

2008-11-28

Application of Self-assembly Technique in the Process of Metallized Fabric

Yue-hui MA

Wei WANG

Dan YU

Jin-xin HE

Recommended Citation

Yue-hui MA, Wei WANG, Dan YU, Jin-xin HE. Application of Self-assembly Technique in the Process of Metallized Fabric[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(4): 422-426.

DOI: 10.61558/2993-074X.1935

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss4/16>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2008)04-0422-05

自组装技术在电磁屏蔽织物加工中的应用

马跃辉, 王 炜*, 俞 丹, 何瑾馨

(东华大学化学化工与生物工程学院, 上海 201620)

摘要: 尼龙织物经功能性高分子壳聚糖 (CS) 预处理后, 应用分子自组装技术于其表面自组装钯膜 (镀镍前活化), 该膜钯微粒为纳米级, 比表面较大, 催化活性较高. 将成膜后的织物化学镀镍磷合金, 即可得到屏蔽性能优异的电磁屏蔽织物. 正交试验及单因素试验得出 CS 预处理的最佳工艺条件. SPM、SEM 表征活化前后及施镀前后织物表面的形态变化. 根据 Schelkunoff 理论, 计算织物的电磁辐射屏蔽效能, 其值高于 30 dB, 相当于屏蔽掉了 96.0% 以上的电磁波.

关键词: 分子自组装; 电磁屏蔽织物; 化学镀; 屏蔽效能

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

随着电子产业的迅猛发展, 各种电器及其元件引起的电磁干扰与电磁泄露问题日益突出, 因而防辐射面料的研究与开发也就越来越迫切^[1]. 目前, 此类材料大多是应用化学镀或溅镀技术在纤维表面形成金属复合层, 以达防辐射屏蔽效果. 其中化学镀方法由于适用范围广且其工艺简单而成为制备诸多屏蔽材料的主要技术^[2].

传统的电磁屏蔽织物制备过程中, 其织物表面于化学镀前须经活化过程, 但通常的活化都需要消耗大量的贵金属钯, 成本很高. 虽然有人提出采用银来引发化学镀, 但其催化活性较差^[3]. 因而为了获得较薄而且具有高催化活性的钯催化层, 如何降低钯用量就成为了研究热点. 本文尝试应用分子自组装技术的活化方法, 利用壳聚糖与钯的配位络合作用, 规整定位钯离子, 抑制钯颗粒“团聚”, 从而在织物表面形成纳米级钯膜, 以其引发化学镀镍磷, 制得了屏蔽效能优异的电磁屏蔽织物.

1 试 验

1.1 材 料

织物: 尼龙塔夫绸 6 cm × 6 cm.

试剂: 壳聚糖, 醋酸, 甲酸, 柠檬酸 (CA), 二氯乙酸, 氯化钯, 盐酸, 硫酸镍, 次亚磷酸钠, 柠檬酸

钠, 醋酸钠, 氢氧化钠. 以上均为分析纯.

1.2 仪 器

AL104 METTLER 电子天平, 电磁搅拌器, 烘箱, pH5-3C 精密 pH 计, 温度计, 数字粘度计, DMR-1C 型方阻仪, NanoScope IV 扫描探针显微镜 (美国 Veeco 公司), JSM-5600LV 扫描电子显微镜 (日本 JEOL 公司).

1.3 试验方法

电磁屏蔽织物制备的主要步骤: 织物 → 壳聚糖预整理 → 烘干 → 浸钯 (自组装 CS-Pd 膜) → 水洗、烘干 → 化学镀镍磷合金.

如上: 1) 壳聚糖 (CS) 预处理

织物放在壳聚糖浓度为 5~20 g/L 的溶液在 20~80 °C 下电磁搅拌处理 5~50 min, 水洗烘干.

2) CS-Pd 自组装膜的形成

配制浓度为 0.04 g/L 的氯化钯活化液, 将经过 CS 预处理的织物在活化液中静置 20 min, 去离子水水洗, 烘干.

3) 化学镀镍磷合金

将经活化处理的尼龙织物放入化学镀镍磷液中, 电磁搅拌于 60 °C 下施镀 30 min, 镀液主要成

分:六水硫酸镍 20 ~ 30 g/L 柠檬酸三钠 10~15 g/L 次亚磷酸钠 20~30 g/L 醋酸钠 15~25 g/L pH 为 7.

1.4 测试表征

织物的表面方阻:使用 R235 DMR-1C 型方阻仪测定.

织物增重率:按 (织物化学镀前后质量差 / 未经处理的织物质量) × 100% 计算.

电磁屏蔽效能:由 Schelkunoff 理论公式计算.
扫描探针显微镜观察活化前后织物表面形貌;
扫描电镜观察化学镀层的微观形貌.

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖溶剂的选择

壳聚糖不溶于水、强酸和碱溶液,但可溶于大多数有机酸.实验表明,壳聚糖溶液的粘度直接影响壳聚糖在织物上的成膜性,粘度小成膜薄,膜易破损;而粘度大则成的膜厚度较薄、均匀、致密.本试验选取 4 种溶剂,分别配制壳聚糖浓度同为 12 g/L 的溶液,经数字粘度计分别测定,结果如表 1 所列.可以看出,对同一浓度的壳聚糖溶液,其粘度随溶剂酸性的增强而降低,据表 1 本文选用醋酸作为壳聚糖的溶剂.

2.2 壳聚糖预处理效果的正交试验

研究表明,如果壳聚糖能在织物基布上优异成膜,则其在后续的浸钯活化过程中会形成连续、致密、催化活性高的自组装 CS-Pd 膜,再经化学镀镍

磷合金后,便可制成方阻较低的金属化纺织品.壳聚糖在基布上拓扑成膜的影响因素有壳聚糖浓度、溶剂含量、处理温度和时间等.本文即以上述变量作 3 水平 4 因素 (见表 2) 正交试验,并以化学镀后织物的表面方阻作为优化 CS 预处理的工艺条件依据,同时揭示各因素的影响程度.正交试验结果如表 3 所列.

据表 3 从极差值 (r) 的比较即可得出各因素对 CS 预处理的影响程度,依次为:壳聚糖浓度 (A) > 时间 (D) > 醋酸浓度 (B) > 温度 (C). 而由方差分析法确定的最优工艺为 A₃B₂C₂D₃, 即 CS 浓度 15 g·L⁻¹, HAc 浓度 3%, 处理温度 50℃, 处理时间 30 min.

2.3 单因素试验讨论

根据以上正交试验的结果,再分别以单因素试验进一步寻求最优化的工艺条件.

1) CS 浓度对织物表面方阻及增重率的影响

按表 3 在固定 HAc 浓度、预处理时间和实验温度依次为 3%、30 min、50℃ 的条件下,测定织物表面方阻及织物增重率随壳聚糖浓度的变化关系,即如图 1 所示.当壳聚糖浓度较低时,方阻随 CS 浓度的增加逐渐降低;至 CS 浓度为 12 g·L⁻¹,方阻达到最低点;之后,织物表面方阻也开始升高;而增重率的变化与方阻的变化相反.据此,本文选择壳聚糖浓度为 12 g/L 效果最好.

表 1 不同溶剂的壳聚糖溶液粘度
Tab 1 Viscosity of the chitosan solution with various solvents

Solvent	7% CA	1% CC1HCOOH	1% HCOOH	1% HAc
Viscosity / Pa·s	100.5	110.8	128.7	135.0

Note: The concentration of acid in the table is volume concentration

表 2 壳聚糖预处理正交因素水平表
Tab 2 The factor-level of orthogonal experiment for CS pretreatment

Level	Factor			
	A (CS / g·L ⁻¹)	B (HAc / %)	C (T / °C)	D (t / min)
1	5	1	20	10
2	10	3	50	20
3	15	5	80	30

表 3 CS预处理正交试验结果

Tab 3 Results of the orthogonal experiment for CS pretreatment

No	A	B	C	D	Resistance/(mΩ □)
1	1	1	1	1	316
2	1	2	2	2	300
3	1	3	3	3	292
4	2	1	2	3	293
5	2	2	3	1	287
6	2	3	1	2	308
7	3	1	3	2	292
8	3	2	1	3	268
9	3	3	2	1	274
K ₁	302.667	300.333	297.333	292.333	
K ₂	296.000	285.000	289.000	300.000	
K ₃	278.000	291.333	290.333	284.333	
r	24.667	15.333	8.333	15.667	

* Note: $r = \max(K_i) - \min(K_i)$.

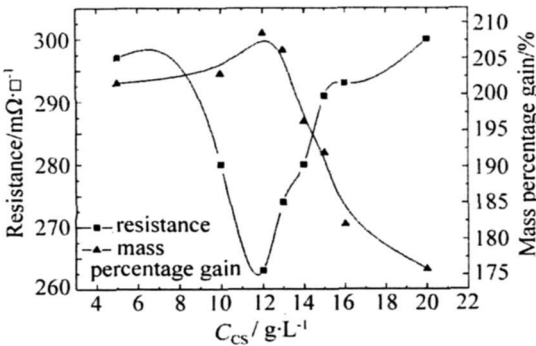


图 1 CS浓度对织物表面方阻、增重率的影响
Fig 1 Influence of concentration of CS on the resistance and weight percentage gain

2)CS预处理时间对织物表面方阻及增重率的影响

图 2 给出在固定 CS 浓度为 12 g/L、醋酸浓度 3%、实验温度 50℃ 下, 织物表面方阻及织物增重率随处理时间变化的关系. 可以看到, 随着 CS 处理时间的延长, 化学镀后织物的增重率逐渐提高, 表面方阻逐渐降低; 但超过 30 min 后, 织物的导电性变化不大.

壳聚糖在织物上沉积成膜需要一定的时间, 时间过短, CS 膜与织物结合牢度较差, 而且成膜的定

型性不够好, 经水洗后, 在织物上形成的膜会有开裂、脱落, 导致形成的自组装钯膜也是不致密的, 其对化学镀的催化能力也差, 会出现漏镀现象. 综合考虑, 选择处理时间为 30 min

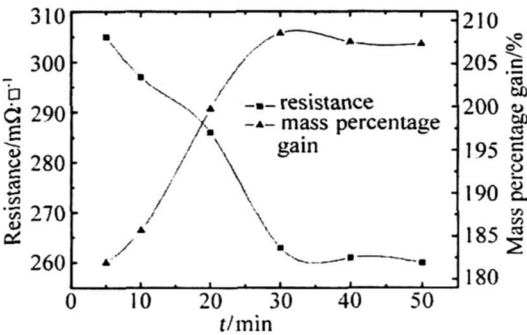


图 2 CS预处理时间对织物表面方阻、增重率的影响
Fig 2 Influence of time of CS pretreatment in the resistance and weight percentage gain

3)醋酸浓度对织物表面方阻及增重率的影响

参照前两组单因素试验确定的最佳水平, 即 CS 浓度 12 g/L、处理时间 30 min, 测定织物表面方阻、增重率随醋酸浓度的变化, 结果如图 3 所示. 可见, 随着酸浓度的增加, 织物金属化质量逐渐降低.

实验表明,对同一种酸,壳聚糖溶液的粘度随酸浓度增加而降低^[3].当酸浓度较低时,大部分酸被用来降解壳聚糖,溶液的酸性降低,于是壳聚糖分子内的-NH₃⁺就会通过静电作用而使分子间的作用力增强,从而产生较高的粘度,成膜性好.这就直接关系到自组装钯膜的连续性、致密性,织物化学镀后的增重率及表面方阻.但如酸浓度较高,则因溶液中残余的酸量多,溶液的离子强度增大,分子周围聚集了大量的酸负离子,分子内氨基正离子的静电作用减弱,从而降低了分子间的相互作用力,溶液的粘度同时降低,成膜性变差.参照以上试验结果本文选择醋酸浓度为 1%,此时,溶液粘度高,在织物上拓扑比较规整,浸钯活化液后可以在织物表面形成排列紧密的自组装钯膜,进而得到导电性优异的金属化纺织品.

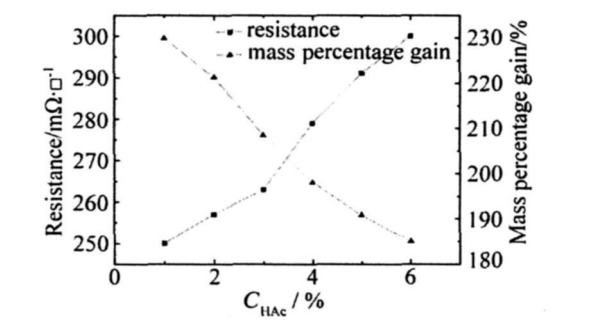


图 3 织物表面方阻、增重率随醋酸浓度的变化关系
Fig 3 Variation of the resistance and weight percentage gain with concentration of HAc

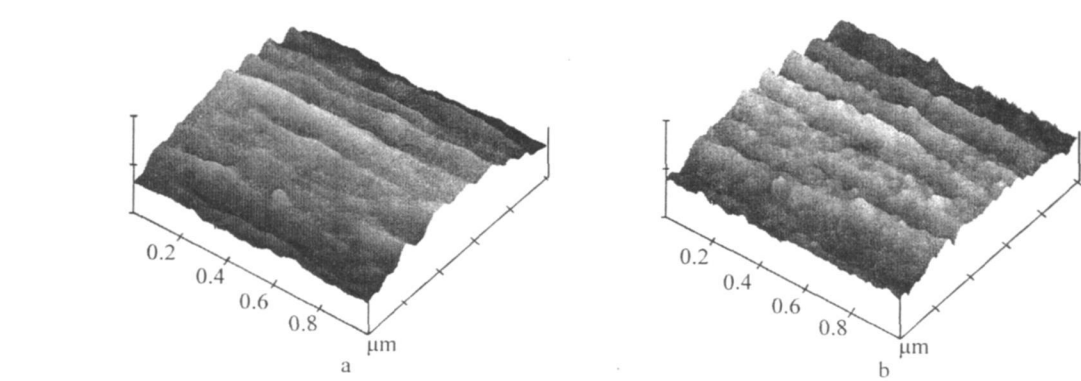


图 4 织物表面扫描探针显微镜 (SPM) 形貌照片 (1μm×1μm)
a) 未经活化处理的织物表面, b) 含 CS-Pd 活化层的织物表面

Fig 4 SPM images of the fabric surface(1μm×1μm) a) untreated fabric, b) activated fabric

2.4 电磁屏蔽织物的屏蔽效能

按 Schelkunoff 理论,电磁屏蔽效能 SE 定义为电磁波被屏蔽物反射损耗 R、吸收损耗 A 及内部反射损耗 B 的总和,即: $SE=R+A+B$ 当 SE 在 10dB 以上时,一般 B 值甚小可忽略不计,因此上式可表示为^[4]: $SE=R+A=[50+10\log(\rho\cdot f)-1]+1.7d(f/\rho)^{1/2}$ (1)
式中 ρ 为屏蔽物体积电阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$); f 为频率 (MHz); d 为镀层厚度 (cm).

依公式 (1),计算在上述最佳工艺条件下制成的电磁屏蔽织物的屏蔽值,得 $SE=30\text{ dB}$,这相当于屏蔽掉了 96.0% 以上的电磁波,可满足民用电磁防护用品的要求.

2.5 SPM、SEM 表征

图 4 示出化学镀前后织物表面形貌,可以看出,织物表面经自组装技术活化处理后,出现了大量圆球状均匀粒子,其钯粒子粒径大部分在 40 nm 左右,表明该织物表面形成了 CS-Pd 活化层,壳聚糖对钯粒子的配位络合作用限制了钯粒子的团聚,从而获得了纳米级的钯层.纳米级的钯膜表面产生了更大的比表面积,极大地增加了其表面活性,同时降低了钯的用量.从图 4b 可以看出经过这种活化方法处理后可以得到均匀的化学镀层,可见这一自组装技术可成功用于织物化学镀前的活化处理,效果优异.

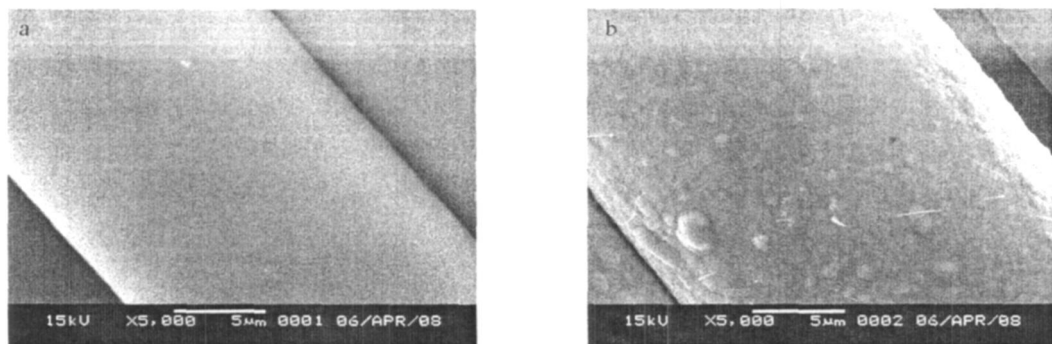


图 5 尼龙织物表面扫描电镜形貌照片 ($\times 5000$ 倍) a) 未经处理的织物, b) 化学镀后的织物

Fig 5 SEM image of the fabric surface ($\times 5000$ 倍) a) untreated fabric b) fabric plated Ni-P alloy

3 结 论

以绿色环保的天然高分子壳聚糖作载体,应用分子自组装技术对尼龙织物表面作活化处理,将经过壳聚糖溶液预处理后的尼龙织物浸置在氯化钯活化液中,壳聚糖分子中的氨基和羟基就会配位络合钯粒子并在织物表面形成自组装钯膜。钯粒大小为纳米级,尺寸与壳聚糖结构有对应性,其颗粒呈现规整排列。正交试验及单因素试验表明,织物上载体层形成的最佳工艺为:CS浓度 12 g/L、醋酸浓度 1%、处理温度 50℃、处理时间 30 min。以此附着自组装钯膜的织物进行化学镀镍磷就可制得性能优异的电磁屏蔽织物,其镀层结合牢固,手感柔软。这种制备导电布的方法工艺简单、成本较低、导电性、电磁屏蔽效能良好,具有良好的应用前景。

参考文献 (References):

- [1] Hu Xin-yi (胡心怡), Wang Li-bing (王厉冰), Zhao Tang-yin (赵堂英). Anti-electromagnetic radiation technology for textiles [J]. Chemical Fiber & Textile Technology, 2007, 12(4): 38-40.
- [2] Han E G, Oh K W, Kim E A. Electromagnetic interference shielding effectiveness of conductive PET fabrics [J]. Clothing and Textiles, 1999, 23(5): 694-699.
- [3] Shukla S, Seal S, Rahaman Z et al. Electroless copper coating of cenospheres using silver nitrate activator [J]. Materials Letters, 2002, 57: 151-156.
- [4] Pan Ying (潘颖), Zhu Ping (朱平), Wang Bing (王炳), et al. The design of electromagnetic wave shielding fabric using polyaniline [J]. Progress in Textile Science & Technology, 2007(1): 7-9.

Application of Self-assembly Technique in the Process of Metallized Fabric

MA Yue-hui WANG Wei*, YU Dan, HE Jin-xin
(College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology,
Donghua Univ., Shanghai 201620, China)

Abstract: After the pretreatment of nylon fabric by functional chitosan, the self-assembly technique was used in the process of activation before electroless plating to produce the CS-Pd membrane. The nanosized palladium particles with nanoscale have large relative surface and high catalyzed activity. Electromagnetic wave shielding fabric was prepared by electroless plating of Ni-P alloy with the activated fabric. The optimal process condition of CS finishing was given with the orthogonal and single factor experiments. The variation of fabric surface structure was characterized by SPM. SEM. Based on the Schellkunoff theory, The electromagnetic shielding effectiveness comes above 30 dB, which corresponds to shielding 96.0 percent of the electromagnetic wave or more.

Key words: self-assembly; electromagnetic shielding fabric; electroless plating; shielding effectiveness