

DOI: 10.19333/j.mfkj.2018040010104

镀银纤维色变机制研究

余君红¹, 王树根¹, 王春姣², 高俊², 贾书刚²

(1.生态纺织教育部重点实验室(江南大学), 江苏 无锡 214122;

2.北京邦维高科特种纺织品有限责任公司, 北京 100040)

摘要: 针对实际生产中镀银纤维纺织品易发生原因不明的无规则黑色斑块色变, 且普通处理难以复原, 影响产品质量的问题, 提出镀银纤维色变的主要原因是大气中的硫化氢所致。通过控制镀银纤维色变条件, 检测镀银纤维各元素含量变化, 观察到色变镀银纤维中含硫量和含氧量增加, 得出镀银纤维色变的机制是镀银纤维中的银与硫化氢气体发生反应生成黑色的硫化银, 导致镀银纤维变色, 空气中的氧气和水加快了镀银纤维色变的反应。文章为镀银纤维纺织品防止色变和色变的镀银纤维颜色复原提供了理论参考。

关键词: 镀银纤维; 色变; 机制; 硫化氢

中图分类号: TS 195.6 文献标志码: A

Study on the mechanism of the color change of silver-plated fibers

YU Junhong¹, WANG Shugen¹, WANG Chunjiao², GAO Jun², JIA Shugang²

(1.Key Laboratory of Eco-Textiles(Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi, Zhejiang 214122, China;

2.Beijing Bangwei Gaoke Special Textile Co., Ltd., Beijing 100040, China)

Abstract: Unexplained irregular black patches were easy to arise in silver-plated fabrics during the actual production, and it was difficult to recover from common treatments, which affected the quality of products. It was found that the main cause of the discoloration of silver-plated fibers was hydrogen sulfide in the atmosphere. The increase of sulfur content and oxygen content in the discolored silver-plated fiber was recorded by controlling the conditions of silver-plated fiber discoloration and detecting the change of the content of each element of the silver-plated fiber. The black silver sulfide, which causes discoloration of silver-plated fibers, was due to the reaction of silver in the silver-plated fiber and hydrogen sulfide gas. Furthermore, oxygen and water in the air accelerated the color-changing reaction of silver-plated fibers. It provided a theoretical reference on the color restoration and the prevention of the discoloration of silver-plated fibers.

Keywords: silver-plated fibers; color change; mechanism; hydrogen sulfide

镀银纤维是在合成纤维表面利用镀金属技术镀上一层纯银而制备的纤维。镀银纤维具有抗菌除臭、热传导、防静电、防辐射等特殊功能^[1-2]。镀银纤维纺织品在使用和存放中易发生无规则色变, 形成难以洗除的黑斑、黑条^[3-5]。本文以镀银锦纶纤维为研究对象, 在研究色变纤维组分、重现镀银纤维色变过程的基础上, 提出了镀银纤维色变的机制, 为

防止镀银纤维色变和色变镀银纤维颜色复原提供了重要的理论依据和参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

镀银纤维(以锦纶为基材, 单质银含量为20%左右), 发生色变的镀银纤维。氨水、质量分数30%的过氧化氢、硝酸、硫酸氢铵、铁铵矾, 均为分析纯。

1.2 实验仪器

HH-S 数显恒温油浴锅(金坛市友联仪器研究所); 电热鼓风干燥箱(上海安亭科学仪器有限公

收稿日期: 2018-04-03

第一作者简介: 余君红, 硕士生, 主要研究方向为生态纺织与染整技术。通信作者: 王树根, 教授, E-mail: wangshugen@163.com。

司);电子天平(上海梅特勒-托利多仪器有限公司);SHO1G 恒温恒湿箱(深圳市帕特科技有限公司);SU1510 型扫描电子显微镜(日本日立株式会社);X 射线能谱仪(EDS)(上海聚擎国际贸易有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 镀银纤维及色变纤维表面元素组成测试

采用 X 射线能谱仪(EDS)对镀银纤维和色变镀银纤维表面进行线性扫描,同时对纤维表面进行元素定性半定量分析,参照 GB/T 17359—2012《微束分析 能谱法定量分析》进行测试。

1.3.2 镀银纤维单质银含量检测

将一定量的镀银纤维缓慢加入到装有质量分数 28% 的氨水和质量分数 30% 双氧水按体积比 1:1 混合溶液的烧杯中,烧杯浸入冷水中冷却,待单质银全部溶解后过滤,不溶物用去离子水洗 5 次,然后用硝酸酸化滤液,加入过量硝酸使溶液呈酸性,加热至沸以除去氮的氧化物,至溶液澄清透明为止,冷却至室温,加 1~2 mL 40% 的铁铵矾溶液作指示剂,采用 0.100 0 mol/L 的标准 NH_4SCN 溶液滴定至稳定的红色^[6],单质银含量的计算公式为:

$$m(\text{Ag}) = \frac{C \cdot V \times 107.9}{76.12} \quad (1)$$

式中: C 为 NH_4SCN 溶液的质量浓度, g/mL ; V 为滴定所用 NH_4SCN 溶液的体积, mL ; m 为单质银的质量, g 。

1.3.3 镀银纤维色变过程

1.3.3.1 硫化氢气体重现镀银纤维色变

取镀银纤维放置在密封玻璃瓶中,控制硫化氢气体体积分数为 $2 \times 10^{-8}\%$ 和 0.1%, 分别放置不同时间后取出纤维,观察纤维的颜色变化,测定纤维中的单质银含量。

1.3.3.2 镀银纤维色变影响因素

在已知体积的玻璃容器中放入镀银纤维,通氮气排除内部空气。通入不同体积分数的硫化氢气体、不同体积分数的氧气,在不同湿度等变化因素下,观察不同时间后纤维的颜色变化,测定纤维中的单质银含量。

1.3.4 表面形貌测试

将色变的镀银纤维与原镀银纤维分别作扫描电镜 SEM 测试,分别放大 3 000 倍和 5 000 倍观察纤维表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 镀银纤维表面元素组成

镀银纤维发生色变表明物质发生了变化,由于

镀银纤维的银层在表面,检测表面元素组成变化,对判断色变原因有直接帮助。未发生色变镀银纤维表面元素分布见图 1,色变的镀银纤维表面元素分布见图 2。镀银纤维色变前后纤维表面元素含量见表 1。

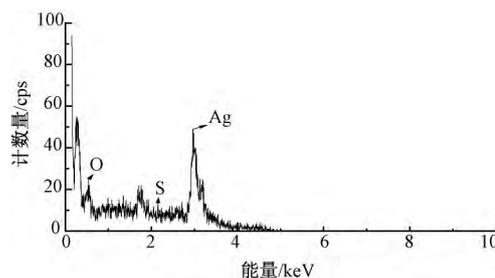


图 1 未发生色变的镀银纤维表面元素分布

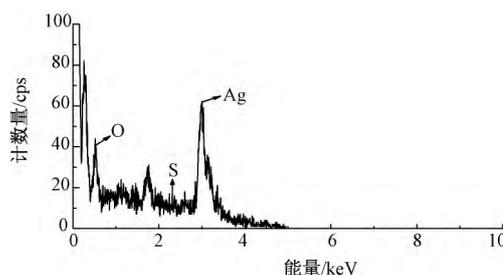


图 2 发生色变的镀银纤维表面元素分布

表 1 镀银纤维发生色变前后纤维表面元素组成含量 %

| 元素 | 色变前含量 | 色变后含量 |
|----|-------|-------|
| Ag | 99.4 | 79.6 |
| O | 0.6 | 18.4 |
| S | 0 | 2.0 |

镀银纤维色变前后经 X 射线能谱仪(EDS)线性扫描测试,表明色变纤维表面的银元素含量降低,氧和硫元素的含量上升,未发生色变的镀银纤维表面不含硫元素。基础研究结果表明:银在常温下与硫化氢气体反应生成的硫化银呈黑色,与色变的镀银纤维呈黑色相一致^[7-8]。因此,色变镀银纤维表面可能发生的化学反应为:



式(2)、(3)表明:镀银纤维中的单质银在氧气的参与作用下与环境中的硫化氢气体反应,生成黑色的硫化银继续附着在纤维上,导致镀银纤维产生色变。同时,镀银纤维也会在空气中和氧气发生很缓慢的氧化反应,纤维表面也会存在少量的氧化银,导致表面氧元素含量增加。

2.2 硫化氢气体对镀银纤维色变的影响

图 3 为模拟大气环境中硫化氢气体体积分数为 $2 \times 10^{-8}\%$ (该体积分数下足以使银产生色变^[9]) 时,

镀银纤维的单质银总量随时间的变化关系。图 4 为当硫化氢气体体积分数为 0.1% 时, 镀银纤维的单质银总量随时间的变化关系。

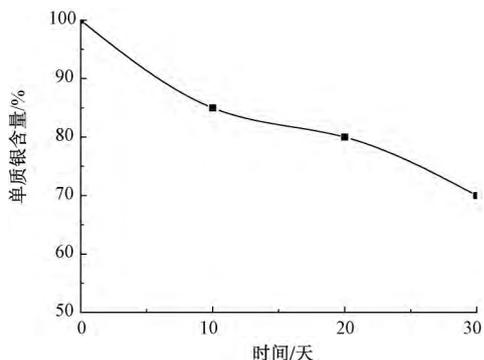


图 3 微量硫化氢气体处理后单质银含量

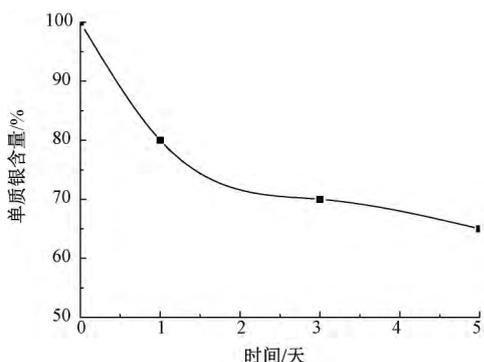


图 4 硫化氢气体体积分数为 0.1% 处理后单质银含量

由图 3 可以看出: 大气中微量的硫化氢气体就能氧化镀银纤维, 30 天后, 镀银纤维中单质银减少 30%, 镀银纤维外观呈暗灰色; 图 4 中当硫化氢的体积分数为 0.1% 时, 3 天后单质银含量就减少了 30%。

在密封容器中控制氧气体积分数为 1%, 相对湿度为 15%, 改变硫化氢气体的体积分数观察镀银纤维单质银变化, 见图 5。

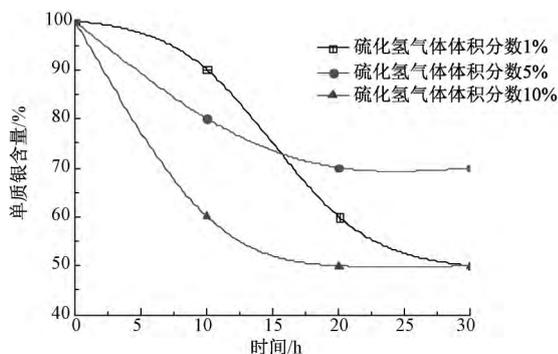


图 5 硫化氢气体体积分数对纤维中单质银含量的影响

由图 5 可以看出: 随环境中硫化氢气体体积分数增大, 镀银纤维中的单质银含量逐渐降低, 镀银纤维颜色逐渐变黑, 30 h 后纤维中的单质银含量已经减少了 50% 左右。

综合以上结果, 实验室重现了实践中镀银纤维产品的色变过程, 确定了镀银纤维色变的原因, 可以判断出镀银纤维色变是空气中的硫化氢气体所致, 随着硫化氢气体含量的增加, 纤维颜色变黑的程度也增大, 空气中氧气和水参与了反应。

2.3 氧气在镀银纤维色变中的作用

图 6 是氧气在镀银纤维色变中的作用, 在纯氧气环境、纯硫化氢气体环境及其二者 1:1 混合环境中镀银纤维中单质银的含量变化。

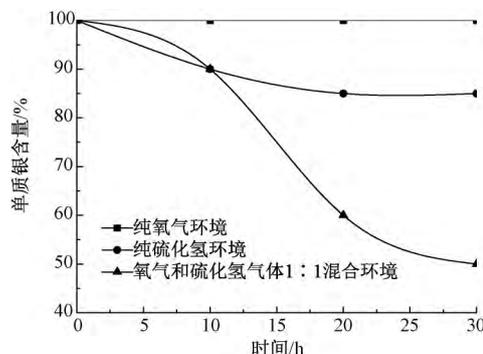


图 6 3 种环境下纤维中单质银含量的变化

由图 6 可知: 在纯氧气环境中, 镀银纤维中单质银含量保持不变, 纤维颜色不变化; 在纯硫化氢气体环境中, 镀银纤维中单质银含量下降 10% 后保持平衡, 未观察到纤维颜色明显变化; 在氧气与硫化氢混合环境中, 镀银纤维中单质银含量逐渐降低, 降低速率大于单一气体环境, 纤维颜色由银色逐渐变为暗灰色, 最后变为黑色。可以推断, 氧气参与了硫化氢气体与银的反应, 证明式 (2) 的合理性。

在密封容器中控制硫化氢气体体积分数为 1%、相对湿度为 15%, 改变氧气的体积分数, 镀银纤维单质银含量见图 7。

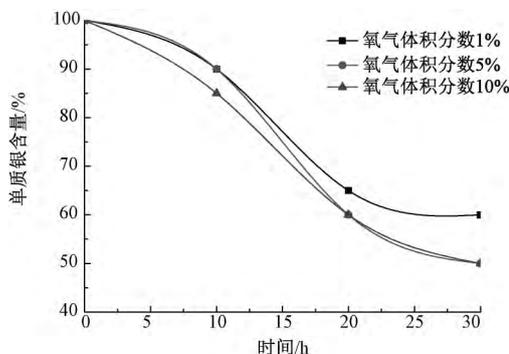


图 7 氧气体积分数对纤维中单质银含量的影响

由图 7 可知, 镀银纤维中单质银含量随环境中氧气的体积分数增加逐渐减少, 观察纤维颜色由银色逐渐变为暗灰色; 氧气体积分数 5% 以上时, 单质银含量减少速率基本相同, 纤维颜色为暗灰色, 空气中的氧气体积分数为 21% 左右, 其对纤维色变的作

用是稳定的,实践中镀银纤维的色变主要受硫化氢气体体积分数的影响。

2.4 环境湿度对镀银纤维色变的影响

在密封容器中控制硫化氢气体体积分数为 1%、氧气体积分数为 1%,改变环境湿度,镀银纤维的单质银变化如图 8 所示。

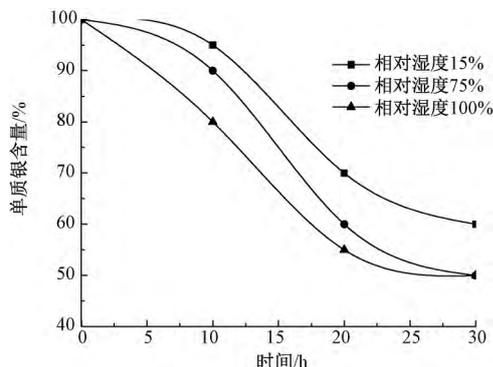


图 8 环境湿度对纤维中单质银含量的影响

由图 8 可知,环境湿度越大,单质银含量降低越大,水在色变中有重要作用。但镀银纤维色变反应式(2)和(3)未表明水直接作为反应物参与了色变的化学反应,而是生成物,按反应式(2),水的存在不利于发生色变反应。基础研究证明:镀银纤维的色变过程有硫化氢、氧气等物质的参与,水充当载体传递质子,从而加速了镀银纤维的色变过程^[10-11]。镀银纤维表面在硫化氢环境中的色变模型见图 9。

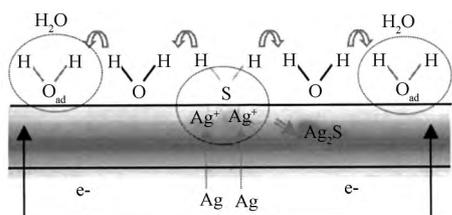


图 9 镀银纤维表面在硫化氢环境中的色变模型

2.5 镀银纤维色变前后的形貌

镀银纤维色变前后的表面形貌见图 10。

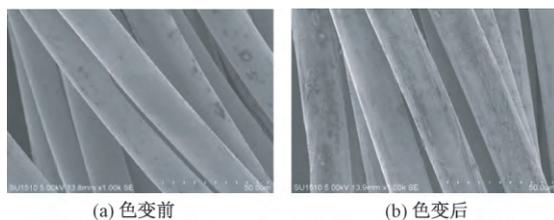


图 10 色变前后的镀银纤维表面形貌($\times 1\ 000$)

由图 10 可以看出色变后的镀银纤维颗粒明显增多,由于色变发生的不均匀,导致色变后产生的硫化银分布不均,硫化银和单质银的结晶不同。

3 结 论

① 镀银纤维色变的主要反应为 $Ag + H_2S + O_2 \rightarrow Ag_2S + H_2O$,实践中镀银纤维纺织品产生色变的主要原因是大气中的硫化氢气体造成的,空气中的氧气直接参与了反应,环境中的水起到传递质子的载体作用,间接促进了反应。色变的反应产物为硫化银。

② 防止镀银纤维色变的方法是注意避免硫化氢气体的侵蚀,除去硫化银中的硫,恢复单质银可以使颜色复原。

参考文献:

- [1] 叶卉,李东平.镀银纤维的研发进展及应用[J].纤维技术,2006(6):54-56.
- [2] 岳升彩,王用梅.现代科技在纺织品上的应用:银纤维[J].山东纺织经济,2007(4):60-62.
- [3] POPE D, GIBBENS H R, MOSS R L. The tarnishing of Ag naturally-occurring H_2S and SO_2 levels [J]. Corros Sci, 1968(8):883-887.
- [4] MOSTAFA H M, MAJID R. Silver and silver oxide nanoparticles: Synthesis and characterization by their mal decomposition [J]. Mater Lett, 2014, 130: 259-262.
- [5] 沈勇,张慧芳,王黎明,等.银器的变色和防护技术[J].上海工程技术大学学报,2005,19(2):129,132-149.
- [6] 朱效中,梁灿忠,姚英文. $NH_3 \cdot H_2O$ 与 H_2O_2 混合液溶解 Ag 的反应以及 Ag 与 Ag_2S 共存时 Ag 的定量分析[J].化学试剂,1990(6):374-375.
- [7] 方景礼,蔡孜.镀银层的变色与防护[J].中国科学(B 辑),1988,18(5):473-451.
- [8] KIM H. Corrosion process of silver in environments containing 0.1 ppm H_2S and 1.2 ppm NO_2 [J]. Mater Corros, 2003, 54: 243-250.
- [9] 张丽丽,王振尧,韩薇.银的变色及抗变色研究[J].装备环境工程,2007(1):4-10.
- [10] 何金生.镀银纤维热处理变色机制及其解决办法的探索性研究[D].杭州:浙江理工大学,2016.
- [11] 毛秀英,田开尚.镀银件腐蚀变色机制及防变色工艺[J].电镀与环保,1995,15(1):8-11.