

银纳米涂层织物抗氧化变色工艺研究

董猛¹, 吴若凯¹, 李庆遥¹, 江红²

(1.安徽理工大学 电气与信息工程学院, 安徽 淮南 232001;

2.江西昌硕户外休闲用品有限公司, 江西 上饶 334000)

摘要:采用TiO₂纳米溶胶、水性聚氨酯、DSO氨基改性硅油为抗氧化整理剂,提高磁控溅射镀银织物抗氧化变色性能及其结合牢度。以Na₂S溶液和模拟人工汗液加快腐蚀的方法对镀银织物抗氧化变色性能进行评定,设计正交试验优化整理剂中各组分浓度配方,得到较优浓度为:TiO₂纳米溶胶浓度3.0%、水性聚氨酯浓度1.5%、DSO氨基改性硅油浓度1.0%,采用浸轧工艺,烘干温度90℃、时间3 min,磁控溅射镀银织物的抗氧化变色性能及结合牢度明显提高,且保持原有金属光泽,同时对镀银织物透气性影响较小。

关键词:磁控溅射;银纳米层;抗氧化整理;结合牢度

中图分类号:TS 195.5

文献标志码:B

文章编号:1000-4033(2025)03-0026-05

Study of Anti-oxidation Discoloration Process of Nano-silver Coated Fabric

Dong Meng¹, Wu Ruokai¹, Li Qingyao¹, Jiang Hong²

(1.School of Electrical and Information Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China;

2.Jiangxi Changshuo Outdoor Leisure Products Co., Ltd., Shangrao, Jiangxi 334000, China)

Abstract:In this paper, TiO₂ nano sol, waterborne polyurethane and DSO amino modified silicone oil was used as anti-oxidation coating agent to improve the anti-oxidation discoloration performance and bonding fastness of silver plating fabric by magnetron sputtering. The anti-oxidation discoloration performance of silver-plated fabric was evaluated by Na₂S solution and simulated artificial sweat accelerated corrosion method. And it designed the orthogonal test to optimize the concentration formulation of each component. The concentrated formula of each component in the coating agent is optimized as follows: TiO₂ nano sol concentration 3.0%, waterborne polyurethane concentration 1.5%, and DSO amino modified silicone oil concentration 1.0%. Using the padding process, drying at 90℃ for 3 minutes, the anti-oxidation discoloration performance of the magnetron sputtering silver-plated fabric is significantly improved, and the original metal luster is maintained. Meanwhile, it has little effect on the air permeability of the silver-plated fabric.

Key words:Magnetron Sputtering; Silver Nano-layer; Antioxidant Finishing; Bonding Fastness

织物金属化指将金属材料及金属氧化物通过磁控溅射法、化学气相沉积法、电化学沉积法等^[1-2]工艺在织物表面形成金属膜层,赋予织物电磁屏蔽、超疏水、抗静电、抗菌等^[2-6]各种功能和金属光泽感,集

功能性和装饰性于一体,在这些方法中,磁控溅射法镀覆金属膜层均匀致密,膜层便于控制,操作方便,而且对环境友好,无三废处理问题。磁控溅射技术作为一种绿色环保染整加工工艺,是实现纺织品功

能化的有效方法,在制备功能性纺织品的应用中受到学术界广泛关注和研究^[7]。

目前,磁控溅射法镀覆金属织物在应用过程中存在金属膜层结合牢度差、耐汗渍性能差等问题,

基金项目:安徽理工大学省级大学生创新训练计划项目(12845);安徽理工大学青年基金项目(13230508);安徽理工大学高层次人才科研启动基金(13220009)。

作者简介:董猛(1988—),男,讲师,博士。主要从事功能性纺织品和柔性电子器件的研究。

织物表面银、铜纳米金属膜层在潮湿的空气环境中易氧化变色,失去金属光泽和功能特性。关于金属银纳米层防氧化变色的方法研究集中在合金化和涂层法,其中涂层法主要是通过保护层的隔离、防紫外线、减低表面自由能等途径来提高银纳米层的抗氧化变色能力^[8]。保证金属膜层织物具有原有的柔韧性和服用性能,又确保其独特的金属性能具有持久性,解决纳米金属面料易氧化变色和结合牢度问题,成为影响磁控溅射金属染色织物应用和发展的关键性问题。目前,关于在保持金属银膜层光泽稳定性的同时,提高磁控溅射法镀银织物的抗氧化变色和结合牢度的研究报道较少,尤其还没有能够客观评价织物金属膜层颜色和色光变化的标准方法。为此,本文以涤纶织物为基底,磁控溅射法镀覆银纳米膜层,采用纳米溶胶涂层剂进行抗氧化变色整理,通过 Na_2S 溶液和模拟人工汗液加速腐蚀的方法,分析镀银纳米金属膜层织物的抗氧化性能,以期解决金属化织物易氧化变色的问题,同时提高银纳米膜层与织物的结合牢度。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

练白色春亚纺涤纶织物(吴江化纤织造厂有限公司),99.999 9% 银金属靶材(苏州东宸先瑞科技有限公司), TiO_2 纳米溶胶(宁波极微纳新材料科技有限公司),DSO 氨基改性硅油(德美化工公司),水性聚氨酯。

磁控溅射卷绕式镀膜机(无锡光润真空科技有限公司),DZF-6090 真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司),MU505 小轧车(北京纺织机械器材研究所),GP-207 马丁代尔耐磨仪(苏州市高品检测仪

器有限公司),9080 皂洗色牢度仪(标准集团有限公司),XD-C11 耐汗渍色牢度测试仪(旭东仪器有限公司),Datacolor SF600 测配色仪(Datacolor 公司),S-4800 型场发射扫描电镜(日本 Hitachi 公司)。

1.2 涤纶织物磁控溅射镀银纳米膜层工艺

采用卷绕式磁控溅射技术在涤纶织物上镀覆银纳米膜层,在镀覆之前,涤纶织物先通过等离子体处理,其等离子电流和银纳米层镀覆工艺参数如表 1 所示。

1.3 镀银涤纶织物抗氧化整理工艺

TiO_2 纳米溶胶粒子在 10 nm 以下,具有极高的比表面能,涂膜过程中紧缩缔合成三维网状结构^[9],在织物纤维表面形成薄膜,同时具有较高的防紫外线性能,能够提高镀银织物抗氧化变色性能。聚酯型聚氨酯水性分散体,具有优良的抗黄变和柔软成膜性能,DSO 氨基改性硅油具有使织物柔软及耐摩擦牢度好的性能。使用 TiO_2 纳米溶胶、聚氨酯溶液、DSO 氨基改性硅油配制纳米溶胶涂层整理剂,采用浸轧工艺,一浸一轧,烘干温度 90 $^{\circ}\text{C}$,时间 3 min。此整理剂是透明的,不会改变纳米金属层颜色和光泽,为探讨纳米溶胶整理剂用量对

镀银涤纶抗氧化变色性能及牢度的影响,设计 $L_9(3^4)$ 正交试验,采用不同浓度组合的整理液进行后处理,因子水平表如表 2 所示。

1.4 测试方法

1.4.1 涤纶织物表面镀银膜层加速腐蚀试验

a. Na_2S 溶液加速腐蚀法

配制浓度为 0.5% 的 Na_2S 溶液,使用滴管将 Na_2S 溶液滴加在金属银着色织物表面,60 min 后,观察其表面形态,并进行评级。

b. 模拟人工汗液加速腐蚀法

试验将 (1.00 ± 0.01) g 尿素、 (5.00 ± 0.01) g 氯化钠、 (1.13 ± 0.01) g 乳酸倒入 1 L 的烧杯中,加入 900 mL 的去离子水,搅拌溶解,同时加入 0.10 g 的硫酸,再使用氨水将 pH 值调节到 (6.5 ± 0.2) 。配制好溶液后将金属染色织物浸入其中,充分湿润后晾干,观察其表面形态,并进行评级^[10]。

参考 GB/T 6461—1986《金属覆盖层 对底材为阴极的覆盖层 腐蚀试验后的电镀试样的评级》,抗变色性能 1.0 级最差,5.0 级最好。具体描述如下:Ⅰ.光泽完全褪失,颜色完全改变,评价为 1.0 级;Ⅱ.光泽褪失严重,颜色改变程度深且不均匀,评价为 2.0 级;Ⅲ.光泽褪失严重,颜色改变程度深且均匀,评

表 1 磁控溅射镀银工艺参数

靶材	磁控溅射 电流/A	等离子 电流/A	车速/ ($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)	本底真空度/MPa	气体流量/ Sccm	工作真空度/ MPa
银	2	0.03	0.5	上室: 1.0×10^{-2}	氩气:83	上室: 6.6×10^{-2}
				中室: 8.8×10^{-3}	离子:15	中室: 2.0×10^{-1}
				下室: 1.0×10^{-2}	银:94	下室: 2.7×10^{-1}

表 2 因子水平表

水平	因子		
	TiO_2 浓度(A)/%	聚氨酯浓度(B)/%	DSO 氨基改性硅油浓度(C)/%
1	1.0	0.5	0
2	3.0	1.0	0.5
3	5.0	1.5	1.0

价为 3.0 级;Ⅳ.光泽褪失轻微,颜色改变轻微且均匀,评价为 4.0 级;Ⅴ.光泽未任何褪失,颜色未任何改变,评价为 5.0 级。

1.4.2 色牢度

耐皂洗色牢度测试参考 GB/T 3921—2008《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》标准;耐摩擦色牢度测试参考 GB/T 3920—2008《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》标准;耐磨性能测试参考 GB/T 21196.4—2007《纺织品 用马丁代尔(Martindale)法对织物抗磨损性的测定 第 4 部分:外观变化的评定》标准。

1.4.3 Lab 值金属色变化

使用 Datacolor SF600 测配色仪,在测配色系统上测试镀覆银织物及抗氧化整理的镀银织物 L^* 、 a^* 、 b^* 、 C 、 h 值,计算 ΔE^* , $\Delta E^*=[(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2]^{1/2}$, ΔE^* 值大小表示

整理后的纳米银层织物金属色与未经过整理的镀银织物金属色变化大小。

1.4.4 透气性测试

按照 GB/T 5453《纺织品 织物透气性的测定》,分别测试涤纶原布、镀银织物及抗氧化整理后织物的透气率,分析镀覆金属银及抗氧化整理对织物透气的影响。

1.4.5 扫描电子显微镜(SEM)微观形貌

在 S-4800 型场发射扫描电镜下观察磁控溅射镀银织物银层的分布形态及其抗氧化整理后织物的形貌。

2 结果与讨论

2.1 纳米溶胶整理剂抗氧化变色工艺的优化

采用磁控溅射技术制备银纳米涂层涤纶织物后,进行抗氧化变

色整理,经过一浸一轧工艺,设置固化烘干温度为 90 ℃、时间为 3 min,以硫化钠和模拟汗液变色等级及耐干摩擦色牢度为试验指标,探索纳米溶胶整理剂中 TiO_2 纳米溶胶、水性聚氨酯溶液、DSO 氨基改性硅油的浓度对抗氧化变色性能及结合牢度的影响,设计 $L_9(3^4)$ 正交试验,优化镀银织物后整理工艺,探索整理溶液中各组分浓度的最优组合,正交试验数据结果如表 3 所示。

通过极差法分析正交试验结果,表 3 中 K_1 、 K_2 、 K_3 为各因素水平下各试验指标的平均值, R 为同因素各水平下平均值的极差。由表 3 可知,磁控溅射镀银涤纶织物整理工艺中,影响硫化钠腐蚀变色程度的最主要因素为 TiO_2 纳米溶胶,其次为 DSO 氨基改性硅油和水性聚

表 3 $L_9(3^4)$ 正交试验结果分析

试验号		因素			试验结果/级		
		TiO_2 浓度 (A)	聚氨酯浓度 (B)	DSO 氨基改性硅油浓 度(C)	硫化钠变色等 级	模拟汗液变色 等级	耐干摩擦色牢度等 级
1		1.0	0.5	0	2.5	3.0	2.5
2		1.0	1.0	0.5	2.5	3.5	3.0
3		1.0	1.5	1.0	3.0	3.5	4.0
4		3.0	0.5	0.5	3.5	4.0	3.0
5		3.0	1.0	1.0	3.5	4.0	3.0
6		3.0	1.5	0	3.0	4.0	4.0
7		5.0	0.5	1.0	3.5	4.0	3.5
8		5.0	1.0	0	3.5	4.0	3.0
9		5.0	1.5	0.5	4.0	4.0	3.5
硫化钠变色等 级	K_1	2.67	3.17	3.00			
	K_2	3.33	3.17	3.33			
	K_3	3.67	3.33	3.33			
	R	1.00	0.16	0.33			
模拟汗液变色 等级	K'_1	3.33	3.67	3.67			
	K'_2	4.00	3.83	3.83			
	K'_3	4.00	3.83	3.83			
	R'	0.67	0.16	0.16			
耐干摩擦色牢 度等级	K''_1	3.17	3.00	3.17			
	K''_2	3.33	3.00	3.17			
	K''_3	3.33	3.83	3.50			
	R''	0.16	0.83	0.33			

氨酯,硫化钠变色等级较好的工艺组合为 $A_3B_3C_2$;影响模拟汗液变色程度因素主次顺序为 TiO_2 纳米溶胶>水性聚氨酯=DSO 氨基改性硅油,耐模拟汗液变色等级较好的工艺组合为 $A_2B_2C_2$;影响耐干摩擦色牢度因素主次顺序为聚氨酯>DSO 氨基改性硅油> TiO_2 纳米溶胶,耐干摩擦色牢度较好的工艺组合为 $A_2B_3C_3$ 。本研究工艺中, TiO_2 纳米溶胶对镀银织物抗氧化变色的影响最为显著,一方面, TiO_2 纳米溶胶在织物纤维上形成三维网状结构的薄膜,能够将银纳米颗粒覆盖包裹,形成保护膜,阻挡 S^{2-} 和 O_2 与银纳米颗粒反应;另一方面, TiO_2 具有优异的防紫外线性能,能够吸收紫外线,阻挡了紫外线对银层的变色作用。当 TiO_2 纳米溶胶浓度由 3.0% 提高到 5.0% 时,其抗变色等级没有显著提高,考虑成本的问题,选择 A_2 ,对于耐干摩擦色牢度,聚氨酯浓度选择 B_3 时,提高较为显著。DSO 氨基改性硅油对于提高其耐干摩色牢度和织物手感有一定作用,选择 C_2 。综上所述,本试验研究中,确定提高金属染色涤纶织物抗变色性能及牢度后整理工艺

中较好的工艺条件为 $A_2B_3C_2$,即 TiO_2 纳米溶胶浓度为 3.0%,聚氨酯浓度为 1.5%,DSO 浓度为 1.0%。

2.2 磁控溅射镀银织物性能测试及表征

采用优化后的整理剂中各组分的浓度,在 TiO_2 纳米溶胶浓度为 3.0%、聚氨酯浓度为 1.5%、DSO 浓度为 1.0%、一浸一轧、烘干温度 90℃、时间 3 min 的条件下整理镀银织物,分别测试镀银织物及抗氧化整理后镀银织物的性能。

2.2.1 镀银织物表面形貌的表征

不同织物的扫描电镜图片如图 1 所示。

图 1a 为涤纶原织物,磁控溅射镀银之后,银纳米颗粒嵌入纤维中,其膜层生长方式为核生长型^[11],银原子首先聚集成核,此时核粒径较小,彼此间距离较大,随着溅射的进行,银原子不断聚集在核周围,在三维方向持续生长,形成网络状,银原子不断填充网络之间的空隙,使颗粒之间连续成膜,如图 1b 和图 1c 所示。经过溶胶涂层剂抗氧化整理之后,如图 1d 和图 1e 所示, TiO_2 纳米溶胶自交联形成致密性膜,将纤维包裹,纤维上的银

纳米层也同时被覆盖,能够阻挡银纳米颗粒与空气、腐蚀离子等发生化学反应,对银纳米层进行有效保护,提高抗氧化变色性能。此溶胶是透明的,不会影响银纳米层原有的金属光泽。由图 1f 可知,膜层表面也沉积大量无序排列的微米级 TiO_2 溶胶花簇,花簇直径约 10 μm ,包裹着纳米银颗粒,每个花簇由大量针状的 TiO_2 纳米溶胶组成, TiO_2 具有较高的防紫外线性能,能够提高镀银织物的抗氧化变色性能^[8]。

2.2.2 镀银织物抗氧化变色性能及牢度测试

分别测试镀银涤纶织物及抗氧化整理后涤纶织物的硫化钠变色性能、模拟汗液变色性能及耐摩擦色牢度、耐摩性与耐皂洗色牢度,结果如表 4 所示。

由表 4 可知,磁控溅射镀银织物,经过抗氧化整理后,其耐硫化钠变色等级和模拟汗液变色等级有显著提高,对耐干湿摩擦色牢度、耐皂洗色牢度及耐磨性能有很大帮助。 TiO_2 低分子纳米溶胶可在低温下自交联成膜在银纳米层表面,能够有效改善硫化钠溶液和模

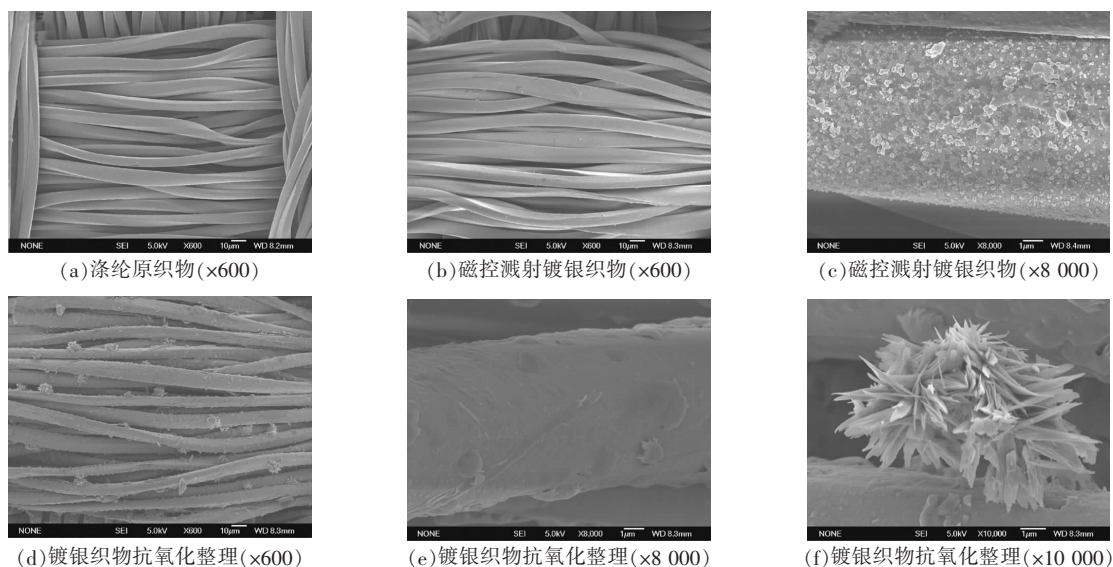


图 1 不同织物的扫描电镜图片

表 4 镀银涤纶织物及抗氧化整理后变色等级与各项牢度测试

试样	硫化钠变色等级/级	模拟汗液变色等级/级	耐磨性(摩擦转数)/r	耐皂洗色牢度(变色)/级	耐摩擦色牢度/级	
					干摩	湿摩
镀银织物	1.0	1.0	15	2.0~3.0	2.0	2.0
镀银织物抗氧化整理	3.0	4.0	25	4.0	3.0~4.0	3.0~4.0

拟汗液的腐蚀程度。涂层整理液中聚氨酯将嵌入银颗粒的纤维包裹,也提高了其结合牢度。

2.2.3 Lab 值测试分析

测试镀银涤纶织物及抗氧化整理后金属色的 Lab 值,分析抗氧化整理工艺对金属色光的影响,如表 5 所示。

由表 5 可知,镀银涤纶织物经过整理后,其金属色无明显变化,通过外观观察,抗氧化整理后织物表面金属色光稍微变暗,但变化均匀,仍保持原有的金属光泽。

2.2.4 透气性测试

试验中测试不同种类织物的透气性,同一样品选择不同位置在同样条件下测试 5 次,计算平均值,其结果如表 6 所示。

由表 6 可知,本试验中涤纶织物原布透气率为 110.25 mm/s,磁控溅射镀覆金属银后织物透气率为 106.48 mm/s,透气性稍微下降。可能由于织物镀覆前通过等离子体时,离子流会对涤纶织物纤维表面清洁、刻蚀,织物组织结构变松,金属银镀覆后,其透气性基本无变化^[11]。镀银织物经过抗氧化整理后,其透气率为 101.13 mm/s,与未经过抗氧化整理时相比,下降幅度很小,说明抗氧化整理工艺对织物的透气性能几乎没有影响。

3 结束语

本文采用 TiO₂ 纳米溶胶、水性聚氨酯、DSO 氨基改性硅油配制抗氧化涂层整理剂,以一浸一轧方式对镀银织物进行后整理。设计正交试验,优化整理剂中各组分浓度,结果表明:TiO₂ 纳米溶胶浓度为

表 5 镀银涤纶织物及抗氧化整理后 Lab 值

项目	L^*	a^*	b^*	C	h
镀银织物	62.484	2.948	10.600	11.003	74.460
镀银织物抗氧化整理	62.180	3.810	12.941	13.490	73.595
Δ 值	$\Delta L^*=-0.304$	$\Delta a^*=0.862$	$\Delta b^*=2.340$	$\Delta E^*=2.510$	

表 6 不同织物透气性能测试结果

样品	涤纶原布	镀银织物	镀银后整理织物
透气率/(mm·s ⁻¹)	110.61	106.81	100.65
	112.53	104.13	101.82
	109.71	107.25	100.44
	110.24	105.42	102.13
	108.17	108.81	100.61
平均值/(mm·s ⁻¹)	110.25	106.48	101.13

3.0%、水性聚氨酯浓度为 1.5%、DSO 氨基改性硅油浓度为 1.0% 时,较为合理,在烘干温度 90 ℃、时间 3 min 的条件下,其硫化钠变色等级为 3.0,模拟汗液变色等级为 4.0,具备较好的耐干湿摩擦色牢度和耐磨性,且对镀银织物的金属色几乎无影响,保持原有金属光泽和透气性。本文研究过程中对于改善磁控溅射镀银织物抗氧化变色稳定性及提高牢度的工艺还有待于完善,可以进一步通过在金属层表面建立钝化膜和保护膜综合应用的方法,从而解决磁控溅射技术在织物金属染色中存在的金属膜层结合力差和易氧化变色问题。

参考文献

[1]罗以喜.织物的金属化整理[J].江苏丝绸,2004(2):17-20.
[2]孟灵灵,黄新民,王春霞.溅射镀膜技术在织物金属化中应用[J].天津纺织科技,2009(4):25-27.
[3]刘成志,刘建勇.磁控溅射在制备超疏水纺织品中的应用研究[J].针织工

业,2022(5):35-39.

[4]赵晓曼,王鸿博.碳纤维毡表面磁控溅射纳米铜薄膜的工艺优化[J].化工新型材料,2014,42(2):72-74.
[5]谭学强,刘建勇,刘佳音,等.磁控溅射镀膜织物的电磁屏蔽性能研究进展[J].针织工业,2018(1):37-42.
[6]陈向标,江凯鹏,何剑江,等.磁控溅射技术在织物整理上的研究进展[J].纺织导报,2011(10):120-122.
[7]张建英,张建波.磁控溅射纺织品的性能研究[J].针织工业,2018(2):51-53.
[8]冯亚丽.涤纶织物化学镀银及银镀层防护研究[D].上海:上海大学,2014.
[9]王明勇,孙小燕,毛志平.TiO₂ 纳米溶胶在纯棉织物抗紫外整理中的应用[J].印染助剂,2004(5):22-24.
[10]袁军平,王昶,申柯娅,等.银合金抗变色试验及其评价方法述评[J].宝石和宝石学杂志,2006(3):36-39.
[11]孟灵灵.涤纶基布表面磁控溅射纳米铜膜及性能研究[D].无锡:江南大学,2013.

收稿日期 2024 年 5 月 2 日