

化学镀镍电磁屏蔽织物的制备工艺研究

张 猛¹, 李 杨²

(1.内蒙古工业大学,内蒙古 呼和浩特 010080;2.西安工程大学,陕西 西安 710048)

摘 要:通过选用以硫酸镍和次亚磷酸钠为主的化学镀镍工艺制备电磁屏蔽织物,对织物进行前处理使其具有催化活性,分析了影响化学镀镍效果及织物性能的因素,确立了化学镀镍的配方及工艺条件:硫酸镍 20 g/L,次磷酸钠 35g/L,柠檬酸钠 20g/L,氯化铵 15g/L,温度 60℃,pH 值为 9。

关键词:电磁屏蔽;前处理;化学镀镍

中图分类号:TS195.5

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2015)05-0040-05

电磁波,也被称为电磁辐射,是一种能量。作为当今社会最快、最常见的信息传播载体,它被广泛地应用在各个领域,在带给人们便捷的同时也产生了一系列的问题,特别是电磁辐射污染对生物体的危害严重威胁着人类的健康^[1-2]。它能够引起人体器官的加热,造成生理伤害,严重者可发生酸中毒、抽搐等症状,甚至危及生命^[3-4]。因此,开发性能优良的电磁屏蔽织物,即在织物的表面形成一层金属薄膜,使其既能导电又能抗电磁波,成为现代纺织技术发展的一个重要方面^[5-8]。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

药品:氢氧化钠、OP 乳化剂、氯化亚锡、氯化钡、次磷酸钠、柠檬酸钠、硫酸镍、氯化铵,以上试剂均为分析纯。

实验所用涤棉混纺织物规格见表 1。

表 1 实验所用织物规格

规格	线密度 /tex	织物密度 /根·(10 cm) ⁻¹		面密度 /g·m ⁻²	厚度 /mm	织物组织
		经向	纬向			
涤棉混纺织物	14.4×2	405	370	200	0.65	斜纹

仪器:恒温水浴锅、干燥箱、电子天平、防电磁辐射测试仪、万用表等。

1.2 氯化钡活化前处理

原涤棉织物作为非金属材料,由于表面缺少极性基团且没有催化活性而不容易直接在表面形成金属镀层^[9],必须经过一定的前处理工艺,生成具有催化活性

的金属物质,引发后期化学镀层的形成^[10-11]。因此,在制备抗电磁波的化学镀层织物实验中,对织物进行前处理的好坏是镀层质量优劣的决定性因素,可以直接影响镀层的均匀性及牢固程度。

1.2.1 织物化学镀镍前处理工艺路线

粗化→水洗→敏化—活化处理→水洗。

1.2.2 具体处理工艺

(1)粗化 碱性粗化法,配置浓度为 80 g/L 的 NaOH 溶液,同时为了增加织物与水的相互浸透^[12],加入 8 ml/L 的 OP 乳化剂,在温度为 80 ℃的条件下,处理 90 min 左右。处理完成后蒸馏水洗涤,继续实验。

(2)敏化—活化 将粗化好的织物,放入浓度大约为 20 g/L SnCl₂的酸溶液中敏化,约 10 min 后取出,蒸馏水清洗,再用 PdCl₂的酸溶液活化,其中活化液浓度约为 0.4 g/L。需要注意的是在活化结束后要仔细清洗织物,尽量清除其内部多余的钡离子,以免污染后续实验的化学镀工艺。具体工艺详见表 2。

表 2 活化前处理工艺

工艺名称	处理液	浓度 /g·L ⁻¹	处理时间 /min	处理温度 /℃
粗化液	NaOH	80	70~90	80
敏化液	SnCl ₂	20	10	20
活化液	PdCl ₂	0.4	3~5	20

1.3 化学镀镍制备电磁屏蔽织物

制备化学镀镍织物的原理就是选用适当的还原剂,将镍离子还原成为金属镍,由于金属镍在织物表面的沉积,形成了一定的抗电磁镀层。

实验在制备过程中为了保持镀液的 pH 值稳定,选用氯化铵作为缓冲液,浓度为 15 g/L 左右;为防止镍离子的水解,加入稳定性好的柠檬酸钠作为络合剂,含量约为 20 g/L。

收稿日期:2015-07-08

作者简介:张 猛(1989-),男,在读硕士研究生,主要研究方向为纺织品功能整理,E-mail:351373682@qq.com。

1.4 性能测试

1.4.1 增重率

在织物大小种类相同,反应时间相同的条件下,一般用反应前后织物的增重率来表示化学镀工艺的镀速,其计算公式为:

$$\beta = \frac{M - M_0}{M_0} \quad (1)$$

式中 β 为织物增重率, M_0 为化学镀镍前织物重量, M 为镀镍后织物重量。

1.4.2 电磁屏蔽效能

将试样放置在防电磁辐射测试仪中,测试经化学镀镍整理后织物的电磁波屏蔽性能,并用屏蔽效能 SE 值来表征其作用效果。

2 结果与讨论

2.1 影响化学镀效果的工艺条件

2.1.1 硫酸镍的浓度

实验选用镍盐为纯度高且价格低廉的硫酸镍,通过研究不同浓度的硫酸镍对化学镀速率(即增重率)的影响,选择最佳的工艺条件,具体结果如图 1 所示。

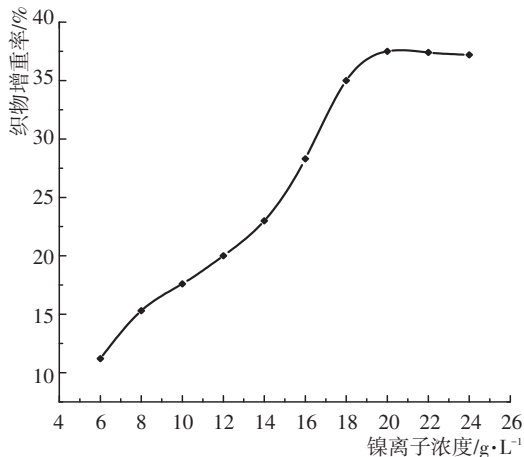


图 1 镍离子浓度对化学镀速率的影响

由图 1 可知,随着镍盐浓度的增加,织物的增重率不断地加大,并且在最初由于反应比较激烈、化学反应迅速,它的增加程度相对较快;但在镍离子的浓度加大到 20 g/L 时,继续增加浓度,其增重率基本不变,表示此时织物的增重达到了最大值。这可能是由于镍离子的易水解性导致的,通常镍离子的稳定性较差,易产生氢氧化镍沉淀,在浓度过高的情况下,镀液会发生瞬时分解,生成沉淀物附着在织物的表面上,影响镀层的继续进行和表面光滑度,因此实验中的镍盐浓度不宜过高,保持在 20 g/L 即可。

2.1.2 还原剂次磷酸钠的浓度

在化学镀镍的工艺中,还原剂的含量也是十分重要的条件。实验的化学试剂选用次磷酸钠,其在镀液中发生的还原反应公式如公式(2)所示。同时通过研究,在 10~50 g/L 的范围内变化还原剂的浓度,观察它对化学镀速率的影响,结果如图 2 所示。改变主盐和还原剂浓度的比值,测试其与化学镀速度变化的关系,结果如图 3 所示。

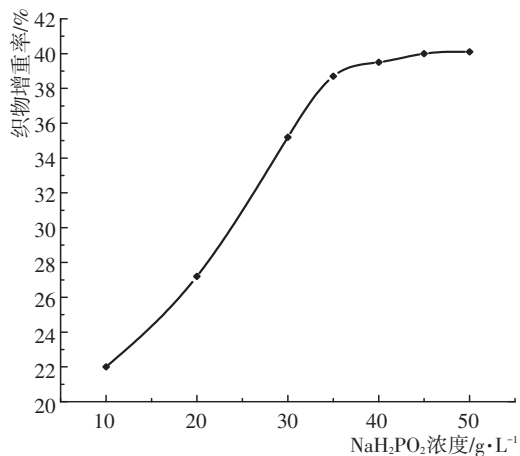


图 2 次磷酸钠浓度对化学镀速率的影响

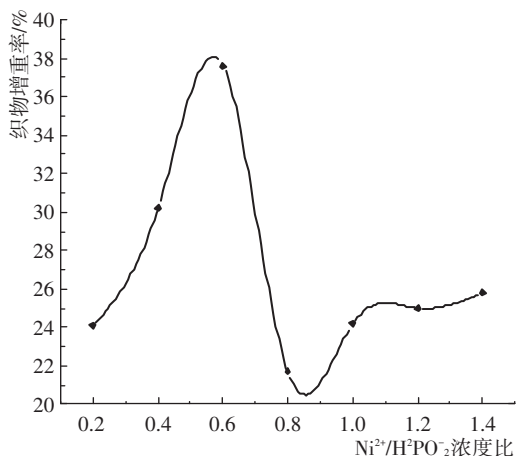


图 3 主盐与还原剂浓度比对化学镀速率的影响

由图 2 可知,织物的化学镀速随着次磷酸钠浓度增加不断地增大,在 20~35 g/L 时增加的速度较快,在 35 g/L 时达到了相对的稳定状态,继续增加几乎没有什么变化。图 3 表明,在浓度比在 0.6 之前随着浓度比的增加化学镀速率是逐渐增加的,但当浓度比继续增大时化学镀速率急速下降。这是因为由公式(2)中可以得到每还原生成 1 mol 的金属镍就需要 2 mol

的次磷酸根,在反应的不断进行中次磷酸根会呈现加速减少的状态,同时产物中的亚磷酸根还会结合反应液中的镍离子生成亚磷酸镍,不但消耗了镍离子,还污染了镀液,影响了化学镀反应的正常进行,因此通常次磷酸钠的浓度不宜过高,稳定在 35 g/L 左右。

2.1.3 镀液的温度

在实验过程中,调节镀液的温度是一个非常重要的工艺,因为过低的温度达不到反应所需的启镀要求,分子无法快速运动,相互结合反应;而过高的温度又可能会破坏反应中的某些链结构或者影响生成物的成分、含量,因此在实验中我们需要调节温度值,在 10~90 °C 的范围内找最佳的工艺,其结果如图 4 所示。

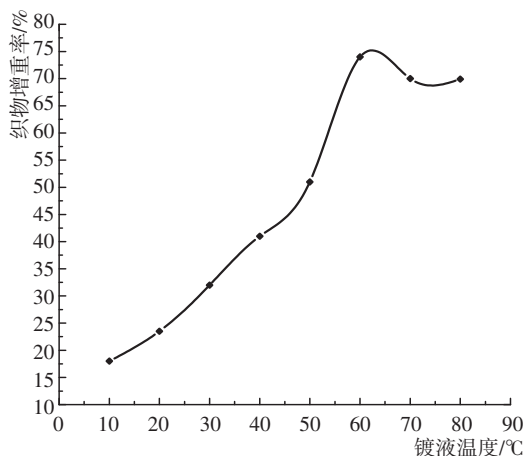
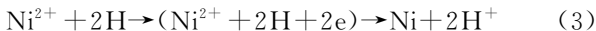


图4 镀液温度与化学镀速的关系

在图 4 中,随着温度的升高,织物的重量不断增加,且在 60 °C 达到了最大的增重量;继续增加温度,重量反而下降。出现这种现象的原因可能是因为在反应初期的 20~60 °C 温度范围内,温度的升高加快了分子的热运动,促进了还原剂的水解,进而生成了更多的 H 原子,H 原子通过与 Ni²⁺ 的作用,如公式(3),发生还原反应生成金属单质镍,在织物表面形成抗电磁波的镀层^[13-14]。



但当温度超过 60 °C 时,织物的增重又会出现减弱的趋势,这是因为反应速率过快使金属物质在织物表面沉积不稳定,发生脱落,并且会促使自身形成一定的络合物,悬浮在镀液中影响镀层的形成。因此一般在实验中选择镀液的温度为 60 °C 即可。

2.1.4 镀液的 pH 值

在反应液中,pH 值的大小对增重、镀层的表面形态、成分及织物的电磁屏蔽性能等都会有很大的影响,因此选择一个合适的 pH 值对于整个化学工艺显得尤

为重要。通过公式(2)可以发现,反应过程中会不断地生成亚磷酸根酸性离子,促使镀液的 pH 值不断地减小。为了稳定化学镀液的 pH 环境,实验通过加入一定量的氨水调节镀液的 pH 值,让 pH 环境从酸性过度到碱性,观察它对化学镀速及镀层中磷含量的影响,并分析镀液的稳定性变化,最终通过实验数据选择合适 pH 值。

(1) 镀液的 pH 值对化学镀速率的影响

调节 pH 值的范围在 4~9.5 之间,测量织物的增重率,结果见表 3。

表3 不同镀液 pH 值对应的镀层增重率

镀液 pH 值	酸性环境			碱性环境		
	4	4.5	5	8.5	9	9.5
增重率/%	63.2	75.9	78.4	81.7	83.9	84.6
平均增重率/%	72.5			83.3		

从表 3 可以看出,无论在酸性环境下还是碱性环境下织物的增重率都随 pH 值的增加而增加,其中在酸性环境的条件平均增重率为 72.5%,要小于碱性环境下的 83.3%,这说明碱性镀液的反应速率较快。同时实验过程中还发现,酸性条件下,温度较高时反应才开始,起镀温度较高,对实验条件要求高、能耗大;而碱性镀液在低温时就可以发生反应,随着温度升高速率加快,但温度不宜过高,会破坏镀液的稳定性。

(2) 镀液的 pH 值对镀层中磷含量的影响

镀层中的磷的含量能够影响它的光亮程度和磁性,研究表明,当磷的含量过高(≥8%)时,镀层表面会变黑,严重影响织物的外观,同时会降低表面比电阻,减弱抗电磁波性能等^[15]。图 5 为不同的 pH 值条件下,经相同的化学镀试剂得到的镀层中磷的含量。

从图 5 可以得出,镀层中磷的含量不论是在酸性还是在碱性的环境下都随着 pH 值的增加不断减少,并且在碱性的条件下,磷的含量明显要少得多。因此,实验选择在碱性的环境下进行,为避免 pH 值过大而出现镀液稳定性变差的现象,调节 pH 值为 9;因为 pH 值过高或者过低都不利于实验的顺利进行。

2.2 电磁屏蔽性能

在不同的频率下测试织物经化学镀工艺整理后的电磁屏蔽效能,结果如图 6 所示。同时测量化学镀镍织物的电磁屏蔽效能、表面比电阻与增重率,如图 7 所示。

从图 6 中可以得到织物经化学镀镍处理后它的电磁屏蔽效能(SE)平均值为 48.15dB,达到了抗电磁屏蔽织物的标准,能够很好地屏蔽电磁波。由图 7 可知,

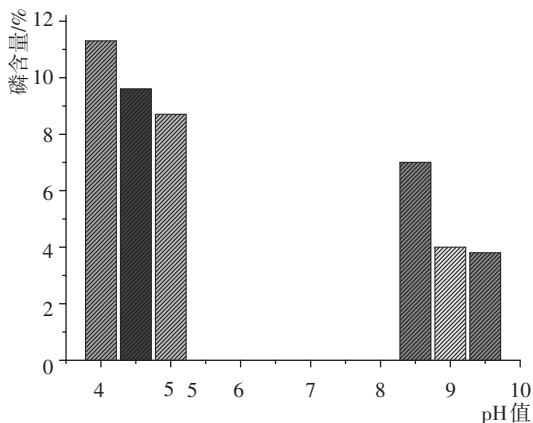


图5 不同镀液 pH 值对应的镀层中磷的含量

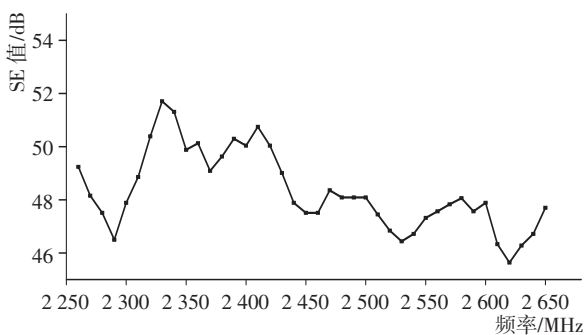


图6 不同频率下的织物电磁屏蔽效能

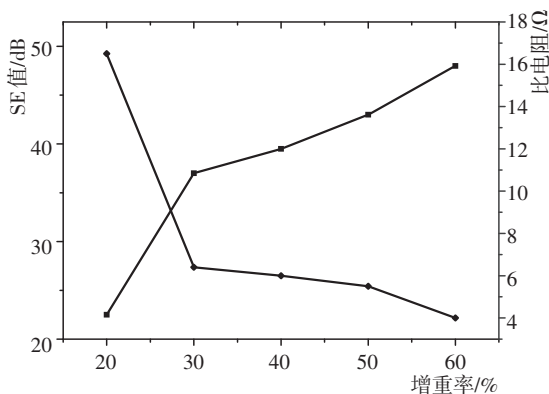


图7 织物表面比电阻、增重率以及电磁屏蔽效能之间的关系

随着织物增重率的升高,单质镍沉积量的增大,镀层不断地增厚且均匀,它的电磁屏蔽效能也在不断地增强,表面比电阻逐渐减小,并且趋势基本相同。这说明织物的导电性越好,它的电磁屏蔽效能就越强,两者之间的变化是一致的。但是,过高的增重会影响织物的柔软性、弹性等性能,同时也会降低它的穿着舒适性,且浪费整理剂,因此达到想要的效果即可。

3 结论

(1)织物的前处理是影响化学镀层的重要因素,它可以决定后续化学镀镍实验的发生。实验的前处理主要有粗化和敏化-活化,具体配方为:粗化,浓度为 80 g/L 的氢氧化钠溶液,80 °C 处理 90 min;敏化,浓度为 20 g/L 的氯化亚锡溶液,室温处理 10 min;活化,浓度为 0.4 g/L 的氯化钼溶液,室温处理 3~5 min。

(2)在化学镀镍工艺中,用织物的增重率来表示化学镀的速度,实验分别探讨了主盐硫酸镍的浓度、还原剂次氯酸钠的浓度、镀液的温度和镀液的 pH 值等条件对化学镀速的影响,并得到了最佳处理条件。

(3)经镀镍整理后,织物的电磁屏蔽效能和导电性能都有了很大提高。

参考文献:

- [1] 赵玉峰.现代环境中的电磁污染[M].北京:电子工业出版社,2003.
- [2] 张玉惕.产业用纺织品[M].北京:中国纺织出版社,2009.
- [3] Lu Bin. The Harm of Thunder and Lightning Electromagnetic Radiation and its Safety Countermeasure[J]. Journal of Guangxi Meterology, 2006, (3): 58-60.
- [4] Maya Mashevich, Dan Folkman. Exposure of human peripheral blood lymphocytes to electromagnetic fields associated with cellular phones leads to chromosomal instability[J]. Bioelectromagnetics, 2003, (24): 82-90.
- [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, (6): 15-18.
- [6] 李鹏,黄英,黄涛.非金属材料化学镀镍工艺与镀层性能研究[J].应用化工, 2003, (5): 1-5.
- [7] 耿亮.基于化学镀的电磁波屏蔽织物开发[D].西安:西安工程大学, 2004.
- [8] Davide Micheli, Carmelo Apollo, Roberto Pastore, et al. Nanostructured composite materials for electromagnetic interference shielding applications[J]. Acta Astronautica, 2011, 699.
- [9] 詹建朝,张辉,沈兰萍.不同增重率的化学镀镍电磁屏蔽织物的研究[J].产业用纺织品, 2006, (8): 26-29.
- [10] 罗敏,陈震兵,陈小立,等.纳米吸波材料在人体防护中的现状及发展方向[J].化学世界, 2001, (6): 324-326.
- [11] 李辉勤,熊金平,张延东,等.化学镀镍[M].北京:中国腐蚀与防护学会咨询服务中心, 1993.

[12] 陈范才.现代电镀技术[M].北京:中国纺织出版社,2009.

业出版社,1999.

[13] 高加强,胡文彬.化学镀镍—磷镀层中磷含量的控制及性能研究[J].电镀与环保,2002,(1):1-4.

[15] 高加强,胡文彬.化学镀镍—磷镀层中磷含量的控制及性能研究[J].电镀与环保,2002,(1):1-4.

[14] 闫洪.现代化学镀镍和复合镀新技术[M].北京:国防工

Research on the Electromagnetic Shielding Fabric Preparation through Chemical Nickel-plating

ZHANG Meng¹, LI Yang²

(1.Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010080,China;

2.Xi'an Polytechnic University, Xi'an, 710048, China)

Abstract: Choosing nickel sulfate and sodium hypophosphite as the main raw material, the electromagnetic shielding fabric was proceeded through chemical nickel-plating process. The fabric was pretreated to obtain the catalytic activity. The influences of the effects of chemical nickel-plating and fabric properties were analyzed. The optimal chemical nickel-plating formulations and process conditions were nickel sulfate of 20 g/L, hypophosphite of 35 g/L, sodium citrate of 20 g/L, ammonium chloride of 15 g/L, temperature of 60 °C and pH value of 9.

Key words: electromagnetic shielding; pretreatment; chemical nickel-plating

(上接第 35 页)

Extraction of Natural Dye from Willow Leaves and Dyeing on Silk Fabric

TAO Yong-ying

(Luolai Home Textile Co., Ltd., Nantong 226019, China)

Abstract: The extraction conditions for natural dye from willow leaves and the dyeing process of silk fabrics with the extraction dyes were studied. It was found that more natural dye from willow leaves could be extracted in sodium hydroxide solution. The optimum extracting conditions were as follows: NaOH 0.25 mol/L, extraction temperature 100 °C, extraction time 60 min, mass ratio of willow leaves and sodium hydroxide solution 1 : 40. The optimum conditions for the direct dyeing on silk fabrics were as follows: pH value 4.00~5.00, bath ratio 50 : 1, dyeing temperature 80 °C, dyeing time 45~60 min. The dyeing fastnesses of dyed silk fabrics were improved by mordanting.

Key words: willow leaves; natural dyes; extraction; silk fabric; dyeing

(上接第 39 页)

Preparation and Application of Blocked Waterborne Polyurethane Used as Crosslinker

ZHANG Yong-tao, ZHAO Zhen-he, BAI Hui-ying

(School of Textile & Materials, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The cross-linker of blocked waterborne polyurethane was prepared by polymerization, end-capping and self-emulsification using isophorone diisocyanate (IPDI) and polyether triol (330N) as raw materials, isopropyl alcohol as solvent and sodium bisulfite (NaHSO₃) as capping agent. The test results showed that it could effectively improve the rubbing fastness and washing fastness of pigment printing.

Key words: polyether ternary alcohol; blocking waterborne polyurethane; cross-linking agent