

导电涤纶织物的制备及其性能研究

Study on Properties of Conductive PET Fabrics Prepared by Electroless Copper and Nickel Plating

甘雪萍¹, 仵亚婷¹, 胡文彬¹, 汤义武²

(1 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030; 2 湖南华天实业控股集团有限公司, 长沙 410001)

GAN Xue-ping¹, WU Ya-ting¹, HU Wen-bin¹, TANG Yi-wu²

(1 State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China; 2 Huatian Industry Holding Group Co., LTD., Changsha 410001, China)

摘要: 采用化学镀的方法制备镀铜和镍导电涤纶织物。分别用四探针法和双轴传输线法测量了导电涤纶织物的表面电阻和电磁屏蔽效能。采用扫描电镜(SEM)分析了不同的粗化时间对织物表面粗糙度的影响和化镀铜和镍过程中的表面形态变化。采用自主设计的“透明胶带法”测量金属与织物纤维的结合力。采用条样法测定织物镀金属前后的断裂强力和断裂延伸率。

关键词: 导电涤纶织物; 屏蔽效能; 表面电阻; 断裂强力和延伸率; 结合力; 化学镀

中图分类号: T Q153 3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)08-0012-05

Abstract: Conductive Poly(ethylene terephthalate) (PET) fabrics were prepared by electroless copper and nickel plating. The surface resistance and electromagnetic interference (EMI) shielding effectiveness of the conductive fabrics were measured by four point probe method (ASTM F 390) and the coaxial transmission line method (ASTM D4935-99), respectively. Scanning electric microscope (SEM) analysis was used to observe the morphology of the fabric during the pretreatment and Cu/Ni-P coating growing process. The “Scotch tape test” was designed to measure the adhesion strength of the metal coating to the PET fabric. The change of breaking strength and elongation of the fabrics before and after metallization was evaluated by strip method according to GB/T 3923.1-1997.

Key words: conductive PET fabric; EMI shielding effectiveness; surface resistance; breaking strength and elongation; adhesion strength; electroless plating

随着电子技术的快速发展,人们生产和生活中使用的电子产品和设备越来越多,而大多数的电子产品如微波炉、电冰箱、电热毯、计算机以及无线电、雷达等的发射装置都会不同程度的产生电磁辐射。电磁辐射不仅造成电子产品之间的相互干扰,而且还污染人类生存的空间,危害人类的健康,是一种“看不见、闻不到、摸不着”的污染,被称为“无形杀手”^[1]。虽然电磁波传播的渗透能力极强,但优良导电或导磁材料可以用来屏蔽电磁波辐射。从对电磁波屏蔽的机制可以把电磁屏蔽材料分为3种类型:反射型、反射吸收型和吸收型^[2],按应用形式可分为表层导电型屏蔽材料、填充复合型屏蔽材料^[4]和金属化织物类屏蔽材料^[3]。表层导电型屏蔽材料主要包括导电涂料和金属敷层屏蔽材料;填充复合型屏蔽材料主要包括金属纤维和超细粉末填充高分子材料制备的屏蔽材料^[3]。金属化织物类屏蔽材料包括金

属纤维与聚酯纤维混编织物和通过物理气相沉积(PVD)、化学镀、电镀等方法将铜、镍、银等金属镀覆在涤纶、尼龙等织物或无纺布上获得的导电布^[5]。国内外许多学者研究开发了化学镀镍或铜技术制备电磁屏蔽织物^[1,6-11],电磁屏蔽效能可达到30~70dB。随着电子设备向精细化方向的发展,对电磁屏蔽材料的要求已经越来越高,屏蔽效能值小于70dB的材料或产品已经不能满足国防和高端电子产品的使用要求。

本工作旨在研究开发一种可应用于高级电子产品的高性能柔性电磁波屏蔽材料——导电涤纶织物。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

以吴江青城纺织品有限公司提供的涤纶(PET)

240T 春亚纺平纹织物 (纱支密度为 $51 \times 38\text{count}/\text{cm}^2$, 面密度为 $64\text{g}/\text{cm}^2$) 为基材; 化学试剂为国产 AR 或 CP 级。

1.2 导电涤纶织物的制备方法

基材首先在 $5\text{g}/\text{LNaOH}$ 的除油溶液中浸泡 3min; 然后在含有 $15\text{g}/\text{L KMnO}_4$ 和 $40\text{mL}/\text{L H}_2\text{SO}_4$ 的溶液中进行粗化; 经敏化 ($10\text{g}/\text{L SnCl}_2(\text{II})$ 和 $40\text{mL}/\text{L HCl}(38\%)$; 40°C ; 5min) 和活化 ($0.25\text{g}/\text{L PdCl}_2$ 和 $20\text{mL}/\text{L HCl}(38\%)$; 40°C ; 5min) 后, 再进行化学镀铜和化学镀镍。化学镀铜溶液的基本成分和施镀条件为: 硫酸铜 $8\text{g}/\text{L}$; 次磷酸钠 $30\text{g}/\text{L}$; 硫酸镍 $0.6\text{g}/\text{L}$; 硼酸 $30\text{g}/\text{L}$; 酒石酸钾钠 $25\text{g}/\text{L}$; pH 10.0; 温度 $70\sim 72^\circ\text{C}$; 化学镀镍溶液的基本成分和施镀条件为: 硫酸镍 $20\text{g}/\text{L}$; 次磷酸钠 $25\text{g}/\text{L}$; 柠檬酸钠 $25\text{g}/\text{L}$; 醋酸钠 $20\text{g}/\text{L}$; pH 9.0; 温度 45°C 。

1.3 测试方法

采用四探针法 (ASTM F 390) 测量导电织物表面电阻。

采用双轴传输线法 (ASTM D4935- 99) 测量导电织物的电磁屏蔽效能。

采用扫描电镜 (SEM) (model JSM-5600LV, JEOL, Japan) 分析不同的粗化时间对织物表面粗糙度的影响和化镀铜和镍过程中的表面形态变化。

采用条样法 (GB/T 3923. 1- 1997) 测定织物镀金属前后的断裂强力和断裂延伸率。

采用自主设计的“透明胶带测试法”测量金属与织

物的结合力。测试步骤如下: (1) 把测试样品放在橡胶垫上; (2) 把聚酯胶带粘在测试样品上; (3) 用 2kg 滚柱在聚酯胶带上面向返摩擦 10 次; (4) 用滚柱来回擦 10 次测试样品后立刻从测试样品上慢慢剥掉聚酯胶带; (5) 金属与织物结合力是根据被粘在胶带上的金属粉末多少来进行评价, 按 5 个等级系统来分类, 最低的等级为 1 级, 最高等级定为 5 级。

2 结果与讨论

2.1 粗化和化学镀过程织物表面形态变化

涤纶纤维表面光滑, 并且分子中缺乏极性基团, 因此必须进行粗化处理。用 NaOH 溶液除油后, 在强氧化性的酸性 KMnO_4 溶液中进行粗化处理。粗化的目的是增强纤维表面的亲水性和增加表面的粗糙程度, 使纤维表面形成许多凹坑, 作为金属镀层与纤维结合的“铆合点”, 以提高金属镀层的结合牢度^[12, 13]。因此, 通过比较纤维表面粗糙度来评价不同粗化时间对织物表面的影响。图 1 是织物去油后未粗化和粗化不同时间后的扫描电镜 (SEM) 照片。图 1a 显示未粗化的织物表面相当光滑; 粗化液中浸泡 10min 以后表面开始出现一些小的孔洞 (如图 1b); 与粗化 10min 相比, 粗化 20min 后表面的孔洞明显增多 (如图 1c); 经过 40min 的粗化后, 织物纤维表面的孔洞变得更大更深 (如图 1d), 说明酸性 KMnO_4 的侵蚀液已经进入到了纤维基体的内层, 表面的粗糙程度大大提高。

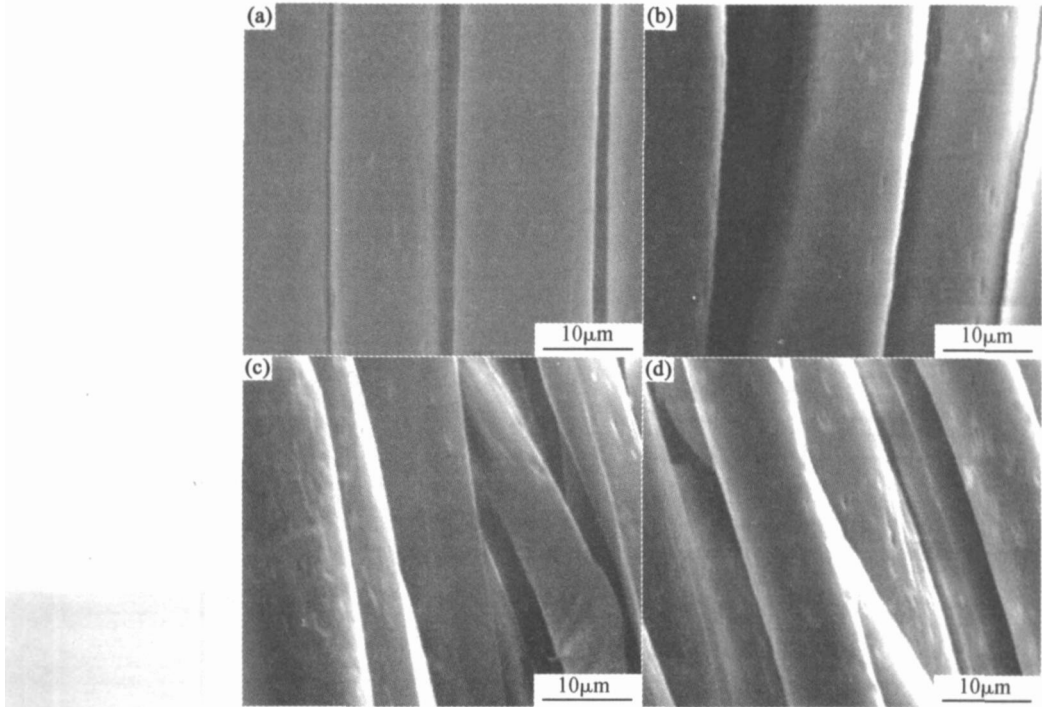


图 1 织物粗化不同时间后的 SEM 照片 (a) 0min; (b) 10min; (c) 20min; (d) 40min
Fig. 1 SEM photographs of PET fabric surface submitted to acid etching (a) 0min; (b) 10min; (c) 20min; (d) 40min

图 2 是织物化学镀铜不同时间和化学镀镍后的扫描电镜(SEM) 照片。图 2a 是织物化学镀铜 3min 后的 SEM 照片, 其中的白点可能是金属铜沉积时形成的晶核。图 2a 和图 2b 说明: 与粗化后的表面粗糙程

度相比, 在较短的时间内随着铜的不断沉积, 纤维表面变得较为光滑了。但是镀铜时间达到 15min 时, 如图 3c 所示, 纤维表面开始出现一些圆形的瘤子, 而且经过化学镀镍后仍不能被镍层所覆盖(如 3d)。

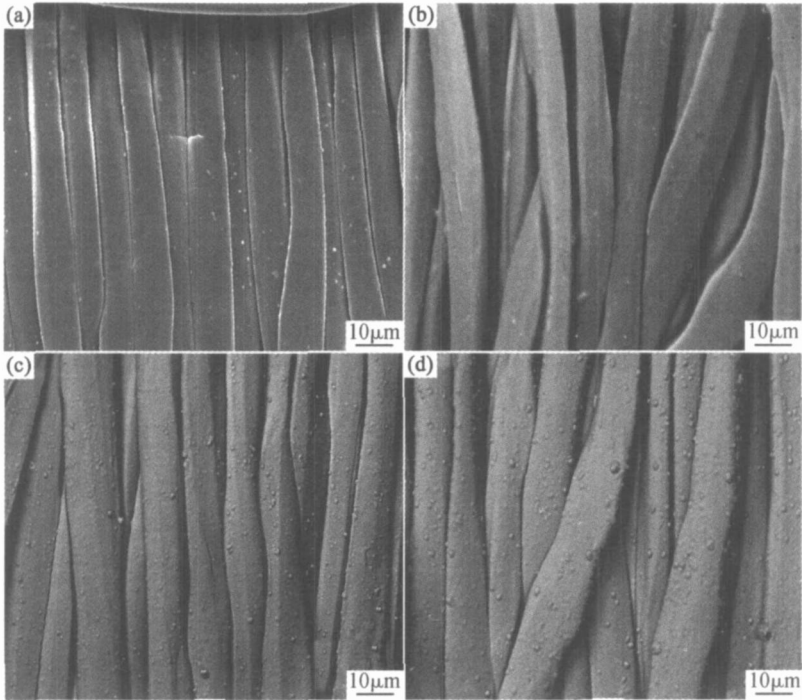


图 2 织物化学镀铜和镍后的 SEM 照片 (a) 3min(Cu); (b) 9min(Cu); (c) 15min(Cu); (d) 15min(Cu) + 3min(Ni+P)

Fig. 2 SEM photographs of fabric surface after metallization
(a) 3min(Cu); (b) 9min(Cu); (c) 15min(Cu); (d) 15min(Cu) + 3min(Ni+P)

2.2 表面电阻和电磁屏蔽效能

图 3 和图 4 分别为织物上镀覆不同质量的金属铜和镍磷合金的表面电阻变化曲线。从图 3 可以看出, 织物的表面电阻随着镀铜量的增加而显著减小, 当镀铜量增加到 $46\text{g}/\text{m}^2$ 时, 表面电阻降低至 $15\text{m}\Omega/\square$ 。但是, 如图 3 所示, 镍磷合金镀层质量的增加只能使织物表面电阻略有下降。这应该归因于化学镀镍磷合金的高电阻率($120\mu\Omega\cdot\text{cm}$), 而化学镀铜层的电阻率约为 $1.7\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ^[14]。

图 5 为化学镀不同质量铜和大约 $3\text{g}/\text{m}^2$ 镍磷合金的涤纶织物在 $10\text{MHz}\sim 20\text{GHz}$ 频率范围内电磁屏蔽效能与表面电阻关系曲线图。由图 4 已经了解织物表面电阻随镀铜量的增加而减小, 而由图 5 可以看出, 当表面电阻从 $1300\text{m}\Omega/\square$ 减小至 $15\text{m}\Omega/\square$ 时, 织物电磁屏蔽效能明显增大; 当表面电阻为 $15\text{m}\Omega/\square$ 时, 在 $10\text{MHz}\sim 20\text{GHz}$ 频率范围内的电磁屏蔽效能都在 87dB 以上。从图 5 还可以看出, 所有金属化织物的电磁屏蔽效能都随着频率的上升而略微下降, 这种结果正好与 Schelkunoff 电磁学理论相一致。根据电磁辐射的屏蔽原理^[4], 在低频率波段, 电磁屏蔽效能主要取

决于织物的反射损耗, 因此, 导电性越强, 织物屏蔽电磁波的反射损耗越大, 屏蔽效能越高; 因为电磁屏蔽的反射损耗随频率的增加而减弱, 在高频率波段电磁屏蔽效能主要取决于吸收损耗, 而织物的磁导率很小, 吸收损耗值有限, 因此, 织物的电磁屏蔽效能随着频率的上升而下降。

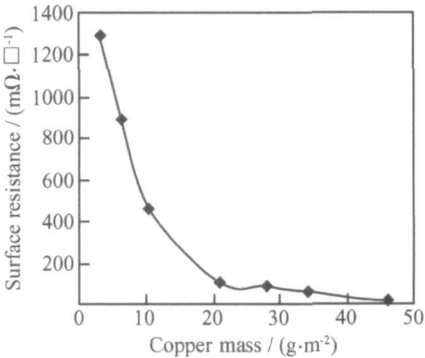


图 3 镀铜量对织物表面电阻的影响

Fig. 3 Effect of copper mass on surface resistance (nickel mass: $3\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)

2.3 织物断裂强力和延伸率

粗化时间和化学镀铜质量对织物断裂强力和延伸

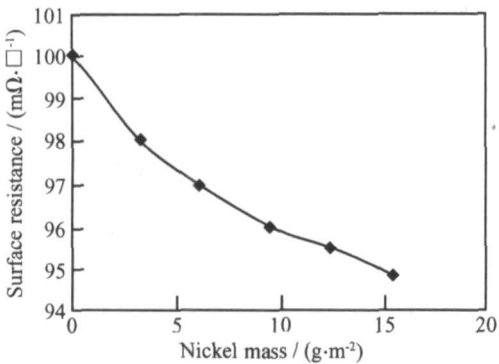


图 4 镀镍量对织物表面电阻的影响

Fig. 4 Effect of nickel mass on surface resistance (copper mass: 21g·m⁻²)

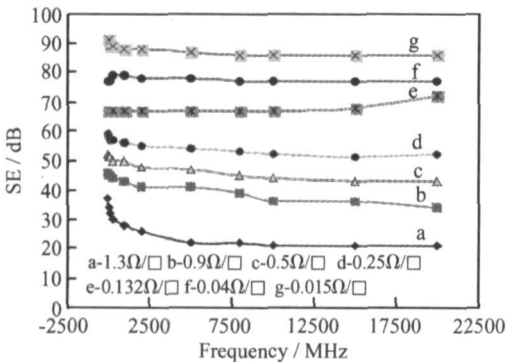


图 5 织物电磁屏蔽效能与表面电阻的关系曲线

Fig. 5 Shielding effectiveness of conductive fabrics at different surface resistance value

率的影响分别见表 1 和表 2。

与基材相比,金属化织物的断裂强力随着镀铜质量的增加而略微增大。当镀铜和镀镍质量恒定而粗化时间从 10min 增加至 40min 时,金属化织物的断裂强力先略微增大后又明显减小。这可能是因为粗化时间为 10min 时,织物上镀覆的金属铜和镍成为增强断裂强力的主要作用;虽然镀覆的金属铜和镍可以增加织物断裂强力,但当粗化时间继续增加时织物纤维的直径会逐渐变细而使织物的断裂强力显著下降。从表 1 和表 2 可以看出,所有金属化织物样品的断裂延伸率都比基材有较大幅度的增加,这是因为镀覆的金属铜和镍具有良好的延展性。

表 1 粗化时间对金属化织物断裂强力和延伸率的影响

Table 1 Breaking strength and elongation of conductive fabrics with various etching time

Etching time / min	Breaking strength / N	Elongation / %	Mass of Cu and nickel / (g·m ⁻²)
Base material	885	27.8	0/0
10	895	38.9	22.0/2.88
20	880	40.2	21.5/3.3
40	856	42.1	22.0/3.12

表 2 镀铜质量对金属化织物断裂强力和延伸率的影响(镀镍质量: 3g/m²)

Table 2 Breaking strength and elongation of conductive fabrics with various copper mass

Copper mass / (g·m ⁻²)	Breaking strength / N	Elongation / %	Etching time / min
0	880	40.2	20
10	882	39.4	20
28	888	41.0	20
42	905	42.9	20

2.4 金属与织物纤维的结合力

不同粗化时间和镀金属质量对金属与织物纤维结合力的影响分别见图 6 和图 7。

从图 6 可以看出,当镀铜和镍质量基本恒定时,金属与织物纤维结合力随着粗化时间的延长而显著增强。这是因为增加粗化时间可以增强织物表面的粗糙程度和亲水性,从而增强金属层与织物纤维的铆合强度。图 7 说明当粗化时间为 20min、镀镍质量为 3g/m² 时,金属与织物纤维结合力随着镀铜质量的增加而变弱,这可能主要是因为镀铜层厚度的增加致使铜层中不断积累的残余应力造成的。

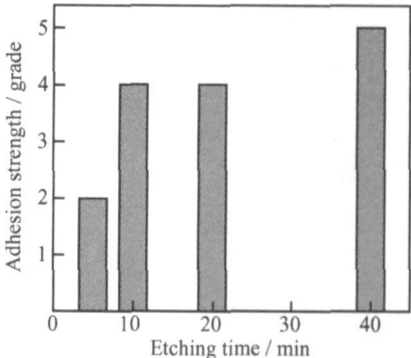


图 6 粗化时间对结合力的影响

Fig. 6 The adhesion strength of conductive fabrics with various etching time

3 结论

(1) 本研究采用化学镀的方法制备了镀铜和镍导电涤纶织物。

(2) 随着化学镀铜金属质量的增加,织物的表面电阻明显下降而电磁波屏蔽效能显著增大。当织物上金属铜的质量为 46g/m² 时,织物的表面电阻降至 15mΩ/□,电磁屏蔽效能在 10MHz ~ 20GHz 频率范围内均在 87dB 以上。

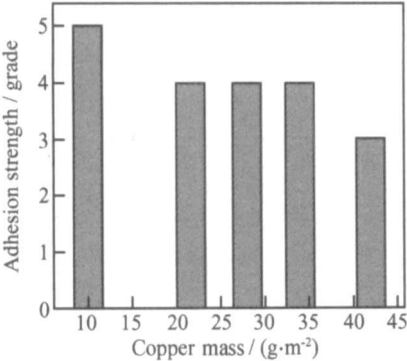


图 7 镀铜质量对结合力的影响

Fig. 7 The adhesion strength of conductive fabrics with various copper mass

(3) 延长粗化过程的时间可以增大织物表面的粗糙度, 从而增强金属与织物纤维之间的结合力; 织物上镀覆的金属质量越多, 金属与织物纤维的结合力会随之下降。

(4) 金属化织物的延伸率比基材大幅增加; 随着镀铜质量的增加, 金属化织物的断裂强力略微增大, 而粗化时间的增加会使断裂强力明显下降。

参考文献

[1] 张碧田, 李国勋, 翟俊瑛, 等. 电磁屏蔽织物的制备及应用[J]. 环境工程, 1995, 13(3): 38- 39.

[2] HUANG C Y, MO W W, ROAN M L. The influence of heat treatment on electroless nickel coated fibre (ENCF) on the mechanical properties and EMI shielding of ENCF reinforced ABS polymeric composites[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 184: 123- 132.

[3] 汝强, 胡社军, 胡显奇, 等. 电磁屏蔽理论及屏蔽材料的制备[J]. 包装工程, 2004, 25(15): 21- 24.

[4] 王锦成. 电磁屏蔽材料的屏蔽原理及研究现状[J]. 化工新型材料, 2002, 30(7): 16- 19.

[5] 商善思. 屏波织物及其应用[J]. 安全与电磁兼容, 2002, (2): 43 - 45.

[6] CHENG K B, RAMAKRISHNA S, LEE K C. Electromagnetic shielding effectiveness of copper/glass fiber knitted fabric reinforced polypropylene composites[J]. Composites: Part A, 2000, 31: 1039- 1045.

[7] 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.

[8] HAN E G, KIM E A. Electromagnetic interference shielding effectiveness of electroless Ni plated PET fabrics[J]. J Korean Soc Clothing and Textiles, 1999, 23(5): 694- 697.

[9] 张碧田, 李国勋, 翟俊瑛, 等. 镀镍织物的制备及应用[J]. 稀有金属, 1995, 19(6): 438- 442.

[10] 傅雅琴, 陈文兴. 化学镀镍导电涤纶织物的研究[J]. 浙江丝绸工学院学报, 1999, 16(1): 1- 5.

[11] 商善思. 电磁波屏蔽织物的产生与发展[J]. 产业用纺织品, 2002, 20(8): 44- 45.

[12] 陈文兴, 姚炎庆, 余志成. 涤纶织物化学镀铜镍合金研究[J]. 浙江工程学院学报, 1998, 15(4): 265- 270.

[13] LUAN B, YEUNG M, WELLS W, et al. Chemical surface preparation for metallization of stereolithography polymers[J]. Applied Surface Science, 2000, 156: 26- 38.

[14] TZENG S S, CHANG F Y. Electrical resistivity of electroless nickel coated carbon fibers[J]. Thin Solid Films, 2001, 388: 143 - 149.

基金项目: 国家自然科学基金项目(50401004)
收稿日期: 2006-04-10; 修订日期: 2006-08-10
作者简介: 甘雪萍(1976-), 男, 在读博士研究生, 主要研究方向为金属和非金属材料表面改性、金属基复合材料的制备和电磁屏蔽材料制备, 联系地址: 上海市华山路 1954 号, 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室 胡文彬转(200030)。

塑料的力量

随着电子器件、小配件和感应器在日常生活中的使用量的增加, 人们希望拥有方便而又具柔性的电力传送系统。在 2007 年 4 月在线出版的《自然—材料学》期刊上, 研究人员报告了一种能以无线方式为电子器件传送电力的柔性塑料薄片。

印刷技术已广泛应用于有机电路的大规模生产, Takao Someya 和同事利用这种印刷技术研制出一种无线传输系统, 它能够覆盖整个地面、墙面或桌面。这种电力传输薄片使用了小型的位置感应镀锡卷板, 这种卷板能够探测附在目标电子设备上的相似镀锡卷板。一旦目标设备被放到传送薄片的附近, 这种传送薄片就能感应接收器的镀锡卷板, 一种小型开关同时激活距离最近的发射器的镀锡卷板, 从而实现电力信号的无线传送。

这种塑料薄片的电力传送效率高达 81%, 令人吃惊, 而且传送的电压达到 40 瓦特。这样的效率再加上廉价的生产成本, 预示这种电力传送设备将广泛应用于日常生活中。