

溶胶-凝胶技术在织物化学镀活化 预处理中的应用

张林, 王炜*, 吴茜臻

(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: 以 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)为先驱体,应用溶胶-凝胶技术在织物表面形成一层凝胶薄膜.由于该薄膜含有氨基和羟基等活性基团,能与钯离子起配位络合作用,阻止钯粒子的团聚,使钯以较高的活性完成织物化学镀.扫描探针显微镜(SPM)及扫描电子显微镜(SEM)观察了施镀前后织物的表面形态.与传统的前处理相比,无需 SnCl_2 敏化,减少污染,缩短工艺流程,降低钯盐用量.

关键词: KH-550; 溶胶-凝胶; 化学镀; 锦纶织物; 钯

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

目前高质量电磁屏蔽织物通常由化学镀技术制备^[1-2],并以溶胶-凝胶法经过浸轧或浸渍处理、干燥,可在织物表面形成透明的、粘附性强的金属或非金属氧化物薄膜^[3].该工艺简单,条件温和.由于凝胶薄膜含有大量的氨基、羟基等活性基团^[4],可与钯粒子起配位络合作用,限制钯粒子的团聚,从而使织物表面形成一层纳米级的钯膜,以较高的活性完成织物化学镀,从而制得电磁屏蔽效能优异的织物.

1 实验部分

1.1 材料

织物:锦纶长丝平纹织物

药品: γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550),冰醋酸,氯化钯,氢氧化钠,硫酸镍,次亚磷酸钠,柠檬酸钠,醋酸钠.以上药品均为分析纯,去离子水配制溶液.

1.2 仪器

AL104 METTLER 电子天平,电磁搅拌器,烘箱,温度计,DMR-4C型方阻仪,NanoScope IV扫描探针显微镜(美国Veeco公司),JSM-5600 LV扫描电子显微镜(日本JEOL公司).

1.3 实验

电磁屏蔽织物制作工艺:织物→溶胶预整理

→浸轧→烘干→浸氯化钯活化液→水洗、烘干→化学镀镍磷合金.

流程说明:

1) 溶胶 将0.5~50 mL无水乙醇、0.25~2.5 g KH-550溶液搅拌(室温15 min)后,加0.05~3.5 g冰醋酸与一定比例的水继续搅拌(1.5 h),陈化(1 h).

2) 织物处理 将0.15 g织物置于50 mL溶胶中,一浸一轧,轧余率为80%,水洗,烘干.

3) 催化活化 溶胶处理的织物在25 mL 40 mg/L PdCl_2 液中活化(15 min)、烘干(50 min).

4) 镍磷化学镀 活化织物放入化学镀镍磷液(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 7~8)中,搅拌(65℃)施镀(40 min).

1.4 测试表征

使用R235 DMR-4C型方阻仪在织物不同位置测定织物表面电阻(4次、平均值);SPM和SEM观察施镀前后织物的微观形貌.

2 结果与讨论

2.1 织物表面电阻影响因素

1) KH-550 浓度

图 1 示出在固定乙醇浓度 20 %、醋酸浓度 0.5 % 下,溶胶 KH-550 浓度对织物表面电阻的影响.从图看出,当 KH-550 浓度较低时,织物表面电阻随溶胶浓度增大而逐渐降低,当 KH-550 浓度达到 2 % 时,织物表面电阻最小,尔后电阻值又升高.但织物表面增重率则与电阻呈相反的变化.这一变化规律之出现,其可能的原因推测是:KH-550 浓度较低时,水含量多,水解速率过快,形成溶胶的稳定性下降,致使缩聚物易出现低交联产物,膜连续性变差,织物镀层不致密,甚至部分表面不能施镀,电阻增加;但如 KH-550 浓度过高,则在溶胶中容易产生分子间脱水,致密的网络结构可能局部堆积在织物表面,导致膜的厚薄不均,并且还会又将配位络合氨基包裹在层内,使活性中心减少,织物表面电阻迅速升高.据图 1, KH-550 最适宜浓度为 2 %,对应的织物表面电阻最小.

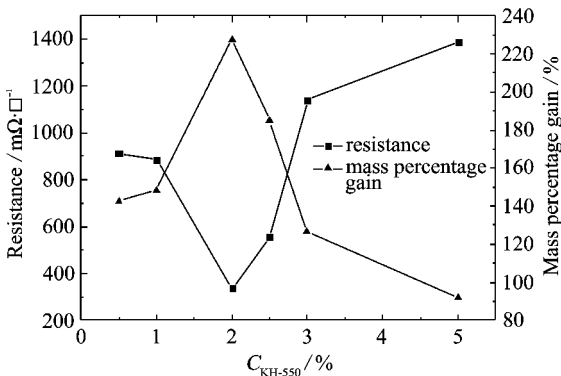


图 1 溶胶 KH-550 浓度对织物表面电阻的影响

Fig. 1 Effects of KH-550 concentrations on the surface resistance of fabric $C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}:20\%$ $C_{\text{HAC}}:0.5\%$

2) 乙醇浓度

图 2 示出在固定 KH-550 浓度 2 %、醋酸浓度 0.5 % 下溶胶中乙醇浓度对织物表面电阻的影响.从图可知,乙醇含量较低时,织物表面电阻值随着乙醇量增加而降低,即整理效果更好,至乙醇浓度为 28.6 % 时,织物表面电阻最小,之后乙醇量增加,电阻又升高.同样,织物表面增重率也与电阻呈相反的变化.

乙醇作为 KH-550 水解反应的产物,其用量对 KH-550 水解缩聚的产物有较大影响.乙醇量太少易使粒子聚集或沉淀,使织物表面凝胶薄膜出现

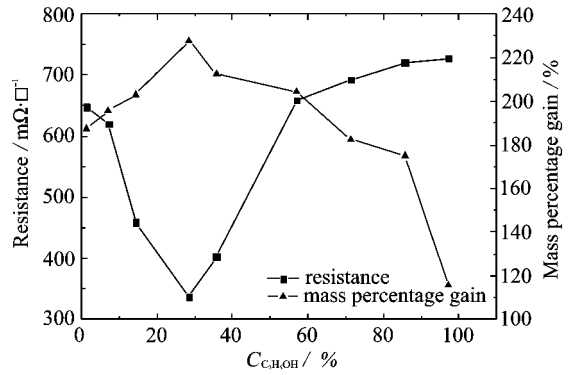


图 2 溶胶乙醇浓度对织物表面电阻的影响

Fig. 2 Effects of alcohol concentrations on the surface resistance of fabric

不连续断裂,最终也影响织物表面电阻.倘若乙醇量过大,则因它也是水解产物,故可同时起抑制水解作用,使 KH-550 分子水解量减少;同时又稀释了硅化合物的浓度,减少水解 KH-550 分子的碰撞几率,不利于缩合反应和膜分子有序、稳定排列,织物成膜几率降低,最终使织物表面电阻升高.

3) 醋酸浓度

图 3 示出在固定 KH-550 浓度 2 %、乙醇浓度 28.6 % 溶胶中醋酸浓度对织物表面电阻的影响.从图可知,织物表面电阻随醋酸浓度增加而降低,即织物表面整理效果越好.当醋酸浓度为 0.7 % 时,织物表面电阻最小,此后,电阻值又升高.织物表面增重率仍与电阻呈相反变化.

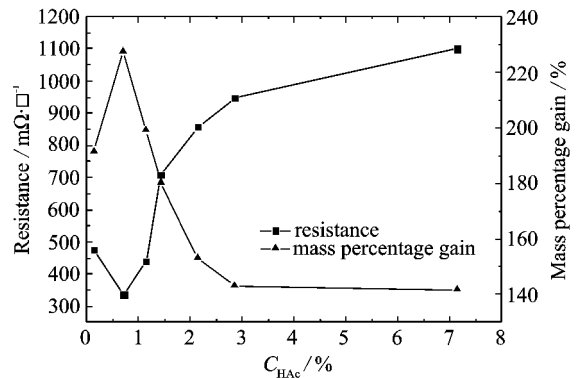


图 3 溶胶醋酸浓度对织物表面电阻的影响

Fig. 3 Effects of acetic acid concentrations on the surface resistance

此处,酸催化可能以如下反应进行:

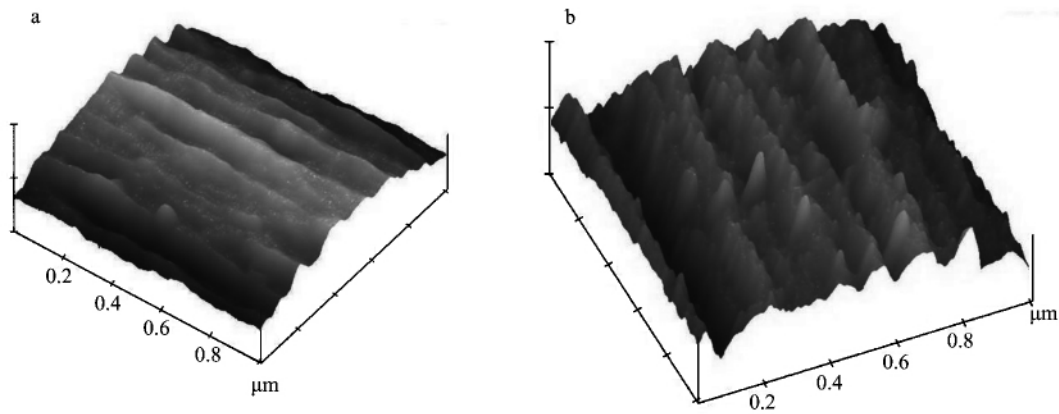


图 4 织物表面扫描探针显微镜(SPM)形貌图(1 μm×1 μm)
a. 未溶胶处理织物 b. 溶胶处理后织物

Fig.4 SPM images of the fabric surface
a. untreated fabric b. fabric treated with sol

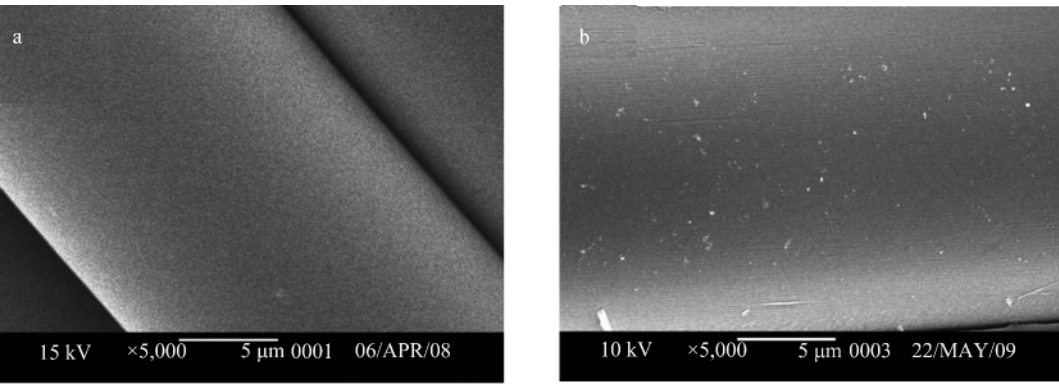
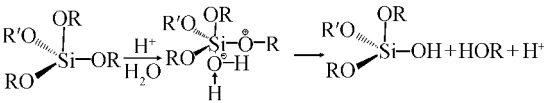


图 5 锦纶织物溶胶处理前(a)、后(b)扫描电镜(SEM)照片(×10000 倍)
a. 未经溶胶处理织物 b. 溶胶-钯活化织物

Fig.5 SEM images of the nylon fabric surface
a. untreated fabric b. activated fabric



据图 3 ,当醋酸浓度从 0.1% 增至 0.7% ,织物表面电阻由 477 降至 337mΩ·□⁻¹ .这可能是缩聚反应在 KH-550 未完全水解前就已发生(未水解的烷氧基和水解后的基团进行聚合) ,制成的溶胶粒径较小 ,聚合度低 ,致使织物表面形成的膜可能开裂.因而醋酸浓度较低时 ,织物表面电阻较大.当醋酸浓度超过 0.7% ,随着醋酸量增加 ,硅化合物带正电荷增多 ,粒子间静电斥力增大 ,使得粒子碰撞几率降低 ,从而影响溶胶的聚合 ,导致钯膜不致密 ,呈现出织物表面电阻增大.

2.2 织物 SPM

图 4 示出锦纶织物溶胶处理前(a)、后(b) SPM 照片.从图看出 ,未处理织物纤维截面近乎圆形、纵向截面光洁 ,处理后凝胶均匀的分布于织物表面 ,形成均匀、有序的凝胶薄膜.

2.3 织物 SEM

图 5 示出锦纶织物处理前(a)、后(b) SEM 照片.如图所示 ,未处理锦纶纤维纵向光洁.经溶胶处理后 ,织物表面形成了一层均匀分布的粒子.化学镀后 ,SEM (图 6) 表明锦纶织物表面已附上均匀、致密球状镍磷合金颗粒 ,实现了高质量的化学镀层.

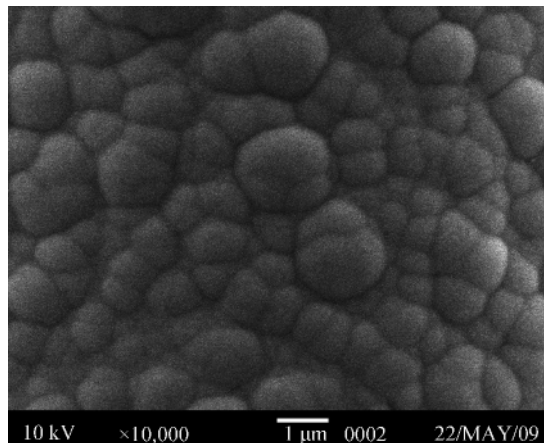


图 6 化学镀锦纶织物扫描电镜 (SEM) 照片 ($\times 10000$ 倍)

Fig. 6 SEM image of the nylon fabric plated with Ni-P alloy

3 结 论

在 2% KH-550、0.7% 醋酸、28.6% 乙醇、40 mg/L 钯溶液中施镀活化化学镀膜,可制得新型镀 Ni-P 电磁屏蔽织物. 本活化流程操作简便,能够取代传统的化学镀工艺^[5],耗钯量降为仅需几十

(mg/L).

参考文献 (References) :

- [1] Eun Gyeong Han ,Eun Ae Kim ,Kyung Wha Oh. Electro-magnetic interference shielding effectiveness of electroless Cu-plated PET fabrics [J]. Synthetic Metals 2001 , 123 :469-476.
- [2] Zhan Jianchao(詹建朝) ,Zhang Hui(张辉) ,Shen Lan-ping(沈兰萍). Study on the different increasing weight rate of electroless nickel plating on PET fabric [J]. Technical Textiles 2006(产品用纺织品) 8:26-29.
- [3] Textor T ,Bahner T ,Schollmeyer E ,et al. Surface modification of textile fabrics by coatings based on the sol-gel process [J]. Melliand Textiber ,1999(10) :E229.
- [4] XU Peng(徐鹏) ,WANG Xiao-wen(王晓文) ,CHEN Shui-lin(陈水林) ,et al. Improving the antistatic property of polyester fabric by sol-gel process [J]. Dyeing & Finishing(印染) 2005 21:4-6.
- [5] Wang Lejun(王乐军) ,Ding Zhaotao(丁兆涛) ,Lü Cui-lian(吕翠莲) ,et al. Development of Antiradiation Fabric and Garment [J]. Technical Textiles(产业用纺织品) 2002 20(10) :12-14.

Application of Sol-Gel Technology in the of Activation Process of Chemical Plating Pretreatment

ZHANG Lin , WANG Wei* , Wu Qian-zhen

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

Abstract: Using KH-550 as precursors ,gel thin films were formed on fabric by sol-gel method. By complexed with palladium ions due to the presences of amido and hydroxide in the gel thin films ,the aggregation of palladium particles was inhibited. Therefore ,Palladium could exhibit better catalytic activity in the process of electroless plating. The surface morphology of fabric was observed by SPM and SEM. Campared with the traditional pretreatment process ,no SnCl_2 was needed. This method reduced pollution ,shortened process flow and reduced the amount of noble metals.

Key words: KH-550; sol-gel; electroless plating; nylon fabric; Pd