

不同织物化学镀镍镀层形貌对比研究

孙斌¹, 刘超锋²

(1. 中原工学院材料与化工学院, 河南 郑州 450007; 2. 郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 河南 郑州 450002)

[摘要] 不同织物化学镀后镀层质量的差异较大, 为考察不同织物对镀层质量的影响, 对聚酰胺纤维(锦纶)、聚酯纤维(涤纶)、聚丙烯腈纤维(腈纶)和棉线4种常用的织物进行化学镀镍, 利用扫描电子显微镜(SEM)对镀层表面形貌进行分析。研究表明: 镀层厚度约为1~2 μm, 镍的含量约为97%, 为低磷合金镀层。由于棉线是天然纤维, 其表面存在大量的短纤维, 结构扭曲, 化学镀后在形貌上较其他3种合成纤维粗糙, 且镀层不连续, 断裂较多, 化学镀镍后的表面电阻较大。

[关键词] 化学镀镍; 形貌; 织物

[中图分类号] TQ153.1; TQ153.3

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)06-0010-02

The Comparative Study on the Morphologies of Nickel Coating on the Different Fabrics

SUN Bin¹, LIU Chao-feng²

(1. Department of Materials and Chemical Engineering, Zhongyuan Institute of Technology, Zhengzhou, 450007, China; 2 School of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

[Abstract] For different fabrics, the quality of plating coating is difference greatly. In order to investigate the difference, polyamide fibers (nylon), polyester (PET), PAN fiber (PAN) and cotton fabrics, which are used usually, were prepared by chemical nickel plating methods. Additionally, the morphology of the coating was analyzed by the scanning electron microscopy (SEM). Research shows that the coating thickness is about 1~2 μm, and the nickel content in the coating is about 97 percent, which is low-phosphorus alloy coating. As cotton is the natural fiber, in which there are a lot of short fibers and structural distortion, the coating is roughest than the other three synthetic fibers after plating. Since the coating is not continuous, and there are more faults, the surface resistance is greater.

[Key words] Nickel plating; Morphology; Fabrics

0 引言

为了预防电磁波, 屏蔽材料的开发应运而生, 其中织物金属化处理技术引起了纺织化学科研人员的很大关注。织物金属化就是指在织物(纤维)表面包覆一层金属的工艺技术。织物经金属化处理后, 不仅未改变纤维原有的特征, 如刚柔性、服用性、可裁剪和缝纫性等, 同时增加一些新的功能, 如电磁波干扰屏蔽、吸热蓄热性等, 可扩大织物适用的领域。

目前, 织物金属化技术通常有2类工艺: 一是由涂层、真空镀膜和溅镀组成的干法, 直接在织物表面形成金属化结构; 二是化学镀, 即所谓的湿法, 织物在水溶液中通过化学反应, 使金属还原成原子或分子沉积在纤维或纱线表面。化学镀方法由于其操作简便、工艺较成熟, 目前仍是织物金属化技术研究和开发的热点^[1-7]。

在以往关于织物表面化学镀的研究中, 科研人员通常是研

究化学镀工艺的改进^[1-3]、镀层质量的提高^[4-5]以及镀层的电磁屏蔽性能^[6-7], 很少考察不同织物化学镀的差异。本文选取3种常见的合成纤维(锦纶、涤纶和腈纶)和天然纤维(棉纤维)作为基材, 研究了它们化学镀镍后镀层形貌的差异。

1 试验方法

1.1 原料及试剂

原料: 棉线, 产于郑州国棉三厂; 聚酰胺纤维、聚酯纤维和聚丙烯腈纤维, 产于河南新乡化纤股份有限公司。

试剂: 硫酸镍、柠檬酸钠、次亚磷酸钠、硼酸、氯化钡、氯化亚锡、氢氧化钠、聚乙二醇 4000、氯化铵、盐酸、酒石酸钾、无水乙醇, 均为市售分析纯试剂。

1.2 工艺流程

试样制备 → 脱脂 → 水洗 → 粗化 → 水洗 → 酸中和 → 水洗 → 敏化 → 活化 → 化学镀镍 → 水洗 → 干燥。

1.3 主要工艺说明

1.3.1 脱脂

要除去纤维表面的油污, 一般采用低浓度碱性溶液浸泡。

[收稿日期] 2008-08-18

[基金项目] 河南省自然科学基金项目(072300440020)

[作者简介] 孙斌(1976-), 男, 河南郑州人, 副教授, 博士, 主要从事表面处理方面的研究。

本文使用的脱脂溶液是 NaOH 和 NNO 混合液, NaOH 和 NNO 的质量浓度分别为 5g/L 和 3g/L, 温度为 40 ~ 50℃, 处理时间为 20min。

1.3.2 粗化

试验中使用的粗化液为 NaOH 溶液, 质量浓度 90g/L, 粗化温度 80℃, 时间 20min。

1.3.3 酸中和

粗化处理后, 材料表面会残留 OH⁻, 它会影响后续化学镀的反应速率, 应采用低浓度的盐酸溶液进行中和。

1.3.4 敏化和活化

敏化和活化是化学镀前处理的关键工艺, 本文选用的敏化液为氯化亚锡 (10g/L) 和盐酸 (40mL/L) 的混合液, 温度为 40℃, 敏化时间 5min。选用的活化液为氯化钯 (0.1g/L) 和盐酸 (20mL/L) 的混合液, 温度为 40℃, 活化时间 5min。

1.3.5 化学镀

本文采用的化学镀镍工艺条件见表 1。

表 1 织物表面化学镀工艺条件

Table 1 Process conditions of chemical plating on fabric surface

镀液成分/(g · L ⁻¹)					温度 /℃	时间 /min	pH 值
柠檬酸钠	次亚磷酸钠	硫酸镍	氯化铵	聚乙二醇 4000			
30	20	30	15	3	60	20	9

1.4 扫描电子显微镜 (SEM) 及能谱分析 (EDS)

用扫描电子显微镜 (JSM-6330 型, 日本电子 JEOL 公司) 及能谱分析仪分析镀层的表面形貌和成分。

1.5 镀层表面电阻的测量

由于单根纤维非常细, 无法测量其表面电阻, 因此我们通过测量 4 种纤维织成的织物的表面电阻, 定性地考察 4 种纤维表面电阻的差异。测量方法如下: 选取 1cm² 的锦纶、涤纶、腈纶织物和棉布作为基材进行化学镀镍, 镀后使用阻抗分析仪 (4263B 型, 美国 Agilent Technologies 公司) 测量其表面电阻。每种织物测量 3 个样品, 取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 宏观形貌

在 4 种不同织物纤维上成功地镀上了一层镍金属, 用肉眼能看到该镍层具有金属光泽, 在体式显微镜下能观察到镍层均匀。图 1 是镀后织物的外观图片。

2.2 微观形貌

用扫描电镜观察镀后的织物样品, 结果如图 2 所示。从图中可以看到, 经化学镀后, 纤维表面均形成了金属镍层。从扫描电镜照片中, 可以估算镀层厚度约为 1 ~ 2μm。其中, 聚酰胺纤维 (图 2a)、聚酯纤维 (图 2b) 和聚丙烯腈纤维 (图 2c) 表面镍层光洁且均匀, 断裂较少。棉纱线 (图 2d) 表面镀层较为粗糙, 且镀层破裂较为严重。我们分析可能的原因是: 由于镀后纤维的力学性能改变, 呈现金属的特性, 在受力后容易发生应力集中而破裂。合成纤维表面规整、光滑, 化学镀时纤维处在松弛状态, 镀后应力较小; 而棉纤维的主要成分是纤维素, 其表面存在大量

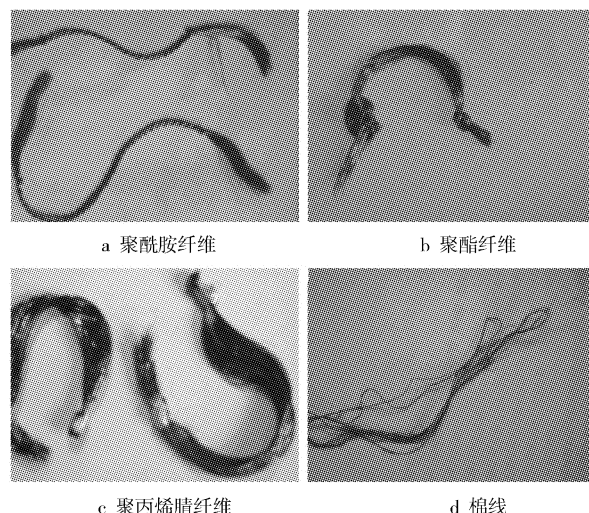


图 1 化学镀镍后织物纤维的宏观形貌

Figure 1 Macro-morphologies of fiber fabric after the nickel chemical plating 的短纤维, 且微观结构扭曲、盘卷, 镀后如受力就会伸长, 而镀层则会阻碍伸长, 进而发生破裂。电子探针能谱分析表明: 在 4 种不同织物表面的镀镍层中, 镍的质量分数约为 97%, 为低磷合金镀层。

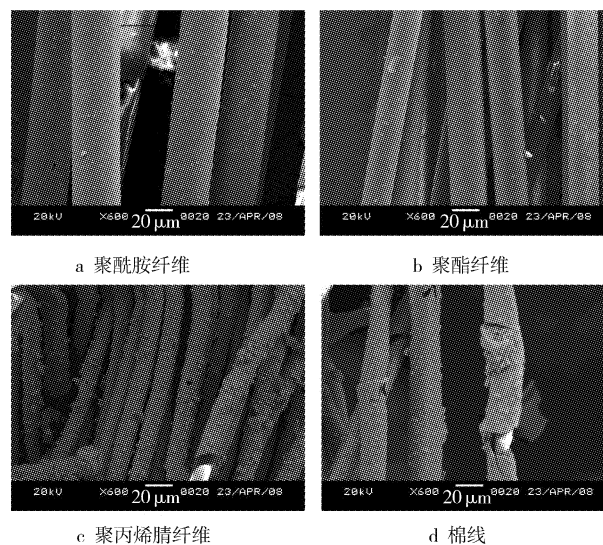


图 2 化学镀镍后织物纤维的微观形貌

Figure 2 Micro-morphologies of fiber fabric after electroless nickel plating

2.3 镀层表面电阻

测量所得的 4 种不同织物化学镀后的表面电阻, 结果见表 2。可以看出, 棉布的表面电阻值明显大于其他 3 种织物, 联系 2.2 中的形貌分析, 可以推断, 棉布表面电阻值偏大的原因是由于棉纱线镀层较为粗糙, 破裂较多, 影响了其导电能力。

表 2 不同织物化学镀镍后的表面电阻值

Table 2 Surface resistance value of different fiber after electroless nickel plating

织物	锦纶	涤纶	腈纶	棉布
电阻/(Ω · cm ⁻²)	0.45	0.41	0.49	1.12

(下转第 29 页)

气中有害气体的测定方法^[4],空气中甲醛的质量浓度用 $\times 10^{-6}$ mg/m³ 表示。试验结果如表 1 所示。

表 1 甲醛浓度的测定结果

Table 1 Determine conclusion of formaldehyde concentration

检测项目	时间/h							
	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	11.0	26.0	40.0
试验箱甲醛浓度 ($\times 10^{-6}$ mg · m ⁻³)	>140	46	36	27	20	10	2	1
对照箱甲醛浓度 ($\times 10^{-6}$ mg · m ⁻³)	>140	80	75	63	57	36	33	30

2.3 试验结论

通过表 1 的数据可得,开始 2 个箱内的甲醛含量是相等的,这是因为往它们里面加入的甲醛溶液的量是相等的,而二氧化钛涂料还没有来得及对甲醛进行降解。随着时间的推移,内壁涂有二氧化钛涂料的试验箱中的甲醛浓度降低非常明显,最后几乎完全消失,而没有在内壁涂二氧化钛涂料的对照箱中的甲醛浓度降低得很缓慢,说明在紫外线的照射下,二氧化钛涂料在极短的时间内把甲醛催化分解掉了。内壁没有涂二氧化钛涂料的对照箱中甲醛浓度也有所降低,其原因是由于紫外光本身也有一定分解甲醛的作用,但此能力有限,致使甲醛浓度降低得很慢;加之木箱的密封性有限,造成部分气体外泄,这也是甲醛浓度降低的原因。

通过本试验的数据可以看出,掺入纳米二氧化钛的新涂料对甲醛的降解效果良好。但受试验条件的限制,没有测试新涂料对库房产生的其他气体的降解效果。根据二氧化钛的性质及在此次试验中表现的功能,可以推断出新型涂料对其他气体同样具有降解能力。

3 涂料改性后的优点和应用范围

1) 具有光催化效应 新涂料的涂膜在紫外光照射下,对甲醛、苯等有机物具有明显的降解能力。应用 TiO₂ 的光催化效应,可以在建筑涂料中添加适量的 TiO₂,能够较好地净化室内空气中的挥发性有机化合物(VOC)、氮的氧化物等污染性气体^[5],有效净化室内环境。应用到弹药外包装箱上,可以有效地分解弹药库房内涂料及火炸药散发出的各种有毒有害气体。

2) 具有一定的防静电功能 由于 TiO₂ 是嵌入在膨胀石墨上的,而石墨具有导电性能,膨胀石墨没有破坏原石墨的整体结构,只是增大了石墨的层间距,因此,它仍保持了原石墨的良好导电性,并因其具有膨松的蠕虫状结构,作为复合材料的导电介质时,能在复合材料中形成导电网络,使材料具有较好的静电防护能力^[6]。

3) 具有良好的杀菌作用 新涂料之所以具有杀菌作用,是由于纳米 TiO₂ 在光催化作用下使细菌分解而达到抗菌效果。

4) 具有耐老化能力 利用纳米二氧化钛的紫外屏蔽功能,能有效提高涂料的力学性能和耐紫外老化性能。

4 结 论

在改性后的新型军用涂料中,纳米二氧化钛均匀稳定地分散,从而可以有效地降解弹药库房内的有害气体。膨胀石墨存在大量的微孔,能够吸附弹药库房内的有害气体。涂料的涂膜密集均匀,表面光洁。

纳米二氧化钛作为一种新型的功能材料,虽然目前各方面的研究都还不成熟,但其所显示的巨大应用潜力是不容忽视的。我国钛资源丰富,探索纳米二氧化钛的应用具有十分重要的现实意义。因此,把二氧化钛用于弹药包装材料中,发挥其优良的性能,在军事应用中具有广阔的前景。

[参 考 文 献]

- [1] 孙贵之,安振涛,高欣宝,等. 弹药库房密闭期间有害气体的分析[J]. 安全与环境学报,2004,4(2):76-78
- [2] 郑高,杜楠,梁红波. 纳米二氧化钛表面改性及其在聚氨酯涂层中的分散性质[J]. 表面技术,2007,36(4):42-44
- [3] 李冀辉,贾志欣,冯莉莉. 负载二氧化钛的膨胀石墨的制备及表征[J]. 材料导报,2006,20(6):97-98
- [4] 杭世平. 空气中有害物质测定方法[M]. 第二版. 北京:人民卫生出版社,1986. 86-93
- [5] 刘小强,杜仕国,闫军,等. 纳米二氧化钛改性及其在涂料中的应用[J]. 化工时刊,2004,18(11):13-16
- [6] 姚恺,吴雪艳,安振涛,等. 新型涂料在弹药储运环境保护中的运用研究[J]. 装备环境工程,2006,3(5):53-57

(上接第 11 页)

3 结 论

通过对不同织物表面化学镀镀层形貌进行分析,结果表明:与聚酰胺纤维、聚酯纤维、聚丙烯腈纤维 3 种合成纤维相比,天然纤维棉线由于表面存在大量短纤维,且微观结构扭曲、盘卷,镀镍层形貌上较粗糙,且镀层不连续,断裂较多,表面电阻较大。

[参 考 文 献]

- [1] 赵俊,吕广庶,王迎春,等. 涤纶织物化学镀镍前处理粗化工艺的

研究[J]. 电镀与涂饰,2006,25(5):16-19

- [2] 甘雪萍,胡文彬,张青青,等. 电磁波屏蔽织物的发展现状[J]. 表面技术,2006,35(6):48-50
- [3] 詹建朝,张辉,沈兰萍. 不同增重率化学镀银电磁屏蔽织物的研究[J]. 表面技术,2006,35(3):25-27
- [4] 杜宁,罗欣,汪晓东. 化学镀法制备电磁屏蔽聚酯织物的研究[J]. 北京化工大学学报,2007,34(3):275-278
- [5] 詹建朝,张辉,沈兰萍. 涤纶织物化学镀镍的研究[J]. 上海纺织科技,2006,34(6):15-18
- [6] 张辉,沈兰萍,詹建朝. 涤纶织物不同还原剂化学镀银及防电磁波性能[J]. 材料工程,2007,5(1):31-35
- [7] 汪澜,袁近. 涤/粘混纺织物的电磁波屏蔽化技术研究[J]. 电镀与精饰,2006,28(2):14-17