

纤维基纳米结构材料的界面性能研究

邓炳耀^{1,2} 刘江峰¹ 魏取福¹ 高卫东¹ 晏雄²

(1.江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡, 214122; 2.东华大学, 上海, 200051)

摘要: 试验研究超声波处理对采用磁控溅射技术在涤纶纺粘非织造材料表面生长 Al 掺杂 ZnO (AZO) 纳米结构材料界面性能的影响。结果表明, 纤维在温水 (45~50℃) 中经超声波处理 30min 后, 纤维表面“粗化”, 表面性能得到了改善, 形成了许多极其细微的凹槽, 纳米结构薄膜在生长时, 好像在纤维上生了“根”, 从而提高了纤维与纳米结构薄膜的界面结合牢度。

关键词: 纤维, 磁控溅射, 超声波处理, 界面, 性能

中图分类号: TS174.8

文献标识码: A

文章编号:

涤纶(PET) 纤维及 PET 非织造材料在民用、工农业和军事等方面有广泛应用, 但是由于 PET 纤维表面结晶度相对较高、表面活性差、惰性较强[1], 当其与其他基体复合时, 两相界面结合强度较弱、粘结性能较差[2]。因此, 为了提高界面结合强度, 普遍把研究重点放在改变纤维表面状态, 提高纤维表面极性 & 改善界面性能上。目前, 纤维表面的处理技术主要有化学改性[1]和物理改性方法[3,4]。化学处理纤维的效果虽然比较显著, 可提高材料的界面剪切性能, 但由于存在环保等问题而逐渐受到限制。超声波处理可使纤维表面活化的同时纤维本体强度降低较小, 因此在纺织上的应用已经越来越受到重视[4,5]。

本研究运用超声波对 PET 非织造纤维材料进行预处理, 运用原子力显微镜 (AFM) 表征非织造材料纤维表面形貌, 用扫描电镜 (SEM) 对非织造材料原样及在其表面生长了 Al 掺杂 ZnO (AZO) 纳米结构的界面形貌进行分析, 用耐磨法对纤维基纳米结构材料进行耐磨试验。

1 实验部分

1.1 试验材料

基材: 涤纶(PET)纺粘非织造材料 (规格为 60 g/m²), 并裁剪成 25cm×25cm 试样待用。

药品: 丙酮 (99.9%, 分析级)。

靶材: 纯度为 99.99% 的 Al 掺杂 ZnO (AZO) 靶 (50mm×4mm)。

砂皮纸: 280 目砂皮纸 (包覆在磨辊表面)。

张力重锤: 30g 砝码。

1.2 实验仪器

SK3200LH超声波清洗器(上海科导仪器有限公司), 超声频率40 kHz~59 kHz; SPM4000 原子力显微镜(广州本原科技有限公司); JSM-5610LV扫描电镜(日本JEOL电子株式会社); JZCK-420B磁控溅射仪(沈阳聚智科技有限公司); G552多功能耐磨仪(德国Zweigle公司)。

1.3 实验方法

先将非织造材料原样放在 30g/L 浓度丙酮溶液中浸泡 15min 后用清水清洗, 以去处织物

基金项目: 科技部项目(NCSTE-2006-JKZX-015), 教育部生态纺织重点实验室开放基金(KLET0608)。

作者简介: 邓炳耀(1963—), 男, 博士。主要研究方向: 功能纺织材料的研究和开发等。联系方式: E-mail: bydeng168@163.com, Tel:13382231795 无锡市蠡湖大道1800号, 邮政编码: 214122, 江南大学纺织服装学院

表面的有机溶剂、灰尘等杂质；然后用超声波在温水（45~50℃）中处理30min后放入40~50℃的烘箱中烘干；通过磁控溅射仪在其表面生长AZO透明导电纳米结构薄膜（制备方法与资料[7]相似）；采用 G552 多功能耐磨仪对试样进行耐磨试验，用材料磨断所需的耐磨次数间接表征非织造基材与纳米结构薄膜界面结合强度，每个样品测试 10 次，取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 纤维表面形貌分析

Fig.1 为超声波处理前后的非织造材料纤维表面 AFM 形貌图。

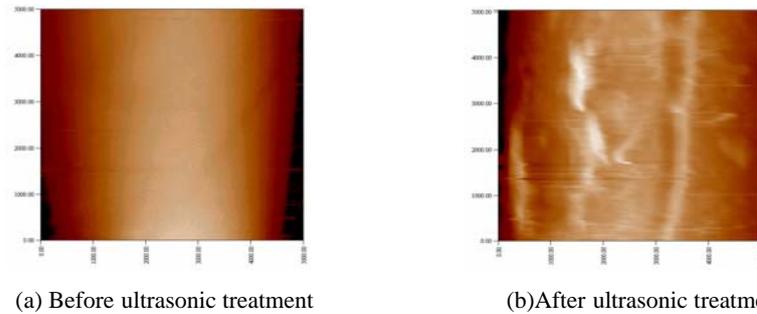
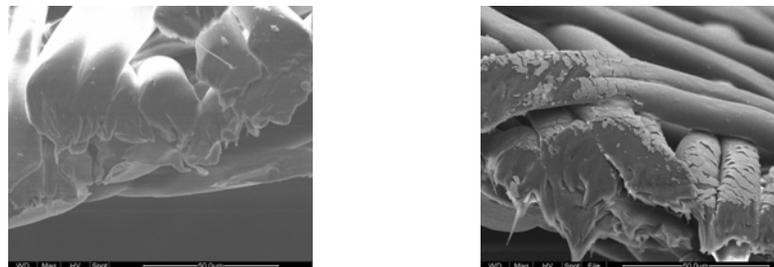


Fig.1 AFM images of the fibre surface of nonwoven before and after ultrasonic treatment (5000nm×5000nm)

由 Fig.1 (a) 可看出，未经超声波预处理的涤纶纺粘非织造材料纤维表面光滑，表现为涤纶纤维的表面特征。由 Fig.1 (b)可看出，经超声波预处理后的非织造材料，由于超声波的声空化效应而使纤维表面形成了许多极其细微的凹槽[5,6]，显然超声波处理改善了纤维表面性能，这有利于提高非织造材料与 AZO 纳米结构薄膜的界面结合牢度。

2.2 纤维界面形貌分析

Fig.2 为非织造材料原样及在其表面生长了 AZO 纳米结构薄膜的界面形貌，Fig.3 为经超声波预处理后的非织造材料表面生长了 AZO 纳米结构薄膜的界面形貌。



(a)Cross -section image of original nonwoven

(b) Cross -section image of grown AZO nanostructure nonwoven

Fig.2 SEM cross -section images of original nonwoven and grown AZO nanostructure nonwoven

由 Fig.2 (a) 非织造材料原样的横截面 SEM 形貌图可见其表现为典型的非织造材料横截面形貌特征，由 Fig.2 (b) 可以看出，采用磁控溅射法在非织造材料表面生长了 AZO 纳米结构薄膜，薄膜的厚度均匀，结构非常致密，说明非织造材料与 AZO 纳米结构薄膜的具有一定的界面结合强度，但界面结合并不十分紧密，界面“裂纹”特征明显，存在“间隙”等缺点；并且在制备扫描电镜样品时发现薄膜有“剥离”现象；这说明非织造材料与 AZO 纳米结构薄膜的结合强度还不太理想。

由 Fig.3 可以看出，在非织造材料表面生长了 AZO 纳米结构薄膜，薄膜的均匀性、结构的致密性与 Fig.2 相当，所不同的是经超声波预处理的非织造材料与 AZO 纳米结构薄膜的界面结合非常紧密。这主要由于非织造材料纤维经超声波空化刻蚀后，纤维表面形成了许多极其细微的凹槽[5,6]，纳米结构在生长时，必然从因超声波刻蚀而形成的细微凹槽处开始

生长，好像在纤维表面生了“根”，因此提高了纤维与纳米结构薄膜的界面结合牢度。当然这一结论还有待进一步研究证实。

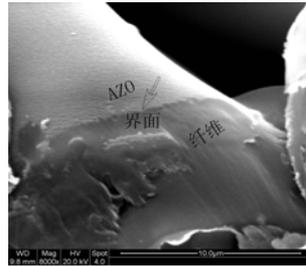


Fig.3 SEM cross -section image of AZO nanostructure nonwoven

2.3 纤维基纳米结构材料界面结合强度

纳米结构薄膜“牢固度”的重要因素就是薄膜与基材之间的界面结合强度或附着力，它是研究是纳米结构复合材料的重要方面。基于磁控溅射法制备纤维基纳米结构材料的特点，把未经过和经过超声波预处理的非织造材料表面生长了 AZO 纳米结构材料裁剪成大小为 21.5cm×1.0cm 的样品进行对比试验，试验结果见表 1。

Table1 Abrasion resistance of nano-structured materials on fiber substrate

Sample	Abrasion resistance /time
Original nonwoven	1081
Nonwoven untreated with ultrasonic	2681
Nonwoven treated with ultrasonic	3050

由表 1 可看出超声波预处理对耐磨性有显著的影响，经超声波预处理的纤维基纳米结构材料磨断所需的耐磨次数明显大于未经超声波预处理的纤维基纳米结构材料，提高约 35%。由此可见，超声波预处理对提高非织造材料与 AZO 纳米结构薄膜的界面结合强度是显而易见的。

2.4 超声波预处理对纤维基纳米结构材料界面性能的影响

在纳米结构材料中，纳米结构材料与衬底之间的附着力（附着性能）一直以来是薄膜材料研究的重点之一。纳米结构材料之所以能附着在非织造材料上，是范德瓦耳力、扩散附着、机械锁合、静电引力、化学键力等的综合作用；但是，非织造材料表面如果不清洁将使纳米结构材料不能和纤维材料直接接触，范德瓦耳力大大减弱，扩散附着也不可能，会使附着性能极差，难以在纤维表面形成均匀、连续的纳米结构材料层。

采用清洗剂（丙酮）可去除非织造材料表面的污物、杂质，提高材料表面清洁度，改善纳米成核和生长状态；但前期的试验表明仅靠丙酮溶液清洗，生长的纳米结构非织造材料的界面结合牢度还不十分理想。由于超声波在传播时，弹性介质中的粒子产生摆动并沿传播方向传递能量，从而产生机械效应、热效应和声空化；声空化是超声波机械效应的一种特殊现象，声空化效应是液体中气泡在声场作用下所发生的一系列动力学过程[5]。本研究采用丙酮溶液清洗后再用超声波对非织造材料进行预处理，超声频率为40~50 kHz，水浴温度为45~50℃进行了试验。实验表明，经过超声波对非织造材料进行预处理，改善了纤维表面性能，使纤维表面形成了许多极其细微的凹槽，进一步改善了纳米结构材料的生长状态，对提高非织造材料与AZO纳米结构薄膜的界面结合强度十分有利。耐磨实验也证明了这一点。

2.5 纤维基纳米结构材料界面结合机制

磁控溅射技术是利用辉光放电产生低温等离子体，等离子体中的离子在电场加速下获得很大的能量，靶材中的原子（离子）在高速离子的轰击下获得了一定的能量从靶材中被溅射出来；在成膜过程中，获得高能量的原子（离子）沉积在衬底材料（基材）上进行能量转换，

产生较高的热能,与衬底结合在一起,随着高能原子(离子)在基材上沉积的深入逐渐形成纳米结构薄膜,使得溅射薄膜与基材具有良好的附着力[8,9]。可见,基材与纳米结构薄膜的结合是一种物理结合,其界面并未产生任何化学变化。因此,界面结合强度(附着力)与纳米结构薄膜和基材的物理性质,特别是基材的表面性能有着密切的联系[6,10]。由于PET纤维表面过于光滑且纤维表面活性低,造成了纤维与纳米结构薄膜的界面粘附能力低,界面强度差;基于纤维材料表面性能的特点,从提高界面结合强度角度出发,改善纤维表面性能是提高界面结合强度的关键。基于磁控溅射生长纳米结构的特征,采用超声波等物理改性技术对纤维表面进行预处理是可行的。对纤维材料进行预处理有利于提高纤维与纳米结构薄膜的界面结合性能,其界面结合的主要机制在于纤维经超声波等预处理后,一方面使纤维表面吸附的污物得到清洗,另一方面超声波的刻蚀作用使纤维表面“粗化”,形成许多极其细微的凹槽,大大增加了纤维的比表面积,改善了纤维表面的物理状态,改善了纳米结构材料的生长环境,进而改善纤维与纳米结构薄膜之间的界面性能和结构,纳米结构薄膜在生长时,好像在纤维表面生了“根”,从而提高了纤维与纳米结构薄膜的界面结合牢度。

3结论

SEM和AFM分析表明:未经超声波预处理的非织造材料与AZO纳米结构薄膜的界面结合不十分紧密,界面“裂纹”特征明显,存在“间隙”等缺点;经超声波预处理后的界面结合非常紧密;因此超声波预处理对非织造材料与AZO纳米结构薄膜的界面结合牢度有显著影响。主要原因在于超声波的声空化效应改善了纤维表面性能,使纤维表面形成了许多极其细微的凹槽,对提高非织造材料与AZO纳米结构薄膜的界面结合牢度十分有利。

参考文献:

- [1] Moses J. J., Colourage, 1997, 44(6):27-32.
- [2] Menoy N., Frank D. Blum, Dharani L.R., Journal of Applied Polymer Science, 1994, 154: 113-123.
- [3] Browy J.R., Mathys Z., Journal of Materials Science, 1997, (32):2599-2004.
- [4] Manisha R., Man-made Textiles in India, 1999, (3):97-101.
- [5] Huang Y. D., Liu L., Qiu J. H., et al., Composites Science and Technology, 2002, 62(16): 2153-2159.
- [6] Younn R. J., Bannister D. J., Cervenka A. J., et al., Mater Sci, 2000, 35(8):1939.
- [7] Deng B.Y., Yan X., Wei Q.F., et al., Materials Characterization, 2007, 58:854-858.
- [8] Fu E. G., Zhuang D.M., Zhang G., et al., Microelectronics Journal, 2005, 35(4):383-387.
- [9] Jeong S.H., Lee J.W., Lee S.B., et al., Thin Solid Films, 2003, 435: 78-82.
- [10] Kanga D.J., Kima J.S., Jeonga S.W., et al., Thin Solid Films, 2005, 475:160:165.

Interface Property of Nano-structured Materials on Fiber Substrate

DENG Bing-yao^{1,2} LIU Jiang-feng¹ WEI Qu-fu¹ GAO Wei-dong¹ YAN Xiong²

(1. Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi, 214122; 2. Donghua University, Shanghai, 200051)

Abstract: The effect of the ultrasonic treatment on interface property of aluminum-doped zinc oxide(AZO)nano-structured materials grown on PET nonwovens by magnetron sputtering. The results showed that the surface of the pretreated fibers became rough with a lot of narrow grooves after the fibers were treated by ultrasonic in the warm water (45~50°C) with 30 minutes. Therefore, as the nanofilms deposited on the substrate, the grains seemed growing on it with “roots”. Thus, the binding strength of interface was improved. According to the surface properties of the fibers, ultrasonic pretreatment was adopted to improve the bond strength of the interface.

Keywords: fiber; magnetron sputtering; ultrasonic treatment; interface; property