

2011-05-28

## Electroless Silver Plating on the Cotton Fiber Modified with 3-mercaptopropyltriethoxysilane

Li-li LI

Wei WANG  
wangv@dhu.edu.cn

---

### Recommended Citation

Li-li LI, Wei WANG. Electroless Silver Plating on the Cotton Fiber Modified with 3-mercaptopropyltriethoxysilane[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011 , 17(2): Article 21.

DOI: 10.61558/2993-074X.3365

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss2/21>

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.

# 巯基改性棉纤维化学镀银导电布的研究

李莉莉, 王 炜\*

(东华大学生态纺织科学技术教育部重点实验室, 上海 201620)

**摘要:** 应用正交试验法研究巯基改性棉纤维表面化学镀银的特性, 测定各因素对表面方阻和增重率的影响, 得出制备化学镀银棉织物的最佳工艺: 巯基硅烷浓度 1%、改性时间 120 min、改性液溶比 1: 60、硝酸银用量 3.5 g、葡萄糖用量 45 g、化学镀温度 50 °C、化学镀时间 60 min. SEM 和 XRD 分析表明, 巯基改性棉织物镀层均匀致密, 具有良好的电磁屏蔽性. 采用透明胶带法测试证实, 该镀层结合牢固.

**关键词:** 导电织物; 棉; 3-巯丙基三乙氧基硅烷; 化学镀银

**中图分类号:** TS193.633

**文献标识码:** A

随着电子工业的迅猛发展, 电磁污染日益突出<sup>[1]</sup>. 镀银纤维作为屏蔽材料, 它不仅有强烈的微波反射功能, 还呈现优良的抗静电作用. 其优良的电磁屏蔽效果对于特殊环境如炼油厂、加油站等高危场所可用于静电防护<sup>[2]</sup>.

将铜、镍或银金属镀覆在棉纤维表面, 可达到电磁屏蔽的效果. 镀镍棉纤维材料电磁屏蔽性能达 32 ~ 37 dB<sup>[3]</sup>, 该纤维有较强的抗氧化性, 而与皮肤接触可能会产生皮肤过敏现象; 化学镀铜棉纤维的电磁屏蔽性为 35 ~ 68 dB, 其抗氧化能力较差, 某些铜特定络合物还可能致癌<sup>[4]</sup>. 镀银棉纤维屏蔽效果优于镀铜或镍, 该纤维轻柔、透气、耐蚀并且抗菌. 本文利用带巯基的硅烷偶联剂(3-巯丙基三乙氧基硅烷), 通过巯基螯合将银吸附于棉纤维表面, 进而自催化为银, 制得高结合力镀银导电棉纤维.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

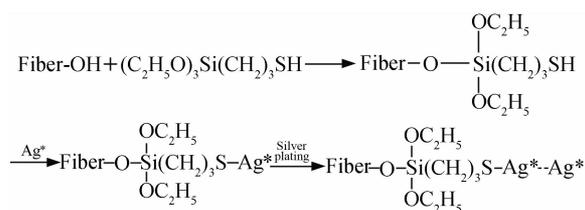
棉平布(40 × 40/100 × 70)(浙江三元), 硝酸银、葡萄糖、3-巯丙基三乙氧基硅烷、乙酸乙酯、酒石酸、氢氧化钠、乙醇和氨水, 均为分析纯试剂, 各溶液用去离子水配置.

AL104METTLER 电子天平, 电磁搅拌器, 烘箱, 温度计, 培养皿, 水浴锅. 使用 DMR-1C 型方阻仪(南京达明仪器)测量织物的表面方阻; TM-1000

型扫描电子显微镜(日本 Hitachi)观察棉纤维表面态、巯基改性和化学镀银后的表面形貌; D/Max-2550 PC X 射线衍射仪(日本 Rigaku)测定巯基改性棉织物和化学镀银棉纤维的晶体结构; YG141N 型数字织物厚度仪(南通宏达实验仪器)测量织物的厚度; 透明胶带法<sup>[5]</sup>测定金属镀层与棉纤维的结合力.

### 1.2 原理

3-巯丙基三乙氧基硅烷一端经缩合与棉纤维表面羟基接枝, 而另一端巯基则与银配位进而使银沉积<sup>[6]</sup>. 反应式如下:



#### 1) 棉织物预处理

用 15 g/L 氢氧化钠和 7 g/L 脂肪醇聚氧乙烯(10)醚(AEO-10)型非离子洗涤剂的混合液洗涤(70 °C、20 min)棉织物, 除去表面油脂、蜡质和果胶等共生杂质. 然后浸于浓度分别为 0.2%、1%、2% (by mass) 的 3-巯丙基三乙氧基硅烷乙酸乙酯溶液中(室温), 各自反应 60 min、120 min、180

表 1 化学镀银工艺配方

Tab. 1 Formula and technics of chemical silver plating

Composition		Condition
Solution A	AgNO <sub>3</sub> : 1.5 ~ 3.5 g/60 mL H <sub>2</sub> O; NaOH: 0.25 g/L; NH <sub>4</sub> OH(28%): some drops	20 mL solution A and 20 mL
Solution B	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> : 36 ~ 54 g/1000 mL H <sub>2</sub> O; Tartaric acid: 4 g/L; CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH: 100 mL /L	solution B, 40 ~ 60 °C, 40 ~ 60 min

表 2 正交试验

Tab. 2 Orthogonal test design

Test	Factor						
	A (w/%)	B (t <sub>1</sub> /min)	C (Bath ratio)	D (AgNO <sub>3</sub> /g)	E (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> /g)	F (θ/°C)	G (t <sub>2</sub> /min)
1	0.2	60	1: 30	1.5	36	40	40
2	1	120	1: 60	2.5	45	50	50
3	2	180	1: 90	3.5	54	60	60

min. 以无水乙醇充分洗涤、干燥 (100 °C、20 min), 即得改性棉织物。

## 2) 化学镀银

银氨溶液 (A 液): 将一定量的 AgNO<sub>3</sub> 溶于 60 mL 水中, 搅拌下滴入氨水, 并使生成的 Ag<sub>2</sub>O 完全溶解, 加入 NaOH, 使产物变黑色, 再滴入氨水使之清澈。

还原液 (B 液): 将葡萄糖与酒石酸溶于 100 mL 水中, 煮沸 10 min, 冷却后加入乙醇即成<sup>[7]</sup>。

将 A, B 两溶液以 1: 1 (by volume) 混和。配方见表 1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交试验

#### 1) 方法选择

采用 7 因素 3 水平正交试验。各因素水平如表 2 所列: A 3-巯丙基三乙氧基硅烷的质量分数、B 改性时间、C 改性液浴比、D 硝酸银用量、E 葡萄糖用量、F 化学镀温度和 G 化学镀时间。

由于试剂用量及工艺条件对棉织物化学镀效果可能有较大影响, 特将棉织物先经巯基改性, 再化学镀银以检验其效果, 选取布面方阻值和增重率作为参考标准。表面方阻是考量棉织物表面导电性能的标准, 也可作为屏蔽效能的参考依据, 其

值越小, 屏蔽效果越优。

#### 2) 极差分析

表 3 列出正交试验因素极差计算结果。依据表面方阻极差的大小, 各因素对方阻值的影响顺序为: 巯基改性硅烷浓度 > 化学镀温度 > 硝酸银用量 > 化学镀时间 > 改性时间 > 改性液浴比 > 葡萄糖用量。表面方阻的最佳工艺条件为: A2B2C2D3E2F2G3, 即巯基硅烷浓度 1%、改性时间 120 min、改性液浴比 1: 60、硝酸银 3.5 g、葡萄糖 45 g、化学镀温度 50 °C、化学镀时间 60 min。又据织物增重率极差大小, 各因素对增重率的影响顺序为: 化学镀温度 > 硝酸银用量 > 化学镀时间 > 巯基改性硅烷浓度 > 葡萄糖用量 > 改性液浴比 > 改性时间。而增重率的最佳工艺条件为: A2B2C3D3E1F2G2, 即巯基硅烷浓度 1%、改性时间 120 min、改性液浴比 1: 90、硝酸银 3.5 g、葡萄糖 36 g、化学镀温度 50 °C、化学镀时间 50 min。

#### 3) 验证

分别取上述 2 个最佳工艺指标对正交试验的可靠性作进一步验证。

按 A2B2C2D3E2F2G3 工艺条件, 所得棉织物表面方阻为 97.5 mΩ/□, 比正交试验的最好结果 (161.6) 还小 64.1 mΩ/□, 其增重率为 48.65%; 按 A2B2C3D3E1F2G2 工艺条件, 所得棉织物的

表 3 棉织物巯基改性化学镀银正交实验结果

Tab. 3 The result of the Orthogonal tests for silver plating cotton fabrics modified with mercapto

		A	B	C	D	E	F	G
Resistance/ $\text{m}\Omega \cdot \square^{-1}$	$K_1$	276.10	254.17	231.68	274.05	224.60	274.87	253.3
	$K_2$	136.47	168.18	155.57	168.43	172.63	140.13	174.2
	$K_3$	178.82	169.03	204.13	148.90	194.15	176.38	163.9
	$r$	139.63	85.99	76.11	125.15	51.97	134.74	89.4
Weight gain rate/%	$K_1$	34.49	33.51	33.73	30.67	39.27	27.00	31.9
	$K_2$	39.80	37.53	36.48	36.53	34.31	43.03	40.0
	$K_3$	33.68	36.92	37.76	40.77	34.38	37.93	36.1
	$r^*$	6.12	4.02	4.03	10.10	4.96	16.03	8.1

\*  $r: \max(K_i) - \min(K_i)$  in one factor for different levels

表面方阻为  $118.1 \text{ m}\Omega/\square$ , 其增重率为  $56.38\%$ , 比正交试验中的最好结果 ( $52.18\%$ ) 大  $4.2\%$ . 可见, 两者的表面方阻相差很大, 一般来说, 增重率越大时方阻值越大, 而上述第二个工艺得到的结果相反, 说明此时可能会导致镀层结合力不强或者镀层不均匀. 所以本文选择 A2B2C2D3E2F2G3 方案, 即巯基硅烷浓度  $1\%$ 、改性时间  $120 \text{ min}$ 、改性液浴比  $60$ 、硝酸银用量  $3.5 \text{ g}$ 、葡萄糖用量  $45 \text{ g}$ 、化学镀温度  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 、化学镀时间  $60 \text{ min}$ , 此时得到棉织物表面方阻为  $97.5 \text{ m}\Omega/\square$  (最小)、增重率为  $48.65\%$ .

## 2.2 镀层表面形貌与结构

### 1) SEM 分析

图 1 是未经改性和改性的棉织物 SEM 照片. 可以看出, 对未经改性的棉织物 (a), 其表面呈现不平滑棉纤维状, 并带有毛刺、平行的脊峰和凹槽. 相比之下, 经过 3-巯丙基三乙氧基硅烷改性后的棉纤维 (b), 织物表面已交联成一层. 如于改性棉纤维化学镀银 (c~e), 可以看到表面生成银层, 纤维表面的非晶态银粒径为  $50 \sim 150 \text{ nm}$ , 镀层厚度  $250 \sim 400 \text{ nm}$  (d), 最外层银颗粒粒径为  $250 \sim 500 \text{ nm}$ , 镀层均匀致密 (e).

### 2) 改性棉纤维 X 射线衍射分析

图 2 示出经巯基改性棉纤维 (a) 和改性棉纤维化学镀银 (b) 的 X 射线衍射图谱. 如图出现在  $2\theta = 14.9^\circ, 16.6^\circ, 22.7^\circ$  处的强衍射峰 (a) 乃为 3-巯丙基三乙氧基硅烷改性后棉织物的特征衍射峰. 而在  $2\theta = 38.12^\circ, 44.30^\circ, 64.44^\circ, 77.36^\circ$  处显

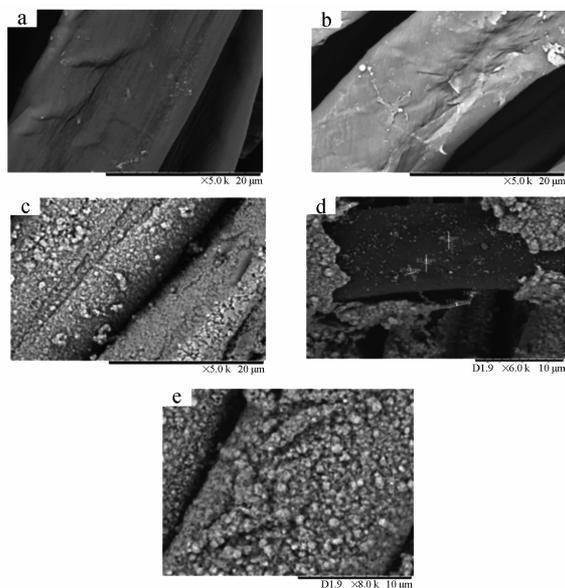


图 1 棉纤维 (a)、改性棉纤维 (b) 及改性棉纤维化学镀银的扫描电镜图 (c~e)

Fig. 1 SEM photos of the cotton fibers (a), modification cotton fiber (b) and silver plating cotton fiber (c~e)

示的衍射峰则分别代表银的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面的特征峰, 镀层中未检出氧化态银. 对比 a, b 两谱线, 改性棉纤维的特征峰明显减弱, 表明镀银层均匀致密.

## 2.3 导电棉织物的电磁屏蔽效能

表 4 列出由最佳工艺制备的导电棉纤维化学镀银前后的厚度和表面方阻. 据 Schel-kunoff 理论<sup>[8]</sup>, 电磁屏蔽效能 (SE) 是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, 倘

表 4 改性棉纤维化学镀银前后的厚度和表面方阻

Tab. 4 Thickness and surface resistance of the cotton fiber before and after silver plating

Silver plating	Thickness/mm	Surface square resistance / $m\Omega \cdot \square^{-1}$
Before	0.248	Nonconductive
After	0.429	97.5

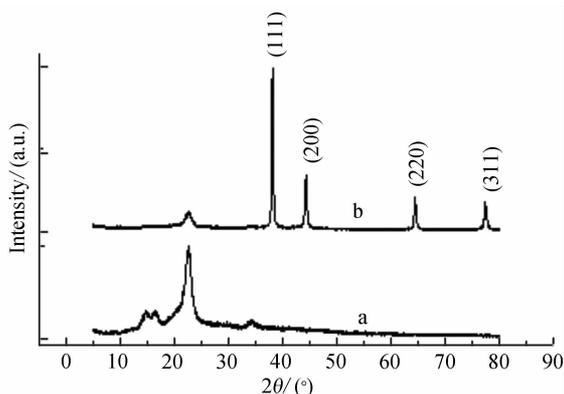


图 2 巯基改性棉纤维(a)和改性棉纤维化学镀银(b)的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of the cotton fiber modified with 3-mercaptopropyltriethoxysilane (a) and the modified silver plating fiber (b)

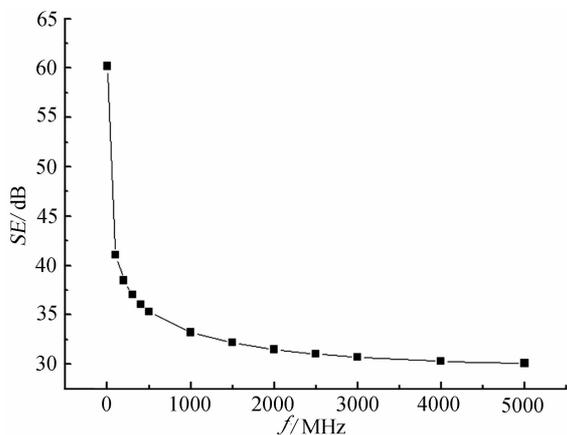


图 3 化学镀银棉纤维的电磁屏蔽效能

Fig. 3 Electromagnetic shielding effectiveness of the silver plating cotton fiber

如  $SE$  值达到 10 dB 以上,一般  $B$  值可略,从而有:

$$SE = R + A = [50 + 10\log(\square \times f)^{-1}] + 1.7 d(f/\square)^{1/2}$$

式中  $\square$  为屏蔽物的体积电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ );  $f$  为电磁波频率 (MHz);  $d$  为屏蔽层厚度 (cm)。

图 3 示出,当电磁波频率在 1 ~ 5000 MHz 之间

时,化学镀银棉织物的电磁屏蔽效能一般置于 30 dB 以上,这相当于可屏蔽 96% 以上的电磁波。对日常生活中使用的电器,较强产生的电磁波辐射频率大多亦都在 1500 MHz 以下<sup>[9]</sup>。由此而言,本工艺镀银纤维完全可以满足民用电磁防护需求。

## 2.4 结合力测试

用聚酯胶带粘住试样,置于橡胶垫上,经 2 kg 滚柱在聚酯胶带上往返摩擦,然后剥下聚酯胶带,测得胶带上的粘连金属粉末量以评价结合力,即如图 4 所示。粘连的金属粉末随往返摩擦次数增加而增多,但摩擦 30 次后,粘连金属粉末量增量减缓。由此可见,银金属与棉纤维结合较为牢固。

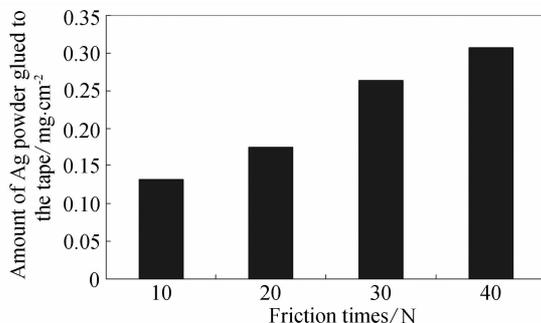


图 4 摩擦次数对银金属与棉织物结合力的影响

Fig. 4 The adhesion strength of Ag plating on the cotton fiber with time of rubbing

## 3 结 论

实现巯基改性棉纤维化学镀银,该镀层致密均匀、银结合牢固,表面电阻  $97.5 m\Omega/\square$ ,增重率 48.65%,有良好的电磁屏蔽性,满足民用电磁防护需求。

## 参考文献 (References):

- [1] ZHANG Bi-tian(张碧田), LI Guo-xun(李国勋), ZHAI Jun-ying(翟俊瑛), et al. Preparation and application of electromagnetic shielding fabrics[J]. Environmental En-

- gineering(环境工程),1995,13(5):38-39,29.
- [2] SHAO Ming(邵明),ZHAO Min(赵敏),ZHOU Xiang(周翔). Antibacterial finishing of cotton fabric with nano-sized silver colloidal solution[J]. Dyeing and Finishing(印染),2006,32(10):1-4.
- [3] Guo R H, Jiang S Q, Yuen C W M, et al. An alternative process for electroless copper plating on polyester fabric [J]. J Mater Sci: Mater Electron,2009,20(1):33-38.
- [4] PAN Zhi-yong(潘智勇),ZHANG Hui(张慧),WU Zhong-Wei(吴中伟),et al. Advances of studies on electromagnetism shielding fabric[J]. Science & Technology Review(科技导报),2009,27(24):86-91.
- [5] GAN Xue-ping(甘雪萍),WU Ya-ting(仵亚婷),HU Wen-bin(胡文彬),et al. Study on properties of conductive PET fabrics prepared by electroless copper and nickel plating[J]. Journal of Materials Engineering(材料工程),2007,(8):13-16.
- [6] Liu P, Liu W M, Xue Q J. In situ radical transfer addition polymerization of styrene from silica nanoparticles [J]. European Polymer Journal,2004,40(2):267.
- [7] JIANG Xiao-xia(姜晓霞),SHEN Wei-ji(沈伟基). The Fundamental and practice of electroless plating[M]. 1st ed. Beijing: Defense and Industry Publishing House,2000:361.
- [8] Keiser B. Principles of electromagnetic compatibility[M]. Dedham: Artech House,1979.
- [9] DONG Guang-tian(董光天). 1000 questions about measurement and control for EMI [M]. 1st ed(第一版). Beijing: Electronic Industry Press,2003.

## Electroless Silver Plating on the Cotton Fiber Modified with 3-mercaptopropyltriethoxysilane

LI Li-li, WANG Wei\*

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

**Abstract:** The characteristics of the electroless silver plating cotton fiber modified with 3-mercaptopropyltriethoxysilane were studied. The effects of each factors that influence surface resistance and rate of weight gain were tested by the method of orthogonal tests. The optimal conditions for preparing the silver plating cotton fiber were: concentration of the 3-mercaptopropyltriethoxysilane 1%, modification time 120 min, the bath ratio of modification 1: 60, dosage of  $\text{AgNO}_3$  3.5 g, dosage of  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  3.5 g, plating temperature 50 °C, plating time 60 min. SEM and XRD analyses shows that the silver plating layer on the cotton fiber modified with mercapto is uniform and dense. This fiber has good electromagnetic shielding. The silver coating has excellent adhesion fastness tested by the scotch tape test.

**Key words:** conductive fabric; cotton; 3-mercaptopropyltriethoxysilane; electroless silver plating