

化学镀银对聚酰胺 6 织物性能的影响

刘志才¹, 徐勤², 刘冠峰¹, 熊杰¹

(1. 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018; 2. 浙江省纤维检验局, 杭州 310012)

摘要: 采用化学镀技术对聚酰胺 6 织物进行表面处理,借助 SEM 和 XRD 对镀层表面形貌与结构进行分析,探讨化学镀前后聚酰胺 6 织物的厚度、拉伸断裂强力、悬垂性、抗弯刚度、透气性、抗紫外性能以及表面电阻。结果表明:通过化学镀可以获得颗粒分布均匀的镀银层,且织物表面镀覆的是纯度很高的单质银;表面方阻开始时随着增重率的增加急剧减小,当增重率大于 30% 时方阻减小趋势变缓;化学镀银使织物的抗紫外性能、拉伸断裂强力、抗弯刚度及悬垂性增加,而透气性有所下降。

关键词: 化学镀银; 聚酰胺 6 织物; 织物性能

中图分类号: TS195.591.3 **文献标识码:** A

0 引言

随着电子技术的快速发展,人们在生产和生活中使用的电子产品越来越多,大多数的电子产品都会不同程度地产生电磁辐射^[1]。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,危害人的健康。这使得人们对防辐射产品的需求日益增加,而这些材料经常是采用金属涂层的方法得到的。目前广泛使用的金属涂层技术有导电涂料,导电漆,溅镀涂膜,真空沉积,吸波涂层喷涂以及化学镀^[2]等。在这些方法中,化学镀是生产金属涂层防电磁屏蔽织物较优越的方法,因为化学镀有金属沉积,良好的电导率,好的抗电磁屏蔽性能^[3],并且适用于处理形状复杂的材料,纤维、纱线、织物和服装等处于各种阶段的纺织品都可以用来化学镀。其中,化学镀银织物因导电性好^[4]、抗菌^[5],并且具有耀眼的外观而备受青睐。

目前,在聚酯纤维上化学镀银已有产品问世,由于聚酰胺纤维具有强度高,耐化学品稳定性好,不受霉菌侵蚀,易染色,耐磨性及弹性好,光泽类似于真丝等优点^[6],因此在聚酰胺织物上化学镀也有其价值。

本文采用化学镀的方法在聚酰胺 6 织物表面镀银,表征化学镀银前后聚酰胺 6 织物镀层的表面形态与结构,并且研究化学镀银前后聚酰胺 6 织物的厚度、拉伸断裂强力、抗弯刚度、悬垂性和透气性等性能变化。

1 实验

1.1 实验材料

选用聚酰胺 6 平纹织物,经纬纱线密度 $T_j = T_w = 9 \text{ tex}$,织物克重为 56 g/m^2 ,织物经纬密度为 290×260 根/10 cm。所用化学试剂为硝酸银、葡萄糖、氨水、无水乙醇、氢氧化钠、盐酸、氯化钡、氯化亚锡等均为分析纯。

1.2 实验仪器

YG(B)141D 数字式织物厚度仪(温州方圆仪器有限公司),场发射扫描电镜(ULTRA 55, ZEISS, 德国),X-射线衍射仪(Thermo ARL-X' TRA, 美国),Lambda 900 紫外/可见/近红外分光光度仪(美国 Perkin Elmer 公司),YG065 型电子强力仪(莱州市电子仪器有限公司),YG811 型织物悬垂性测定仪(温州方圆仪器有限公司),LLY-01 型电子硬挺度仪(莱州市电子仪器有限公司),SZT-2 四探针测试仪(苏州同创电子有限公司),YG461D 型数字式织物透气仪(温州方圆仪器有限公司)。

1.3 化学镀银聚酰胺 6 织物的制备

化学镀银的工艺流程为:除油—水洗—敏化和活化—水洗—解胶—水洗—化学镀银—水洗—烘干。除油:用 80 g/L 的 NaOH 和 5 mL/L 的 OP 乳化剂溶液在 70℃ 处理 5 min;敏化和活化:在含有 0.2 g/L 的 PdCl₂ 和 16 g/L 的 SnCl₂ 胶体钯溶液中在 30℃ 下处理 5 min;解胶:用 100 mL/L 的 HCl 溶液在常温下处理 2 min;化学镀:采用正交实验得到化学镀银的工艺,镀液中含硝酸银 4 g/L,葡萄糖 10 g/L,27% 的氨水 80 mL/L,无水乙醇 100 mL/L,pH=12.9,温度为 20℃。上述每一步完成后都要用去离子水清洗至 pH=7。

1.4 测试表征

采用 YG(B)141D 数字式织物厚度仪测试试样的厚度;采用场发射扫描电镜(ULTRA 55, ZEISS, 德国)表征镀层的表面形态;采用 X-射线衍射仪(Thermo ARL-X' TRA, 美国)表征镀层的结构;根据 GB/T18830—2002,用 Perkin Elmer 公司的 Lambda 900 紫外/可见/近红外分光光度计测定试样的紫外透过率;用 YG065 型电子强力仪在温度 20℃,相对湿度 65% 的条件下采用单舌法测试试样(200 mm×50 mm)的断裂强度;采用 YG811 型织物悬垂性测定仪在温度 20℃,相对湿度 65% 的条件下测定直径为 24 cm 的试样的悬垂系数;用 LLY-01 型电子硬挺度仪在温度 20℃,相对湿度 65% 的条件下采用斜面法测试试样(20 cm×2.5 cm)的抗弯刚度;采用 SZT-2 四探针测试仪测试试样的表面方阻;采用 YG461D 型数字式织物透气仪在温度 20℃,相对湿度 65% 的条件下测试试样的透气性。

2 结果与讨论

2.1 化学镀银对聚酰胺 6 织物表面形态与结构的影响

图 1 中(a),(c)是未镀银的聚酰胺 6 织物不同放大倍数的表面形态图,(b),(d)是聚酰胺 6 织物化学镀后不同放大倍数的表面形态图。从图 1(a),(c)可以看出未镀银的聚酰胺 6 织物表面光滑;从(b),(d)可以看出化学镀银后织物表面分散沉积了一层颗粒状的沉积物,且镀层包覆率高,镀层致密,均匀。聚酰胺 6 织物化学镀银前厚度是 0.11 mm,化学镀银后厚度是 0.12 mm,这是因为化学镀使织物表面形成了一层薄膜的镀层,所以厚度会增加,并且增加镀层的厚度约为 0.01 mm。

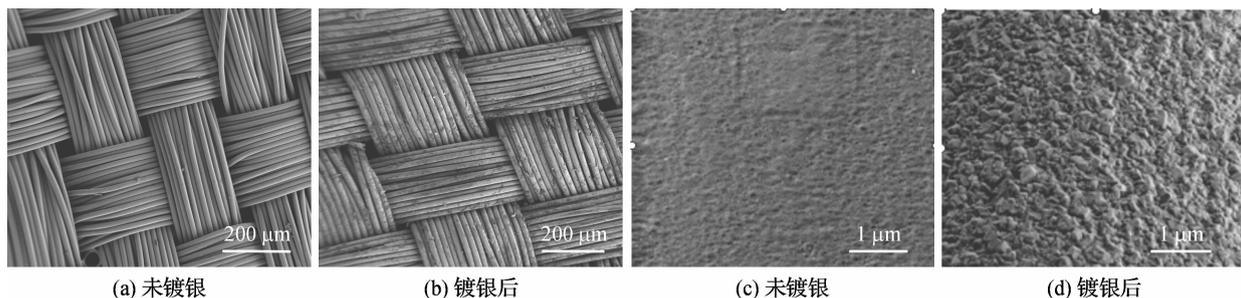


图 1 化学镀银前后聚酰胺 6 织物表面的 FE-SEM 照片

图 2 中,a 为硝酸银的 XRD 图谱,b 是化学镀银聚酰胺 6 的 XRD 谱图,c 是未处理的聚酰胺 6 的 XRD 谱图。从图 2 可以看出,化学镀银没有使聚酰胺 6 织物的晶体结构发生变化,但是在 2θ 为 38、44、64、77° 分别出现了单质银的(111),(200),(220),(311)晶面结晶衍射峰,分析得到镀银层的晶体结构为面心立方结构^[7],与单质银的 X-射线衍射吻合。此外,没有其他的相出现,表明获得的银其纯度是较高的。

2.2 化学镀银对聚酰胺 6 织物抗紫外性能的影响

从表 1 中可以看出,化学镀银后聚酰胺 6 织物的 UPF 值为 142.7,超过了 50,说明具有较好的抗紫外性能,可以作为“抗紫外线产品”^[8]。抗紫外性能明显增强的可能原因是:组成薄膜的纳米银颗粒尺寸与光波长相当或甚至更小,纳米银膜的比表面积大且表面能高,由于这些特有的小尺寸效应和量子效应,使得光吸收作用显著增强,故可吸收部分紫外线;此外银颗粒会在织物表面聚集成薄膜,这对紫外线具有较强的反射作用。所以化学镀银使织物抗紫外的作用明显增强。

2.3 化学镀银对织物表面电阻的影响

图 3 为化学镀银聚酰胺 6 织物增重率与织物表面方阻的关系。图 3 可见,当增重率从 2.4% 增加到 75.1% 时,织物表面的方阻从 $1546 \text{ m}\Omega/\text{m}^2$ 减小到 $30 \text{ m}\Omega/\text{m}^2$;当增重率达到 30% 左右的时候,织物表面的方阻减小的趋势变缓。这是由于随着增重率的增加,织物表面的包覆率增加,当增重率较小时镀银层没有完全覆盖织物表面,而是存在间隙,这时织物表面并不是一层完整的导电层,所以方阻大;随着增重率的增加,镀银层完全覆盖织物表面,这时电流可以流经镀银层,所以方阻变小;增重率继续增大,方阻取决于镀银层的均匀性,在镀层均匀性没有明显不同的情况下,方阻减小的趋势变缓。

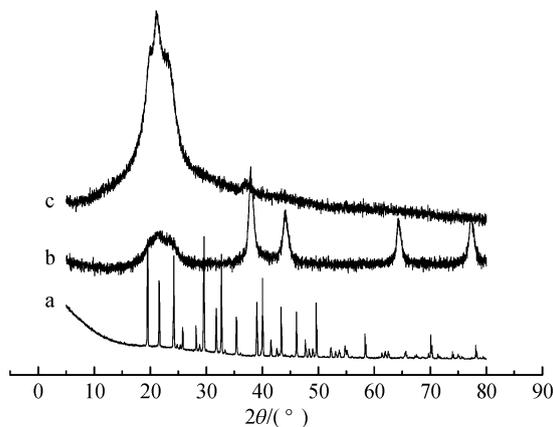
2.4 化学镀银对聚酰胺 6 织物服用性能的影响

电子强力仪测试结果表明:未镀银聚酰胺 6 织物经向断裂强力是 516 N,纬向断裂强力是 398 N,化学镀银后织物经向断裂强力是 584 N,纬向断裂强力是 487 N。表明化学镀银使聚酰胺 6 织物经向和纬向的断裂强力稍有提高。这是由于化学镀在织物表面形成一层镀层,镀层增加了纤维与纤维之间的粘结,但是由于镀层与织物间的结合力有限,在受力时,表层的银镀层在拉力的作用下首先被破坏,之后镀银层对织物拉伸的影响很小,所以织物的拉伸断裂强力只是稍有提高。

织物抵抗其弯曲方向形状变化的能力称为抗弯刚度。织物硬挺度仪的测试结果表明:未镀银聚酰胺 6 织物的经向抗弯刚度是 $2.2 \text{ cN}\cdot\text{cm}$,纬向抗弯刚度是 $2.5 \text{ cN}\cdot\text{cm}$,化学镀银后经向抗弯刚度是 $3.2 \text{ cN}\cdot\text{cm}$,纬向抗弯刚度是 $3.5 \text{ cN}\cdot\text{cm}$ 。在织物组成成分不变的情况下,抗弯刚度主要与织物的厚度、纱线紧度以及纤维和纱线之间摩擦效应有关^[9]。抗弯刚度的增加可能是镀银后一方面织物的厚度增加,另一方面,纤维的表面覆盖了一层颗粒状的银颗粒,这时镀覆银颗粒的纤维在相对滑移时所受摩擦力增大,这两个方面都使得镀银后织物的抗弯刚度变大。

织物因自重而下垂的性质称为悬垂性,用悬垂系数来表示,悬垂系数越小,说明悬垂性越好。未镀银聚酰胺 6 织物的悬垂系数是 0.47,镀银后悬垂系数是 0.36,化学镀使聚酰胺 6 织物的悬垂系数减小。织物的悬垂系数和织物的抗弯刚度与织物单位质量有关^[10],镀银后织物的抗弯刚度变大,悬垂系数会变大,但镀银后织物的平方米克重也变大,织物平方米克重的增加会使悬垂系数减小,抗弯刚度变大对悬垂系数的效应被平方米克重变大对悬垂系数的效应部分抵消,所以总体上悬垂系数比原织物小。

化学镀银后,聚酰胺 6 织物的透气率从 154.7 mm/s 下降到 110.5 mm/s 。这是因为织物透气性主要取决于织物中经纬纱线及纤维间的间隙数量和大小,而化学镀银使织物表面的间隙与孔洞中填充了单质银,从而减小了纤维间的间隙,故化学镀使织物的透气性能下降。



a. 硝酸银, b. 化学镀银聚酰胺6, c. 未镀银聚酰胺6

图 2 化学镀银前后聚酰胺 6 织物及硝酸银的 XRD 图

表 1 聚酰胺 6 织物化学镀银前后的 UPF 值

试样	UPF 值
未处理聚酰胺 6 织物	1.3
化学镀银聚酰胺 6 织物	142.7

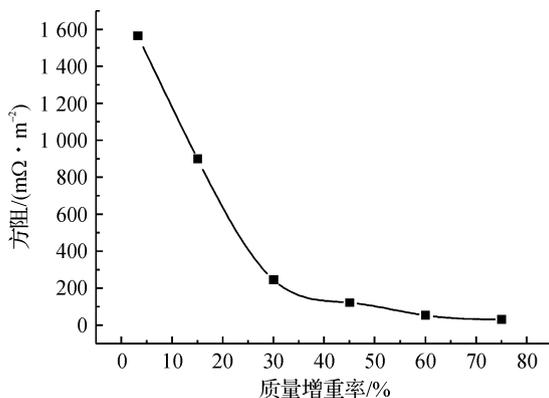


图 3 化学镀银聚酰胺 6 织物质量增重率与表面方阻的关系

3 结 论

- a) 采用化学镀银技术获得电磁屏蔽用聚酰胺 6 织物, 场发射电镜照片表明织物表面镀覆了一层颗粒均匀分散的镀层, X 射线衍射图说明了织物表面镀覆的是纯度很高的单质银。
- b) 化学镀银使聚酰胺 6 织物具有了较好的抗紫外性能, 可以作为抗紫外线产品。
- c) 化学镀银聚酰胺 6 织物表面方阻开始时随着增重率的增加急剧减小, 当增重率大于 30% 时方阻减小趋势变缓。
- d) 化学镀银使聚酰胺 6 织物的厚度, 拉伸断裂强力、抗弯刚度及悬垂性增加, 而透气性有所下降。

参考文献:

- [1] 张碧田, 李国勋, 瞿俊瑛, 等. 电磁屏蔽纤维的制备及应用[J]. 环境工程, 1995, 13(5): 38-40.
- [2] Gan Xue-ping, Wu Ya-ting, Liu Lei, et al. Electroless copper plating on PET fabrics using hypophosphite as reducing agent[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 7018-7023.
- [3] Jiang S Q, Guo R H. Effect of polyester fabric through electroless Ni-P plating[J]. Fibers and Polymers, 2008, 9(6): 755-760.
- [4] Shingawa S, Kumagai Y, Uabe K. Conductive papers containing metallized polyester fibers for electromagnetic interference shielding[J]. Journal of Porous Materials, 1999(6): 185-190.
- [5] 李 宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 13-34.
- [6] 王 政, 赵炯心. 镀银聚氨酯纤维的导电性能研究[J]. 合成技术及应用 2007, 22(3): 21-24.
- [7] 汪昆华, 罗传秋, 周 啸. 聚合物近代测试技术[M]. 2 版. 北京: 清华大学出版社, 2000: 254-282.
- [8] 李 平, 王 煜, 郑春第, 等. 抗紫外织物的统计测试结果分析[J]. 印染, 2001(5): 44-47.
- [9] 姚 穆. 纺织材料学[M]. 北京: 中国纺织出版社, 1990: 567-577.
- [10] 周 详, 周 静. 织物悬垂性影响因素分析[J]. 上海纺织科技, 2006, 34(10): 16-18.

The Effects of Electroless Silver Plating on the Properties of PA6 Fabric

LIU Zhi-cai¹, XU Qin², LIU Guan-feng¹, XIONG Jie¹

- (1. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology (Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China;
2. Zhejiang Fiber Testing Bureau, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Polyamide 6 fabric is treated on the surface by electroless plating, the fabric is investigated by SEM and XRD to characterize its surface morphology and structure systematic investigations, including thickness, tensile strength, fabric draping, fabric stiffness, wrinkle-resistant property, air permeability, anti-ultraviolet property and surface resistance are carried out before and after electroless silver plating. The results show that the particles of the metal-layer are high purity silver and evenly distributed on the surface of fabric, the fabric surface resistance decreases greatly when the rate of mass gain increases at the beginning. However, the surface resistance reduces slightly when the rate of mass gain is over 30%. The Ag-plated polyamide fabric has higher anti-ultraviolet property, tensile strength, stiffness and draping, but lower air permeability than the original fabric.

Key words: electroless silver plating; PA6 fabric; fabric properties

(责任编辑: 张祖尧)