

DOI: 10.13475/j.fzxb.20201008308

磁控溅射纳米膜与不同纺织基材的结合牢度

刘明雪¹, 赵倩¹, 王晓辉¹, 刘琼溪^{2,3}, 邵建中¹

(1. 浙江理工大学生态染整技术教育部工程研究中心, 浙江 杭州 310018;

2. 广东欣丰科技有限公司, 广东 江门 529300; 3. 北京纳米生色科技有限公司, 北京 100089)

摘要 针对天然纤维基材上磁控溅射纳米膜易整层脱落问题,系统测试了不同纤维基材上磁控溅射结构生色膜的耐摩擦色牢度和耐皂洗色牢度,研究了样品的初始含水率和低温等离子体表面改性对磁控溅射膜与纤维基材结合牢度的影响,进而借助扫描电子显微镜并结合纤维材料的理化性能分析得出磁控溅射膜与各种纺织基材结合牢度不同的原因。结果表明:热塑性的涤纶存在软化点,磁控溅射高能粒子沉积到纤维表面时动能转化为热能,使涤纶局部达到软化点,粘结溅射粒子;棉和蚕丝没有软化点,纤维对磁控溅射粒子无熔融粘结作用,且棉和蚕丝具有高吸湿溶胀性,皂洗过程中水分子的侵入削弱纤维和纳米粒子间的作用力,致使磁控溅射膜易脱落。

关键词 磁控溅射; 纺织基材; 结合牢度; 结构生色; 低温等离子体; 含水率; 物理生色

中图分类号: TS 193.5 文献标志码: A

Bonding fastness of magnetron sputtering nano-films with various textile substrates

LIU Mingxue¹, ZHAO Qian¹, WANG Xiaohui¹, LIU Qiongxi^{2,3}, SHAO Jianzhong¹

(1. *Engineering Research Centre for Eco-Dyeing and Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China*; 2. *Guangdong Rising Well Science & Technology Co., Ltd., Jiangmen, Guangdong 529300, China*; 3. *Beijing Nano Color Science and Technology Co., Ltd., Beijing 100089, China*)

Abstract To address the problem that the magnetron sputtering nano-films on natural fiber substrates are prone to whole layer shedding, the rubbing fastness and soaping of the magnetron sputtering structural color films on different fiber substrates were systematically tested, and the effects of the initial moisture content and the low-temperature plasma surface modification on the bonding fastness of the magnetron sputtering films to the fiber substrates were investigated in detail. The underlying reasons for the different bonding fastness of the magnetron sputtering films to different fiber substrates were studied by means of scanning electron microscope analysis technique combined with the analysis on physical and chemical properties of different fiber materials. The results show that due to the softening point of the thermoplastic polyester fiber, the kinetic energy of the energetic magnetron sputtered particles is converted into thermal energy when they are deposited on the fiber surface, causing the polyester fibers to locally reach the softening point and bonding the sputtered particles. On the contrary, cotton and silk fibers have no softening point, so the fibers have no melt-bonding effect on the magnetron sputtering particles. In addition, as cotton and silk fibers have hygroscopic swelling properties, the intrusion of water molecules during the soaping process weakens the interaction force between the fibers and nanoparticles, causing the easy shedding of the magnetron sputtering nano-films.

Keywords magnetron sputtering; textile substrate; bonding fastness; structural coloration; low temperature plasma; moisture content; physical coloration

收稿日期: 2020-10-29 修回日期: 2020-11-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(51773181)

第一作者: 刘明雪(1994—),女,硕士生。主要研究方向为生态染整技术。

通信作者: 邵建中(1954—),女,教授,博士。主要研究方向为生态染整技术。E-mail: jshao@zstu.edu.cn。

颜色是纺织品的一个重要元素。传统的纺织品着色方法为色素着色(又称化学生色),该方法是通过在纺织品上施加化学着色剂(染料或颜料)来实现的,其基本原理是基于有色物质对光的选择性吸收作用^[1]。这种传统的纺织品着色方法因水资源的大量消耗和严重的废水排放污染问题而面临巨大压力。结构生色(又称物理生色)是物体自身特殊的组织结构对光的散射、色散、衍射或干涉等作用而产生的视觉效果。近年来,仿生结构生色受到纺织染整界越来越多的关注,其突出优势是:1)无需应用染料或颜料等化学着色剂的生色方法,符合纺织染整的生态化和可持续发展的需要;2)具有灵动多变的生色效果,结构色通常鲜艳明亮,并伴随虹彩效应(颜色随观察角的变化而变化),实现色素着色无法实现的特殊视觉效果^[2-3]。

磁控溅射镀膜技术是物理气相沉积的一种,具有沉积速率高,对膜层损伤小,制备的薄膜纯度高且致密均匀,可实现大面积镀膜且厚度均匀等突出优点,是目前应用最广泛的薄膜制备技术之一,也是实现纺织品多功能化的重要途径^[4]。利用磁控溅射技术在纺织品表面沉积金属纳米膜而获得结构生色纺织品是一种新的纺织品生态着色方法^[5-6]。目前利用磁控溅射技术产生结构色方面的研究报道较少,尤其是磁控溅射纺织品结构色牢度方面的研究工作更是鲜有报道。苏喜林等^[7]申请了关于利用磁控溅射在金属、合金或玻璃上沉积 TiO₂ 膜得到不同颜色的结构色专利;杜文琴^[8]通过采用射频磁控溅射法在涤纶平纹白坯布上溅射 SiO₂、TiO₂ 周期薄膜,获得具有虹彩效应的结构色;Diop 等^[9]在柔性基底上制备 Ag/TiO₂ 纳米复合薄膜,得到仿生结构色;袁小红等^[10-12]利用磁控溅射技术在涤纶机织物上制备纳米 Ag/TiO₂ 复合膜,分析了厚度与结构色的关系。然而,以上研究大都是以金属合金等硬质材料作为基底材料,或者是以合成纤维涤纶织物为基底材料,得到的结构生色材料的色牢度较好。叶丽华等^[13]在蚕丝织物上构建结构生色膜,得到的结构生色蚕丝织物颜色鲜艳,但与涤纶织物相比,色牢度差。蔡珍^[14]提出磁控溅射参数对织物颜色变化的影响,并发现磁控溅射膜对涤纶织物的结合牢度优于蚕丝织物,且磁控溅射电流对磁控溅射薄膜与基底材料的结合牢度有一定影响。Scholz 等^[15]在二氧化硅纤维表面沉积多层金属(银、铜、铂、铂/铑、金)薄膜,获得了较好的抗菌效果和抗远红外辐射功能,红外反射率高达 95%~96%,但是结合强度不足,经低温等离子体表面改性处理后显示出很高的粘结强度。有文献介绍了开发的连续磁控溅射结

构生色织物生产线,制备出渐变色、金属色、矿石色、角度色和双面色等系列结构生色纺织品,展示了纺织品“干法着色”技术的发展前景^[16-17]。然而,在生产实践中发现,棉和蚕丝等天然纤维上的磁控溅射膜的耐皂洗色牢度很差,存在整层膜脱落问题,极大地限制了磁控溅射结构生色技术在纺织领域的广泛应用。关于纺织基材上磁控溅射结构生色技术研究的其他报道甚少,尤其是关于改善磁控溅射膜在天然纤维纺织基材上结合牢度的研究。

针对上述磁控溅射结构生色纺织品研究开发方面存在的瓶颈问题和研究现状,本文以 3 种典型的纤维材料(棉、涤纶和蚕丝)作为基底材料,通过直流磁控溅射镀膜技术在织物上沉积纳米金属铜膜和钛膜,从织物的含水率和低温等离子体表面改性处理等不同角度研究造成不同纤维基材上磁控溅射纳米膜结合牢度不同的深层次原因,为改善磁控溅射纳米膜在棉和蚕丝等天然纤维织物上的结合牢度,进而拓展磁控溅射“干法着色”技术在天然纤维纺织品生态着色方面的应用提供理论指导。

1 实验部分

1.1 实验材料

织物:涤纶织物为白色平纹长丝织物,面密度为 72 g/m²;棉织物为白色斜纹织物,面密度为 150 g/m²;蚕丝织物为白色平纹电力纺,面密度为 20 g/m²。

靶材:金属铜(Cu, 99.99%),金属钛(Ti, 99.99%),漳州市和琦靶材科技有限公司。

溅射气体:高纯氩气(Ar ≥ 99.999%),上海五钢气体责任有限公司。

药品和试剂:净洗剂,浙江传化集团有限公司;皂片,上海制皂厂。

1.2 实验仪器

JGP300 型单靶磁控溅射镀膜设备(北京联科融阳科技有限公司);SK3200LH 型超声波清洗器(上海科导仪器有限公司);MT-Serios 型恒温恒湿箱(施都凯仪器设备(上海)有限公司);L-12C 型常温振荡试色机(厦门瑞比有限公司);HD-1B 型冷等离子体改性处理仪(常州中科常泰等离子体科技有限公司);ULTRA55 型场发射扫描电子显微镜(德国 Carl Zeiss 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 织物预处理

为保证磁控溅射织物表面的清洁度,对市售购置的涤纶织物、棉织物和蚕丝织物在使用前进行清洗预

处理。清洗条件为:净洗剂质量浓度 2 g/L,浴比 1:50,时间 20 min,温度随纤维类别不同而分别设定为:涤纶织物 95 ℃,棉织物 95 ℃,蚕丝织物 60 ℃。清洗处理后用温水和去离子水分别冲洗 3 次,室温晾干。若非特殊说明,将织物熨烫平整后剪裁成尺寸为 50 mm × 50 mm 的样品,装入样品袋,待用。

1.3.2 初始含水率调控

将样品完全浸渍于去离子水中 5 min,取出样品后用纸巾吸除水分至含水率 100% 左右,再将各样品置于恒温恒湿箱中,设置湿度分别为 90%、70%、50%、30%、10%,待样品达到设定湿度后,将样品置入可密封的样品袋中,紧接着进行磁控溅射镀膜处理。

1.3.3 低温等离子体表面改性处理

将样品剪成 15 cm × 8 cm,应用低温等离子体表面改性设备,在室温、氧气氛条件下进行织物的低温等离子体表面改性处理,处理功率分别为 50、150、250、400 W,处理时间为 60 s。处理结束后即刻进行磁控溅射镀膜处理。

1.3.4 磁控溅射镀膜处理

采用直流磁控溅射法在不同纤维的织物基材表面沉积纳米金属铜膜和金属钛膜。采用靶材在下、基材在上的溅射方式,设定靶材与基材之间的距离为 80 mm,本底真空度为 6.6×10^{-4} Pa,以保证纳米金属膜的纯度,溅射气体为高纯氩(99.999%),先进行 5 min 预溅射,以除去靶材表面的杂质;磁控溅射条件为:氩气流量 30 mL/min,溅射功率 80 W,溅射压强(2.0 ± 0.1) Pa,溅射时间 60 s。

1.3.5 磁控溅射纳米膜织物的色牢度测试

依据 GB/T 3921—2008《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》,采用常温振荡试色机进行测试,用变色及沾色用灰色样卡来评定磁控溅射纳米膜织物的耐皂洗色牢度。

依据 GB/T 3920—2008《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》,采用摩擦色牢度仪进行测试,用沾色用灰色样卡来评定磁控溅射纳米膜织物的耐摩擦色牢度。

2 结果与讨论

2.1 不同纺织基材上磁控溅射膜的色牢度

表 1 示出不同磁控溅射薄膜结构生色织物的色牢度。可以看出,对于涤纶织物基材的磁控溅射结构生色膜,无论基材是涤纶仿蚕丝织物还是涤纶欧根纱织物,也无论是企业连续化磁控溅射生产线上的产品,还是实验室间隙式磁控溅射设备上制备的

样品,色牢度都较好,耐摩擦色牢度(干摩)均为 5 级,耐皂洗色牢度均可达 3~4 级。然而,对于天然纤维基材(棉斜纹布和棉平纹布、蚕丝斜纹绸和蚕丝缎纹绸),无论是企业磁控溅射生产线上产品,还是实验室制备的磁控溅射样品,色牢度都较差,耐摩擦色牢度为 4 级,耐皂洗色牢度为 0 级,完全不耐皂洗。由此可见,织物的组织结构对磁控溅射薄膜生色织物的色牢度几乎没有影响,而纤维的种类对磁控溅射薄膜生色织物的色牢度有显著影响,尤其是对耐皂洗色牢度的影响非常突出,因此,本文后续将从不同角度重点研究不同纤维纺织基材对磁控溅射薄膜结构生色织物色牢度的影响。

表 1 不同磁控溅射薄膜结构生色织物的色牢度

Tab.1 Color fastness of structurally colored fabrics with magnetron sputtering thin-film 级

织物 基材	耐摩擦色牢度		耐皂洗 色牢度
	干摩	湿摩	
涤纶仿蚕丝 ^a	5	4~5	3~4
涤纶仿蚕丝 ^b	5	4~5	3~4
涤纶欧根纱 ^a	5	4	3~4
涤纶欧根纱 ^b	5	4~5	3~4
棉斜纹 ^a	4~5	4	0
棉斜纹 ^b	4	4	0
棉平纹 ^a	4	4	0
棉平纹 ^b	4	4	0
蚕丝斜纹绸 ^a	4~5	4	0
蚕丝斜纹绸 ^b	4	4	0
蚕丝缎纹 ^a	4	4	0
蚕丝缎纹 ^b	4	4	0

注:a 表示实验室间隙式磁控溅射设备上制备的样品;b 表示企业连续化磁控溅射生产线上加工的产品。

2.2 含水率对磁控溅射膜结合牢度的影响

不同纺织纤维的含水率具有明显差异,涤纶为疏水性纤维,标准回潮率仅为 0.4%;棉和蚕丝则为亲水性纤维,标准回潮率分别为 7.5% 和 8.5%^[18]。鉴于涤纶织物上磁控溅射纳米膜的结合牢度明显优于蚕丝和棉织物,以及含水率通常对于干法处理(电子束辐照改性、常压等离子体改性等)的效果具有负面影响的文献报道^[19],本文首先推测纤维的不同含水率可能是造成磁控溅射膜与纤维基材结合牢度不同的主要原因,因此,设计和研究了不同初始含水率对涤纶、棉和蚕丝织物上磁控溅射纳米膜织物的色牢度影响实验,结果如表 2 所示。

由表 2 可知:以涤纶织物作为基底材料时,随着初始含水率的增加,磁控溅射薄膜织物的耐皂洗色牢度没有发生变化;以棉和蚕丝织物作为基底材料时,磁控溅射薄膜织物的色牢度也没有随含水率的变化发生改变。表明纺织基材的初始含水率对磁控溅射薄膜织物的色牢度没有明显影响。但是,在

表 2 初始含水率与纳米膜织物耐皂洗色牢度的关系

Tab.2 Relationship between initial moisture content and colorfastness to soaping of nano-films fabrics 级

织物 基材	初始含水率/%					
	0	10	30	50	70	90
涤纶	3~4	3~4	3~4	3~4	3~4	3~4
棉	0	0	0	0	0	0
蚕丝	0	0	0	0	0	0

实验过程中发现:随着纤维材料初始含水率的增加,磁控溅射镀膜腔室达到本底真空的时间延长;在相同初始含水率的情况下,疏水性的涤纶织物比亲水性的棉织物达到本底真空的时间要短得多,如图 1 所示。结合表 2 和图 1 结果,并结合磁控溅射仪器的工作原理,经分析讨论获知,样品的初始含水率仅仅影响磁控溅射镀膜设备达到设定的本底真空度的时间,而在达到了该设定的真空度前提下,腔室内高度真空的环境使织物上的实际含水率都已达到几乎相同的状态(含水率几乎为零),因而在本实验范围内,织物的初始含水率对磁控溅射薄膜与基底材料的结合牢度几乎没有影响。当然,对于连续化加工的磁控溅射生产线而言,由于织物是以一定的速度连续进入腔室,因而初始含水率的差别可能在一定程度上影响腔室内的实际真空度和织物上的实际含水率,以致影响镀膜效果。

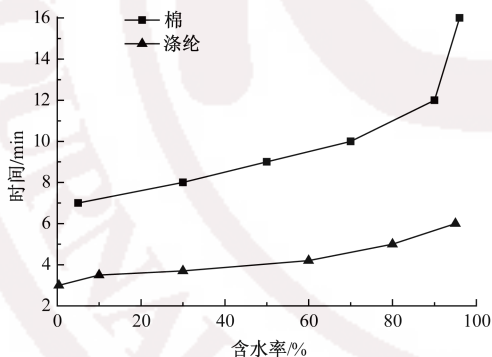


图 1 初始含水率与磁控溅射本底真空时间关系

Fig.1 Relationship between initial moisture content of fabrics and vacuum time

涤纶织物比棉织物易达到本底真空是因为棉纤维含有较多的亲水性基团,对水的结合力较强,要把这些较强结合的水分抽出需要更长的抽真空时间。

2.3 等离子体处理对纳米膜织物牢度影响

织物的低温等离子体表面改性是利用等离子体中的高能粒子,如电子、离子等,对纤维表面的氧化、刻蚀等作用,除去纤维表面的弱界面层,增加纤维的极性及其表面粗糙度,活化纤维,使纤维与其他材料的化学键合、物理嵌合作用增强,进而增强其他材料与纤维界面之间的结合牢度^[20-23]。同时,低温等离子

体表面改性也是一种干法处理方法,有利于与磁控溅射薄膜结构生色这种干法着色方法相配合,因而,研究了低温等离子体表面改性对涤纶、棉和蚕丝织物磁控溅射样品色牢度的影响实验,结果如表 3 所示。

表 3 薄膜织物耐皂洗色牢度

Tab.3 Color fastness to soaping of magnetron

织物基材	sputtering coated fabrics 级	
	未处理	氧等离子体处理
涤纶	3~4	4
棉	0	0
蚕丝	0	0

由表 3 可知,经氧等离子体表面改性处理后的涤纶基底上磁控溅射薄膜的耐皂洗色牢度从 3~4 级提高到 4 级,表明氧等离子体表面改性有利于提高涤纶织物基材与磁控溅射薄膜之间的结合牢度。然而,棉纤维和蚕丝纤维的织物经低温等离子体表面改性后,磁控溅射薄膜织物的耐皂洗色牢度没有得到改善。

为进一步了解低温等离子体表面改性对棉和蚕丝等天然纤维基材上磁控溅射薄膜生色织物色牢度的影响,对棉和蚕丝织物进行了进一步的实验,一方面降低皂洗温度至室温,另一方面改变等离子体表面改性处理功率,结果如图 2 所示。可以看出:当氧等离子体表面改性处理的功率增加到 50 W 时,棉和蚕丝织物上磁控溅射薄膜的结合牢度似乎略有提高;随着氧等离子体处理功率的进一步增大,磁控溅射薄膜与织物的结合牢度表现得越来越差。综合表 3 和图 2 信息可知,氧等离子体表面改性处理对磁控溅射薄膜与不同纤维材料基底的结合牢度具有不同的影响。由纤维材料的理化性能以及 SEM 照片分析认为,涤纶织物基材上磁控溅射膜耐皂洗色牢度好的根本原因是因为涤纶属热塑性纤维,当磁控溅射的高能粒子沉积到纤维上时其动能转化为热能,使粒子沉积点的纤维在瞬间局部软化甚至熔融,产生局部包埋粒子或粘结粒子的效果。低温等离子体处理使涤纶表面的粗糙度增加,在高速溅射粒子的作用下更易局部软化和熔融,对金属粒子的粘结作用更显著,表现为更好的耐皂洗色牢度。而棉和蚕丝纤维无热塑性,对溅射粒子无熔融粘结作用,且棉和蚕丝均为亲水性纤维,在皂洗过程中易吸湿溶胀,水分子的侵入会削弱纤维与纳米粒子之间的作用力,使膜层易脱落。经等离子体处理后,织物表面的纤维分子有一定的损伤或有一定的脆弱点,在皂洗过程中表面活性剂和机械力的作用下,已损伤或已有脆弱点的纤维更易水解溶落^[24-25],溅射在织物

上的粒子也随之脱落,表现为更差的耐皂洗色牢度。

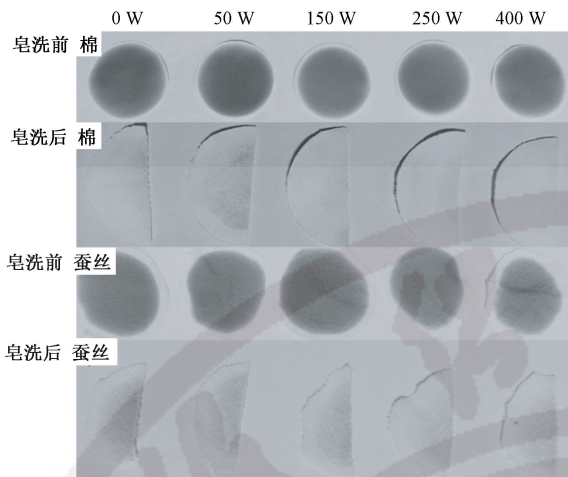


图 2 氧等离子体改性处理功率对磁控溅射薄膜织物的耐皂洗色牢度影响

Fig.2 Effect of oxygen plasma treatment power on color fastness to soaping of magnetron sputtering coated fabrics

2.4 磁控溅射镀膜织物的形貌分析

图 3 示出涤纶、棉和蚕丝纤维的表面形貌图。可以看出:涤纶表面光滑;棉纤维表面呈微孔结构,扭曲且表面粗糙;蚕丝纤维表面较光滑,粗糙度较低,有明显的纵向条纹。

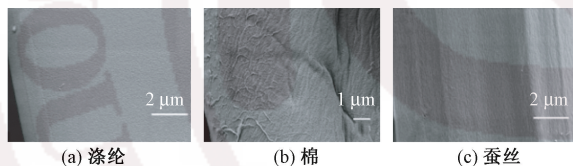


图 3 涤纶、棉和蚕丝纤维的表面形貌图
Fig.3 FESEM images of original polyester(a), cotton(b) and silk fiber(c) surfaces

图 4 为磁控溅射镀膜织物的表面形貌图。可以看出:无论是金属铜粒子还是金属钛粒子溅射到涤纶表面上,金属粒子都呈规则圆形且粒径较小,分布均匀,金属粒子注入或是半包埋在纤维上,粒子周围有纤维熔融粘结的现象;棉纤维上的金属粒子呈针状,细长且粒度小,金属粒子部分嵌入棉纤维表面微孔结构内,部分附着在纤维表面;蚕丝纤维表面上的金属粒子基本呈圆形,粒径大小不一,分布较分散,部分金属粒子嵌在蚕丝纤维表面微孔中,部分附着在纤维表面。不同纤维基材上粒子形貌的差别可能与纤维表面形貌的差别相关。棉纤维表面多孔、粗糙、扭曲,可能对金属粒子在其表面的沉积成形有一定的导向性,致使金属粒子呈针状;涤纶和蚕丝纤维表面光滑,金属粒子的沉积几乎各向同性,粒子呈圆形。

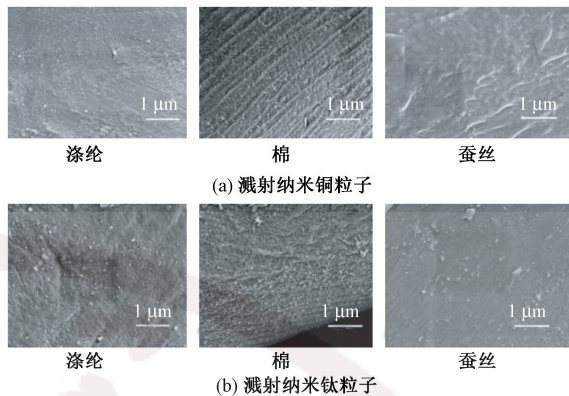


图 4 磁控溅射纳米粒子的纤维表面形貌图
Fig.4 FESEM images of copper nano-particles (a) and titanium nano-particles (b) magnetron sputtered fiber surfaces

图 5 示出磁控溅射金属纳米薄膜织物皂洗后纤维的表面形貌。可清晰地观察到,经皂洗后涤纶表面依然有较多的粒子存在,而在棉和蚕丝纤维上的粒子几乎全部脱落。

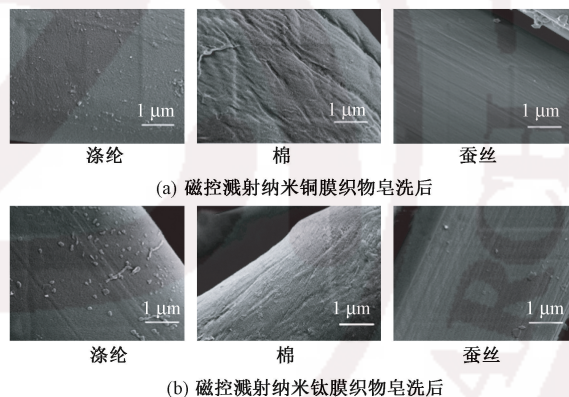


图 5 磁控溅射纳米膜织物皂洗后的纤维表面形貌图
Fig.5 FESEM images of magnetron sputtered and soap washed sample surfaces. (a) Copper nano-particles sputtered and soap washed; (b) Titanium nano-particles sputtered and soap washed

溅射过程通常被认为是弹性碰撞的直接结果,溅射完全是动能的交换过程^[4]。高能溅射粒子沉积到纤维表面时动能转换成热能。经查阅资料^[4]获知,铜的溅射能量阈值为 17 eV,钛的溅射能量阈值为 20 eV。一定的能量(E)与一定的质量(m)相对应,如质能方程(1)所示。玻尔兹曼常数是关于温度和能量的物理常数,将粒子的能量从电子伏特转换到开氏温度,如能热转换方程(2)所示。

$$E = mc^2 \tag{1}$$

$$E = \frac{3}{2}kT \tag{2}$$

式中: c 为光速 m/s ; T 为热力学温度, K ; k 为玻尔兹

曼常数, 1.38×10^{-23} J/K。由式(1)和(2)计算出电子经过 1 V 的电位差加速后的动能, 最终可得该电子在 1 V 的电位差加速后产生的温度高达 10^5 °C (不考虑能量损失)^[4]。涤纶为聚酯纤维, 当温度为 230~240 °C 时, 达到涤纶的软化点, 非晶区的分子链运动加剧, 分子之间的作用力被拆开。当磁控溅射的高能金属粒子沉积到纤维表面时, 粒子的动能转换成热能, 足以使粒子与纤维接触点位置的涤纶瞬间局部软化甚至熔融, 对溅射粒子起到粘结作用, 故而涤纶织物基材上磁控溅射纳米粒子膜的结合牢度好。棉纤维为典型的纤维素纤维, 蚕丝纤维则为典型的蛋白质纤维, 二者均不存在软化点, 高能粒子沉积到纤维表面时部分注入到纤维表面微孔中, 部分附着在纤维表面, 纤维对粒子无粘结作用, 粒子与纤维之间的作用力较弱。这无疑是棉和蚕丝等天然纤维基材上磁控溅射膜的结合牢度不及涤纶基材的根本原因。

结合表 1 和图 4、5 进一步分析, 涤纶、棉和蚕丝 3 种不同纤维基材上磁控溅射膜的耐摩擦色牢度差别不大, 而耐皂洗色牢度差别悬殊。此外, 棉和蚕丝表面沉积的金属粒子都有部分嵌入纤维表面的现象, 这与棉和蚕丝织物上磁控溅射膜在皂洗过程中易整体脱落的现象似乎不相吻合。这些现象都促使进一步思考纤维亲疏水性差异对磁控溅射结构生色膜耐皂洗色牢度的重要影响。棉和蚕丝均为亲水性纤维, 在皂洗过程中纤维易吸湿溶胀, 溶胀后的纤维微隙变大, 纳米粒子与纤维之间的作用力削弱, 即使有部分嵌入纤维表面的粒子也易松动, 在表面活性剂和机械力的作用下更易脱落。这可能是解释棉和蚕丝基材上磁控溅射膜的耐皂洗色牢度比耐摩擦色牢度差得多的原因, 也是解释棉和蚕丝纤维上似乎有很多粒子嵌入纤维微孔, 但耐皂洗色牢度却很差的原因。涤纶是一种疏水性纤维, 水的存在对纤维的膨化和纱线的吸湿蠕动等影响很小, 而且前述的熔融粘结作用对纳米粒子起到很好的稳固作用, 因而涤纶基材上磁控溅射膜的耐皂洗色牢度明显优于棉和蚕丝基材上的状况。

在探明上述棉和蚕丝基材上磁控溅射膜结合牢度差的根本原因以及皂洗过程中水对削弱纤维和粒子之间作用力的负面作用后, 本文课题组尝试从提高纤维表面接受纳米粒子的粘结活性和降低织物表面润湿性 2 方面对纤维进行改性处理, 取得了显著提高棉和蚕丝织物上磁控溅射膜结合牢度的预期效果, 为拓展磁控溅射技术在纺织品生态着色和功能整理方面的应用做了有益的尝试。

3 结 论

以涤纶、棉和蚕丝 3 种典型纤维的织物作为柔性基底材料, 在室温条件下, 采用直流磁控溅射法沉积纳米铜和纳米钛薄膜, 研究了不同纤维基底材料与磁控溅射纳米膜的结合牢度不同的原因, 得到如下主要结论。

1) 纤维基材的初始含水率并非是影响不同亲疏水性纤维基材上磁控溅射膜结合牢度的主要原因。在正常的磁控溅射设备条件下, 初始含水率只影响达到设定腔室真空度的时间, 而不影响磁控溅射膜的结合牢度。

2) 低温等离子体表面改性有利于进一步提高涤纶织物基材上磁控溅射膜的结合牢度, 但不能改善棉和蚕丝等天然纤维织物基材上磁控溅射膜的结合牢度, 过强的等离子体处理甚至会进一步削弱天然纤维基材与磁控溅射纳米粒子的结合力。

3) 涤纶为热塑性纤维, 存在软化点, 磁控溅射高能粒子沉积到纤维表面时动能转化为热能, 使涤纶瞬间局部软化甚至熔融, 粘结溅射粒子展示出较高的结合强度, 且涤纶为疏水性纤维, 水对涤纶微结构的影响小, 皂洗过程几乎不影响纳米粒子对基底织物的结合牢度。棉和蚕丝纤维并非热塑性纤维, 没有软化点, 纤维对磁控溅射粒子无熔融粘结作用, 而且棉和蚕丝均为亲水性纤维, 具有高吸湿溶胀性, 皂洗过程中水分子的侵入削弱纤维和纳米粒子间的作用力, 且溶胀后的纤维空隙变大, 即使有部分嵌入的粒子也会松动脱落, 致使溅射膜与织物基材的结合牢度差, 易整层脱落。

FZXB

参考文献:

- [1] 宋心远. 结构生色和染整加工:—[J]. 印染, 2005, 17: 46-48.
SONG Xinyuan. Structural color and dyeing and finishing processing: I [J]. China Dyeing & Finishing, 2005, 17: 46-48.
- [2] KINOSHITA S, YOSHIOKA S. Structural colors in nature: the role of regularity and irregularity in the structure [J]. Chemphyschem, 2005, 6(8): 1442-1459.
- [3] 张鹭, 袁伟, 周宁, 等. 结构生色及其染整应用:—[J]. 印染, 2012, 38(13): 44-47.
ZHANG Ao, YUAN Wei, ZHOU Ning, et al. Structural color and its application in dyeing and finishing: I [J]. China Dyeing & Finishing, 2012, 38(13): 44-47.
- [4] 张以忱. 真空镀膜技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 82-225.

- ZHANG Yichen. Vacuum coating technology [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 82-225.
- [5] HAN Zhiwu, WU Liyan, QIU Zhaomei, et al. Microstructure and structural color in wing scales of butterfly *Thaumantis diores* [J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(4): 535-540.
- [6] GRINDSTAFF J L, LOVEM M B, BURTKA J L, et al. Structural coloration signals condition, parental investment, and circulating hormone levels in Eastern bluebirds (*Sialiasialis*) [J]. Journal of Comparative Physiology A, 2012, 198(8): 625-637.
- [7] 苏喜林, 郭丽芬, 张旺, 等. 一种镀膜材料及其制备方法: 2007101606589 [P]. 2009-07-01.
- SU Xilin, GUO Lifan, ZHANG Wang, et al. A coating material and its preparation method: 2007101606589 [P]. 2009-07-01.
- [8] 叶丽华, 杜文琴. 结构色织物的光学性能 [J]. 纺织学报, 2016, 37(8): 83-88.
- YE Lihua, DU Wenqin. Optical properties of structured colored fabrics [J]. Journal of Textiles Research, 2016, 37(8): 83-88.
- [9] DIOP D K, SIMONOT L, DESTOUCHES N, et al. Magnetron sputtering deposition of Ag/TiO₂ nanocomposite thin films for repeatable and multicolor photochromic applications on flexible substrates [J]. Advanced Materials Interfaces, 2015, 2(14): 1-9.
- [10] 袁小红. 基于表面沉积技术的多功能结构生色纺织品的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2017: 81-89.
- YUAN Xiaohong. Research on multifunctional structural coloring-producing textiles based on surface deposition technology [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017: 81-89.
- [11] YUAN Xiaohong, WEI Qufu. Structural colour of polyester fabric coated with Ag/TiO₂ multilayer films [J]. Surface Engineering, 2016, 33(3): 231-236.
- [12] 徐文正, 魏取福, 袁小红, 等. 磁控溅射制备 PET 非织造布基 Ag 膜的结构及其电磁屏蔽性能 [J]. 材料科学与工程学报, 2018, 36(6): 932-935, 992.
- XU Wenzheng, WEI Qufu, YUAN Xiaohong, et al. Structure and electromagnetic shielding properties of Ag film based on PET nonwoven by magnetron sputtering [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2018, 36(6): 932-935, 992.
- [13] 叶丽华, 杜文琴. 磁控溅射工艺参数对涤纶织物结构色出色效果的影响 [J]. 五邑大学学报 (自然科学版), 2015, 29(3): 16-22.
- YE Lihua, DU Wenqin. Effect of magnetron sputtering parameters on excellent color effect of polyester fabric structure [J]. Journal of Wuyi University (Natural Science Edition), 2015, 29(3): 16-22.
- [14] 蔡珍. 磁控溅射镀色织物制备及其色牢度研究 [D]. 江门: 五邑大学, 2018: 1-8.
- CAI Zhen. Preparation and color fastness of magnetron sputtering coated fabrics [D]. Jiangmen: Wuyi University, 2018: 1-8.
- [15] SCHOLZ J, NOCKE G, HOLLSTEIN F, et al. Investigations on fabrics coated with precious metals using the magnetron sputter technique with regard to their anti-microbial properties [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 192(2): 252-256.
- [16] 刘琼溪, 张欣, 余荣沾, 等. 纳米生色面料防紫外线性能研究 [J]. 染整技术, 2019, 41(6): 13-15.
- LIU Qiongxi, ZHANG Xin, YU Rongzhan, et al. Study on UV protection of nano-colored fabrics [J]. Textile Dyeing and Finishing, 2019, 41(6): 13-15.
- [17] 刘琼溪, 张欣, 余荣沾. 纳米生色技术的原理与优势 [J]. 染整技术, 2019, 41(2): 3-6.
- LIU Qiongxi, ZHANG Xin, YU Rongzhan. Principle and advantage of nano-color generation technology [J]. Textile Dyeing and Finishing, 2019, 41(2): 3-6.
- [18] 蔡再生. 纤维化学与物理 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2004: 114-116.
- CAI Zaisheng. Fiber chemistry and physics [M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 2004: 114-116.
- [19] 代国亮. 聚酯纤维及织物的电子束辐照改性 [D]. 上海: 东华大学, 2015: 36-57.
- DAI Guoliang. Electron beam irradiation modification of polyester fibers and fabrics [D]. Shanghai: Donghua University, 2015: 36-57.
- [20] 汪建华, 张申勇. 等离子体处理提高真丝织物亲水性的研究 [C] // 21 世纪信息技术生态纺织品国际研讨会. 北京: 中国科学技术协会, 2002: 427-431.
- WANG Jianhua, ZHANG Shenyong. Study on improving the hydrophilicity of silk fabrics by plasma treatment [C] // International Symposium on Information Technology Ecological Textiles for the 21st Century. Beijing: Association for Science and Technology, 2002: 427-431.
- [21] 谷笑雨, 戚涵姝, 李昊原, 等. 低温等离子体处理对高分子材料表面改性的研究进展 [J]. 化学工程与装备, 2016(12): 4-6.
- GU Xiaoyu, QI Hanshu, LI Haoyuan, et al. Research progress on surface modification of polymer materials by low-temperature plasma treatment [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2016(12): 4-6.
- [22] 耿轶凡, 张佩华. 低温低压等离子体处理对涤纶织物吸湿性能的影响 [J]. 国际纺织导报, 2009(4): 34-36.
- GENG Yifan, ZHANG Peihua. Effect of low temperature and low pressure plasma treatment on moisture absorption of polyester fabric [J]. China Textile Leader, 2009(4): 34-36.

