of water droplet along contaminated smooth (a) and rough (b) surfaces

理剂(浙江传化化学公司产品)与弱阳离子含硅拒水柔软剂(嘉兴银城精细化工有限公司产品)的复合物(85%:15%).

1.2 实验方法

1.2.1 低温等离子体处理 应用 HD-1A 型等离子体处理仪,采用电容式耦合辉光放电产生低温等离子体对羊毛表面进行改性. 工作条件,氧等离子体,放电功率为 100 W,气体压强为 40 Pa,时间为 10 min.

1.2.2 表面化学改性 表面改性剂-I, 3% ~ 5% (o. w. f, 即对织物重)或表面改性剂-II, 6% ~ 8% (o. w. f),渗透剂 0.5 g/L;甲酸, 1 mol/L;浴比 1:20, 25℃, 20 min 冲和、水洗等后处理.

^{*} 2005-11-24 收稿, 2006-03-20 修稿 浙江省科技厅重大科技攻关(项目号 2003C11029)资助项目; ^{**} 通讯联系人,

E-mail: jshao198@yahoo.com.cn

1.2.3 拒水拒油整理 整理剂 6% (o. w. f) ; 浴 比 1:6 25℃,浸渍 15 min;浸渍后用小轧车浸轧以控制带液率在 80% 左右;85 ~ 95℃ 烘干, 130℃ 焙烘 5 min.

1.2.4 拒水拒油性测试 润湿时间(*t*)的测定,用滴管在距织物 1 cm 高处垂直滴一水滴或油滴(0.05 mL)在织物上,记下水滴或油滴被吸收的时间.每一试样在不同部位测 5 次,取其平均值.润湿时间超过 30 min 后不再继续测定.

水滴或油滴的接触角测定,使用液滴形态分析仪进行.先将水滴悬置于织物表面,摄下其图像,并通过计算机进行图像的数据处理,计算出接触角.每个样品测 12 次,取平均值.

表面抗湿性测定 按美国 AATCC 22-2001 标准测试.

拒油级别测定,按美国 AATCC 118-2002 标准测试.配制 8 种不同表面张力的标准试液.首先应用最低编号的试液,将 0.05 mL 试液小心滴于织物上,若在 30 s 内无渗透和润湿现象发生,则紧接着用较高编号的试液滴于织物上,直至实验试液在 30 s 内润湿液滴下方和周围的织物为止.织物的拒油等级以 30 s 内不能润湿织物的最高编号的实验试液的等级表示.

1.2.5 扫描电镜分析(SEM) 用 JSM-5610LV (日本 JEOL)扫描电镜观察织物表面微观形态.测试条件,加速电压 5 kV,电流 5 mA.

1.2.6 X 射线光电子能谱(XPS)分析 应用仪器为 VG ESCA-3 型 X 射线光电子能谱仪,激发源为 MgK α 射线(1253.6 eV),仪器工作压力为 10⁻⁶ Pa.所有的结合能值均相对于 285.0 eV 处的 C (1s)峰经计算而得,峰面积值应用 Wagner 灵敏系数进行校正.扫描次数 45 次.

1.2.7 衰减全反射红外光谱(FTIR-ATR)分析 应用仪器为 Nicolet Magna-IR System 750 型傅立叶变换红外光谱仪,辅之以衰减全反射测试附件.全反射棱镜由 KRS-5 晶体制成,折射率为 2.38.应用经校准的恒定扭矩的专用工具固定样品,以保证样品表面与晶体表面的紧密接触及各样品间所受接触压的一致性.扫描次数,200 次,分辨率,4 cm⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 未处理羊毛的表面结构与拒水拒油性

由表 1 知,虽然羊毛、蚕丝和棉均属亲水性纤维,但羊毛纤维呈现天然固有的良好的拒水性能,

这归因于羊毛纤维特殊的表面结构.

羊毛纤维表面覆盖着鳞片层,每一鳞片角皮细胞又由最外表皮层(epicuticle)、外角质层(exocuticle)和内角质层(endocuticle)组成^[3,4].羊毛的最外表皮层富含以 C₂₁ 为主的共价键合的类脂物质(lipids)^[5],赋予了羊毛表面天然的疏水性.然而,羊毛表面的拒油性则不佳,色拉油滴在羊毛织物上瞬间就铺展润湿,按 AATCC 118-2002 方法测定的拒油级为零级.显然,这归因于羊毛表面类脂层的表面能低于水的表面张力(73 mN/m),但不足以低于油的表面张力(20 ~ 35 mN/m)^[6].因而,对于高档羊毛制品,有必要进行拒水拒油整理,以赋予其优越的抗拒水性和油性液体沾污的能力(stain resistance),提高羊毛制品的品位和附加值.

Table 1 Comparison of water repellency and oil repellency of different natural fibers

Samples	Washes	Water repellency			Oil repellency		
		Wetting	Contact	Rating ^b	Wetting	Contact	Rating ^c
		time (min)	angle ^a (°)		time (min)	angle ^a (°)	
Wool	0	> 30	125	1.5	0	0	0
	5	> 30	125	1.5	0	0	0
	10	> 30	120	1.5	0	0	0
Silk	0	0	0	0	0	0	0
Cotton	0	0	0	0	0	0	0

^aThe contact angle at 30 s after water/oil droplet was dropped; distilled water/salad oil used; ^bAccording to AATCC 22-2001 testing method;

^cAccording to AATCC 118-2002 testing method

2.2 表面改性对羊毛拒水拒油整理效果的影响

由表 2 知,羊毛的表面改性前处理显著提高了羊毛拒水拒油整理品的功能效果和整理品的水洗耐久性.等离子体表面改性和两种化学表面改性均使拒水拒油羊毛整理品对水的接触角增加 15°左右,并使 10 次水洗后的表面抗湿性由未经表面改性前处理织物的 1.5 级提高至 2.5 ~ 3.5 级.表面改性对提高羊毛拒水拒油整理品的拒油功能更为明显,未经表面改性的整理品经 10 次水洗后对油的接触角降至 45°,拒油级降至 3 级,而经表面改性后的整理品经 10 次水洗后对油的接触角仍在 105 ~ 120°,拒油级在 4 ~ 6 级.图 2 即为经等离子体表面改性后再经拒水拒油整理羊毛织物的滴水 and 滴油(色拉油)试验结果.

表面改性对提高羊毛拒水拒油整理效果的显著作用,归因于羊毛表面物理和化学结构的变化,其作用机理见下一节多种表面分析的研究结果.

Table 2 Effect of wool surface modification on the water repellency and oil repellency

Samples	Washes	Water repellency			Oil repellency		
		Wetting time(min)	Contact angle ^a (°)	Rating ^b	Wetting time (min)	Contact angle ^a (°)	Rating ^c
Untreated	0	> 30	125	1.5	0	0	0
	5	> 30	125	1.5	0	0	0
	10	> 30	120	1.5	0	0	0
Non-surface modified, water and oil repellent finished wool	0	> 30	135	4.5	> 30	105	5
	5	> 30	135	3	> 30	90	4
	10	> 30	120	1.5	5	45	3
Low-temperature plasma treated, followed by water and oil repellent finished	0	> 30	150	5	> 30	135	6
	5	> 30	150	3.5	> 30	120	5
	10	> 30	135	2.5	> 30	120	4
Surface modification agent- I treated, followed by water and oil repellent finished	0	> 30	150	5	> 30	135	6
	5	> 30	150	4	> 30	120	6
	10	> 30	135	3.5	> 30	120	5
Surface modification agent- II treated, followed by water and oil repellent finished	0	> 30	150	5	> 30	135	6
	5	> 30	135	4	> 30	120	5
	10	> 30	135	3	> 30	105	4.5

^a The contact angle at 30 s after water/oil droplet was dropped, distilled water/salad oil used ;^b According to AATCC 22-2001 testing method ;^c According to AATCC 118-2002 testing method

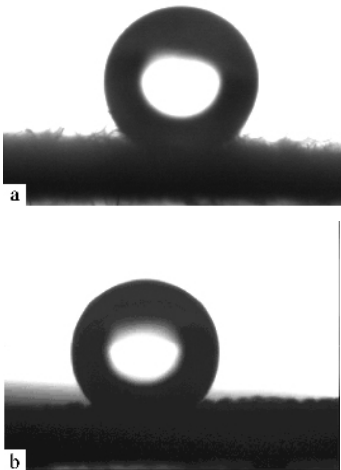


Fig. 2 The water droplet (a) and the oil droplet (b) on the low-temperature plasma treated, followed by water and oil repellent finished wool fabric

2.3 表面改性对提高羊毛拒水拒油整理效果的作用机理研究

2.3.1 羊毛表面形态结构的 SEM 研究 由羊毛的 SEM 图像(图 3)清晰可见,未改性羊毛纤维表面虽然存在着瓦片状叠盖的鳞片,但每一鳞片表面光洁平整.经低温等离子体表面改性和特定化学改性后的羊毛鳞片表面则呈现纳米尺度(宽度方向)的沟槽和凹凸结构.这种纳米界面结构类似于荷叶表面的微结构形态.据近期纳米结构的理论研究^[7]认为,由于在纳米尺寸低凹的微表面可以吸附气体分子并使其稳定附着,故在宏观织

物表面上形成了一层稳定的气膜,使油或水不能与织物表面直接接触,从而使织物表面呈现超常的拒水拒油性能.这一宏观结果可以用经典的 Wenzel^[8] 公式和 Cassie and Baxter^[9] 公式来解释.

Wenzel 提出了液体在粗糙表面的接触角公式:

cosθ' = γcosθ (1)

式中,θ 为液体在该材料的光滑表面的接触角;θ' 为液体在该材料的粗糙表面的接触角;γ 为粗糙因子,定义为粗糙表面的实际面积与光滑表面的面积之比.

由于粗糙因子(γ)恒大于 1,因而由式(1)可知,材料的粗糙度既使亲水性材料的亲水性增加,又使疏水性材料的疏水性增加.

Cassie and Baxter 提出了描述液体在由固体和空气组成的材料表面的接触角 θ' :

cosθ' = f₁cosθ - f₂ (2)

式中,f₁ 为液体与固体的接触面积分数,f₂ 则为液体与空气的接触面积分数.

由式(2)可知,当有空气陷在粗糙材料的低凹处时,液体在该材料表面的接触角增大.

经低温等离子体表面改性和化学表面改性剂处理后,羊毛纤维表面形成了纳米尺度的沟槽和凹凸结构,根据 Wenzel 公式和 Cassie and Baxter 公式,表面粗糙度的增加以及表面低凹部位空气的附着均能增加水滴和油滴在羊毛表面的接触角,故提高了羊毛拒水拒油整理的效果.同时,这种纳

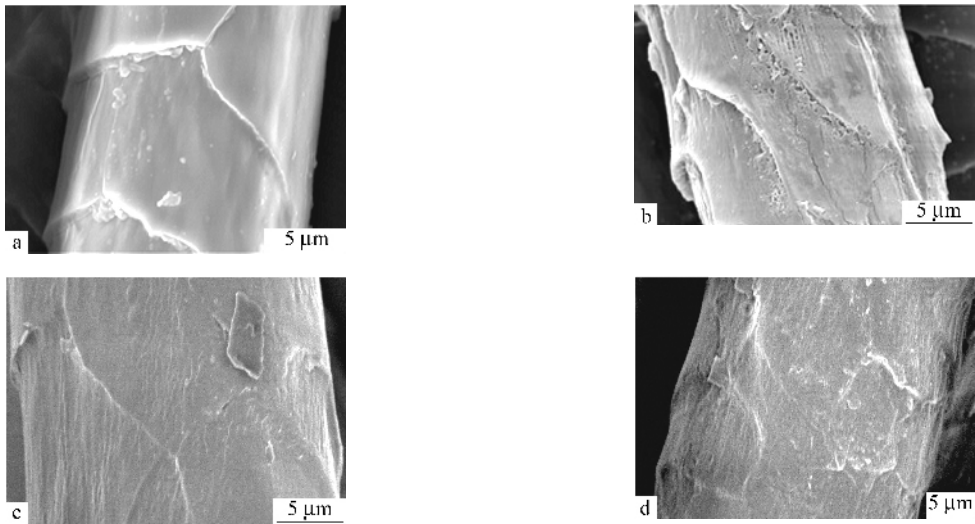


Fig. 3 SEM images of various surface modified wool
a) Untreated wool ;b) Low-temperature plasma treated wool ;
c) Surface modification agent- I treated wool ;d) Surface modification agent- II treated wool

米尺度的沟槽和凹凸结构又可以使服用过程中污垢粒子与羊毛表面的接触面减小,有利于污垢的去除.

2.3.2 羊毛表面化学成分的 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析 XPS 是一种表面敏感的分析技术,其测试深度在样品表面 3 ~ 5 nm 内,即在羊毛纤维鳞片的最外表皮层(约 5 nm 厚)内.该分析技术能定性定量地提供样品表面的元素和基团信息^[10].本研究利用此分析技术研究不同表面改性处理对羊毛表面二硫键和类脂物质的改性作用.

羊毛 S(2p) 能谱图上的 164 eV 峰、168 eV 峰分别归属于 S^{2+} 、 S^{6+} 物质^[11,12].由图 4-1 可见,未改性羊毛的 S(2p) 能谱图呈现一个明显的 164 eV 峰,而 168 eV 附近的峰仅有微量痕迹可辨,表明未改性羊毛表面的胱氨酸仅有极少部分被氧化.经表面改性剂- I 或表面改性剂- II 处理后,羊毛的 S(2p) 峰从 164 eV 完全位移至 168 eV,意味着化学改性使羊毛最外表皮层胱氨酸二硫键($-S-S-$,含 S^{2+})完全氧化为含 S^{6+} 的磺基丙氨酸($Wool-SO_3^-$,含 S^{6+})或半胱氨酸磺酸盐($Wool-SSO_3^-$,含 S^{6+}).化学改性的作用也反映在 C(1s) 能谱图上(图 4-2),经表面化学改性后的羊毛在 287 eV 至 289 eV 的结合能强度有所增加,表明含羰基($C=O$)和羧基($COOH$)物质的含量增加^[11].

由图 5-1 可见,经低温等离子体处理后,羊毛的 164 eV 峰基本消失,表明羊毛最外表皮层的胱氨酸基本氧化成 S^{6+} 的氧化产物.低温等离子体

改性使羊毛的 C(1s) 能谱的变化更为显著,在结合能为 287 eV 至 290 eV 的信号强度增加比化学改性的情况更为明显,意味着等离子体处理对羊毛表面类脂物质的改性/除去更有效,这与试验观察到的经等离子体表面改性但未经拒水拒油整理羊毛织物的润湿性提高的现象相吻合.

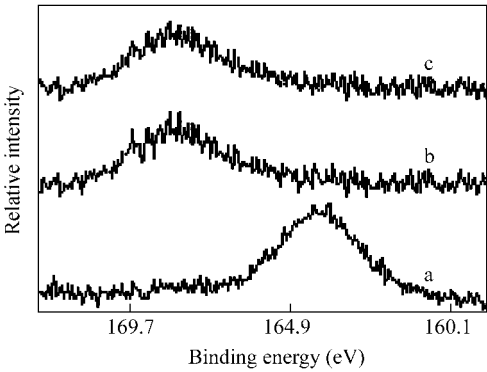


Fig. 4-1 S(2p) spectra of untreated and chemical treated wool fabrics
a) Untreated wool ;b) Surface modification agent- I treated wool ;
c) Surface modification agent- II treated wool

由 XPS 能谱峰面积而得的羊毛表面元素组成百分比列于表 3. 由表 3 可见,未处理羊毛织物的表面 C 含量大大高于文献记载的羊毛本体 C 含量(约 48%,重量百分比)^[11],这归因于羊毛表面类脂物质的存在.经等离子体或化学改性后,羊毛表面的 C 比例明显下降,进一步表明对表面类脂物质的改性或去除. S 含量的下降,则意味着胱氨酸的氧化溶落.

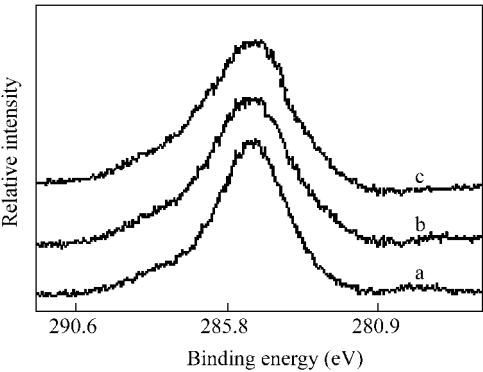


Fig. 4-2 C (1s) spectra of untreated and chemical treated wool fabrics
a) Untreated wool ;b) Surface modification agent- I treated wool ;
c) Surface modification agent- II treated wool

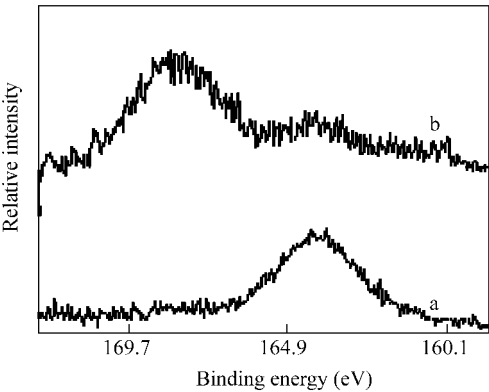


Fig. 5-1 S(2p) spectra of untreated (a) and plasma treated (b) wool fabrics

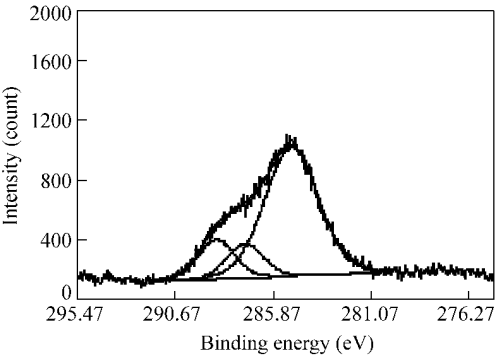


Fig. 5-2 C(1s) spectrum of plasma treated wool fabric

Table 3 The surface elemental composition (%)^{*} of various surface modified wool

Sample	C	O	N	S
Untreated wool	73.3	13.4	10.1	3.2
Plasma treated wool	60.4	23.9	11.5	2.2
Chemical- I treated wool	64.1	22.0	12.7	1.2
Chemical- II treated wool	63.8	22.4	12.8	1.0

^{*} By atoms

羊毛次表皮层内富含的胱氨酸二硫键在羊毛大分子之间形成的高度共价交联以及羊毛表面及角质细胞间存在的类脂物质形成了染料和化学药剂的吸附和扩散壁垒^[4,13]。XPS 分析已表明,低温等离子体处理和表面化学改性处理使羊毛表面的胱氨酸二硫键氧化断裂,并使表面类脂物质改性/除去。因而,经表面改性后,拒水拒油整理剂容易吸附和固着在羊毛纤维上,从而加强了拒水拒油的整理效果,提高了拒水拒油整理品的耐洗牢度。

2.3.3 羊毛表面化学结构的衰减全反射红外光谱 (FTIR-ATR)分析 衰减全反射模式的傅立叶变换红外光谱法是业已建立的一种非损伤性的羊毛表面胱氨酸二硫键结构的有效研究方法^[14,15]。

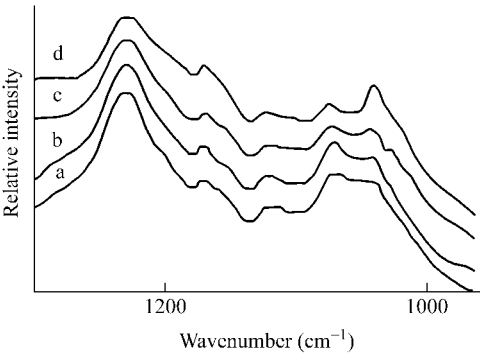


Fig. 6 FTIR-ATR Spectra of various surface modified wool (S—O region)
a) Untreated wool ;b) Plasma treated wool ;c) Surface modification agent- II treated wool ;d) Surface modification agent- I treated wool

羊毛胱氨酸二硫键的最终氧化产物为磺基丙氨酸(R—SO₃H),其红外特征吸收在 1040 cm⁻¹。由图 6 可知,表面改性剂- I 处理引起 1040 cm⁻¹峰强度的显著增加,表明胱氨酸二硫键的剧烈氧化。表面改性剂- II 和低温等离子体处理也使 1040 cm⁻¹峰的信号有所增强,意味着胱氨酸二硫键的一定程度变化。这些变化与 XPS 的研究结果相吻合(由于两种研究方法的样品深度有差别,因而在变化的程度上不完全相同)。

综上所述,应用物理和化学的表面改性技术构建纳米尺度的微细凹凸界面结构是实现高水平羊毛拒水拒油拒污整理的有效途径;SEM、XPS 和 FTIR-ATR 等多种现代表面分析技术的研究表明,经低温等离子体的物理处理和表面改性剂的化学处理使羊毛纤维的表面元素成分、表面类脂物质

及表面胱氨酸二硫键等化学结构及表面微细结构 油整理的协同作用,能赋予羊毛类荷叶效应,实现
发生一定程度的改变 ;羊毛的表面改性与拒水拒 超级拒水拒油拒污功能.

REFERENCES

1 Von Baeyer H C. The Sciences Journal of the New York Academy of Sciences,2000,(1 ~ 2) 12 ~ 15
2 Barthlott W,Neinhuis C. Planta,1997,202 1 ~ 8
3 Maclaren J A,Milligan B. Wool Science — The Chemical Reactivity of the Wool Fibre. Marrickville,NSW Science Press,1987. 1 ~ 17
4 Rippon J A. The Structure of Wool, In Lewis D M ed. Wool Dyeing. Bradford Society of Dyers and Colourists,1992. 1 ~ 51
5 Leeder J D. Wool Science Review,1986,63 3 ~ 37
6 Schindler W D,Hauser P J. Chemical Finishing of Textiles. Cambridge Woodhead Publishing Ltd,2004. 74 ~ 86
7 Jin Xianying (金鲜英),Song Yanlin (宋延林),Jiang Lei(江雷). New progress of nano-interface materials in textile field (纳米界面材料在纺织领域的新进展). Proceeding of the 4th Symposiums of Functional Textiles and Nano-technology (第四届功能纺织品和纳米技术研讨会论文集). Beijing(北京) 2004. 1 ~ 4
8 Wenzel R N. Ind Eng Chem,1936,28 988 ~ 994
9 Cassie A B D,Baxter S. Trans Faraday Soc,1944,40 546 ~ 551
10 Windawi H,Ho F. Applied Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. New York John Wiley & Sons Inc,1982. 1 ~ 213
11 Carr C M,Leaver I H,Hughes A E. Text Res J,1986,56 457 ~ 461
12 Ward R J,Willis H A,George G A,Guise G B,Denning R J,Evans D J,Short R D. Text Res J,1993,63 362 ~ 368
13 Shao J,Hawkyard C J,Carr C M. J Soc Dyer Col,1997,113 126 ~ 130
14 Delhey J,Schumacher-Hamedat U,Hoecker H. Infrared spectroscopic investigations on the chemical modification of the wool fiber surface. In Heise H M,Korte E H,Siesler H W eds. Proc. 8th Intl Conf on Fourier Transform Spectroscopy. Bellingham SPIE Press,1992. 369 ~ 370
15 Erra P,Gomez N,Dolcet L M,Julia M R,Lewis D M,Willoughby J H. Text Res J,1997,67 397 ~ 401

EFFECT OF WOOL SURFACE MODIFICATION ON WATER REPELLENT
AND OIL REPELLENT FINISHINGS

LIU Jinqiang¹, SHAO Jianzhong¹, WANG Guangming¹, LU Shuifeng¹, FAN Qinguo^{1,2}

⁽¹⁾ The Key Laboratory for Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology
of the Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

⁽²⁾ Department of Materials and Textiles, University of Massachusetts, Dartmouth, MA 02747, USA)

Abstract Scanning electron microscopy (SEM),X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy in attenuated total internal reflectance mode (FTIR-ATR) were employed to probe the surface chemical and physical structure natures of the surface modified wool. The SEM analysis shows the nano-size roughness on the plasma treated or chemical surface modified wool scales. Wenzel equation and Cassie and Baxter equation are used to illustrate the relationship between surface roughness and contact angle, then to reveal the reasons why surface modifications are able to impart an improved water repellence and oil repellence and stain resistance to wool. The XPS and FTIR-ATR analyses indicate the surface disulfide bonds scission and surface lipid modification/removal on the surface modified wool. The wool surface chemical changes are beneficial for water/oil repellent agent to absorb and fix on wool fibers. The synergistic effect between surface modification and water/oil repellent finishing imparts a lotus-like effect to wool,resulting in super water repellence and oil repellence functions of wool.

Key words Wool, Surface modification, Nano-structure, Contact angle, Water repellence and oil repellence, Low-temperature plasma, Chemical modification