新型导电有机纤维粉的制备与性能研究

罗柏平，郭红霞，王群
（北京工业大学材料学院，北京 100022）

[摘 要] 采用自制的银活化液对聚酯短切纤维粉进行敏化、活化处理后，以化学镀的方法在该纤维表面镀银，制备具有低电阻率的有机导电纤维粉。研究了化学镀银过程中，纤维粉表面镀银层的形成和变化过程，扫描电镜观察了镀银层的形貌变化，EDAX能谱和X射线衍射(XRD)分析了不同反应时间镀银层的银含量和组成。结果表明：纤维粉镀银后，其镀银层的结构致密，银的平均晶粒尺寸约为0.452nm，且分布均匀，有金属光泽；镀层中银的质量分数最高为84.81%。对镀银纤维粉的电性能测试表明，一定时间内，该镀银纤维的室温电阻率随着时间的延长而显著降低，其最低室温电阻率为 $5.85\times10^{-4}\Omega\cdot cm$，该镀银纤维粉显示了优良的导电性。

[关键词] 导电有机纤维粉；化学镀银；银镀层；电阻率；导电性
[中图分类号]TQ153 [文献标识码]A [文章编号]1001－3660(2008)01－0011－03

Preparation and Properties of Novel Conductive Polymer Fiber Powders

LUO Bai-ping, GUO Hong-xia, WANG Qun
(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

[**Abstract**] The poly (PET) fiber powders with low electric resistance were prepared via electroless silver plating after being deal with silver colloid for sensation and activation. Effects of electroless plating times on the change of silver-coated layer and conductivity of the fibers were investigated. The morphologies of the silver coating were observed through the scanning electron microscopy (SEM). The contents and crystalline of the coated silver were determined by energy disperse X-ray analysis (EDAX) and XRD. The results show that the silver coating of PET fibers is dense and uniform, and exhibites silver color. The silver content of the coating layer is 84.81% and the average crystallite size is 0.45185nm. The volume electric resistance rate of the silver-coated fiber reaches $5.85\times10^{-4}\Omega\cdot cm$. The prepared conductive PET fiber powder shows high conductive compared with original fibers.

[**Key words**] Conductive polymer fiber powder; Electroless silver plating; Silver wating; Electric resistance rate; Conductance

0 引 言

通用高分子材料在电子工业的应用很广泛，但大多数高分子材料不能吸收与反射电磁波，没有电磁防护能力。因而以高分子材料为外壳的电子仪器在使用中有可能成为电磁波发射源而污染电磁空间，或作为接受源受到外界电磁干扰，从而影响其正常工作，所以有必要对这些高分子材料进行处理[1]。将导电填料与高分子材料复合是制备导电高分子材料的一种简便有效的方法。所用的导电填料主要有：片状、颗粒状、纤维状填料。其中，导电有机纤维粉由于密度小、导电性好、成本低、耐腐蚀、易与高分子结合等优点，可作为一种优良的导电填料，以其制备的导电高分子材料在传感器、电磁屏蔽、金属防护和隐身技术等方面有着广泛的应用前景[2-3]。通过非金属材料表面镀金属形成导电填料的方法较多，化学镀作为一种表面处理技术，应用广泛，但有关有机纤维粉表面化学镀金属的研究报导较少。

目前，在非金属材料化学镀过程的前处理工艺中多采用胶体钯作为活化液，本课题组曾采用盐基胶体钯对PET短纤维，解胶后再进行化学镀，在镀液中加入硫脲作稳定剂，最后制备出室温体积电阻率为 $3.35\times10^{-3}\Omega\cdot cm$ 的导电纤维。但由于钯盐价格昂贵，并且对环境污染大，化学镀的工艺条件比较苛刻，必须在一定的温度、浓度、加入一定量的稳定剂的条件下进行[4]。本文采用自制的银活化液对有机纤维粉进行敏化、活化，无需解胶直接进行化学镀反应，镀液中无须加入稳定剂，从而简化了工艺，节约了成本。具体研究了制备导电PET纤维粉过程中镀银层表面形貌、成分和结构的变化情况，并且研究了镀银纤维导电粉的电性能。

1 试 验

1.1 原料

聚酯PET短纤维，购于中国纺织研究院，其性能指标为：抗

[收稿日期]2007－11－03
[基金项目]北京市自然科学基金资助项目(2062006)；国家高技术研究发展计划863计划(2006AA03Z456)
[作者简介]罗柏平(1976－)，男，湖南衡南人，硕士，主要研究方向为导电高分子材料。

拉强度大于800MPa;断裂伸长率为(25±9)%;直径为(20±4)μm;长度为0.3~2.0mm。NaOH、$AgNO_3$、$NH_3 \cdot H_2O$、无水乙醇、葡萄糖均为分析纯,北京化工厂生产。

1.2 镀银导电有机纤维粉的制备

首先将PET短纤维进行前处理,其表面前处理工艺见表1。具体作法为将一定量的PET短纤维置于2~3mol/L的NaOH溶液中进行去油与粗化处理,烘干后浸入自制银活化液进行敏化、活化,时间为30~60min,过滤,烘干,这时纤维由白色变为淡黄色。然后,将前处理过的PET短纤维进行化学镀银,具体是将纤维粉加入反应器中,其反应液的组成如下所示,要求纤维粉的质量与反应液的体积按一定的比例混合。在化学镀反应进行0.5、5、10、30、60min时,每次倒出大约100mL反应液于烧杯中,并迅速加入大量蒸馏水稀释反应液浓度,以抑制化学镀反应的继续发生,过滤,用去离子水清洗,烘干,得到化学镀不同反应时间的镀银纤维。化学镀的基本配方与工艺条件如下:

$AgNO_3$	5~15g/L
NaOH	5~10g/L
$NH_3 \cdot H_2O$	10~20mL/L
葡萄糖	10~20g/L
乙醇	50~100mL/L
pH	6~10
θ	5~25℃

表1 聚酯纤维表面前处理工艺

Table 1 Pre-treatment process for the surface of PET

步 骤	试剂/mol·L^{-1}	温度/℃	时间/min
清洗,粗化	NaOH溶液2~3	90~100	30~40
敏化,活化	银活化液	室温	30~50

1.3 分析与表征

用QUANTA200扫描电镜(FEI Company, 美国)观察镀银纤维粉的表面形貌;用EDAX9900X射线能谱仪测试不同阶段银镀层表面的银含量变化;用D/MAX-3C型X-Ray衍射仪(日本),分析镀层银的结构变化,并计算其晶粒尺寸;以OM10精密电阻测量仪测定导电纤维粉的室温体积电阻率[5]。

导电纤维的电性能测试:将一定量的导电纤维装入直径为1cm的塑料圆筒内,两端加以内径相同的镀金电极,将圆筒竖直放置,在固定压力50N的条件下测量两极间的电阻。因空气存在,纤维与电极板真正的接触面积不是单独的S,而应是$S \cdot F$。导电纤维粉的体积电阻率ρ_v按下式计算:

$$\rho_v = R\frac{S \cdot F}{l}, \tag{1}$$

$$F = \frac{V_E}{V_F} = \frac{m}{Sl\gamma} \tag{2}$$

式中,F为填充度,%;V_E为纤维的实际体积,cm^3;V_F为圆筒的体积,cm^3;m为试样质量,g;S为电极板的面积,cm^2;l为电极板间的距离,cm;γ为纤维密度,g/cm^3(均已知)。

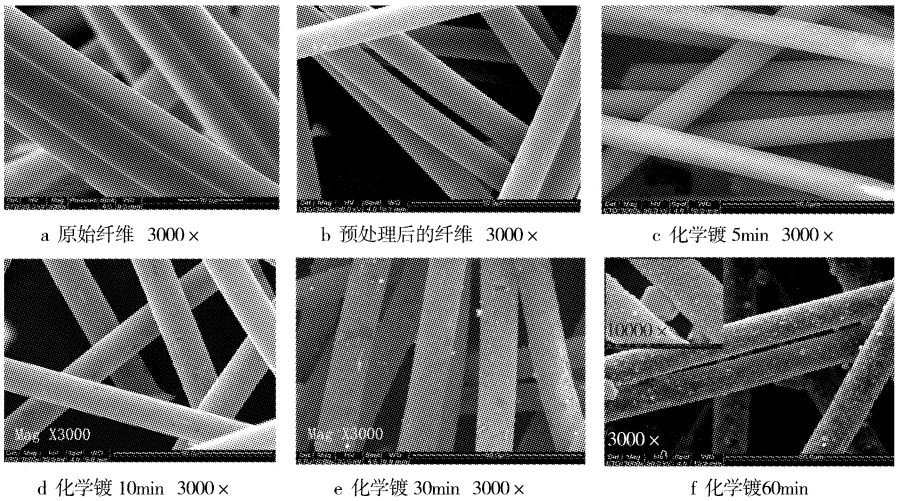
2 结果与讨论

2.1 PET纤维粉镀银过程中的形貌

用SEM观察化学镀前后的PET纤维粉,具体见图1所示。未经处理的纤维表面平整、光滑(图1a),润湿性差。图1b为前处理后的SEM照片,粗化使得纤维表面出现大量的微孔与沟槽,从而增大了纤维基体的表面积和粗糙度,使纤维的润湿性增强,易于在镀液分散;敏、活化后纤维表面形貌较粗化后几乎没有变化,外观颜色由白色变成淡黄色。化学镀银反应中,纤维表面反应5min时,纤维的凹面处部分被银所覆盖,外观颜色为深黑色(图1c);反应10min时,凹面处基本被银所覆盖,镀层薄而均匀,外观颜色为灰黑色(图1d);反应30min时,镀层加厚,晶粒也不断长大,外观颜色为灰色(图1e);反应60min时,镀银层厚度继续加厚、晶粒继续长大,从放大10000倍的SEM照片可以看出镀层致密、均匀,此时外观颜色为银灰色,有金属光泽(图1f)。

2.2 PET纤维粉镀银过程中的能谱分析

在化学镀反应过程中,对纤维不同阶段的表面成分变化进行能谱分析,如图2所示。图2a为敏、活化后的PET纤维表面



a 原始纤维 3000× b 预处理后的纤维 3000× c 化学镀5min 3000×

d 化学镀10min 3000× e 化学镀30min 3000× f 化学镀60min

图1 导电有机纤维粉制备过程中的SEM照片

Figure 1 The SEM pictures of conductive polymer fiber powder

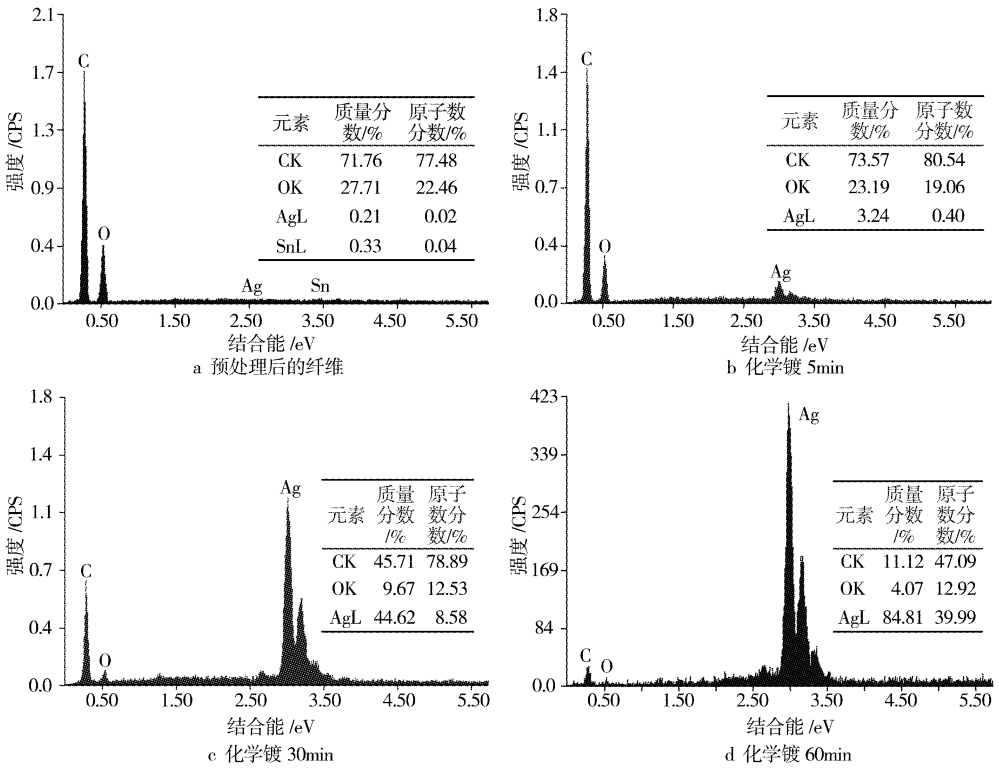


图 2　导电有机纤维化学制备过程中的 EDAX 谱

Figure 2 EDAX spectrum of the conductive polymer fiber powder

能谱图，图中表面银的质量分数为 0.21%，表面锡的质量分数为0.33%，说明 PET 纤维粉经自制的银活化液处理后，表面覆盖有少量的银作为化学镀银的活性中心。图 2b 为 PET 纤维粉化学镀银反应 5min 时的能谱图，可以看出，反应 5min 后，表面银的质量分数为 3.24%，较前处理后的 PET 纤维粉银的质量分数略有增加。这说明，纤维经银液处理后，表面形成的银催化中心易于使化学镀银在其表面进行。由于纤维表面生成的单质银又会成为新的催化活性中心，使得化学镀反应越来越快：$2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^- + R—CHO \rightarrow 2Ag\downarrow + H_2O + 3NH_3 + R—COO^- + NH_4^+$，当反应 30min 时，表面银的质量分数为 44.62%（图 2c），60min 时表面银的质量分数高达 84.81%（图 2d）。化学镀反应的前 3 ~ 5min 镀液渐变为褐色，是反应的孕育期，5min 之后溶液颜色逐渐变浅，到 20min 左右溶液澄清透明，此现象一直持续到反应结束，取出纤维后的反应器壁和搅拌器上均无银产生。从以上反应现象和银的质量分数可以看出，该反应条件易于控制，施镀效果好。

2.3　PET 纤维粉镀银过程中的 XRD 分析

图 3 为化学镀银不同时间镀银纤维的 XRD 谱图，从图 3 的 XRD 峰可以看出，只有 Ag 的衍射峰，没有出现其它杂质峰，表明化学镀银后 PET 纤维表面没有引入其它的杂质元素。随着镀银时间的延长，银的衍射峰强度越来越强，表明纤维表面镀银的量越来越多，纤维表面结晶的银越来越多，采用 Scherrer 公式计算出镀银层的平均晶粒尺寸[6]，在 0.5min 镀银时银的平均晶粒尺寸为 0.155nm，5min 时为 0.176nm，10min 时为 0.244nm，30min 时为 0.304nm，60min 时为 0.452nm。说明镀银层中银的晶粒尺寸也在逐渐增大，这与 SEM 表面观察的结构一致。

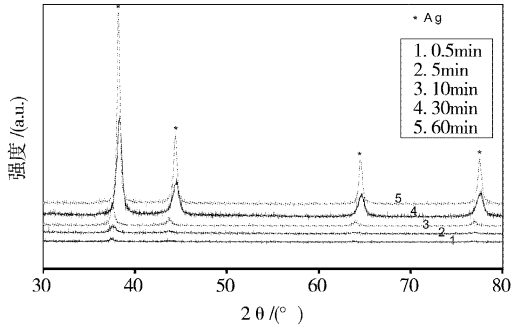


图 3　化学镀不同时间镀银纤维的 XRD 谱图

Figure 3 XRD curves of the Ag-coated fibers during electroless plating at different time

2.4　PET 镀银纤维粉的电性能

图 4 为镀银纤维体积电阻率随化学镀反应时间的变化曲线图。由图 4 可以看出，化学镀 3 ~ 5min 时，因为此阶段为化学镀的孕育期，纤维表面银含量少，体积电阻率很高，基本与原始纤维相同，在 $10^9\Omega \cdot cm$ 以上。随着化学镀的进行，镀银纤维的电阻率迅速下降，10min 时为 $0.35\Omega \cdot cm$，30min 时为 $3 \times 10^{-3}\Omega \cdot cm$，60min 时为 $5.85 \times 10^{-4}\Omega \cdot cm$。该导电有机纤维粉优于采用胶体钯制备的镀银纤维粉的导电性能，可作为性能优良的导电填料。

3　结　论

1）前处理步骤采用自配银活化液完成敏化活化后的 PET 纤维粉表面可以进行化学镀银，获得电阻率低、镀层均匀、致密

（下转第 24 页）

烈,很快造成处理工件报废。

4 结 论

发生局部烧蚀现象的原因是危害杂质元素、工件表面状态、溶液状态和浓度、电参数等多方面的影响因素综合影响的结果,为了避免发生局部烧蚀现象可以采取以下措施:

1)镁合金微弧氧化处理过程中发生局部烧蚀现象是由于存在诱发因素而导致局部电流密度过大发生严重的烧损现象,这种诱发因素很多只存在于局部很小的区域,在发生局部烧蚀现象后会很快烧蚀脱落,这时电压将成为主导因素。所以一旦发生局部烧蚀现象后可以停止处理一段时间之后再重新开始,局部烧蚀现象出现的几率明显减少。

2)镁合金压铸成型过程中必须严格控制工艺参数,避免镁合金工件中存在气泡、夹渣等缺陷;另外,应当做好预处理工作,优良的工件表面状态可以减少发生局部烧蚀现象的几率。

3)严格控制镁合金原材料的元素组成,将"危害元素"Fe、Ni、Cu、Co 等控制在临界值以下。

4)电参数的设置要合适,应当随时检测电流、电压的变化情况;另外,溶液对微弧氧化陶瓷膜的质量有着决定性影响,应该严格控制溶液的浓度、温度、纯度等参数,以达到最佳的工艺条件 。

5)参数调节方面,如果采用恒流控制方式,应当分阶段调节电压,当调好电压后让工件的膜层生长到一定厚度后,再进一步调高电压,可以避免局部瞬间电流密度过大而造成烧蚀现象。

[参 考 文 献]

[1] Kurze P, Krysmann W, Schneider HG. Application fields of ANOF layers and composites[J]. Cryst Res Technol, 1986,21(12):1603-1609

[2] Nie X, Tsotsos C, Wilson A, et al. Characteristics of a plasma electrolytic nirocarburising treatment for stainless steels[J]. Surf Coat Technol, 2001,139:135-142

[3] 韩夏云,龙晋明.镁及镁合金应用与表面处理现状及发展[J].轻金属,2003,2:48-51

[4] 卢立红,沈德久,王玉林,工艺参数对铸造铝-硅合金微弧氧化层特性的影响[J]. 电镀与精饰, 2001,23(1):32-35

[5] 王平,魏晓伟. 阳极氧化中烧损行为及防止[J]. 西华大学学报,2006,25(4):41-43

[6] 贺子凯,唐培松. 电流密度对微弧氧化膜层厚度和硬度的影响[J]. 表面技术,2003,32(3):21-24

[7] 蒋永锋,李均明,蒋百灵,等. 铝合金微弧氧化陶瓷层形成因素的分析[J]. 表面技术,2001,30(2) :37-39

[8] 张国英,张辉.杂质对镁合金耐蚀性影响的电子理论研究[J].物理学报,2006,55(5):2439-2442

[9] 阎峰云,张占领.镁合金摩托车轮毂液态挤压铸造[J].材料工艺,2006,(3):50-52

[10] 郭洪飞,安茂忠.镁合金微弧氧化工艺条件对陶瓷膜耐蚀性的影响[J].材料工程,2006,(3):29-32

[11] 蒋百灵,张淑芬,吴国建,等. 镁合金微弧氧化陶瓷层显微缺陷与相组成及其耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2002,12(3) :454-457

(上接第 13 页)

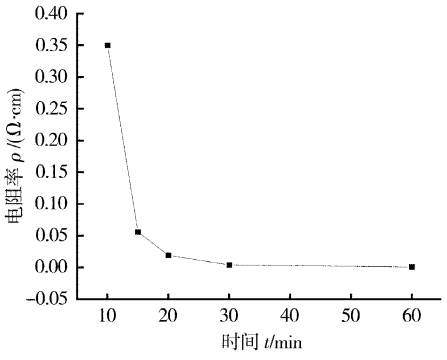


图 4 体积电阻率随化学镀反应时间的变化曲线

Figure 4 The electric resistance rate cure of the Ag-coated fiber during electroless plating

且有金属光泽的有机导电纤维粉。

2)经银活化液处理后的 PET 纤维粉无需解胶即可直接进行化学镀,化学镀过程无需加入稳定剂,反应条件温和,工艺简单, 成本较低,适合工业生产,具有较大的应用价值。

3)制得的镀银纤维粉镀层表面银的质量分数最高达到 84.81 %,导电纤维室温体积电阻率最低达 $5.85\times10^{-4}\Omega\cdot$cm,镀银后晶粒尺寸约为 0.452nm,获得纳米级的化学镀银层。

4)较盐基胶体钯相比,银活化液处理的纤维粉化学镀银制备方法,工艺简单、成本大大降低,获得的导电性能更好。

5)制备的导电 PET 纤维粉由于具有导电、导热、耐腐蚀、熔点高及一定的长径比等优点,具有极大的应用价值和开发前景。

[参 考 文 献]

[1] 黄英, 赵利, 时刻, 等. 玻璃纤维化学镀 Ni-Fe-W-P 合金的研究[J]. 稀有金属材料与工程,2006,35(11):1725-1726

[2] Yin H, Chow G M. Electroless polyol deposition of FeNi-based powders and film[J]. Journal of Material Research, 2003, 18(1):180-187

[3] Gao Y, Zheng Z J, Zhu M, et al. Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni-P and Ni-W-P alloys with various structures [J]. Material Science and Engineering, 2004, A381:98-103

[4] 龚凡,王滨生. 浅谈化学镀前活化工艺的发展[J]. 应用科技, 2003, 29(3) :59-60

[5] 焦红娟,郭红霞,李永卿,等. 镀银导电纤维的制备与性能[J]. 华东理工大学学报,2006,32(2):173-176

[6] Birks L S, Friedman H. Particle size determination from X-ray line Broadening [J]. Appl Phys, 1946,(17):687-692