

2013-06-28

## Optimization of Electroless Silver Plating Process on Fabric Surface without Activation and Sensitization

Bo Lian WANG

Ya ping ZHAO

Zai Sheng CAI

---

### Recommended Citation

Bo Lian WANG, Ya ping ZHAO, Zai Sheng CAI. Optimization of Electroless Silver Plating Process on Fabric Surface without Activation and Sensitization[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(3): Article 14.

DOI: 10.61558/2993-074X.2961

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss3/14>

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(2013)03-0281-08

# 锦纶织物表面无 Sn<sup>2+</sup>离子敏化活化法 化学镀银工艺优化

王博莲, 赵亚萍\*, 蔡再生\*

(东华大学生态纺织教育部重点实验室, 上海 201620)

**摘要:** 采用交联壳聚糖预处理锦纶织物后化学镀银, 通过正交试验确定了化学镀银的工艺条件: 硝酸银 14 g·L<sup>-1</sup>, 氢氧化钠 6 g·L<sup>-1</sup>, 氨水 130 mL·L<sup>-1</sup>, 时间 50 min. 采用扫描电子显微镜、能量分散谱仪 (SEM-EDS) 和 X-射线衍射 (XRD) 观察、表征和评价织物镀层的表现形貌、结构组成和摩擦性能. 结果表明, 织物表面无敏化化学镀银层的晶粒细致、分布均匀, 尺寸为 28.9 nm, (111) 面择优取向较明显, 耐摩擦性能好.

**关键词:** 无敏化活化; 化学镀银; 锦纶织物; 正交试验; 壳聚糖

**中图分类号:** TS195.5

**文献标识码:** A

近年化学镀银织物大量用作电磁屏蔽服装<sup>[1]</sup>、智能纺织品<sup>[2]</sup>等高附加值纺织原料. 通常非金属材料的化学镀银均需采用敏化活化化学镀工艺<sup>[3-4]</sup>, 敏化剂多用 SnCl<sub>2</sub><sup>[5-6]</sup>, 该物以 HCl 溶液溶解, 使其水解生成 Sn(OH)<sub>2</sub> 胶体, 在织物表面形成均匀的氧化膜利于后续反应的进行, 需进行水洗. 因 Sn(II) 极易被氧化为 Sn(IV) 而使其还原性降低, 原料浪费<sup>[7]</sup>. 活化剂大多采用离子钯或胶体钯<sup>[8-10]</sup>, 然而钯盐价格贵、敏化活化工艺繁琐. You<sup>[11]</sup>采用羧甲基纤维素处理鳞片石墨实现无敏化活化化学镀银, 制得多功能的导电粘合剂. Zhang 等<sup>[12]</sup>在空心玻璃微球进行碱侵蚀又 HF 酸刻蚀, 并进行无敏化活化化学镀银而后涂层, 在涤/棉织物上制成热保护的电磁屏蔽织物. Lien 等<sup>[13]</sup>用四乙氧基硅烷 (TEOS) 表面改性玻璃纤维并无敏化活化化学镀银. 本文采用天然高聚物壳聚糖作织物预处理剂, 利用其结构的 —NH<sub>2</sub> 和 —OH 与锦纶间以氢键结合, 且对大部分金属离子均有较强的配位能力而易形成螯合物的特点<sup>[14]</sup>, 开发无敏化活化工艺, 在优化条件下获得颗粒细致、分布均匀且与织物基体结合牢固的化学镀银沉积层.

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

织物: 平纹锦纶织物 (300 T, 半光尼丝纺).

试剂: 壳聚糖, 戊二醛 (25%), 乙酸, 葡萄糖, 氢氧化钠, 氨水, 硝酸银, 均为分析纯.

仪器: RY25012 常温型染样机, Rapid P-A0705 型电动均匀轧车, Mettler-Toledo AL104 型电子天平, DMR-1C 方阻仪, IKA RCT basic 磁力搅拌器, BC-721 型摩擦色牢度试验机.

### 1.2 化学镀银锦纶导电织物的制备

#### 1) 织物预处理

锦纶织物 → 20 g·L<sup>-1</sup> NaOH, 95 °C 处理 (60 min) → 水洗至中性 → 烘干 → 备用.

壳聚糖溶液 (1%) → 滴加冰醋酸 (分析纯) 溶解, 调节该溶液 pH 值为 6 左右 (防酸性过大损伤锦纶织物) → 磁力搅拌 (10 °C, 1000 r·min<sup>-1</sup>) 条件下滴加 9 g·L<sup>-1</sup> 的戊二醛溶液 → 放入预处理后的锦纶织物 (20 min) → 轧, 烘, 焙 → 称重, 备用.

#### 2) 无 SnCl<sub>2</sub> 敏化活化化学镀银

AgNO<sub>3</sub> 与 NaOH 溶解于适量水, 配成一定浓度溶液, 生成大量褐色的 Ag<sub>2</sub>O 沉淀, 而后搅拌下逐滴加氨水溶液至澄清, 将交联壳聚糖处理好的

收稿日期: 2012-06-11, 修订日期 2012-07-27 \*通讯作者, Tel: (86-21)67792049, E-mail: zhaoying@dhu.edu.cn; Tel: (86-21)67792609, E-mail: zshcai@dhu.edu.cn

上海市自然科学基金项目 (No. 12ZR1400400) 和中央高校基本科研业务费专项 (生态纺织教育部重点实验室基地培育项目, No. 12D10534) 资助

织物浸入上述银氨溶液中 15 min, 加入葡萄糖还原液, 银氨溶液与还原液的体积比为 2:1.

调控振荡染色机的温度与时间, 还原液与银氨溶液混合反应后, 取出织物水洗、烘干、称重和测试.

SnCl<sub>2</sub> 敏化化学镀银的工艺为: 锦纶织物 → 交联壳聚糖处理 → 浸渍 SnCl<sub>2</sub> (20 min) → 水洗 → 浸入银氨溶液与还原液的混合液中 (50 min) → 水洗、烘干、称重和测试.

### 3) 结构表征与性能测试

银金属沉积速率: 由公式(1)计算

$$\nu = \frac{\Delta m}{10.5 \times S} \times \frac{60}{t} \times 10^4 \quad (1)$$

式中,  $\nu$  为沉积速率 ( $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ),  $\Delta m$  为镀银前后质量差 (g),  $S$  为基体面积 ( $\text{cm}^2$ ),  $t$  为施镀时间 (min).

方阻: DMR-1C 方阻仪测试每块布样两面, 单面沿对角线取 3 个点测试, 共 6 个点, 取平均值.

形貌及晶型: 日本 JEOL JSM-5600LV 扫描电子显微镜观察样品镀层, D/Max-2550 PCX 射线衍射仪 (XRD) 测试镀层的晶粒尺寸和晶面取向.

摩擦牢度: BC-721 型摩擦色牢度试验机测定往复摩擦一次织物的方阻变化. 试样长度方向与仪器动程方向一致, 将标准摩擦布 (干态) 固定在试验机的摩擦头上, 直径 16 mm, 摩擦布的经向与摩擦头运行方向一致. 摩擦头垂直压力 9 N, 直线往复动程 100 mm, 往复速率 60 次  $\cdot \text{min}^{-1}$ . 摩擦后, 将试样取出, 在织物表面水平测定 6 个电阻数据, 求得平均值. 织物磨损率计算公式:

$$\eta = \frac{R_2 - R_1}{R_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $\eta$  为磨损率 (%),  $R_1$  为磨损前织物方阻 ( $\text{m}\Omega$ ),  $R_2$  为磨损后织物方阻 ( $\text{m}\Omega$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 壳聚糖预处理剂的制备

壳聚糖 (聚葡萄糖胺(1-4)-2-氨基- $\beta$ -D 葡萄糖) 是一种理想的成膜物, 有典型亲水性胶质特性, 其粘度随着浓度增加而增大. 作为锦纶 (聚酰胺) 织物预处理剂的壳聚糖溶液浓度不宜太高, 溶液浓度大则粘度大不易脱泡, 织物对其吸附性相对较弱, 成膜不均匀, 且增加了织物硬度<sup>[5]</sup>. 交联剂戊二醛用量决定了壳聚糖预处理剂结构与金属离子吸附性能<sup>[6]</sup>. 文中选取浓度为 1% 的壳聚糖溶液, 加入交联剂后, 如图 1 所示, 随着交联剂与壳聚糖浓度比

的增加, 金属沉积速率先增大后减小, 而织物方阻先迅速减小后再缓慢上升. 交联剂用量适当增加更利于交联, 使壳聚糖交联的网状结构更疏松, 其缔合的  $-\text{NH}_2$  及  $-\text{OH}$  易以释放, 膜的溶胀能力较大, 利于银离子的配位, 膜表面可吸附较多银活性粒子, 增加金属沉积速率. 但交联剂用量过大, 大部分  $-\text{NH}_2$  及  $-\text{OH}$  均发生交联, 其吸附性下降, 交联度过大, 生成的网状结构密集, 疏水性占主导, 不利于银离子的靠近<sup>[7]</sup>, 金属粒子生长速率减小, 导致银镀层变薄, 方阻增大. 选取交联剂与壳聚糖的浓度比 9:10 为宜.

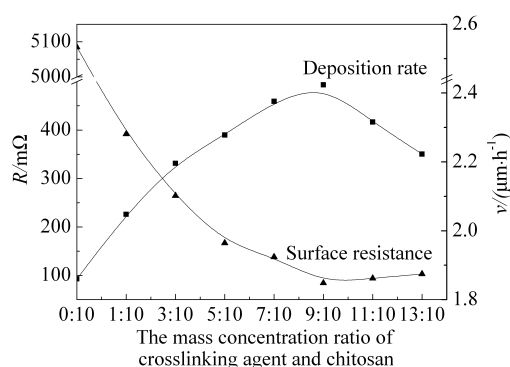


图 1 交联剂与壳聚糖的质量浓度比对织物方阻和金属沉积速率的影响

Fig. 1 Effects of mass concentration ratio of cross-linking agent and chitosan on the square resistance and metal deposition rate

### 2.2 无敏化-活化法化学镀银条件优化

#### 1) 正交试验设计

于交联剂与壳聚糖溶液的体积浓度比值为 9:10 制得预处理剂, 经单因素实验分析, 葡萄糖浓度对织物方阻的影响较小. 如图 2 所示,  $\text{AgNO}_3$  浓度为  $14 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时织物方阻随葡萄糖浓度增加先减小后趋于平稳, 沉积速率先增大而后趋于平稳. 葡萄糖浓度低于  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\text{Ag}^+$  不能完全被还原, 因此所得织物方阻较大, 沉积速率较小. 葡萄糖浓度高于  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 织物的方阻和沉积速率基本没有变化, 说明葡萄糖的浓度保证可以充分还原  $\text{Ag}^+$  即可. 化学镀银是一个吸热反应, 温度低, 反应速率慢, 生产效率低. 升温有利于反应的进行, 但是温度的升高严重影响镀液的稳定性. 如图 3 所示, 织物方阻随温度的升高先减小后急剧增大, 沉积速率先增加后急剧下降. 温度高于  $35^\circ\text{C}$  后镀液在很

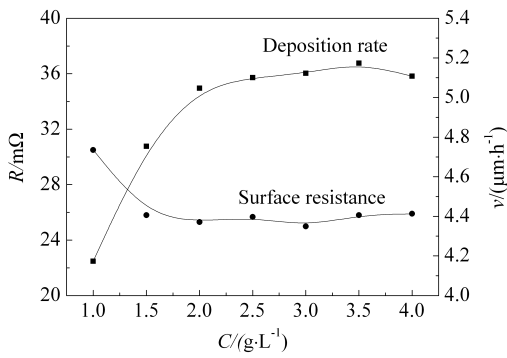


图 2 葡萄糖浓度对织物方阻和金属沉积速率的影响  
Fig. 2 Effects of concentration of glucose on the square resistance and metal deposition rate

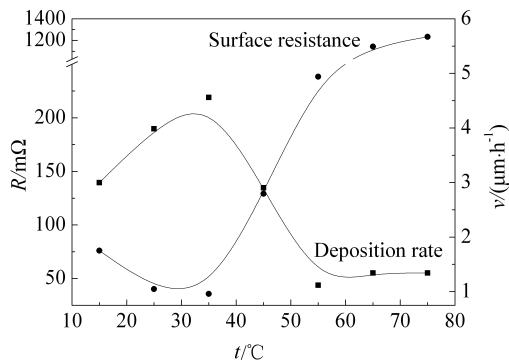


图 3 温度对织物方阻和金属沉积速率的影响  
Fig. 3 Effects of electroless plating temperature on the square resistance and metal deposition rate

短的时间内即分解, 变浑浊, 最终所得织物表面镀层灰暗, 形成的单质 Ag 少. 因此, 选取温度为 30 °C 左右为宜.

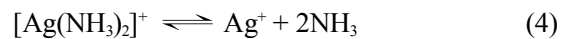
选择硝酸银浓度(g·L<sup>-1</sup>)、氢氧化钠浓度(g·L<sup>-1</sup>)、氨水浓度(mL·L<sup>-1</sup>)和化学镀时间(min)作为影响因子, 以织物方阻和金属沉积速率作为评价指标, 采用四因素三水平表设计正交试验(见表 1、表 2、表 3).

### 2) 结果分析

表 3 列出两个指标的极差 R(同一因素在相应水平下的均值 K<sub>1</sub>、K<sub>2</sub>、K<sub>3</sub> 中最大值与最小值之差. 如 A 因素的方阻在 1 水平下的均值 K<sub>1</sub> = (198.8 + 65.8 + 35.8)/3 ≈ 100.1 mΩ, 2 水平下的 K<sub>2</sub> 为 69.4 mΩ, 3 水平下的 K<sub>3</sub> 为 50.8 mΩ, 则 R = 100.1 - 50.8 = 49.3 mΩ, 同理可计算 A 因素的沉积速率极差 R = 0.8 μm·h<sup>-1</sup>)结果. 依据织物方阻的极差 R 大小得出影响方阻的顺序: 氨水 > 氢氧化钠 > 硝酸银 >

时间, 相应的最佳工艺为 A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>, 即硝酸银浓度为 14 g·L<sup>-1</sup>, 氢氧化钠浓度为 6 g·L<sup>-1</sup>, 氨水浓度 130 mL·L<sup>-1</sup>, 时间 50 min. 据极差 R 大小得出影响沉积速率的顺序: 氨水 > 时间 > 硝酸银 > 氢氧化钠, 其相应的最佳工艺条件为 A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>1</sub>, 即硝酸银浓度为 14 g·L<sup>-1</sup>, 氢氧化钠浓度为 6 g·L<sup>-1</sup>, 氨水浓度为 130 mL·L<sup>-1</sup>, 时间为 30 min.

据以上排序可以看出, 氨水的浓度是影响无敏化活化工艺化学镀银织物方阻的最主要因素, 镀液中 Ag<sup>+</sup> 与葡萄糖(还原剂)的标准电位相差很大<sup>[18]</sup>, Ag 容易从溶液中析出, 影响镀液的稳定性. 同时, 反应过快也不利于壳聚糖处理后的锦纶织物对 Ag<sup>+</sup> 的吸附, 从而造成镀层较薄, 且甚不均匀. 镀液加入氨水可与 Ag<sup>+</sup> 形成配合体系, 主要是以银氨复盐存在, 在反应中先分解为银氨络离子, 再分解出银离子, 如式(3)与(4), 氨水对整个镀液的稳定性及反应性影响最大.



### 3) 最优条件确定

为了验证以上正交试验据方阻和沉积速率的极差分析所得两组最优工艺的可靠性, 按 A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>1</sub> 工艺条件所得织物的方阻为 39.7 mΩ, 沉积速率为 5.2 μm·h<sup>-1</sup>, 所得织物方阻大于正交实验中最小方阻 35.8 mΩ, 沉积速率大于正交实验中最大值 5.0 μm·h<sup>-1</sup>. 按 A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub> 工艺条件所得织物的方阻为 33.5 mΩ, 沉积速率为 4.2 μm·h<sup>-1</sup>. 所得方阻小于正交实验中的最小方阻值, 但沉积速率小于正交实验中的最大沉积速率 5.0 μm·h<sup>-1</sup> 值. 通常沉积速率越大织物方阻越小, 而上述结果却相反, 说明沉积速率大可能造成了镀层的不均匀. 故选取工艺 A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>, 即 AgNO<sub>3</sub> 浓度为 14 g·L<sup>-1</sup>, 氢氧化钠浓度为 6 g·L<sup>-1</sup>, 氨水浓度为 130 mL·L<sup>-1</sup>, 时间为 50 min.

### 2.3 表观形貌分析

图 4B 锦纶织物未经壳聚糖预处理, 直接化学镀银, 其表面无明显金属颗粒沉积, 图 4C 只采用 SnCl<sub>2</sub> 敏化未经壳聚糖预处理, 化学镀银织物表面镀层与纤维间结合力较差, 多处镀层有开裂与脱落现象. 原因是织物表面敏化剂水洗后, 形成一层凝胶膜<sup>[9]</sup>, 后续过程中, Ag 活化粒子还未能与基体牢固结合其晶核开始成长, 致使镀层疏松, 与纤维结合不牢. 交联壳聚糖处理无敏化化学镀银锦纶

表 1 四因素三水平因子正交表  
Tab. 1 Three levels of four-factor orthogonal experiment table

Level	Factor			
	A (AgNO <sub>3</sub> , g·L <sup>-1</sup> )	B (NaOH, g·L <sup>-1</sup> )	C (NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O, mL·L <sup>-1</sup> )	D (Electroless plating time, min)
1	10	2	100	30
2	12	4	115	40
3	14	6	130	50

表 2 正交试验设计方案 L<sub>9</sub>(3)<sup>4</sup>  
Tab. 2 Orthogonal experiment design

Experiment no.	Result		
	Scheme	Resistance/mΩ	Deposition rate/(μm·h <sup>-1</sup> )
1	A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub> D <sub>1</sub>	198.8	3.1
2	A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	65.8	3.1
3	A <sub>1</sub> B <sub>3</sub> C <sub>3</sub> D <sub>3</sub>	35.8	3.8
4	A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub> D <sub>3</sub>	76.5	2.3
5	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub> D <sub>1</sub>	59.0	4.9
6	A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> C <sub>1</sub> D <sub>2</sub>	72.7	3.4
7	A <sub>3</sub> B <sub>1</sub> C <sub>3</sub> D <sub>2</sub>	37.0	5.0
8	A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub> D <sub>3</sub>	60.0	2.9
9	A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub> D <sub>1</sub>	55.3	5.0

表 3 正交试验结果处理及分析  
Tab. 3 Analysis of orthogonal experiment data

Result		Factor			
		A (AgNO <sub>3</sub> , g·L <sup>-1</sup> )	B (NaOH, g·L <sup>-1</sup> )	C (NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O, mL·L <sup>-1</sup> )	D (Electroless plating time, min)
Resistance/mΩ	K <sub>1</sub>	100.2	104.1	110.5	104.4
	K <sub>2</sub>	69.4	61.6	65.9	58.5
	K <sub>3</sub>	50.8	54.6	43.9	57.4
	R	49.4	49.5	66.6	46.9
	Optimum parameter	A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>3</sub>
Deposition rate/(μm·h <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub>	3.6	3.5	3.1	4.4
	K <sub>2</sub>	3.6	3.9	3.7	4.1
	K <sub>3</sub>	4.3	4.1	4.6	3.0
	R	0.8	0.6	1.4	1.3
	Optimum parameter	A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>

注: (1)方阻的优化参数是根据方阻值最小选取; (2)沉积速率的优化参数是依据沉积速率最大选取。

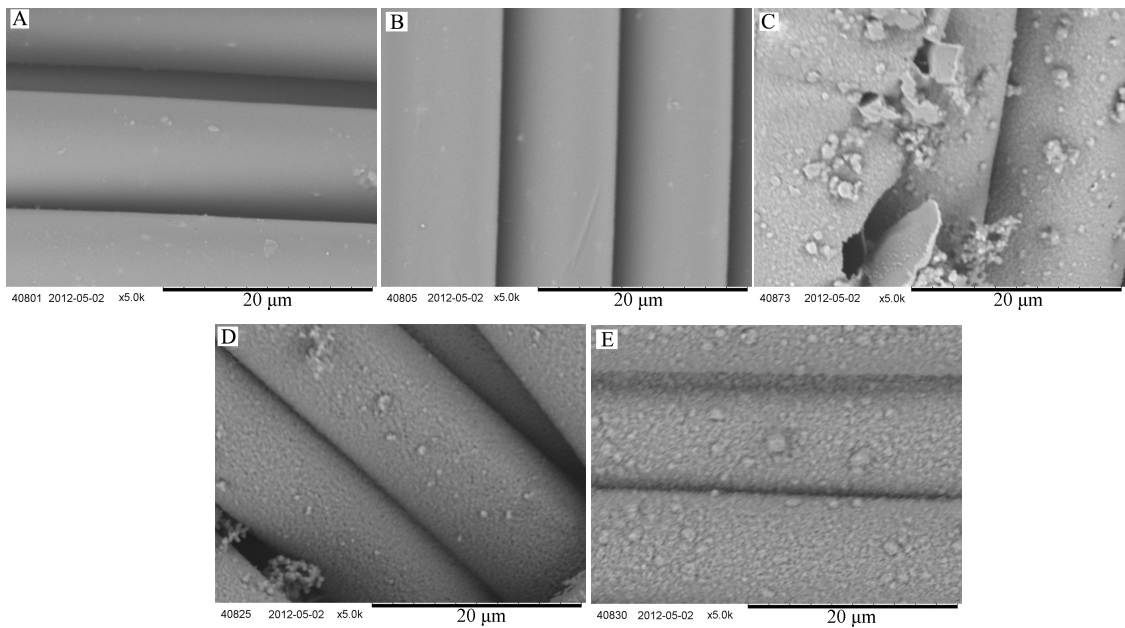


图 4 不同织物的 SEM 照片

A. 锦纶织物; B. 直接镀银锦纶织物; C. SnCl<sub>2</sub> 敏化后镀银锦纶织物; D. 经交联壳聚糖处理后镀银锦纶织物; E. 经交联壳聚糖处理和 SnCl<sub>2</sub> 敏化后镀银锦纶织物

Fig. 4 SEM images of different fabrics

A. polyamide (PA); B. silver/polyamide (PA-Ag); C. silver/stannum/polyamide (PA-Sn-Ag); D. silver/crosslinked chitosan/polyamide(PA-CTN-Ag); E. silver/stannum/crosslinked chitosan/polyamide(PA-CTN-Sn-Ag)

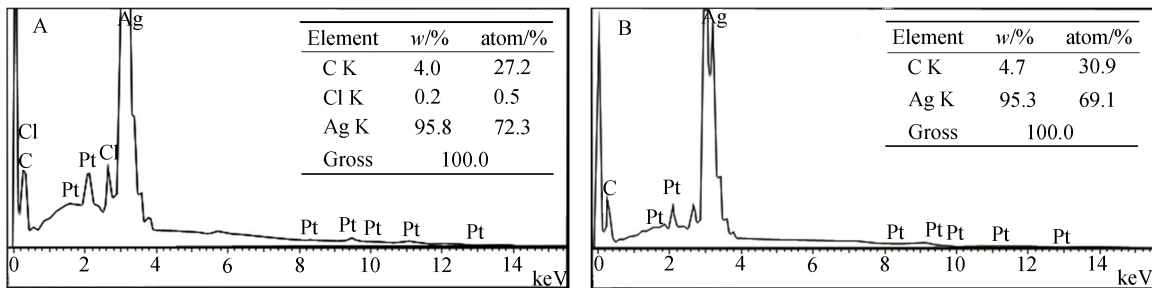


图 5 不同织物表面的 EDS 谱图

A. PA-CTN-Sn-Ag; B. PA-CTN-Ag

Fig. 5 EDS spectra of different fabrics

A. PA-CTN-Sn-Ag; B. PA-CTN-Ag

织物 (PA-CTN-Ag) (图 4D) 与交联壳聚糖处理 SnCl<sub>2</sub> 敏化化学镀银锦纶织物 (PA-CTN-Sn-Ag) (图 4E) 对比看出, 织物经交联壳聚糖处理后, 无论是否采用 SnCl<sub>2</sub> 敏化, 织物表面均可得到沉积均匀的镀层, 用 SnCl<sub>2</sub> 敏化工艺反会使镀层表面金属颗粒粗化, 尺寸变大。

## 2.4 EDS 分析

由图 5A PA-CTN-Sn-Ag 的 EDS 谱图可以看出, 其 Cl 元素信号主要源于敏化层, C 元素信号主

要来自织物基体与壳聚糖; Ag 与 C 原子比 2.7 左右. 图 5B PA-CTN-Ag 的 EDS 谱图无 Cl 元素信号, Ag 与 C 的原子比 2.2 左右. 无敏化活化化学镀银工艺简单, 其相对银含量与经过敏化的镀银层中含量相差甚微。

PA-CTN-Sn-Ag 方阻为 33.8 mΩ, 织物增重率为 50.0%, PA-CTN-Ag 方阻为 33.5 mΩ, 织物增重率为 49.9%, 织物增重率差别极微. PA-CTN-Ag 与 PA-CTN-Sn-Ag 的 Ag 原子百分比差异近似, 金属

沉积层的电阻不仅与金属含量有关, 还与其晶粒大小和孔隙率相关<sup>[20]</sup>. 通常晶粒尺寸越大, 晶界比例越小, 晶界上散射的电子越少, 电阻越小<sup>[21]</sup>. 但晶粒尺寸较大时, 孔隙率相应增加, 电阻也增加<sup>[20]</sup>.

### 2.5 XRD 谱图分析

图 6 为 PA-CTN-Sn-Ag 和 PA-CTN-Ag 的 XRD 谱图, 从图中看出镀银层分别在 38.14°, 44.34°, 64.52° 左右依次显示晶面特征衍射峰 (111)、(200)、(220) 符合立方晶系点阵消光规律的面心立方结构<sup>[22]</sup>. 无明显的第二相峰出现, 表明织物在镀银后只引入了银金属, 衍射峰尖锐, 镀层结晶性能良好<sup>[23]</sup>. 据 Scherrer 公式<sup>[24]</sup>并通过特征衍射峰(111)估算出沉积的银粒子的有效尺寸:

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5)$$

式中,  $D$  为晶粒尺寸,  $\lambda$  为入射 X 射线波长,  $\beta$  为积分半高宽度,  $\theta$  为衍射角. 并根据式(6)<sup>[25]</sup>计算各晶面的织构系数( $TC$ ), 从中得到镀层的择优取向.

$$TC\% = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\sum (hkl)/I_0(hkl)} \times 100\% \quad (6)$$

从表 4 中可以看出 PA-CTN-Ag 中 Ag 晶粒尺寸 28.9 nm, 比 PA-CTN-Sn-Ag 的晶粒尺寸小. Li

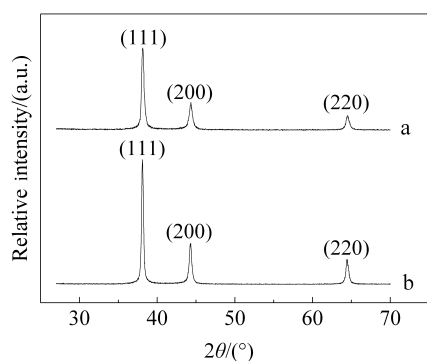


图 6 不同织物的 XRD 谱图

a. PA-CTN-Sn-Ag; b. PA-CTN-Ag

Fig. 6 XRD spectra of different fabrics

a. PA-CTN-Sn-Ag; b. PA-CTN-Ag

等采用 3-巯丙基三乙氧基硅烷改性涤纶织物进行无敏化镀银得到银粒子尺寸为 30 nm<sup>[1]</sup>. 从二者的织构系数( $TC\%$ )可以看出, 镀银层均在晶间指数 (111) 处具有一定的择优取向, 交联壳聚糖处理后无敏化化学镀银织物 (111) 面择优取向生长更明显. 经  $\text{SnCl}_2$  敏化后织物表面的  $\text{Sn}^{2+}$  具有很强的还原性, 金属粒子沉积快, 尺寸大. 交联壳聚糖处理后织物吸附  $\text{Ag}^+$  离子, 还原生成的晶核多, 晶粒尺寸小.

### 2.6 耐摩擦性能

经多次摩擦后方阻的变化率(即织物磨损率)来评价导电织物的耐摩擦性能. 由图 7 可以看出, PA-CTN-Ag 比 PA-CTN-Sn-Ag 的结合牢度更佳, 在较大的摩擦压力下, 10 次摩擦后织物磨损率升高 80%, 而后者在 121%. 即交联壳聚糖处理层的  $-\text{NH}_2$  和  $-\text{OH}$  形成牢固配位.

## 3 结 论

通过正交试验与分析交联壳聚糖处理镀银锦纶织物最优条件: 硝酸银浓度为  $14 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 氢氧化钠浓度为  $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 氨水浓度为  $130 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ , 时间为

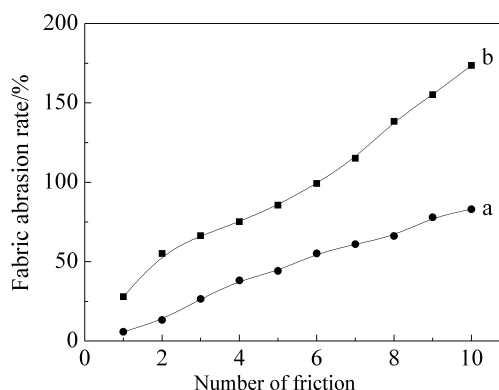


图 7 不同化学镀银织物的磨损率比较

a. PA-CTN-Sn-Ag; b. PA-CTN-Ag

Fig. 7 The wear rate of different electroless plating silver fabrics

a. PA-CTN-Sn-Ag; b. PA-CTN-Ag

表 4 不同条件处理织物的晶粒尺寸和织构系数的比较

Tab. 4 Grain size and structural coefficient of different silver deposited samples

Samples	Grain size/nm	TC/%		
		(111)	(200)	(220)
PA-CTN-Sn-Ag	34.1	38.6	31.0	30.4
PA-CTN-Ag	28.9	40.8	31.3	27.9

50 min, 葡萄糖为  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 温度为  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . 交联壳聚糖处理镀银锦纶织物化学镀银工艺流程简捷、易于控制, 避免了酸性敏化剂  $\text{SnCl}_2$  对锦纶织物的损伤, 获得 Ag 晶粒尺寸在  $28.9 \text{ nm}$  左右, 该织物 Ag 分布致密, 与基体结合牢固, 耐磨性好.

### 参考文献 (References):

- [1] Li L L, Yu D, Wang L, et al. Electroless silver plating on the PET fabrics modified with 3-mercaptopropyltriethoxysilane [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(3): 1912-1918.
- [2] Calvert P, Duggal D, Patra P, et al. Conducting polymer and conducting composite strain sensors on textiles [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2008, 484 (1): 291-302.
- [3] Chen X H (陈小华), Chen Z Z (陈宗璋). Preparation of coating of carbon nanotube with silver and SEM study [J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences Edition) (湖南大学学报 自然科学版), 1999, 26(6): 14-17.
- [4] Nair B K R, Choi J, Harold M P. Electroless plating and permeation features of Pd and Pd/Ag hollow fiber composite membranes [J]. Journal of membrane science, 2007, 288(1): 67-84.
- [5] You Y X, Ye Y, Su Y J, et al. Preparation and field emission properties of Ag-CNTs by electroless plating [J]. Advanced Materials Research, 2011, 148-149: 983-986.
- [6] Lee Y, Kim E, Kim K, et al. Polyaniline effect on the conductivity of the PMMA/Ag hybrid composite [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 396(20): 195-202.
- [7] Ye Z Y (叶肇云), Sun Y Q (孙亚勤). Spectrophotometric determination of Sn(II) content in DTPA-HSA kit [J]. Journal of Isotopes (同位素), 1999, 12(2): 95-99.
- [8] Byeon J H, Ko B J, Hwang J. Catalytic activation of activated carbon fibers via palladium aerosol nanoparticles for use in electroless silver deposition [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(10): 3627-3632.
- [9] Jeon Y M, Gong M S, Cho H N. Preparation of silver/PMMA beads via the in situ reduction of a silver alkylcarbamate complex [J]. Macromolecular Research, 2009, 17(1): 2-4.
- [10] Zhao W, Zhang Q, Zhang H, et al. Preparation of PS/Ag microspheres and its application in microwave absorbing coating [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 473 (1/2): 206-211.
- [11] You M, Zhang L L, Gong Z P, et al. On the properties of conductive adhesive filled with electroless silver plated flake graphite [J]. Key Engineering Materials, 2008, 373: 220-223.
- [12] Zhang H. Silver plating on hollow glass microsphere and coating finishing of PET/cotton fabric [J]. Journal of Industrial Textiles, 2012, 42(3): 283-296.
- [13] Lien W F, Huang P C, Tseng S C, et al. Electroless silver plating on tetraethoxy silane-bridged fiber glass [J]. Applied Surface Science, 2011, 258(7): 2246-2254.
- [14] Juang R S, Shao H J. Effect of pH on competitive adsorption of Cu(II), Ni(II), and Zn(II) from water onto chitosan beads [J]. Adsorption, 2002, 8(1): 71-78.
- [15] Xu Y (许勇), Hong H (洪华), Qian Y (钱颖), et al. Preparation and characterization of biomedical chitosan films [J]. Journal of Functional Polymers (功能高分子学报), 2004, 17(1): 55-60.
- [16] Chen X (陈新), Huang Y F (黄郁芳). Influence of crosslinking agent content on structure and properties of glutaraldehyde crosslinked chitosan membranes [J]. Acta Chimica Sinica (化学学报), 2000, 58(12): 1654-1659.
- [17] Dang M Y (党明岩), Zhang Y A (张延安), Wang P (王娉), et al. Crosslinked chitosan resin [M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2009: 196-202.
- [18] Meng Y (孟云), Zhao Y P (赵亚萍), Bian X H (卞学海), et al. Preparation of silver/polyaniline/polyamide conductive fabric and its properties [J]. Dyeing and Finishing (印染), 2011, 37(19): 1-4.
- [19] Gan X P (甘雪萍). A study on the preparation and commercial test of conductive PET fabrics used for electromagnetic shielding [D]. Shanghai Jiao Tong University (上海交通大学), 2007.
- [20] Schaeffers S, Rast L, Stanishevsky A. Electroless silver plating on spin-coated silver nanoparticle seed layers [J]. Materials Letters, 2006, 60(5): 706-709.
- [21] Tschöpe A. Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide II: Space charge model [J]. Solid State Ionics, 2001, 139(3): 267-280.
- [22] Huang P, Lin J, Li Z, et al. A general strategy for metallic nanocrystals synthesis in organic medium [J]. Chemical Communications, 2010, 46(26): 4800-4802.
- [23] Wei L L (魏丽丽), Xu S M (徐盛明), Xu G (徐刚), et al. Effects of surfactants on dispersive performance of ultrafine silver powder [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 2009, 19(3): 595-600.
- [24] Weckhuysen B M, Van Der Voort P, Catana G. Spectroscopy of transition metal ions on surfaces [M]. Leuven Belgium: Leuven University Press, 2000: Chapter 1.
- [25] Xu S K (许书楷), Yang F Z (杨防祖), Zhou S M (周绍民). Effect of deposition conditions on the texture of zinc deposits [J]. Journal of Electrochemistry (电化学), 1995(4): 408-414.



## Optimization of Electroless Silver Plating Process on Fabric Surface without Activation and Sensitization

WANG Bo-lian, ZHAO Ya-ping\*, CAI Zai-sheng\*

(*Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China*)

**Abstract:** Silver was deposited homogeneously on the surface of polyamide fabric by electroless plating without activation and sensitization. The electroless silver plating process was optimized with the orthogonal array testing strategy. It is found that the optimum conditions are the electroless plating time of 50 min with the concentrations of silver nitrate, sodium hydroxide and ammonium hydroxide being  $14 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $130 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectively. The surface morphologies, compositions, and phases of fabric samples were characterized by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD). The wear-resisting property was tested by friction fastness test machine. The results show that the grain size of silver plating layer is 28.9 nm with the preferred orientation along direction (111) and the good wear resistance.

**Key words:** without activation and sensitization; electroless silver; nylon fabric; orthogonal test; chitosan