

涤纶织物不同还原剂化学镀银及防电磁波性能

Electroless Silver Plating of Polyester Fabric with Different Reducing Agents and Its Electromagnetic Shielding Properties

张 辉¹, 沈兰萍¹, 詹建朝²

(1 西安工程大学 纺织与材料学院, 西安 710048;

2 嘉兴学院 服装与艺术设计学院, 浙江 嘉兴 314001)

ZHANG Hui¹, SHEN Lan-ping¹, ZHAN Jian-chao²

(1 School of Textile & Materials, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China;

2 College of Garment and Art Design, Jiaxing University, Jiaxing 314001, Zhejiang, China)

摘要: 采用 5 种不同还原剂对涤纶织物化学镀银, 借助 SEM, EDX, XRD 和 XPS 检测技术对镀层结构和表面形貌、成分进行分析, 并对电磁波屏蔽性能进行测定。结果表明, 蔗糖作还原剂的化学镀层与纤维结合牢固, 镀层表面光滑、晶粒较小, 因而电磁波屏蔽性能最好, 其次为胼、酒石酸钾钠和甲醛镀银织物, 而葡萄糖镀银织物因表面反应不完全而较差。随着镀层厚度的增加, 电磁波屏蔽效能开始时增加明显, 当厚度达到一定值后又趋于稳定。

关键词: 化学镀银; 涤纶织物; 还原剂; 屏蔽效能; 增重率

中图分类号: TQ153.3; TS195.591.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)05-0031-05

Abstract: Electroless silver plating on polyester (PET) fabric was operated using AgNO_3 in the presence of different reducing agents in the lab respectively. The Ag-coated fabric was investigated by means of SEM, EDX, XRD and XPS and the electromagnetic shielding performance was also measured. The results showed that $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ was the most suitable reducing agent inducing high quality coating structure and the crystal size was relatively small compared with H_2NNH_2 , $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ and HCHO . As the chemical reaction was not carried out completely using $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ on the surface, the shielding effectiveness (SE) was greatly influenced. The SE increased at first, and then reached to a certain level with mass gain rate.

Key words: electroless silver plating; PET fabric; reducing agent; shielding effectiveness; mass gain rate

电磁波辐射会引起人体器官加热, 导致心率加快, 神经系统、血液等生理功能障碍, 严重时危及人体生命。此外, 电磁波还会干扰电子设备的运行, 许多正常工作的电子、电气设备产生的电磁波会使邻近的设备性能下降乃至无法工作, 甚至造成事故和设备损坏。采用化学镀技术能够制备出具有优良导电性的纤维或织物, 使得电磁波屏蔽性能明显提高。同时纤维或织物表面经金属化处理后, 其突出优点是耐腐蚀、耐磨, 镀层致密度高、均匀, 因此, 在航空航天、机械制造等各个领域广泛使用。目前随着电磁波污染的加剧, 开发用于人体防护的电磁波屏蔽面料势在必行。

常见的织物化学镀覆金属主要有镍^[1-3]、铜^[4-6]、银^[7,8]以及两种不同金属^[9]。因化学镀银中使用的还原剂种类较多, 常用的还原剂有甲醛、葡萄糖、酒石酸(盐)和次磷酸盐等^[10]。根据施镀反应的机理, 一般分

为还原法、置换法和“自组合法”。由于还原剂的不同, 导致镀银层结构和镀覆工艺有一定差异, 而关于不同还原剂化学镀银的文献报导较少, 因此, 本工作选用 5 种不同还原剂, 即葡萄糖、酒石酸钾钠、胼、甲醛和蔗糖分别在涤纶织物表面镀银, 观察镀层表面形貌, 分析镀层结构, 重点研究不同还原剂化学镀银织物的电磁波屏蔽性能。

1 实验

1.1 材料

选用涤纶平纹织物, 经、纬纱线密度 $8 \times 8 \text{tex}$, 经、纬纱密度 380×310 根/10cm, 经向紧度 38.7%, 纬向紧度 31.6%。化学试剂: 氯化钯 (PdCl_2)、氯化亚锡 (SnCl_2)、次磷酸钠 (NaH_2PO_2)、硝酸银 (AgNO_3)、氨水

($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)、蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)、胛(H_2NNH_2)、酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)、甲醛(HCHO)、氢氧化钠(NaOH)、乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、盐酸(HCl)、醋酸(CH_3COOH)及氢氧化钾(KOH)均为分析纯。

1.2 涤纶织物化学镀银

1.2.1 工艺流程

化学镀银工艺流程如下所示:粗化 水洗 敏化、活化 水洗 解胶 水洗 还原处理 水洗 化学镀银。

1.2.2 化学镀银方法及镀液配方

因涤纶纤维表面光滑,化学活性低,很难被金属或

化合物沉积,必须对其进行预处理:(1)粗化,用 200g/L 氢氧化钠溶液在 60℃条件下处理 30min,碱减量控制在 12% 左右;(2)敏化、活化,在 16g/L SnCl_2 , 0.15g/L PdCl_2 的胶体钯活化液中进行敏化、活化处理 2h;(3)解胶,在 100mL/L HCl 溶液中解胶 40s;(4)还原,将解胶后织物放入 12g/L 次磷酸钠溶液中 5min 使钯离子还原沉积在纤维表面上。

上述每一个过程都要使用去离子水彻底冲洗至 $\text{pH} = 7$,然后将还原好的织物浸入配制好的镀液中进行镀覆反应,不同还原剂镀液成分及反应条件如表 1 所示。

表 1 化学镀银液成分及反应条件

Table 1 Bath composition and operation condition for Ag coating on PET fabric

Silver nitrate/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / ($\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$)	Reducing agent/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH value adjusting agent/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Temperature/ °C
3.4	3	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 15	KOH 5.7	25
5.1	2.6	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 8	KOH 3.5	25
3.4	40	HCHO 3.5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 190mL; HO_2 160mL; pH 11.4 12.8	25
0.85	78.4	H_2NNH_2 5	CH_3COOH 33.6	25
5	20	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 5	NaOH 2.5	25

1.3 镀层的表征

用日本电子株式会社制造的 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜观察镀层表面形貌和晶粒,并用该仪器配备的 X 射线能谱仪(Oxford INCA)对镀层元素进行分析。用日本岛津制作所的 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪分析镀层结晶度并用 Sherrer 公式计算晶粒大小,采用 $\text{CuK}\alpha_1$ 作放射源,波长为 0.15405620nm ,扫描范围为 $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ 。用英国 Kratos 公司的 Axis Ultra 型 X 射线光电子能谱仪分析镀层表面成分, X 射线源为 $\text{AlK}\alpha$ (1486.71eV) 射线,功率为 225W,并用峰值 284.8eV 的 C_{1s} 进行标定。

1.4 电磁波屏蔽效能测试

用西安工程科技学院研制的防电磁辐射测试仪测定化学镀银织物的电磁波屏蔽性能。该仪器采用矩形波导管和 PAN3610 型网络分析仪(南京普纳科技设备公司),测试范围为 2250~2650MHz,试样尺寸为 $10.7\text{cm} \times 6.4\text{cm}$ 。电磁波屏蔽效能 SE 计算公式如下:

$$\text{SE} = 20 \times \lg \left| \frac{E_0}{E_1} \right| = 20 \times \lg \left| \frac{H_0}{H_1} \right| = 10 \times \lg \left| \frac{W_0}{W_1} \right| \quad (1)$$

式中: E_0 和 E_1 表示入射和透射的电场强度; H_0 和 H_1

表示入射和透射的磁场强度; W_0 和 W_1 表示入射和透射的功率。评价指标采用测量波段范围内屏蔽效能平均值进行计算。

2 结果与讨论

2.1 化学镀银的表征

2.1.1 SEM 对镀层的分析

实验中发现,不同还原剂的化学镀银反应速度有所不同。用反应结束后镀银织物的增重与所用时间比值表示镀速,其中还原剂为葡萄糖和胛时镀速较快,蔗糖和甲醛时次之,酒石酸钾钠的镀速相对较慢。其电镜照片如图 1 所示。可以看出,葡萄糖镀层表面附着有许多絮状物;胛镀层表面也比较粗糙;甲醛和酒石酸钾钠镀层表面相对较好;而蔗糖镀层表面比较干净、光滑,沉积的颗粒也非常小,表明还原剂选用蔗糖时镀银效果最好。

2.1.2 EDX 能谱分析

不同还原剂化学镀银的能谱测试结果表明,葡萄糖镀银时,银元素质量分数为 99.11%,原子分数为 96.16%,其他元素为 Mg, K 等;胛镀银时,银元素质

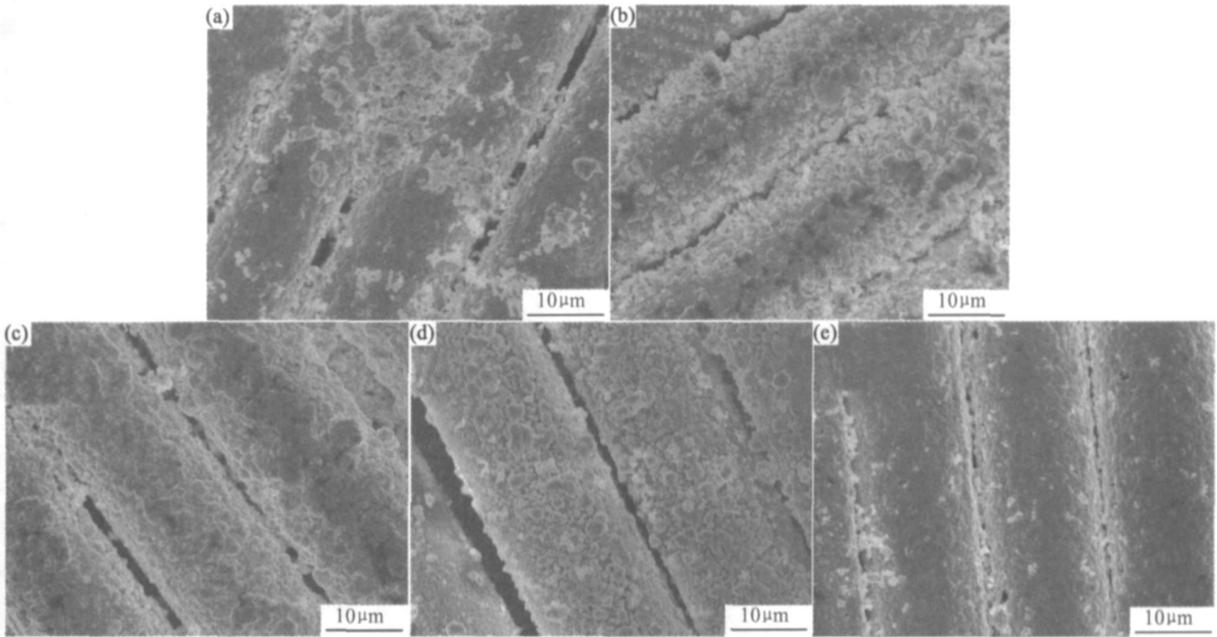


图1 不同还原剂化学镀银织物SEM照片

(a) 葡萄糖; (b) 肼; (c) 甲醛; (d) 酒石酸钾钠; (e) 蔗糖

Fig. 1 SEM images of PET fabric coated by Ag with different reducing agents

(a) $C_6H_{12}O_6$; (b) H_2NNH_2 ; (c) $HCHO$; (d) $KNaC_4H_4O_6$; (e) $C_{12}H_{22}O_{11}$

量分数和原子分数分别为 97.65% 和 82.23%，其他元素为 C 和 K 等；甲醛镀银时，银元素质量分数和原子分数分别为 95.27% 和 97.80%，其他元素为 C 等；酒石酸钾钠镀银时，银元素质量分数和原子分数分别为 98.21% 和 96.99%，其他元素为 Cu 和 K 等；蔗糖作还原剂时，银元素质量分数和原子分数都为 100%。相比其他还原剂而言，蔗糖化学镀银时在镀层中引入的杂质少，镀层质量高。

2.1.3 XRD 对镀层的结构分析

图 2 是不同还原剂的化学镀银织物 XRD 图。经分析发现，5 种不同还原剂镀银织物的结晶度相差不大，在 45%~60% 之间，而粒径大小有明显区别。其

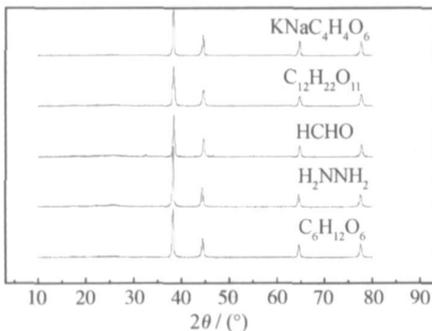


图2 不同还原剂镀银织物XRD谱图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of electroless Ag coating on PET fabric with different reducing agents

中葡萄糖的结晶度为 52.46%，晶粒大小 21.938nm；肼的结晶度为 45.13%，晶粒大小 29.538nm；甲醛的结晶度为 49.95%，晶粒大小 22.302nm；酒石酸钾钠的结晶度为 59.36%，晶粒大小 23.528nm；蔗糖镀银织物结晶度为 50.54%，晶粒大小 17.997nm，与电镜照片结果一致。因此，镀层质量最好的是蔗糖镀银织物，而肼镀银织物较差。

2.1.4 XPS 结果

图 3 是不同还原剂镀银织物的 XPS 能谱图。可以看出，5 种不同还原剂镀银织物成分基本相同，含银量都比较高。从图中的 Ag 3d 谱图还可以看出，葡萄糖镀银时反应不完全，而其他还原剂镀银时反应都比较彻底，证实了葡萄糖镀银织物表面絮状物为反应不彻底的残留物。

2.2 电磁波屏蔽性能

2.2.1 镀层厚度对电磁波屏蔽效能的影响

因镀层厚度对电磁波屏蔽性能有一定影响，选用了 7 块不同增重率的镀银织物（还原剂为肼），其平均屏蔽效能与增重率的关系如图 4 所示。可以看出，当增重率小于 70% 时，平均屏蔽效能随着镀层厚度的增加而明显增大，当增重率大于 70% 以后，增大的趋势有所变缓，这是因为随着镀层厚度的增加，纤维表面银层由开始时的不匀到逐渐均匀，导电能力也得到提高，当镀层厚度达到一定程度后，镀层厚度的增加已对电磁波屏蔽效能不起作用，而只与沉积金属的致密性和

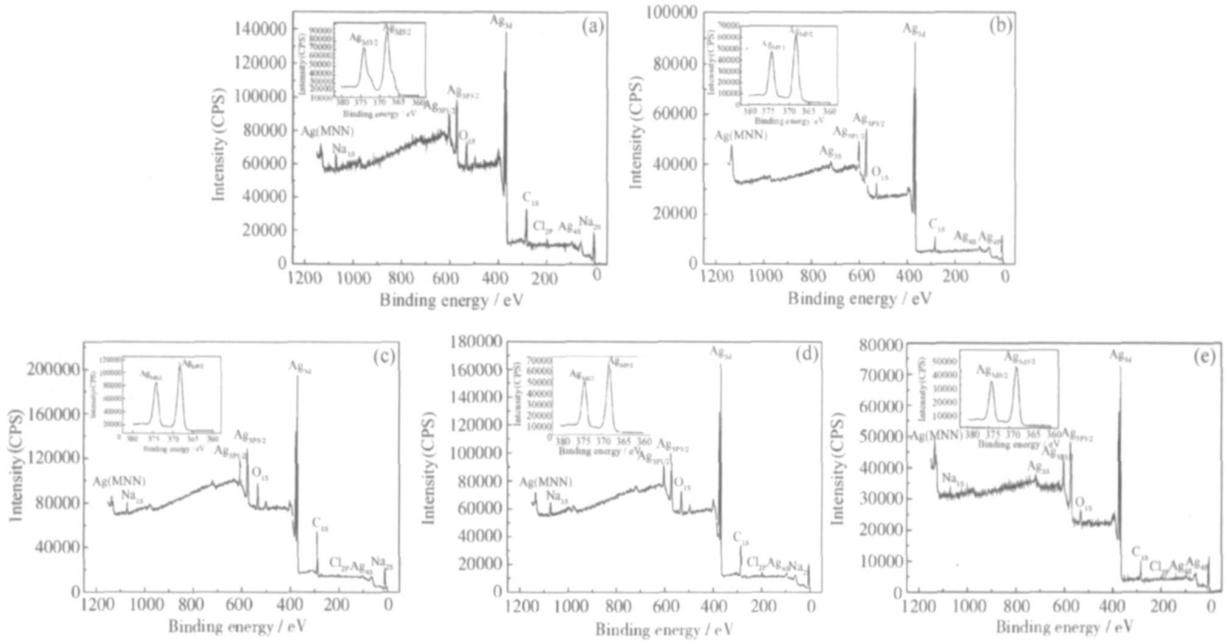


图 3 不同还原剂镀银织物 XPS 谱图

(a) 葡萄糖; (b) 肼; (c) 甲醛; (d) 蔗糖; (e) 酒石酸钾钠

Fig. 3 XPS survey spectra of the Ag-coated PET fabric with different reducing agents

(a) $C_6H_{12}O_6$; (b) H_2NNH_2 ; (c) $HCHO$; (d) $C_{12}H_{22}O_{11}$; (e) $KNaC_4H_4O_6$

内部缺陷有关^[11]。电磁波屏蔽效能由反射效能和吸收效能组成,对于微波来说,反射效能占主导,研究表明,反射效能与金属镀层的电导率和电磁波频率有关。当电磁波频率一定时,电导率越大,反射效能越高;当电导率一定时,电磁波频率越大,反射效能越低^[12]。

以上,其中蔗糖镀银织物的电磁波屏蔽性能最好,可以达到 75dB 以上,其次为肼、酒石酸钾钠和甲醛镀银织物,而葡萄糖镀银织物电磁波屏蔽效果较差。其原因可能是不同的还原剂还原能力有一定差异,会影响化学反应速度,进而会影响金属沉积的速度以及金属堆积的“各向同性”,最终影响镀层的均匀性和致密性,以及金属与纤维的结合牢度。特别是葡萄糖镀银织物,虽然结晶度和晶粒大小与其他还原剂镀银织物相比无明显区别,但镀层表面未完全反应成分对电磁波屏蔽性能有一定影响。

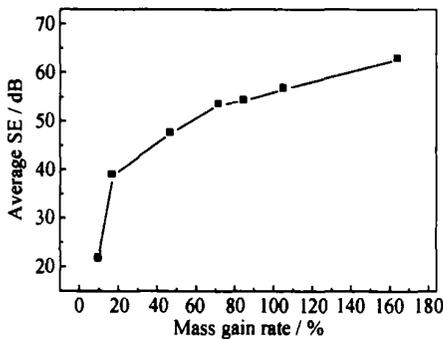


图 4 平均屏蔽效能与增重率的关系

Fig. 4 The relationship between average SE and mass gain rate (reducing agent: H_2NNH_2)

2.2.2 还原剂对电磁波屏蔽效能的影响

图 5 是不同还原剂化学镀银织物电磁波屏蔽测试结果。可以看出,不同还原剂镀银织物的电磁波屏蔽效能均在 45dB 以上。对于同一种还原剂,即蔗糖 1 和蔗糖 2,它们的电磁波屏蔽效能相差仅为 1.4dB,说明当镀层厚度达到一定值后,厚度的增加对电磁波屏蔽性能影响不明显。对于不同的还原剂,当增重率在 81.6%~86.7% 时,它们的电磁波屏蔽效能都在 45dB

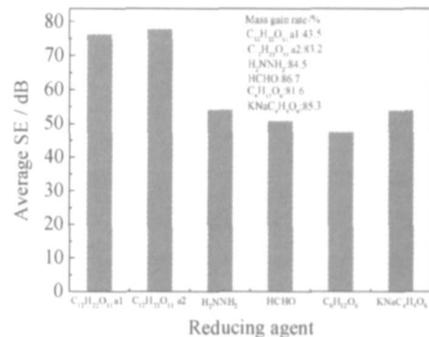


图 5 不同还原剂的镀银织物电磁波屏蔽效能

Fig. 5 Comparison of SE for Ag-coated PET fabric with different reducing agents

3 结论

(1) 通过葡萄糖、肼、甲醛、酒石酸钾钠和蔗糖 5 种

不同还原剂的涤纶织物化学镀银实验,表明镀层表面形貌、晶粒大小有所不同,银元素质量分数都在95%以上,且结晶度都在45%~60%之间,其中蔗糖镀银表面光滑、晶粒最小,胂镀银晶粒较大,其他镀银晶粒居中。

(2)电磁波屏蔽效能随着镀层厚度的增加开始增加较明显,随后趋于一稳定值。

(3)当增重率基本相同时,不同还原剂镀银织物的电磁波屏蔽效能有所不同,其中蔗糖镀银织物电磁波屏蔽性能最好,SE可以达到75dB以上,其次为胂、酒石酸钾钠和甲醛镀银织物,而葡萄糖镀银织物电磁波屏蔽效果较差。

参考文献

- [1] 曾炜, 谭松庭. PET纤维表面化学镀镍工艺及其性能研究[J]. 表面技术, 2004, 33(1): 56-58.
- [2] AKBAROV D, BAYMURATOV B, AKBAROV R. Optimizing process parameters in polyacrylonitrile production for metallization with nickel[J]. Textile Research Journal, 2005, 75(3): 197-202.
- [3] SIMOR M, RAHEL J, CERNAK M, et al. Atmospheric pressure plasma treatment of polyester nonwoven fabrics for electroless plating[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 172: 1-6.
- [4] 林一帆. 织物化学镀金属研究[J]. 上海工程技术大学学报, 1997, 11(1): 24-30.
- [5] HAN E G, KIM E A, OH K W. Electromagnetic interference

shielding effectiveness of electroless Cu-plated PET fabrics[J]. Synthetic Metals, 2001, 123: 469-476.

- [6] SEONG H K, KYUNG W O, JAE H B. Electrochemically synthesized polypyrrole and Cu-plated nylon/spandex for electrotherapeutic pad electrode[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91: 4064-4071.
- [7] 黄少强, 邱文革, 李生华. 非金属材料表面化学镀银[J]. 北京工业大学学报, 2005, 31(1): 75-80.
- [8] JIANG S Q, NEWTON E, YUEN C W M, et al. Chemical silver plating and its application to textile fabric design[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96: 919-926.
- [9] 张丽芳, 李文明, 刘金玲, 等. 导电PAN纤维及其复合材料的制备与性能[J]. 纤维复合材料, 1996, (1): 10-15.
- [10] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000. 28-56.
- [11] 周梁青. 化学镀电磁辐射防护织物表面电阻的形成机理和影响因素的探讨[J]. 产业用纺织品, 2004, 22(4): 36-39.
- [12] 顾国锋, 胡航. 化学镀电磁辐射防护织物的屏蔽效能分析[J]. 广西物理, 2005, 26(1): 38-40.

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(2003E102); 陕西省科技厅资助项目(2004K08-G17); 西安市科学技术局资助项目(GG04055); 陕西省教育厅资助项目(06JK299)

收稿日期: 2006-05-08; 修订日期: 2006-12-18

作者简介: 张辉(1968-), 男, 副教授, 在读博士, 主要从事功能性纺织材料与产品的研究. 联系地址: 陕西省西安市金花南路19号西安工程大学138信箱(710048).

(上接第30页)

温度高、变化快,导致了工作段直径为 $\phi 6\text{mm}$ 试样疲劳寿命比 $\phi 8\text{mm}$ 试样的疲劳寿命短。

3 结论

(1)热机械载荷下,当应变水平较高(疲劳寿命较短)时工作段直径为 $\phi 8\text{mm}$ 试样的疲劳寿命和工作段直径为 $\phi 6\text{mm}$ 试样的疲劳寿命无明显差别。

(2)在热机械载荷下,当应变水平较低(疲劳寿命较长)时,工作段直径为 $\phi 6\text{mm}$ 试样疲劳寿命比工作段直径为 $\phi 8\text{mm}$ 试样的疲劳寿命短。

(3)在热机械载荷下,试样表面和内部温度梯度以及蠕变和氧化损伤的存在,导致试样工作段直径影响热机械疲劳寿命。

参考文献

- [1] BECK T, PITZ G. Thermo-mechanical and isothermal fatigue of IN792CC[J]. Materials Science and Engineering A, 1997, 234-236: 719-722.
- [2] 张国栋, 刘绍伦, 何玉怀, 等. FGH95粉末盘材料热/机械疲劳和等温低周疲劳断裂行为研究[J]. 航空动力学报, 2005, 20(1): 73-

77.

- [3] 王建国, 王连庆, 王红缨, 等. 保持时间对涡轮盘材料GH4133合金热机械疲劳性能的影响[J]. 航空材料学报, 2000, 20(4): 20-25.
- [4] 张国栋, 刘绍伦, 何玉怀, 等. 相位角对定向合金DZ125热/机械疲劳行为与寿命的试验研究[J]. 航空动力学报, 2003, 18(3): 383-387.
- [5] STRAN GMAN T E. Thermo-mechanical fatigue life model for coated superalloy turbine components [A]. Superalloys 1992[C]. Warrendale, PA: The Minerals Metals & Materials Society, 1992. 795-804.
- [6] REM Y L. Fatigue life prediction under thermo-mechanical loading in a nickel-base superalloy [A]. Thermo-mechanical Fatigue Behavior of Materials, ASTM Committee E9 on Fatigue[C]. ASTM STP 1186, 1993. 3-16.
- [7] 张国栋, 刘绍伦, 何玉怀, 等. 定向合金DZ125热/机械疲劳寿命预测模型评估[J]. 航空动力学报, 2004, 19(1): 17-22.
- [8] 何玉怀, 刘绍伦, 赵希宏. Ni₃Al合金热/机械疲劳裂纹扩展速率试验及其寿命预测研究[J]. 航空动力学报, 2002, 17(1): 93-96.
- [9] 方键儒, 姜启川, 韩增祥, 等. 热作模具钢在高温热机械应力循环下的疲劳断裂行为[J]. 材料工程, 2002, (10): 11-14.

收稿日期: 2006-03-09; 修订日期: 2006-10-25

作者简介: 张国栋(1977-), 男, 硕士, 主要研究方向为高温疲劳与断裂, 联系地址: 北京81信箱23分箱(100095).