

棉织物表面电镀锡及其抑菌性检测

张平¹, 赵旭堃¹, 佐同林^{2,*}, 杨召²

(1. 内蒙古商贸职业学院 艺术系, 内蒙古 呼和浩特 010080;

2. 内蒙古工业大学 轻工与纺织学院, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘要:以平纹棉织物为基布,用含有氨基和氰基的高分子溶胶无钡活化法使棉织物表面形成活化中心,再对其进行化学镀铜和电镀锡。运用扫描电子显微镜比较观察电镀锡前后的表面形态。研究了电镀锡前后棉织物表面的增重率,并用8099大肠埃氏杆菌对其进行抑菌性检测,结果发现抑菌率与增重率之间存在一定的非线性关系,且抑菌率随增重率的增大呈增大的趋势,增重率最高可达4.53%,抑菌率最高可达96.60%,说明电镀锡棉织物抑菌性有效,满足一定的生产生活需要。

关键词:棉织物;化学镀;电镀;金属化;抑菌性

中图分类号:TS190.92

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2016)07-0044-04

由于棉织物具有穿着舒适、吸湿性好、生产相对简单、价格便宜等诸多优点,被广泛应用于服装业。然而随着生活水平的不断提高,生存环境日益变化,再加上人体皮肤的代谢物和脱落物为细菌的生长提供了适宜的温床,人们也就难免会遭受各种细菌的困扰,轻者造成轻微过敏,重者甚至可以引发细菌感染,所以赋予棉织物抑菌性^[1-6]就变得尤为重要。本试验共分为三个阶段,即化学镀铜的预处理阶段、化学镀铜阶段^[7-12]、电镀锡阶段^[13-14],最后进行细菌培养与抑菌性检测,以期得到具有一定抑菌功能的纯棉织物。

1 实验部分

1.1 材料、药品及仪器

材料:纯棉坯布 98.25 g/m², 织物密度 20 根/cm, 纱线支数 165 tex。

药品:五水硫酸铜, 亚铁氰化钾, 2,2-联吡啶, 表面活性剂, 戊二醛, 无水乙醇, 硫酸亚锡, 金属锡, 氢氧化钠, 甲醛溶液, 酚磺酸, 平平加 O, 蒸馏水; 8099 大肠埃氏杆菌; EA 培养基, TSA 培养液, TSB 培养液。

仪器:78-1 型磁力加热搅拌器; GZX-9146MBE 型烘箱; HH-4 数显恒温水浴锅; KQ-300B 型超声波清洗器; DT-03 型低温等离子体处理仪; 无菌操作台; QUANTA FEG650 型扫描电子显微镜(FEI)。

1.2 实验流程与方法

工艺流程:棉织物样品制备→镀前准备(含等离子体处理和活化)→制备化学镀铜液→化学镀铜→水洗→烘干→制备电镀液→电镀锡→水洗→烘干抑菌性能测试。

1.2.1 镀前准备

棉织物表面电镀锡的第一步需克服无活化中心的障碍,传统的做法是在涤纶织物表面沉积一层具有高催化活性的金属钡层,但钡属于贵金属,成本较高,用于镀层的经济效益不大,不宜采用。本文利用以氰基和氨基为基础的高分子胶体铜盐的络合性为基础,制备铜-高分子溶胶,再将其负载到棉织物表面,经还原反应生成铜-纳米粒子作为催化活性中心,以引发后续的化学镀铜反应,这种新型无钡活化工艺用铜代替贵金属钡作为催化活性中心,既经济又可具操作,对实际生产具有重要的指导意义^[13]。

首先将铜盐与亚铁氰化钾、2,2-联吡啶混合,用去离子水定容至 50 ml 配成溶液,并进行电磁搅拌 30 min,制成含有铜的高分子溶胶,之后加入交联剂和无水乙醇,配成活化组分进行活化,再将经过等离子体处理过的布样放入其中持续 30 min,浸轧一次,以使反应完全,取出布样进行二浸二轧,重复以上操作 2 次,放入 70 °C 烘箱烘干。

1.2.2 化学镀铜

化学镀铜的组成液主要包括铜盐、络合剂、缓冲剂、还原剂、稳定剂等。具体做法是先用少量去离子水溶解计算量铜 CuSO₄、络合剂、碱;再按规定量配制稳定剂溶液,之后加入还原剂,并配以去离子水定容,不

收稿日期:2016-04-15

作者简介:张平(1975-),女,蒙古族,在读硕士研究生,研究方向为纺织工程。

* 通信作者:佐同林(1974-),男,讲师,主要从事纺织材料的结构与性能、功能性纺织品的设计与研究,E-mail:80068869@qq.com。

断搅拌。得到化学镀铜的织物后,将此织物取出烘干,用以接下来的电镀实验。

1.2.3 电镀锡

以溶液 pH 值、温度、时间为变量,按照 $L_9(3^4)$ 进行正交试验,因素水平数如表 1 所示。由此得出增重率和抑菌率的最佳组合方案。具体试验过程如下:在 267 ml 的赫尔槽中,以纯锡板(99.9%)为阳极,镀铜的棉织物为阴极进行电镀。在进行电镀实验过程中,需一边不断搅拌,一边将浓硫酸倒入去离子水中,水的体积约为电镀液的 70%,趁热缓慢加入 SnSO_4 ,搅拌 1 h,待其完全溶解后过滤,加入各种添加剂,并用去离子水稀释至规定体积。镀锡完成之后,分别用去离子水和无水乙醇进行洗涤。

表 1 因素水平表

水平	A 溶液 pH 值	B 温度/℃	C 时间 t/h
1	1.5	35	0.5
2	3.5	55	1.0
3	4.5	75	1.5

1.2.4 抑菌性实验

将每一个试样分别放置在小玻璃瓶内,在其上压一支玻璃棒,或用线将其两边固定。根据试样的纤维和整理类型选择灭菌方法,一般采用高压锅灭菌法。用适当的材料将装入试样的小玻璃瓶和瓶盖分别包覆后放在高压消毒锅内消毒(121 ℃,103 kPa,15 min)。从高压消毒锅取出小瓶和瓶盖,去掉包覆材料,放在干净工作台上干燥 60 min 后盖上瓶盖。

分别用新的移液器从稀释液(菌液)试管中取 1 ml 溶液用划线法涂布在 EA 平皿内(45~46 ℃),盖好盖子,一个稀释液制作 2 个平皿,待培养基凝固后,将平皿倒置,(37±2) ℃下培养 24~48 h。培养后,计数出现 30~300 个菌落平皿上的菌落数(CFU)。若最小稀释倍数的菌落数<30,则按实际数量记录;若无菌落生长,则菌落数记为<1^[15-17]。

1.2.5 抑菌率的计算与评价

$$\text{抑菌率}(\%) = \frac{C_t - C_T}{C_t} \times 100 \quad (1)$$

其中: C_t 为空白(圆圈)内的菌落数(个); C_T 为圆形布样上的菌落数(个)。

以抑菌值或抑菌率的计算值作为结果。当抑菌值或抑菌率计算结果为负数时,表示为“0”;当抑菌率计算值>99%,表示为“99%”。

2 结果与讨论

设计 $L_9(3^4)$ 正交表,对棉织物进行电镀锡,从而

得出增重率最大的最佳条件配组和抑菌率最大的条件配组,结果如表 2 所示。

表 2 电镀锡正交试验结果与分析(经水洗布样)

实验编号	溶液 pH 值 A	温度/℃ B	时间 t/h C	空列 D	增重率 /%	抑菌率 /%
1	1	1	1	1	0.91	95.10
2	1	2	2	2	0.99	95.64
3	1	3	3	3	4.53	96.60
4	2	1	2	3	1.69	95.90
5	2	2	3	1	1.44	96.38
6	2	3	1	2	0.38	95.60
7	3	1	3	2	2.92	96.14
8	3	2	1	3	1.99	95.92
9	3	3	2	1	4.42	96.45
K_1	2.14	1.84	1.09	2.26		
K_2	1.17	1.48	2.37	1.43		
K_3	3.11	3.11	2.74	2.74		
极差 R	1.94	1.64	1.65	1.31		
主次因素	A>C>B>D					
最优方案	A ₃ B ₃ C ₃					
k_1	95.78	95.72	95.54	95.98		
k_2	95.96	95.98	96.00	95.79		
k_3	96.17	96.22	96.37	96.14		
极差 R	0.39	0.50	0.83	0.35		
主次因素	C>B>A>D					
最优方案	A ₃ B ₃ C ₃					

2.1 棉织物表面金属化前后表面形态

用 QUANTA FEG650 型扫描电子显微镜对织物拍照,对比电镀前后织物表面的变化,从宏观角度分析镀锡棉织物在表面的分布情况。

图 1 是棉织物在电镀锡前后的 SEM 照片。图 1(a)为电镀锡之前的表面形态,其表面被严重刻蚀,但纤维表面还算光滑均匀,未见异常物质附着;而图 1(b)表面有明显的附着物,且凹凸不平。通过电镀锡前后纤维表面形态对比,说明棉织物在电镀前后发生了明显的变化。

2.2 电镀锡后棉织物的增重率

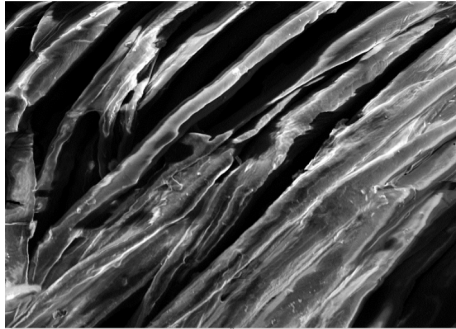
引入织物增重率的概念,即织物经电镀锡处理后的重量变化,增重率可以直观地表达出进行金属化整理到布样上的有效金属含量,亦对后面布样的抑菌率测试具有量化指导作用。增重率公式可表示为:

$$\text{增重率}(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \times 100 \quad (2)$$

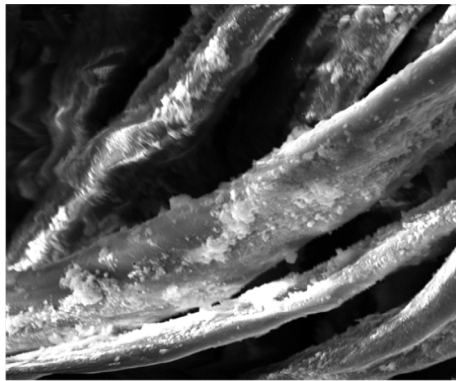
其中: m_1 为镀锡之前的棉织物克重(g); m_2 为镀锡之后的棉织物克重(g)。

综合表 3 和表 2 可以得出,当 pH=1.5,温度控制在 75 ℃左右,反应时间为 1.5 h 时,棉织物的增重率

达到最大值 4.53%，此时织物的抑菌率也达到最大为 96.60%，而正交试验所得出的最优方案为 $A_3B_3C_3$ ，即 $pH=4.5$ ，温度为 $75\text{ }^\circ\text{C}$ ，反应时间 1.5 h，这与正交表中的第 3 组试验不符，由此显示出正交试验的必要性。经过加试试验发现，组合 $A_3B_3C_3$ 的方案所得抑菌率大于 $A_1B_3C_3$ 的方案，即 $A_3B_3C_3$ 为真正的优方案。



(a) 电镀前棉织物表面



(b) 电镀后棉织物表面

图 1 棉织物电镀锡前后表面形态结构

表 3 织物电镀锡后增重率变化

试样编号	镀锡前织物克重 m_1 /g	镀锡后织物克重 m_2 /g	增重率/%
第 1 组	1.751	1.767	0.91
第 2 组	1.798	1.816	0.99
第 3 组	1.895	1.985	4.53
第 4 组	1.865	1.897	1.69
第 5 组	1.846	1.873	1.44
第 6 组	1.839	1.846	0.38
第 7 组	1.829	1.884	2.92
第 8 组	1.819	1.856	1.99
第 9 组	1.795	1.878	4.42

2.3 电镀锡后增重率对抑菌性的影响

结合表 4 和表 2 可知，棉织物增重率达到最大值时的水平组合为 $pH=4.5$ ，镀液温度 $75\text{ }^\circ\text{C}$ ，时间 1.5 h。由图 2 可以看出，所得布样的抑菌率均集中在 95.10% 以上，且随棉织物增重率的增加，呈上升的趋

势，最高可达 96.60% 以上，表明镀锡棉织物对大肠杆菌具有一定的抑制作用。

表 4 电镀锡棉织物 EA 培养大肠杆菌菌落数及抑菌率

试样编号	布样菌落数 /个	对照组菌落数 /个	抑菌率 /%
1#	14	286	95.10
2#	12	275	95.64
3#	10	294	96.60
4#	12	293	95.90
5#	10	276	96.38
6#	12	273	95.60
7#	11	285	96.14
8#	12	294	95.92
9#	10	282	96.45

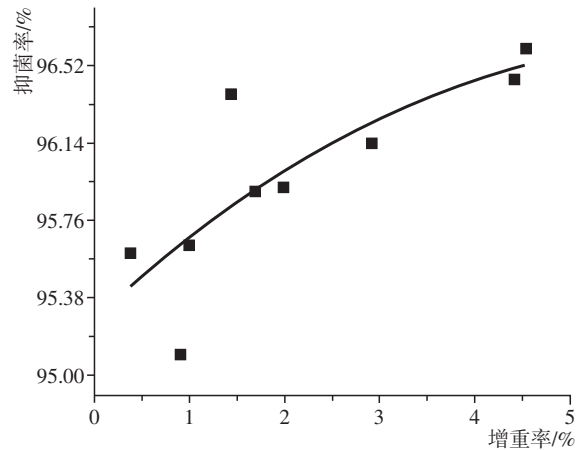


图 2 抑菌率随电镀锡增重率的非线性拟合

表 5 方差分析表

	自由度	方差	均方差	F 值	显著性
变量	2	1.181 58	0.590 79	5.429 94	0.045 07
误差	6	0.652 82	0.108 8		
合计	8	1.834 4			

$$y = a + bx + cx^2 \quad (3)$$

在上面的多项式拟合方程中， $a = 95.28$ ， $b = 0.43$ ， $c = 0.07$ ，Adj.R-Square 值四舍五入到 1，说明拟合有效。由表 5 方差分析表知， $F_A = 5.429 94 > F_{0.05}(2, 6) = 5.14$ ， F 分布的概率值为 0.045 07，也小于 0.05，说明增重率对抑菌率的影响显著。由于试验指标抑菌率越大越好，从表 2 可以看出，在不考虑交互作用的前提下，最优方案应取因素最大 K 值所对应的水平，即为 $A_3B_3C_3$ 。表明镀锡棉织物对大肠杆菌具有一定的抑制作用。

3 结论

棉织物经过化学电镀锡后，SEM 显示纤维被严重刻蚀，甚至发生断裂，这主要是预处理阶段中的等离子

体刻蚀化学镀铜阶段的腐蚀引起的。另外,棉织物表面形成一层结节状白色物质,这主要是由所镀锡层堆积造成的。经过对镀锡棉织物表面锡含量(布样增重率)影响因素溶液 pH 值、水浴温度 T_w 、电镀时间的研究,发现当 $\text{pH}=4.5$, 镀液温度 $75\text{ }^\circ\text{C}$, 时间 1.5 h 时, 镀锡含量达到最大值。布样上镀锡含量的多少可以反应出棉织物抑菌率大小,随着增重率的增大,棉织物的抑菌率也呈现出增大的趋势,抑菌效果逐渐变好,抑菌率均在 95.10% 以上,甚至可达 96.60% ,表明镀锡棉织物具有一定的抑菌效果。

参考文献:

[1] 杜 磊. 镀银纤维与光触媒纤维长丝嵌织织物的抗菌性研究[J]. 丝绸, 2013, 50(2): 1-5.

[2] 金艳苹. 负载复合抗菌剂棉织物的整理及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(10): 55-59.

[3] 王黎明. 棉织物的掺银纳米二氧化钛溶胶整理[J]. 印染, 2014, (4): 12-15.

[4] 刘雪峰. 纳米 Ce/TiO_2 无机抗菌剂的制备及其性能评价[J]. 过程工程学报, 2004, 4(3): 256-260.

[5] 鞠剑峰. 纳米 TiO_2 复合抗菌材料的制备及在纺织品整理中的应用[J]. 印染助剂, 2005, 22(3): 37-39.

[6] 冯拉俊. 载 AgO/TiO_2 抗菌棉织物的制备及抗菌性能研究[J]. 功能材料, 2012, 43(15): 2 002-2 005.

[7] 杨栋梁. 织物的金属化处理及其产品应用前景(一)[J]. 印

染, 2001, 27(9): 31-35.

[8] 徐文龙, 刘志才, 焦玉雪, 等. 电磁屏蔽用化学镀金属化织物的研究现状[J]. 丝绸, 2010, 9(9): 15-20.

[9] 孟灵灵, 黄新民, 王春霞. 金属化纺织材料制备技术[J]. 纺织科技进展, 2009, (6): 7-8.

[10] 罗以喜. 织物的金属化整理[J]. 江苏丝绸, 2004, (2): 17-20.

[11] C W M Yuen, S X Jiang, C W Kan. Polyester metallisation with electroless silver plating process[J]. Fibers and Polymers, 2013, 14(1), 82-88.

[12] 赵亚萍, 蔡再生. 化学镀在织物金属化处理中的应用[J]. 印染, 2008, (12): 39-42.

[13] 马春霞. 锡铜包覆涤纶织物的制备与性能研究[D]. 浙江: 浙江理工大学, 2011.

[14] M Shamshi Hassana, Touseef Amnab, Salem S Al Dey-abc, et al. Toxicity of $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite nanofibers against *S aureus* and *S typhimurium*: A novel electrospun material for disinfection of food pathogens[J]. Colloids and Surfaces, 2012, 4(415): 268-273.

[15] GB/T 20944.1-2007, 纺织品抗菌性能的评价第 1 部分: 琼脂皿扩散法[S].

[16] GB/T 20944.2-2007, 纺织品抗菌性能的评价第 2 部分: 吸收法[S].

[17] GB/T 20944.1-2007, 纺织品抗菌性能的评价第 3 部分: 震荡法[S].

Study of the Electroless Tin Plating Process on Cotton Fabric and Its Antibacterial Property

ZHANG Ping¹, ZHAO Xu-kun¹, ZUO Tong-lin^{2,*}, YANG Zhao²

(1. Department of Art Design, Inner Mongolia Business & Trade Vocational College, Hohhot 010080, China;

2. Institute of Light Industry and Textile, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot, 010051, China)

Abstract: The cotton fabric was proceeded electroless copper plating and tin plating using amino and cyano polymer sol containing palladium free activation method to make the fabric surface form the activation center. The surface morphology of the fabric was observed by the scanning electron microscope (SEM). The weight gain rate of the surface of the cotton fabric before and after tin plating was studied. The antibacterial activity was detected with 8099 *E. coli*. The results showed that there was a certain nonlinear relationship between the inhibition rate and weight gain rate, and the inhibition rate increased with the increase of weight ratio. The weight gain rate was 4.53% , and the inhibition rate was 96.60% .

Key words: cotton fabrics; electroless plating; electroplating; metal; antibacterial activity

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告