

涤纶基材表面沉积 Ag/ZnO 复合膜形貌结构及性能研究

孟灵灵¹ 黄新民¹ 魏取福² 王小慧¹

(1.盐城工学院纺织服装学院,盐城 224051;2.江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122)

摘 要 以组织结构不同的纯涤纶非织造布、机织布、针织布作为基材,采用直流射频共溅法,在织物表面沉积 Ag/ZnO 复合膜,通过扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱仪对镀膜织物的表面形貌以及结构成分进行分析,测试了镀膜织物的抗静电、抗紫外线性能。结果表明:沉积 Ag/ZnO 复合膜后,机织布表面最不平整,针织布表面最平整;纯涤纶非织造布的结晶度较低。X 射线光电子能谱表征证明 Ag 以单质形式存在于纯涤纶非织造布表面;纯涤纶非织造布的抗静电性最差,针织布最好;机织布抗紫外线性能最好,纯涤纶非织造布最差。

关键词 直流射频共溅法,Ag/ZnO 复合膜,结构,性能

Study on the structure and property of Ag/ZnO composite film deposited on the surface of polyester substrate

Meng Lingling¹ Huang Xinmin¹ Wei Qufu² Wang Xiaohui¹

(1.College of Textile & Clothing,Yancheng Institute of Technology,Yancheng 224051;
2.Key Laboratory of Eco-Textiles,Ministry of Education,Jiangnan University,Wuxi 214122)

Abstract The pure polyester non-woven fabrics,woven fabrics and knitted fabrics with different organizational structures were selected as the substrate.Firstly,the Ag/ZnO composite films were deposited on the surface of polyester fabric by DC/RF co-sputtering method.The surface morphology and structure of the samples were analyzed by SEM,XRD,XPS,and then tested the antistatic and anti-ultraviolet properties.The experimental results shown that the nanoparticles deposited on the surface of the woven fabric were the most uneven,and the surface of the knitted fabric was the most flat.The surface of the nonwoven fabric was Ag/ZnO composite.The crystallinity of the film was low.XPS characterization indicated that silver existed in elemental form.In the structural chromogenic test,the knitted fabric was the substrate with the smallest brightness.The nonwoven was the substrate with the worst antistatic property,and the knitted fabric was the best.The woven fabric was the substrate sample with the best UV resistance and the worst nonwoven.

Key words DC/RF co-sputtering method,Ag/ZnO composite film,structure,performance

制备 Ag/ZnO 复合膜材料的方法有很多^[1-4],但由于设备和试剂问题,或者反应时间过长限制了该复合膜的应用,因此,开发简单而快速的制备纳米薄膜复合材料的方法显得尤为重要。磁控溅射技术是一种非常有效的薄膜沉积方法,可以制备多种复合型功能性薄膜,同时利用磁控溅射技术实现纺织品表面功能化,符合绿色生态理念,更贴近于现代生活。

有关薄膜溅射沉积技术以及应用性能研究已有相关报道^[5-8],但对于在织物表面沉积 Ag/ZnO 复

合膜研究很少,目前主要是利用化学镀方法沉积复合膜。该方法污染严重,而磁控溅射技术污染小,薄膜溅射均匀并且性能更好。本研究采用直流射频共溅法,在保持溅射功率、压强、时间、气体流量一定的条件下,以组织结构不同的纯涤纶非织造布、针织布、机织布为基材,在织物表面沉积 Ag/ZnO 复合膜,利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱仪对镀膜织物的表面形貌及结构成分进行表征并对其抗静电、抗紫外线性能进行分析。

基金项目:江苏省产学研前瞻性项目(BY2016065-51,BY2016065-28);中国纺织工业联合会科技指导项目(2014052,2016044,2016061)

作者简介:孟灵灵(1980-),女,博士,副教授,主要研究方向为纳米功能纺织材料。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

靶材:质量比为 99.999% 的高纯 Ag 靶和 Zn 靶。

基材:纯涤纶非织造布(克重 $1.48\text{g}/\text{m}^2$, 厚度 0.54mm);机织布(克重 $3.67\text{g}/\text{m}^2$, 厚度 0.49mm),经纬密度分别为 150 根/10cm、100 根/10cm;针织布(克重 $2.23\text{g}/\text{m}^2$, 厚度 0.62mm)。将机织布、纯涤纶非织造布、针织布剪成直径 12cm 的圆形,用丙酮溶液洗涤样品以除去杂质,然后将样品放在玻璃杯中,用玻璃棒搅拌并用等离子水洗涤,取出烘干后放在样品袋中保存备用。

扫描电子显微镜(SEM, S4800 型),日本 Hitachi 公司;X 射线衍射仪(XRD, X'Pert-Pro MRD 型),荷兰 Philips 公司;能谱仪(EDX, TM3030 型),美国 KRATOS 公司;织物感应式静电测试仪[YG(B) 342E 型],温州市大荣纺织仪器有限公司;紫外线透过率测试仪(UV-2000 型),美国 Labsphere 公司;X 射线光电子能谱仪(XPS, Axis Ultra HAS 型),岛津/KRATOS 公司。

1.2 Ag/ZnO 复合膜的溅射沉积

通过直流溅射将靶沉积在机织布、纯涤纶非织造布和针织布表面,然后再通过射频方式将 Ag/ZnO 薄膜沉积在基材表面。由于在高真空环境中 Ag 很可能被氧化,最终导致溅射在不同基材表面的 Ag 薄膜被氧化,影响实验结果,所以在溅射反应之前要在 Ag 薄膜表面沉积一层 ZnO 薄膜。在基材表面先溅射 Ag 薄膜(工艺参数为溅射功率 80W、溅射时间 30min、溅射压强 0.9Pa),然后在 Ag 薄膜表面溅射 ZnO 薄膜(工艺参数为溅射功率 150W、溅射时间 30min、溅射压强 0.9Pa),得到 Ag/ZnO 复合膜。

1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜观察镀膜织物的表面形貌;采用 X 射线衍射仪分析镀膜织物的物相结构,扫描范围 $2\sim 90^\circ$;采用 X 射线光电子能谱仪分析镀膜织物的元素组成。

采用织物感应式静电测试仪进行抗静电性能测试,测试前将镀膜织物在空气中静置 6h。设定温度为 24°C 左右,湿度为 $(35 \pm 5)\%$ 。将样品剪成 $4.5\text{cm} \times 4.5\text{cm}$ 规格,放入机器夹板中,点击运行,读取静电电压值以及时间(半衰期),每个样品分别测量 4 次,取平均值。

采用紫外线透过率测试仪对镀膜织物进行抗紫

外线性测试,每种样品选 5 个不同的点进行测试,取平均值,评价指标包括长波紫外线透射率(T_{UVA})、中波紫外线透射率(T_{UVB})和紫外线防护系数(UFP)。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为沉积 Ag/ZnO 复合膜后织物的 SEM 图。由图 1(a)可以看出:沉积 Ag/ZnO 复合膜后,纯涤纶非织造布表面的纳米颗粒大小较为均匀,纳米颗粒粒径为 1.394nm ,有少量大尺寸纳米颗粒以团聚的形式存在,这主要与沉积过程有关。从图 1(b)看出,沉积 Ag/ZnO 复合膜后,机织布表面极不平整,纳米颗粒粒径较大,为 1.897nm 。从图 1(c)看出,针织布表面表面最平整,其表面的纳米颗粒最小,粒径为 0.987nm 。纯涤纶非织造布和机织布表面的纳米颗粒粒径较大,主要是因为溅射粒子在增多,因此靶材粒子可以获取更大的能量,所以沉积的粒子也在增多,造成纳米颗粒粒径较大^[9-11]。

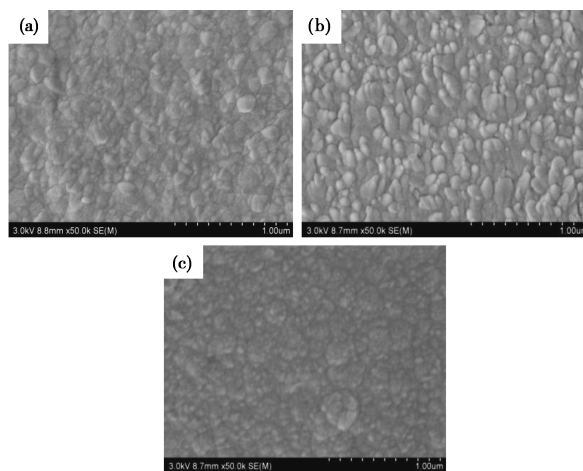


图 1 沉积 Ag/ZnO 复合膜后织物的 SEM 图
[(a)纯涤纶非织造布;(b)机织布;(c)针织布]

2.2 EDX 分析

图 2 为沉积 Ag/ZnO 复合膜后纯涤纶非织造

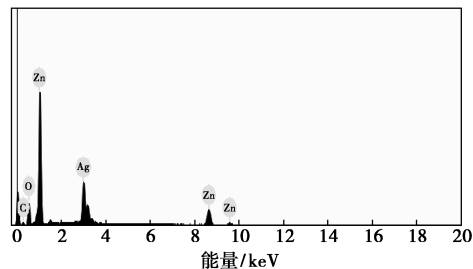


图 2 沉积 Ag/ZnO 复合膜后纯涤纶非织造布的 EDX 能谱图

布的 EDX 能谱图。从图可以观察到 Zn、O、C、Ag 元素,证明 Ag、ZnO 已沉积在纯涤纶非织造布表面,并且 Zn 元素质量分数最大。

图 3 为沉积 Ag/ZnO 复合膜后纯涤纶非织造布的 EDX 映射图。从图可以看出,Ag 和 Zn 元素均匀分布在纯涤纶非织造布纤维表面。

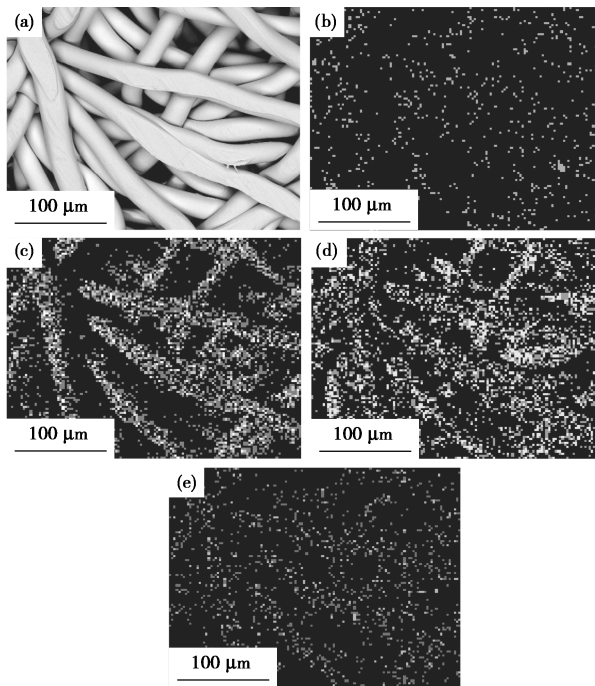


图 3 沉积 Ag/ZnO 复合膜后纯涤纶非织造布的

EDX 映射图

[(a) 纯涤纶非织造布; (b) C 元素; (c) O 元素; (d) Ag 元素; (e) Zn 元素]

2.3 XRD 分析

图 4 为沉积 Ag/ZnO 复合膜后织物的 XRD 谱图。由图看出,沉积 Ag/ZnO 复合膜后,纯涤纶非织造布的衍射峰出现在 $2\theta = 38.71^\circ$ 、 44.89° 处,对应 Ag(111)和 Ag(200)晶面,由于 ZnO 薄膜位于 Ag 薄膜下面,所以结晶度相对较低。图中未发现 ZnO,可能与实验参数等有关,ZnO 依然以晶态的形式存在。

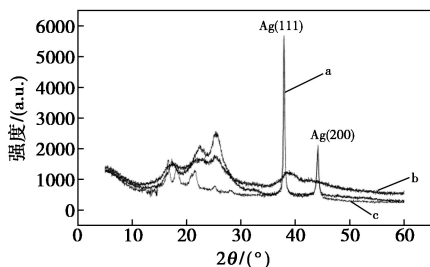


图 4 沉积 Ag/ZnO 复合膜后织物的 XRD 谱图

[(a) 纯涤纶非织造布; (b) 机织布; (c) 针织布]

2.4 XPS 分析

图 5 为沉积 Ag/ZnO 复合膜后纯涤纶非织造布的 XPS 全谱图及组成元素的 XPS 谱图。从图 5 (a)可以看出,纯涤纶非织造布中含有 Ag、Zn、O 和 C 元素;从图 5(b)可知,Ag_{3d} 出现 2 个峰,结合能分别为 373.30 eV 和 367.59 eV,对应 Ag_{3d3/2} 和 Ag_{3d5/2} 的内层电子,与金属 Ag 的结合能相对应,说明织物表面的 Ag 以单质形式存在。由图 5(c)可知,O_{1s} 的结合能为 529.8 eV。由图 5(d)可知,Zn_{2p} 出现 2 个峰,结合能分别为 1045 eV、1020 eV,对应 Zn_{2p1/2} 和 Zn_{2p3/2} 的内层电子,与金属 Zn 的结合能相对应。

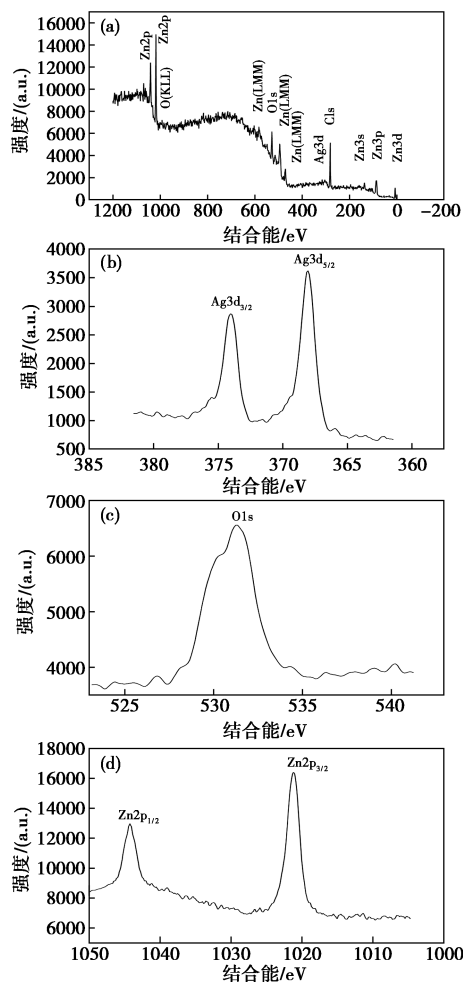


图 5 沉积 Ag/ZnO 复合膜后纯涤纶非织造布的 XPS 全谱图(a)及组成元素的 XPS 谱图(b—d)

[(b) Ag_{3d}; (c) O_{1s}; (d) Zn_{2p}]

2.5 抗静电性能测试

一般情况下,半衰期的数值越大,静电电压数值越大,说明材料抗静电性能越差。表 1 为半衰期技术指标,表 2 为沉积 Ag/ZnO 复合膜后织物的抗静电性能。

表 1 半衰期技术指标

等级	A 级	B 级	C 级
半衰期/s	≤ 2.0	≤ 5.0	≤ 15.0

表 2 沉积 Ag/ZnO 复合膜后织物的抗静电性能

样品	平均半衰期/s	高压断开瞬间静电电压平均值/V
纯涤纶非织造布	12.60	657
机织布	9.07	659
针织布	5.64	596

由表 2 可知:沉积 Ag/ZnO 复合膜后,纯涤纶非织造布半衰期时间最长,因此抗静电性能最差;针织布半衰期时间最短,因此抗静电性能最好。结合表 1 可知,沉积 Ag/ZnO 复合膜后,所有织物的抗静电性均属于 C 级。

2.6 抗紫外线性能测试

表 3 为沉积 Ag/ZnO 复合膜后织物的抗紫外线性能,图 6 为沉积 Ag/ZnO 复合膜后织物的透射率。结合表 3 和图 6 可知,沉积 Ag/ZnO 复合膜后所有织物均具有抗紫外线功能,其中机织布抗紫外线性能最好,纯涤纶非织造布抗紫外线性能最差。一般而言, $T_{(UVA)}$ 和 $T_{(UVB)}$ 数值越小,透射率越低,材料抗紫外线性能越强,同样 UPF 数值越高,材料抗紫外线性能也越好。根据国家标准,UPF > 30 , $T_{(UVA)} < 5\%$ 时,都可以称为防紫外线产品^[12-14]。

表 3 沉积 Ag/ZnO 复合膜后织物的抗紫外线性能

样品	$T_{(UVA)}/\%$	$T_{(UVB)}/\%$	UPF
纯涤纶非织造布	1.74	2.16	45.68
机织布	1.06	0.59	76.44
针织布	1.50	1.21	83.17

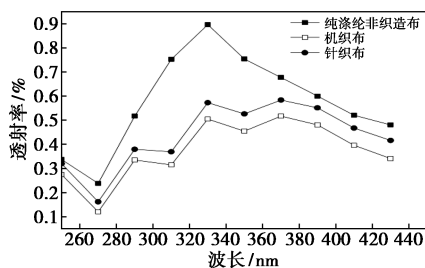


图 6 沉积 Ag/ZnO 复合膜后织物的透射率

3 结论

(1) SEM 分析表明,沉积 Ag/ZnO 复合膜后,

机织布表面极不平整,其表面纳米颗粒的粒径较大,为 1.897nm;针织布表面最平整,其表面的纳米颗粒最小,粒径为 0.987nm。

(2) XRD 分析结果表明,沉积 Ag/ZnO 复合膜后,纯涤纶非织造布的衍射峰出现在 $2\theta = 38.71^\circ$ 、 44.89° 处,对应 Ag(111)和 Ag(200)晶面,其结晶度较低;XPS 分析证明纯涤纶非织造布表面的 Ag 以单质形式存在。

(3) 沉积 Ag/ZnO 复合膜后,机织布的抗紫外线性能最好,纯涤纶非织造布的抗紫外线性能最差。

参考文献

- [1] 吴家斌,侯大寅,徐文正.磁控溅射 PP 基氧化锌/铜层状膜性能研究[J].安徽工程大学学报,2013,28(4):31-35.
- [2] 徐文正,魏取福.磁控溅射沉积 Ag/FC 功能纺织材料的制备及性能研究[D].无锡:江南大学,2017.
- [3] 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,2009,188(4):25-27.
- [4] 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.
- [5] 刘江峰.纤维基 ZnO/Ag/ZnO 多层膜的制备、形貌及光电性能研究[D].无锡:江南大学,2008.
- [6] 李芬,朱颖,李刘合,等.磁控溅射技术及其发展[J].真空电子技术,2011,24(3):49-54.
- [7] 杨雅岚.电磁屏蔽针织服装屏蔽作用的影响因素及机理[J].中国个体防护装备,2014(1):20-23.
- [8] 杨丽萍,刘锋,韩焕鹏.氧化锌材料的研究与进展[J].纳米材料与结构,2007,15(2):23-29.
- [9] 闫益.ZnO 薄膜生长初期形貌以及 ZnO 基薄膜的光学性质[D].苏州:苏州大学,2007.
- [10] 田静博,刘琳,钱建华,等.纳米氧化锌的制备技术与应用研究进展[J].化学工业与工程技术,2008,2(9):46-49.
- [11] Liu K H, Gao P, Xu Z, et al. In situ probing electrical response on bending of ZnO nanowires inside transmission electron microscope[J]. Applied Physical Letter, 2008, 92: 213105-213105-3.
- [12] 赵静,邓桦,李海霞.纳米氧化锌抗紫外和抗菌棉织物[J].印染,2009,10(8):19-21.
- [13] 洪剑寒,王鸿博,魏取福.氩气压强对 PET 基磁控溅射银膜结构及导电性能的影响[J].材料导报,2006,11(2):83-85.
- [14] 闫凯,姚正军.TZM 合金热浸铝涂层的纤维结构和循环氧化行为[J].材料科学与工程学报,2010,8(2):199-202.

收稿日期:2018-09-01

修稿日期:2019-11-21