

无活化化学镀银涤纶纤维的制备及性能研究

宋春雨 延亚峰 史 晨 李晓强* 葛明桥

(生态纺织教育部重点实验室,江南大学,无锡 214122)

摘 要 采用不经活化处理步骤的无活化化学镀方法制备镀银涤纶纤维,分别用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)及傅里叶红外光谱(FT-IR)对纤维镀层及成分进行表征分析。探讨了化学反应的可能机理并测试了镀银纤维的导电性能。结果表明,无活化预处理的化学镀方法适用于涤纶纤维化学镀银,能够快速催化化学镀银反应;通过测试分析,发现制得镀银导电纤维的表面形成了一层致密均匀的金属银层,使得纤维具有良好的导电性能。

关键词 无活化,化学镀银,涤纶纤维

Preparation of silver-coated polyester fiber by electroless plating with no activation

Song Chunyu Yan Yafeng Shi Chen Li Xiaoqiang Ge Mingqiao

(Key Laboratory of Eco-Textiles(Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi 214122)

Abstract Silver-coated polyester fiber was prepared by electroless plating without using conventional activation treatment. The appearance and chemical composition of fiber was analysed by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy (SEM) and fourier transform infrared spectrometer (FT-IR). The reaction mechanism was discussed and the conductivity of fiber was also tested. The results demonstrated that no activation pre-treatment was suitable for electroless silver plating on polyester fiber and silver plating reaction was also catalyzed by the method. The experimental results indicated that a layer of dense silver film was formed on the surface of fiber, and the conductive properties of fiber was well.

Key words no activation, electroless silver plating, polyester fiber

涤纶纤维具有优良的物理机械性能及化学稳定性,但其静电问题,使其应用受到一定的限制,因此必须提高纤维的导电性能。在涤纶纤维表面镀覆一层银层会使其保留涤纶优良性能,同时又具备金属银的优良导电性能、延展性以及抗菌除臭等性能,并且获得一定的金属光泽和装饰效果^[1-2]。化学镀法因操作工艺简单,镀层均匀且厚度可控,而广泛应用于纤维的表面金属化处理^[3]。

纤维表面不具有催化活性,因此要采用化学镀在纤维表面实现金属沉积就必须通过前处理使织物表面具有一定的催化活性。前处理主要包括除油、粗化、敏化、活化四大步骤,而活化是决定基体具有催化活性的最重要步骤。目前纤维的活化主要包括贵金属钯的敏化-活化两步法、胶体钯活化法、液态离子钯活化法等方法,但钯有毒且价格较贵,同时还会污染镀层,这不利于化学镀银纤维的制备及应用^[4-8];也有文章在前处理的过程中采用硝酸银代替氯化钯作为化学镀时的活化液从而在纤维表面形成银催化中心^[9],这些均使纤维化学镀银周期延长,不利于生产。本研究在化学镀银实验中摒弃了活化液活化处理这一步骤,而将经过敏化水洗处理后的涤纶纤

维直接浸入化学镀液中制备镀银导电涤纶纤维,并对其导电性及镀层性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

材料:涤纶纤维(210D/36F);乙醇、硫代硫酸钠、十二烷基硫酸钠、氢氧化钠、次氯酸钠(有效率 5.2%)、二水合氯化亚锡、37% 盐酸、硝酸银、氨水、葡萄糖等,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

仪器:扫描电子显微镜(Quanta-200),荷兰 FEI 公司;原子力显微镜(CSPM4000),广州本源科技有限公司;X 射线衍射仪(SMART APEX II),德国 Bruker 公司;傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS10),美国 Nicolet 公司;新型数字万用表(DT-9205),深圳弘大电子有限公司。

1.2 化学镀银涤纶导电纤维的制备方法

本研究的预处理流程如下:纤维→除油(60g/L 氢氧化钠,2g/L 十二烷基硫酸钠,70℃,5~10min)→水洗→粗化(150ml/L 次氯酸钠,75g/L 碳酸钠,70℃,10min)→水洗→敏

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)资助项目(2012AA030313)

作者简介:宋春雨(1990-),男,在读硕士,主要研究方向为功能纤维制备。

联系人:李晓强,男,副教授。

化(30g/L 氯化亚锡, 50ml/L 盐酸溶液, 锡粒, 室温, 3min)→水洗。

将经过敏化后水洗的涤纶纤维直接放入化学镀液中进行化学镀银, 其工艺配方如下: 氧化液: 5g/L 硝酸银, 2g/L 氢氧化钠, 氨水; 还原液: 8g/L 葡萄糖, 100ml/L 乙醇, 0.75mg/L 硫代硫酸钠。

1.3 测试表征

1.3.1 表面形貌观察

采用扫描电子显微镜(SEM)对纤维的表面形貌和结构进行表征。

1.3.2 镀层化学成分分析

采用傅里叶红外变换光谱仪(FIR)及 X 射线衍射仪(XRD)对纤维表面的化学组成进行分析表征。

1.3.3 导电性能测试

采用电阻率来表征纤维导电性能, 使用数字万用表测量化学镀银后涤纶纤维的表面电阻 $R(\Omega)$, 纤维夹持长度为 5cm, 试样测试 10 次取平均值。根据式(1)计算导电纤维的电阻率。

$$\rho = RA/L \quad (1)$$

式中, ρ 为纤维的体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$; R 为所测纤维的电阻值, Ω/cm ; A 为纤维横截面积, cm^2 ; L 为测试长度, cm 。

2 结果与讨论

2.1 镀银涤纶纤维表面形貌分析

从图 1(a)、(b)和(c)的对比可以明显看出, 化学镀银后的涤纶纤维表面覆盖了一层连续且致密的金属银镀层。通过图 1(c)可以更加清晰的看出, 涤纶纤维表面的银镀层颗粒紧密且均匀性较好, 其表面没有出现断层迹象, 纤维表面镀覆上这一层连续致密的金属银层使纤维具有像金属一样的良好导电性能。

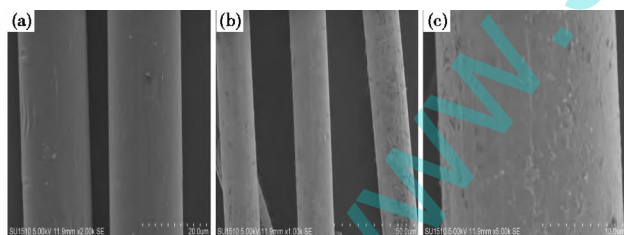


图 1 涤纶纤维镀银前后 SEM 照片
[(a)原涤纶纤维; (b)镀银后涤纶纤维($\times 1000$);
(c)镀银后涤纶纤维($\times 5000$)]

2.2 涤纶纤维镀层结构分析

镀银前后涤纶纤维, 对应的 XRD 图谱见图 2。图 2(a)可以看出镀银前的涤纶纤维分别在 2θ 为 18° 、 22° 、 26° 处有涤纶的 3 个非晶峰, 并无其他结晶衍射峰。图 2(b)中可以看出镀银后涤纶纤维在 2θ 为 38° 、 44° 、 64° 、 77° 、 82° 处出现了较强的衍射峰, 分别对应单质银微晶的 111、200、220、311 和 222 晶面衍射峰, 且单质银的衍射峰峰型尖锐, 峰宽狭窄, 并没有出现其他衍射峰, 说明涤纶纤维表面附着了结晶度较好的单质银, 且纯度很高。图 2(b)中涤纶的特征衍射峰明显减弱亦反映了纤维

表面的银层较为均匀致密。

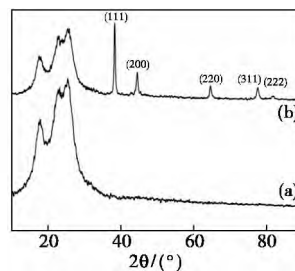


图 2 涤纶纤维镀银前后 XRD 图谱
[(a)镀银前; (b)镀银后]

2.3 涤纶纤维红外光谱分析

图 3 是涤纶纤维镀银前后的红外光谱图。从中可以看出, 涤纶纤维镀银前后纤维的吸收峰位置没有发生变化, 这表明纤维结构基本上没有改变, 即涤纶纤维原有的物理机械性能没有出现大的变化。此外, 镀银后纤维的吸收峰强度变小, 这是由于纤维表面镀覆上一层致密的银层, 使纤维的红外吸收强度减弱。同时谱图上也没有出现 Ag-O 等其他新的吸收峰, 说明纤维表面无其他杂质且金属银纯度较高并未被氧化。这表明制得镀银涤纶纤维的机械性能和导电性能具有持久性。

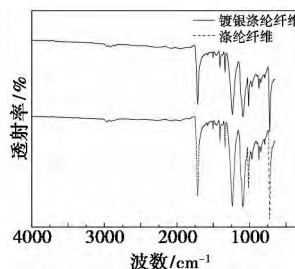


图 3 涤纶纤维镀银前后的红外光谱图

2.4 化学镀银过程中的作用机理分析

化学镀分为前处理与化学镀覆两个部分, 本研究因为不使用活化液, 敏化后直接化学镀, 所以前处理步骤主要是除油、粗化、敏化三步, 其中粗化与敏化尤其重要。

2.4.1 粗化

化学粗化就是对基体表面进行化学刻蚀, 使基体表面的某些长链分子链断开, 表面形成凹槽、微孔, 造成表面微观粗糙以增大基体的表面积, 确保化学镀所需要的“锁扣效应”^[10], 同时增强基体的亲水性, 从而提高镀层与基体的结合强度。将涤纶纤维浸于温度为 70°C 的 NaCO_3 与 NaClO 组成的粗化溶液中, 对纤维材料表面进行氧化刻蚀处理, 在溶液强氧化作用下可以使纤维表面大分子中的酯基产生水解断裂生成亲水性基团, 使纤维表面从疏水性转为亲水性, 同时增加表面粗糙程度, 从而提高镀层与柔性纤维表面的结合力, 有利于进一步的化学镀反应。

图 4(a)、(b)为经过粗化处理过的涤纶纤维表面 SEM 照片。从中可以看出, 纤维表面出现了较多的凹坑和小孔, 纤维表面粗糙程度明显增大, 这样增加了涤纶纤维表面可以进行化学镀银反应的面积, 镀银时银原子在这些活性中心首先被

吸附而形成锁扣,从而提高镀层与织物之间的结合牢度。

2.4.2 敏化-化学镀

敏化就是用敏化剂处理经粗化后的纤维表面,使纤维表面吸附上一层具有还原作用的物质,再在含有活化金属离子的处理液中还原出金属晶核从而使纤维具有催化活性。本研究采用氯化亚锡的盐酸溶液作为敏化液,敏化液处理完纤维后,在下一步的水洗过程中氯化亚锡发生水解而产生微溶性的凝胶状物质,这层凝胶状物质吸附在纤维表面从而保证了 Sn^{2+} 在纤维表面的吸附。因此敏化作用主要发生于水洗过程中,反应见式(2)和式(3)。



其中, $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ 以及 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 结合生成微溶于水的凝胶状物质 $\text{Sn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}^{[11]}$ 。

图 4(c)、(d)为敏化后涤纶纤维表面的 SEM 图片。从图中可以看出,在涤纶纤维表面明显覆盖了一层凝胶状薄膜,且这层物质较为均匀连续,从而保证了二价锡离子均匀分散的吸附在纤维表面,化学镀银时银粒子可以均匀地沉积在纤维表面。

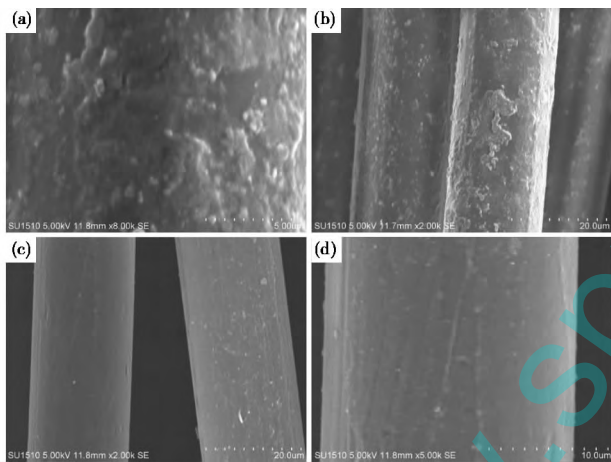
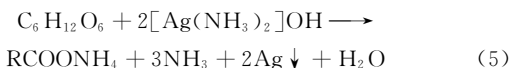
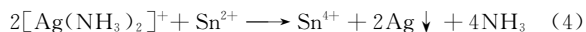


图 4 预处理各步骤中涤纶纤维表面 SEM 照片

[(a)、(b)粗化后涤纶纤维;(c)、(d)敏化后涤纶纤维]

敏化后的纤维未经活化工序而直接浸入化学镀液中进行化学镀银。在反应液中的 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 首先被吸附在纤维表面的 Sn^{2+} 还原生成金属 Ag 粒子,其反应见式(4)。 Ag 粒子在二价锡离子分散的位置沉积在纤维的表面,具有较强的催化活性,成为化学镀银反应的催化中心,葡萄糖将银氨溶液中 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 还原成金属 Ag 粒子围绕催化中心而沉积到纤维表面得到金属银层,其反应见式(5)。因此化学镀银中,纤维经过敏化后直接化学镀银首先亦会在纤维表面生成 Ag 粒子作为整个反应的催化粒子,使纤维表面具有催化活性。



2.5 镀银涤纶纤维性能分析

经过测试得到经敏化后直接化学镀银的涤纶纤维电阻率

为 $1.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,与镀银前的涤纶纤维相比,其导电性能得到明显提高。将化学镀银后的涤纶纤维在经过一定洗涤次数后进行导电性能测试,结果见图 5。从图中可以看出,镀银纤维导电性因洗涤过程中外表面较粗糙镀层的脱落而降低,但总体上银层牢固度较好,洗涤后仍具有较好的导电性能。

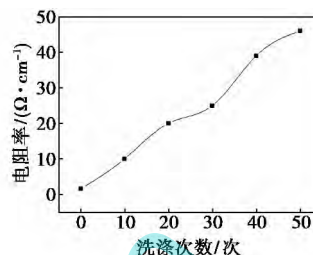


图 5 镀银纤维经一定洗涤次数后电阻率

3 结论

预处理过程中不经活化步骤而直接化学镀能够成功制得镀银涤纶导电纤维,镀银导电涤纶纤维表面银层成型良好,且其导电性能良好,测得的电阻率为 $1.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,表明无活化预处理适用于涤纶纤维化学镀银,简化了前处理工艺流程,减少了污染并降低了成本。

参考文献

- [1] 高高,陶睿,王桂林,等.涤纶纤维表面化学镀镍-磷工艺研究[J].电镀与涂饰,2014,33(9):381-384.
- [2] Kim M S, Kim H K, Byun S W, et al. PET fabric/polypyrrole composite with high electrical conductivity for EMI shielding[J]. Synthetic Metals, 2002, 126(2/3): 233-239.
- [3] Davide Micheli, Carmelo Apollo, Roberto Pastore, et al. Nanostructured composite materials for electromagnetic interference shielding applications[J]. Acta Astronautica, 2011, 102(5): 699.
- [4] 方东升,孙勇,段永华,等.芳纶纤维表面化学镀镍的研究[J].化工新型材料,2013,41(2):60-62.
- [5] 孟云,赵亚萍,蔡再生.锦纶织物无钯活化化学镀银工艺及性能研究[J].电化学,2011,17(4):380-386.
- [6] 陈步明,郭忠诚,杨显万,等.非金属粉体化学镀银的研究进展[J].电镀与涂饰,2006,25(10):50-55.
- [7] 胡光辉.化学镀镍中添加剂作用和活化过程的机理研究[D].厦门:厦门大学,2004.
- [8] 秦铁男,马立群,刘敏基,等.非金属材料表面化学镀中活化工序的改进及发展方向[J].中国表面工程,2010,(1):69-74.
- [9] 卢健体,李芝华,曹鼎.无钯活化化学镀银玻璃纤维的制备[J].稀有金属材料与工程,2010,39(6):27-30.
- [10] 刘仁志.非金属电镀与精饰[M].北京:化学工业出版社,2012:31,248-250.
- [11] 乐珮珊,王少伟,李晓强,等.前处理工艺对涤纶纤维化学镀银的影响[J].化工新型材料,2014,42(12):94-97.

收稿日期:2015-03-13