

X射线光电子能谱分析羊毛表面结构的研究

袁 骏 周文龙* 季振国

(浙江大学硅材料国家重点实验室,杭州,310027) (*浙江工程学院)

摘 要:用 XPS 测定羊毛表面结构时,纤维聚集越紧密,测试的灵敏度越高。羊毛经 Ar⁺ 溅射后,表面的 C 含量有所增加。羊毛表面的 S 元素主要以 S(II) 和 S(VI) 形式存在。离子溅射后羊毛表面 S(VI)/S(II) 的比例明显减少。

关键词:羊毛 XPS 表面结构 测定 研究

中图分类号:TS 102.311

羊毛是纺织纤维中结构最复杂的纤维,羊毛表面鳞片结构将导致纤维的异向摩擦效应,是羊毛具有毡缩性能的结构基础。羊毛的鳞片层约占羊毛总量的 10%。羊毛的鳞片层由鳞片表层、外层和内层组成,对鳞片各亚层的微细结构目前仍仅有一些定性的结论。在鳞片的亚层中,鳞片表层含量最少(厚度约为 5nm^[4]),但却是羊毛结构研究的一个重点。由于 XPS(X 射线光电子能谱 X-ray Photoelectron Spectroscopy 的简称)取样深度在 20Å^[5]左右,和鳞片表层的结构深度相当,用 XPS 来分析羊毛表面及其改性结构是近年来被看好的一种研究手段^[1~3]。实践和经验表明,要获得一张正确的 XPS 谱图就必须采用正确的实验方法^[5],但目前纤维集合形态(纤维、纱线、织物)对测试结果的影响至今未见报道。另外,目前的研究很少和离子溅射技术相结合^[1~3],是羊毛表面研究的一大缺憾。本研究首先对纤维集合形态对 XPS 谱图的影响进行讨论,然后进行羊毛及其 Ar⁺(氩)离子溅射(等离子体处理)表面的结构进行研究,为用 XPS 技术测定研究羊毛的表面结构提供指导。

1. 测试材料

1.1 羊毛纤维材料

1[#]. 2/27.68 tex 澳毛纱(纤维直径为 23.07 ± 4.90 μm); 2[#]. 2/22.15 tex 澳毛纱(纤维直径 21.36 ± 5.10 μm); 3[#]. 国产羊毛(纤维直径 23.00 ± 5.40 μm)。

1.2 羊毛织物材料

针织物:用 1[#]羊毛纱织制的 1×1 罗纹组织织物,成圈长度 5.7 mm/个。

机织物:用 1[#]羊毛纱在小样机上织制而成(平纹),经密 182 根/10cm,纬密 146 根/10cm。

1.3 测试样的准备

测试的羊毛纱线(纤维)首先在索氏萃取器中用

三氯甲烷萃取 5 小时(水浴温度为 70 ℃)以去除羊毛纱线(纤维)表面的油脂,然后在重蒸馏水中清洗。清洗后的纤维放在真空干燥器中干燥备用。

测试前,用双面胶将试样粘贴在试样台上。纤维和纱线试样均按一个方向排列,并确保试样台面均被测试样覆盖。为了防止测试样被污染,所有的操作均用镊子进行。

2. 仪器设备

2.1 测定条件

在英国 VG 公司 ESCALAB MK II 表面分析仪上测定光电子能谱(XPS),激发源为 Al K_a(1486.6 eV),电压 15 KV,功率 300 W。以 Cls(285.0 eV)为内标进行能量校正。

2.2 Ar⁺离子溅射条件

采用 ESCALAB MK II 表面分析仪内置的 Ar⁺离子枪进行,电压为 4.5 KV,束流 15 μA,气压 3×10⁻⁵ Pa,时间 3 min。

3. 实验结果与讨论

3.1 纤维集合形态对测试结果的影响

从图 1 看出,机织物测定的灵敏度最高(各测试点的峰值最高),其次是针织物和纱线,而以纤维最低。纤维聚集形式对测试灵敏度的影响规律表明,纤维聚集形式的紧密程度将对测试灵敏度有较大的影响,结构越紧密,测试灵敏度越高。因为从纤维、纱线、针织物和机织物这几种纤维的聚集形态看,纤维之间空隙最小的为机织物,最大的为散纤维。从表 1 的元素含量测定结果看,针织物试样在 C、N 含量上和其它测试样有一定的差别,而其它试样测试结果比较稳定的,和文献^[2]的测定结果比较一致。由于 XPS 测定制样的特殊性,散纤维很难制得结构紧密的测试样,在用 XPS 测定羊毛表面结构时最好能采用机织物或纱线的形式,以增加测定的灵敏度。

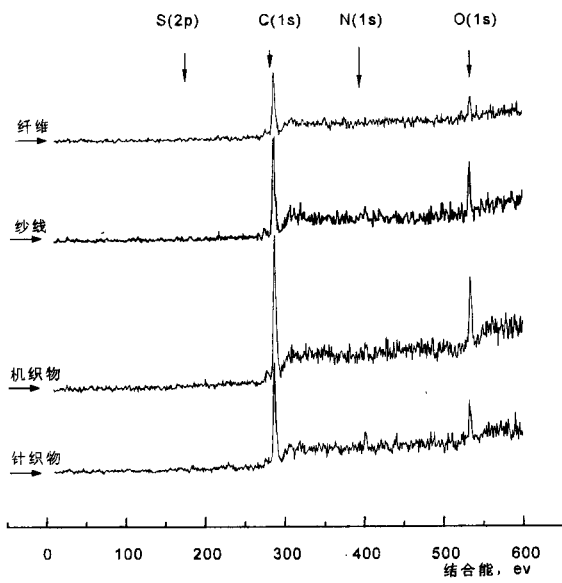


图1 不同纤维集合形态对 XPS 全谱的影响

表1 不同集合形态对元素含量(原子数%)测定的影响

| 元素种类 | C | O | N | S |
|------|------|------|-----|-----|
| 纤维 | 77.1 | 15.8 | 5.2 | 1.9 |
| 纱线 | 76.5 | 15.4 | 5.9 | 2.2 |
| 针织物 | 72.8 | 14.9 | 9.1 | 3.2 |
| 机织物 | 74.6 | 16.8 | 6.1 | 2.5 |

3.2 羊毛 XPS 图谱分析

以 1# 样为例,采用仪器自带的分峰程序进行图谱分析(表 2)。结果表明,羊毛表面的 C 元素主要以 C—C(H)和 C=O 的结构形式存在,O 元素主要以 C=O(从蛋白质的化学结构及 S 的含量比例看,其它形式是极少的)的结构形式存在,N 元素主要以 >N—结构形式存在,而 S 元素则以 S(II)和 S(VI)两种结构形式存在。从表 3 可见,羊毛经 Ar⁺ 离子溅射后,表面的 C、S 的浓度有所增加,而 N 的含量则有所减少,O 的含量则减少较多。由于离子溅射将使羊毛表面层被削除 50~70 Å 厚的表面层^[6],因而,羊毛表面的长碳链的类脂结构(18—甲基二十酸和二十酸和羊毛鳞片表层的蛋白以酯键和硫酯键结合)^[4]将被去除,因而从理论上讲溅射后 C 浓度有所减少是合理的。但测定结果和现有的羊毛结构理论有出入,因而 Ar⁺ 离子的溅射处理可能存在某个(些)元素优先溅射的问题,从溅射后 O 含量明显下降的情况看,O 元素有优先溅射并形成游离基的可能,从而存在一个 CASING(惰性气体激发态促交联 Crosslinking by Active Species of Inert Gases)^[6,7]的过程,使羊毛表面的 C 链之间形成交联,结果使

溅射表面的 C 浓度有所增加。表 2 中以羰基形式存在的 C 含量在溅射处理后有所减少的结果同样支持羊毛 Ar⁺ 离子溅射处理存在 CASING 过程的分析。溅射后羊毛表面的 S 含量有所增加则和现有的研究相一致^[4],因为溅射后羊毛的鳞片表层可能被削除,从而使高阶 S 的鳞片外层显露出来。

表 2 1#羊毛 XPS 图谱的解析结果

| | C | | O | | N | S | | |
|--------|--------------|--------|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | C—C(H) | C=O | C=O, C-O-C, -SO ₃ H | -OH | >N- | S(II) | S(VI) | |
| 未溅射样 | 峰位置(ev) | 284.74 | 287.09 | 531.84 | 534.55 | 399.86 | 164.03 | 168.00 |
| | 元素不同状态含量比(%) | 84.39 | 15.61 | 92.16 | 7.84 | | 61.90 | 38.10 |
| 第一次溅射样 | 峰位置(ev) | 284.74 | 287.66 | 532.14 | 535.09 | 399.35 | 163.73 | 166.73 |
| | 元素不同状态含量比(%) | 90.03 | 9.97 | 93.46 | 6.54 | | 82.28 | 17.72 |
| 第二次溅射样 | 峰位置(ev) | 284.72 | 287.13 | 532.31 | 534.77 | 399.16 | 163.86 | |
| | 元素不同状态含量比(%) | 86.34 | 13.66 | 72.53 | 27.47 | | 100 | |

表 3 1#羊毛表面元素含量(原子数%)

| 元素种类 | C | O | N | S |
|---------|------|------|-----|-----|
| 未溅射表面 | 77.1 | 15.8 | 5.2 | 1.9 |
| 第一次溅射表面 | 86.3 | 6.1 | 4.7 | 2.9 |
| 第二次溅射表面 | 82.5 | 6.8 | 7.5 | 3.0 |

表 4 不同羊毛品种表面的 S 结构

| | S 结构 | 1# | 2# | 3# |
|------------|-------------|----------|-------------|-------|
| | | 未溅射表面(%) | S(II) 64.11 | 71.76 |
| | S(VI) 35.89 | 28.24 | 18.67 | |
| 第一次溅射表面(%) | S(II) 82.28 | 86.55 | 92.27 | |
| | S(VI) 17.72 | 13.45 | 7.73 | |
| 第二次溅射表面(%) | S(II) 100 | 94.3 | 100 | |
| | S(VI) 5.7 | | | |

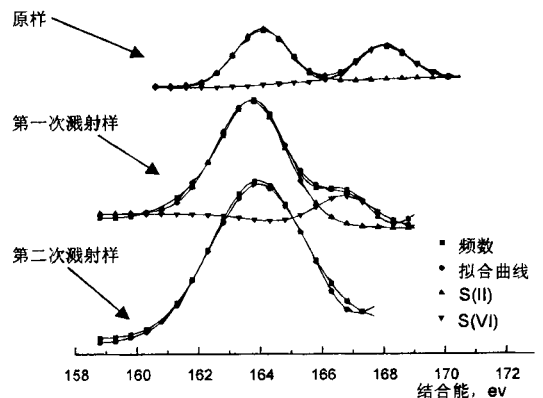


图2 羊毛 S_{2p} 谱的分峰与拟合

(下转第 15 页)

(上接第 11 页)

从图 2 和表 3 可见,溅射后 S 的含量在增加的同时,S 的价态分布也有了很大的不同,具体表现在羊毛表面 S(VI)含量较高,随着溅射的进行,S(VI)的含量逐渐减少,在本文的试验条件下,1[#]样经二次溅射后,S(VI)已经不存在。从表 4 可见,羊毛的表面 S(VI)相对含量的确要比溅射样品高,但由于目前还无法肯定 A⁺离子溅射是否会对—SO₃H 中的 O 原子有优先溅射的可能,本文的工作还无法确定羊毛表面是否存在一高 S(VI)层。另外,不同的羊毛品种表面的 S(VI)比例也有明显的不同,这说明不同羊毛品种表面羊毛硫氨酸的含量是不同的^[1],这除了和不同羊毛品种有关外,羊毛在大气环境中表面氧化也是不可忽略的因素。

4. 结 论

在用 XPS 测定羊毛表面结构时,机织物测定的灵敏度最高,其次是纱线和针织物,纤维的灵敏度最低,因而较紧密的聚集结构将有助于 XPS 能谱的测定。羊毛表面结构中,C 元素主要以 C—C(H)和 C

=O 的结构形式存在,O 元素主要以 C=O 的结构形式存在,N 元素主要以 >N—结构形式存在,而 S 元素则以 S(II)和 S(VI)二种结构形式存在,羊毛经 Ar⁺溅射后,羊毛表面的 C 含量有所增加,产生这种表面结构的可能原因是 O 元素的优先溅射以及 CASING 过程形成的表面交联。不同的羊毛品种表面的 S(VI)比例有明显的不同,这可能和羊毛的品种以及羊毛在大气中的表面氧化作用等都有一定的关系。离子溅射后羊毛表面 S(VI)所占的比例将明显减少。

对羊毛 Ar⁺离子溅射作用的机理笔者将作进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] Christopher M. Carr et al.:Textile Res. J.,1986,457~461
- [2] Landsay M. Dowling et al.:Textile Res. J.,1988,640~645
- [3] J. Shao, et al:J. Text. Inst. 1999,459~468
- [4] Zahn. H, Messinger, et al:Textile, Res. J. 1994,554~555
- [5] 刘世宏等编著:《X 射线光电子能谱分析》,上海:科学出版社,1988
- [6] 王建祺等编著:《电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论》,北京:国防工业出版社,1992
- [7] Clark D T, et al: J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem., 1975,191