

辅助络合剂 Na_4EDTA 对锦纶织物化学镀银的影响

张国伟,王明学,张华鹏,朱海霖

(浙江理工大学浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室,杭州 310018)

摘 要: 采用化学镀银工艺在锦纶针织物表面沉积银纳米颗粒,探究氨水作为主络合剂、 Na_4EDTA 为辅助络合剂对锦纶织物化学镀银过程的影响,通过扫描电镜和 X 射线衍射仪对银镀层的形貌、结构进行分析,并测试织物表面电阻、增重率及镀层结合力。结果表明: Na_4EDTA 作为辅助络合剂可增加镀液稳定性,降低织物表面电阻,但浓度过高会明显降低银沉积速度,导致织物表面电阻上升;织物表面沉积的颗粒为单质银,结晶较为完善,随着 Na_4EDTA 浓度增加,平均晶粒尺寸减小,镀银层颗粒变小,镀层均匀致密; Na_4EDTA 有助于提高银镀层与织物的结合力,随着 Na_4EDTA 浓度增加,镀层耐磨性提高,摩擦后镀层失重率减小。

关键词: 锦纶;化学镀银; Na_4EDTA ;络合剂;导电;耐磨

中图分类号: TS159

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)01-0013-05

0 引 言

随着科技的进步,人们对功能化纺织品的需求不断提高。通过化学镀银处理在其表面沉积银纳米颗粒的织物,具有柔软、轻薄、透气、导电、抗菌、导热等多种功能^[1-3]。化学镀银织物在智能纺织品、电磁屏蔽材料、抗静电材料、导电材料、抗菌除臭材料等领域有着广泛的应用^[4-8]。

络合剂是化学镀银配方中必不可少的成分,络合剂的种类和浓度对镀液的稳定性、镀速及镀层质量有很大影响^[9]。在镀液中加入络合剂可以和 Ag^+ 形成配合物,以限制自由 Ag^+ 的浓度,控制 Ag^+ 和还原剂之间的反应速度^[10],同时避免在碱性条件下, Ag^+ 和 OH^- 反应生成 AgOH 或 Ag_2O 沉淀^[11]。常见的络合剂有氨水、氰化物、硫代硫酸钠、硫脲、咪唑等^[12-15],但在碱性条件下,氨水极易挥发,且和 Ag^+ 的络合稳定常数较低,镀液中易发生银的自催化反应,导致银大量浪费^[16];氰化物有剧毒^[17],不符合绿色纺织要求,目前已被淘汰;硫代硫酸钠、硫脲、咪唑与 Ag^+ 的络合稳定常数过高^[18],对反应

条件要求较高,使生产成本增加。

本文选用氨水作为主络合剂,乙二胺四乙酸四钠盐(Na_4EDTA)作为辅助络合剂,通过化学镀银处理,在锦纶织物表面沉积银纳米颗粒,探究乙二胺四乙酸四钠盐(Na_4EDTA)的浓度对织物表面电阻、沉积速度(增重率)、表面形貌的影响,并对镀层结构及镀层结合力进行测试表征。

1 材料与方法

1.1 实验材料、试剂与仪器

材料:70D/48F 锦纶长丝经编针织织物,单丝为三角形截面。

试剂:氢氧化钠(NaOH)、硝酸银(AgNO_3)、氯化亚锡(SnCl_2)、乙二胺四乙酸四钠盐(Na_4EDTA)、盐酸、氨水、葡萄糖、无水乙醇、聚乙二醇 1000、脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9),均为分析纯。

仪器:DNG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司),BSA223S 型电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司),DF-1 型集热式磁力搅拌器(常州国宇仪器制造有限公司),

收稿日期:2017-08-08 网络出版日期:2017-12-11

基金项目:国家自然科学基金项目(21406207)

作者简介:张国伟(1993-),男,江苏南通人,硕士研究生,主要从事纺织复合材料方面的研究。

通信作者:张华鹏,E-mail:roczhp@163.com

Vltra55 型热场发射扫描电子显微镜(德国 Zeiss 公司), YG401G 型马丁代尔织物耐磨仪(宁波纺织仪器厂), Nicolet 5700 型傅立叶变换红外光谱仪(美国热电公司), ARL XTRA 型 X 射线衍射仪(瑞士 Thermo ARL 公司)。

1.2 化学镀银工艺及配方

除油:将织物投入 100 mL 除油液(5 mL/L AEO-9、20 g/L NaOH)中, 75 °C 处理 20 min 后用去离子水洗净烘干;

敏化:将除油后的织物投入 100 mL 敏化液(10 g/L SnCl_2 、15 g/L HCl)中, 室温处理 5 min 后用去离子水洗净烘干;

化学镀银:将敏化后的织物投入 90 mL 银盐溶液(5 g/L AgNO_3 、1.5 g/L NaOH、0.1 g/L 聚乙二醇 1000、氨水适量、0~0.6 g/L Na_4EDTA)中, 30 s 后缓慢加入 10 mL 浓度为 10 g/L 的葡萄糖溶液, 40 °C 磁力搅拌 30 min 后取出, 用去离子水洗净烘干。

1.3 测试与表征

1.3.1 增重率测试

将织物在烘箱中 70 °C 条件下烘干, 称量镀银前后织物的质量, 织物增重率通过公式(1)计算获得:

$$W/\% = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

其中: m_1 和 m_2 分别为锦纶织物化学镀银前后的质量, g。

1.3.2 导电性能测试

在织物表面随机选取间隔 1 cm 的两点, 使用数字万用表测量两点间的电阻, 测量 10 次取平均值。

1.3.3 表面形貌观察

采用热场发射扫描电子显微镜(SEM)对织物的表面形貌进行表征。

1.3.4 镀层结构分析

采用 X 射线衍射仪对织物表面镀层的晶体结构进行表征。测试条件为管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围: 30°~85°, 扫描速度: 4°/min, 步长 0.02°。

1.3.5 镀层结合力分析

将试样放入马丁代尔耐磨仪夹具中, 夹持器质量(198±2) g, 重锤质量(595±2) g, 磨块有效摩擦直径 28.8 mm, 夹持器与磨台相对运动速度(50±2)、(47±2) r/min, 试样以 Lissajous 曲线与磨料摩擦模拟实际使用过程, 摩擦一定次数后测量织物表面电阻。

2 结果与讨论

2.1 Na_4EDTA 浓度对织物化学镀银的影响

所制备的锦纶镀银织物的表面电阻与增重率如图 1 所示, 随着 Na_4EDTA 浓度增加, 锦纶镀银织物的增重率不断降低, 织物表面电阻变化呈先减小后增加的趋势, 当 Na_4EDTA 浓度为 0.15 g/L 时, 织物表面电阻最低为 0.5521 Ω/cm 。其原因为 Ag^+ 与 Na_4EDTA 配合物的稳定常数为 2.09×10^7 , 高于氨水的 $1.58 \times 10^{7[19]}$, 在相同条件下, 随着 Na_4EDTA 浓度的增加, Ag^+ 的络合能力提高, 镀液稳定性提高, 导致银的沉积速率降低, 织物的增重率下降; 当 Na_4EDTA 浓度为 0 时, 镀液很快变质, 沉积在织物表面的金属银颗粒大小及分布不均, 颗粒与颗粒之间的接触面积少, 织物表面电阻较大, 随着 Na_4EDTA 浓度增加, 织物表面金属银的减少, 无法完全覆盖织物表面使得电阻升高。

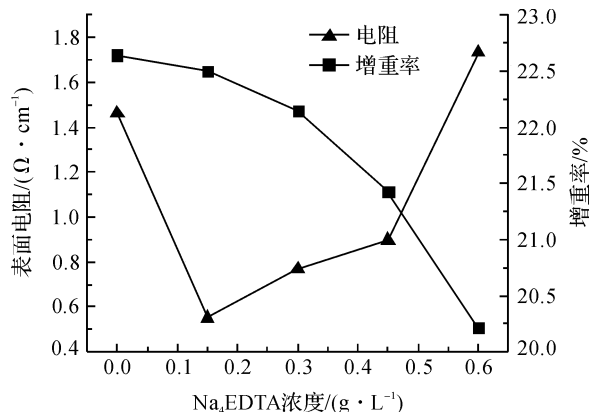


图1 Na_4EDTA 对织物增重率和表面电阻的影响

2.2 镀银织物表面形貌分析

添加不同浓度 Na_4EDTA 进行化学镀银, 得到的镀银织物表面电镜照片如图 2 所示, 图 2(a) 为未添加 Na_4EDTA 的镀银织物图片, 该织物表面镀层粗糙, 银颗粒尺寸较大, 且颗粒间隙较大, 其原因可能是由于氨水络合能力较低, 镀速过快导致镀液不稳定而变质, 进而导致沉积速率的不稳定, 造成镀层粗糙。图 2(b) 为添加 0.15 g/L Na_4EDTA 的镀银织物图片, 可以看出银单质呈现颗粒状沉积在锦纶织物表面上, 颗粒分布均匀, 颗粒间结合紧密; 从图 2(b)~(e) 可以看出, 随着 Na_4EDTA 浓度的增加, 银颗粒数量增加, 尺寸逐渐降低, 这可能是由于随着 Na_4EDTA 浓度的升高, 镀液稳定性增加, 银沉积速率降低, 相同时间内织物表面沉积的金属银较少, 银颗粒尺寸增长较慢。

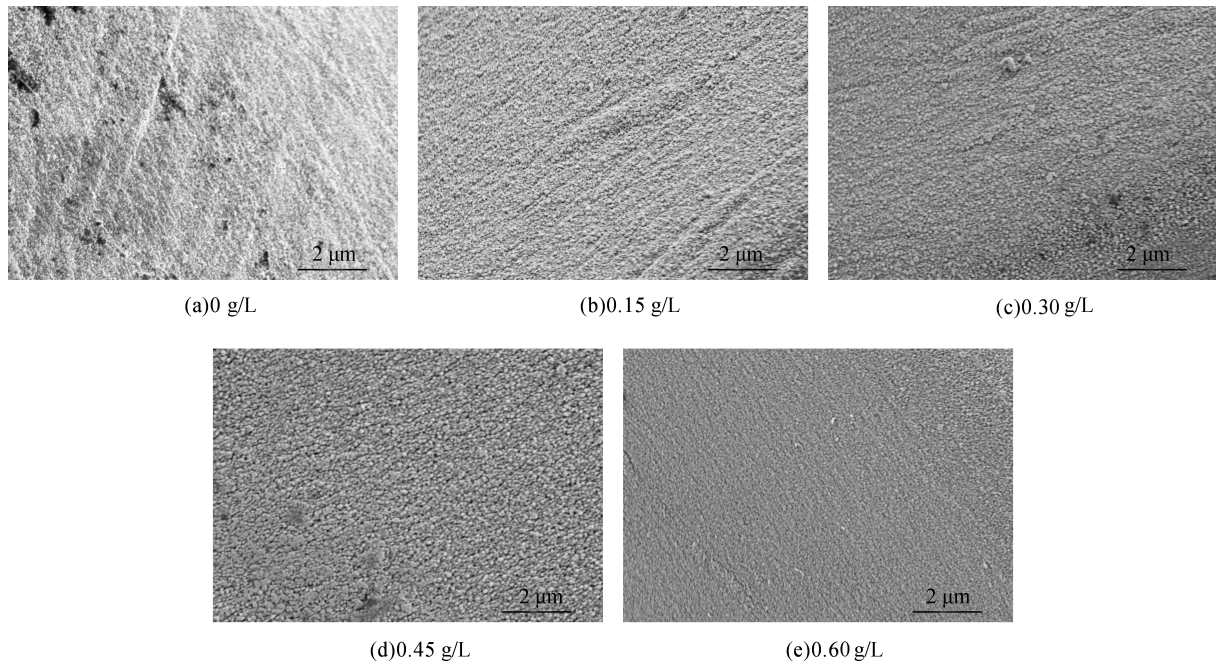


图 2 不同浓度 Na_4EDTA 下锦纶镀银织物 SEM 照片

2.3 涤纶织物的镀银层晶体结构分析

添加不同浓度 Na_4EDTA 得到的镀银织物 XRD 分析结果如图 3 所示,经过银沉积后,织物表面在 38.3° 、 44.4° 、 64.6° 、 77.5° 、 81.6° 处出现较强的衍射峰,分别对应金属银的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面特征衍射峰,晶体结构为面心立方结构,峰型尖锐,峰宽狭窄,并无明显的第二相出现,表明沉积出来的确为金属银,且银微晶晶粒较为完善,银镀层纯度较高。

根据谢乐公式^[20]计算镀层的晶粒尺寸和晶面的织构系数,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出:随着 Na_4EDTA 浓度的增加,锦纶织物不同晶面的晶粒尺寸均呈现下降趋势,加入 Na_4EDTA 后各晶面的择优取向变化不大,表明 Na_4EDTA 对银

镀层的织构基本无影响。

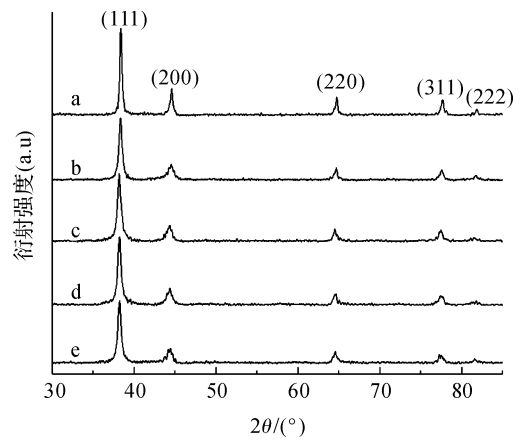


图 3 不同浓度 Na_4EDTA 制得锦纶镀银织物 XRD 图谱

表 1 Na_4EDTA 浓度对晶粒尺寸及织构系数的影响

Na_4EDTA 浓度/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	晶粒尺寸/nm					织构系数/%				
	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
0	24.2	22.6	26.8	24.7	28.6	21.4	15.5	22.6	17.7	22.8
0.15	15.9	11.6	19.5	19.8	19.6	20.6	12.5	18.6	16.9	31.4
0.30	14.0	12.0	19.2	18.6	19.7	20.2	11.6	27.1	18.5	22.6
0.45	13.4	12.3	17.5	16.8	19.5	22.6	15.6	17.4	17.7	26.7
0.60	13.1	12.1	16.7	15.1	19.0	21.4	13.7	20.6	14.7	29.6

注:(111)、(200)、(220)、(311)、(222)为晶面指数。

2.4 镀层结合力分析

织物镀层耐磨性分析反映镀层与纤维之间的结合力^[21],图4为不同浓度 Na_4EDTA 得到的镀银织物摩擦 3000 次后重量损失率曲线,随着 Na_4EDTA 浓度的增加,失重率逐渐降低,因此 Na_4EDTA 对织物耐磨性有积极影响。

图5为不同浓度 Na_4EDTA 得到的镀银织物摩擦 3000 次后的表面电镜照片,结果表明,摩擦一定次数后银镀层均出现裂纹。当不添加 Na_4EDTA 时,银镀层脱落严重,摩擦后表面银镀层无法完全覆盖住织物表面,这和不添加 Na_4EDTA 时镀银层晶粒尺寸较大有关密切关系,镀银层晶粒尺寸较大时,镀层结构疏松,摩擦后更容易大面积脱落。从图5(b)~(e)可以看出,随着 Na_4EDTA 浓度的增加,摩

擦相同次数后,织物表面完整性越来越好。平均晶粒尺寸越小,镀银层耐磨性越好,失重率越小。

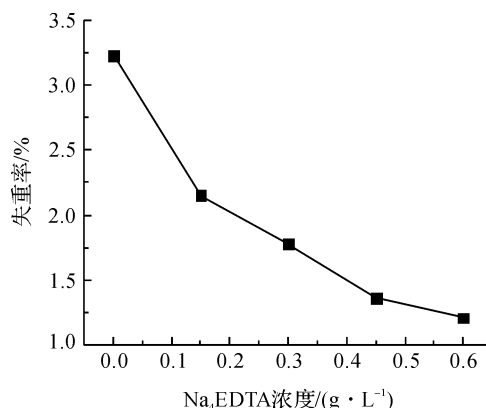


图4 不同浓度 Na_4EDTA 制得锦纶镀银织物摩擦 3000 次后失重率

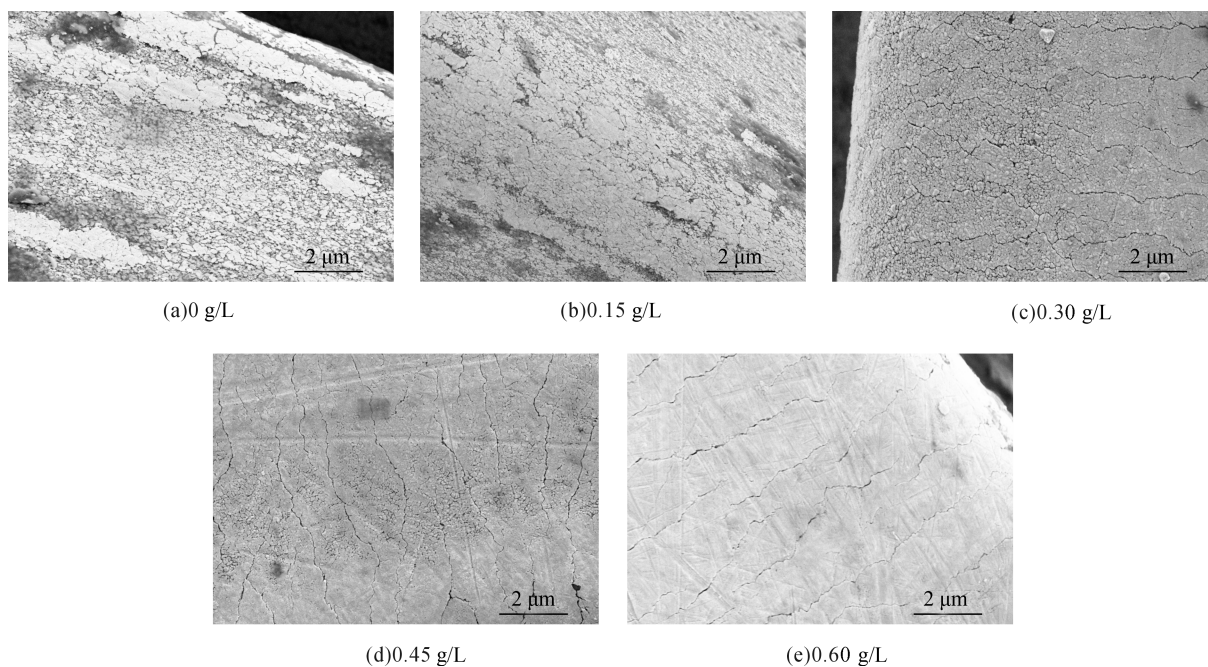


图5 不同浓度 Na_4EDTA 制得锦纶镀银织物摩擦 3000 次后 SEM 照片

3 结论

本文以化学镀银工艺在锦纶织物表面沉积银纳米颗粒,探究氨水作为主络合剂、 Na_4EDTA 为辅助络合剂对锦纶织物化学镀银过程的影响,并对镀银织物进行测试和表征,主要结论如下:

a) 在其他条件相同情况下, Na_4EDTA 的加入使沉积速率降低,镀银织物的增重率随着 Na_4EDTA 浓度的升高而降低;不添加 Na_4EDTA 时电阻较高,织物表面电阻随着 Na_4EDTA 浓度的升高先降低后增加。

b) 通过对镀银织物进行镀层形貌和结构分析,发现 Na_4EDTA 作为辅助络合剂,得到的银镀层均

匀致密,银镀层纯度高,颗粒尺寸较小,晶粒尺寸随着 Na_4EDTA 浓度的升高而降低, Na_4EDTA 对银镀层的结构基本无影响。

c) 通过对镀银织物进行耐磨性分析,发现 Na_4EDTA 有助于银镀层结合力和耐磨性提高, Na_4EDTA 浓度越高,耐磨性越好,摩擦后失重率越小。

参考文献:

- [1] Xu Z, Mahalingam S, Rohn J L, et al. Physio-chemical and antibacterial characteristics of pressure spun nylon nanofibres embedded with functional silver nanoparticles [J]. Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications, 2015, 56: 195-204.

- [2] Vukoje I D, Dzunuzovic E S, Vodnik V V, et al. Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of poly(GMA-co-EGDMA) polymer decorated with silver nanoparticles[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49 (19): 6838-6844.
- [3] 刘皓, 李津, 陈莉, 等. 针织加热织物的热电性能[J]. 纺织学报, 2015, 36(1): 50-54.
- [4] 张艳婷, 张辉, 谢光银. 用于柔性心电电极的织物研究[J]. 合成纤维, 2016, 45(1): 48-53.
- [5] 肖红, 施楣梧. 电磁纺织品研究进展[J]. 纺织学报, 2014, 35(1): 151-157.
- [6] 陈振洲, 陈慕英, 陶再荣. 导电纤维在防静电针织物中的含量及性能研讨[J]. 上海纺织科技, 2003, 31(4): 57-58.
- [7] 焦红娟, 郭红霞, 李永卿, 等. 镀银导电纤维的制备和性能[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2006, 32(2): 173-176.
- [8] Barillo D J, Pozza M, Margaret-brandt M. A literature review of the military uses of silver-nylon dressings with emphasis on wartime operations[J]. Burns, 2014, 40 (S1): S24-S29.
- [9] 秦志英. 化学镀铜工艺研究及生产线设计[D]. 天津: 天津大学, 2012: 2.
- [10] Chui Y T, Yang C X, Tong J H, et al. A systematic method for stability assessment of Ag-coated nylon yarn[J]. Textile Research Journal, 2015, 86(8): 787-802.
- [11] 王悦辉, 张琦, 周济. 银纳米立方体的制备及其影响因素[J]. 材料导报, 2008, 22(3): 144-147.
- [12] 王春霞, 李英琳, 徐磊, 等. 化学镀银涤纶织物的制备及其导电性能[J]. 印染, 2014, 40(17): 8-11.
- [13] 王春霞, 杜楠, 赵晴. 无氰镀银研究进展[J]. 电镀与精饰, 2006, 28(6): 18-21.
- [14] 徐文龙, 熊杰, 徐勤, 等. 硫代硫酸钠对涤纶织物化学镀银的影响[J]. 纺织学报, 2011, 32(8): 25-29.
- [15] 高宁宁, 程瑾宁, 李宁. 硫脲在电镀和化学镀中的应用[J]. 材料保护, 2008, 41(12): 50-53.
- [16] 邹新国, 梁晶晶, 张慧茹, 等. 乙二胺对芳纶纤维化学镀银的影响[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(7): 16-20.
- [17] 田微, 顾云飞. 化学镀银的应用与发展[J]. 电镀与环保, 2010, 30(3): 4-7.
- [18] 刘伟生. 配位化学: Coordination chemistry[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 382-392.
- [19] 宋天佑, 程鹏, 徐佳宁, 等. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2015: 450.
- [20] 徐文龙, 徐勤, 邹奉元, 等. pH 值对涤纶织物化学镀银的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2011, 29(2): 277-281.
- [21] 郭堃. 镀银纤维的结构性能及其表征体系研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2015: 38-40.

Effect of auxiliary complexing agent tetrasodium EDTA on chemical silver plating of nylon fabric

ZHANG Guowei, WANG Mingxue, ZHANG Huapeng, ZHU Hailin

(Zhejiang Provincial Key Laboratory of Fiber Materials and Manufacturing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The silver nanoparticles were deposited on the surface of nylon knitted fabric by chemical silver plating. The effect of Na_4EDTA as the auxiliary complexing agent along with ammonia as the main complexing agent on chemical silver plating process was explored. The surface morphology and structure of the silver plated layer fabric were characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD), and the surface resistance, weight gain and adhesion of the coating were tested. The result shows that the Na_4EDTA as the auxiliary complexing agent can increase the stability of plating solution and reduce the surface resistance of the fabric. However, the high concentration of Na_4EDTA can significantly reduce the deposition rate of silver, which leads to the increase of the surface resistance of the fabric. The particles deposited on the surface of the fabric are simple silver and the crystallization is perfect. With the increase of Na_4EDTA concentration, the average grain size decreases; the particles at the silver plated layer become smaller, and the coating is uniform and dense. Na_4EDTA is helpful to improve the adhesion between silver coating and fabric. The wear resistance of the coating improves, and the weight loss rate of the coating decreases after friction with the increase of Na_4EDTA concentration.

Key words: nylon fiber; chemical silver plating; Na_4EDTA ; complexing agent; electric conductivity; wear resistance

(责任编辑: 廖乾生)