

金属银导电纤维的制备及性能研究

朱亚楠 逢增媛 葛明桥

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘 要 采用聚乙烯醇和银粉制备导电银浆, 然后通过涂覆法对锦纶纤维进行上浆, 银浆在纤维表面形成银涂层, 得到金属银导电纤维, 对其导电性能、力学性能、涂层牢固度、热性能进行了测试, 研究了金属银导电纤维上浆率和上浆次数对导电性能的影响。结果表明: 制备的金属银导电纤维电阻率为 $1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 左右, 其导电性能随着上浆率的提高而增强, 上浆率接近 30% 时上浆率难以继续提高, 因此纤维的导电性能也难以提高; 上浆率超过 24% 时, 上浆次数和上浆率对导电纤维导电性能影响较小。

关键词 聚乙烯醇, 银粉, 导电纤维, 涂层

Preparation and performance analysis of silver conductive fiber

Zhu Yanan Pang Zengyuan Ge Mingqiao

(Key Laboratory of Eco-textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract The conductive silver paste was prepared using polyvinyl alcohol and silver powder, and then the polyamide fiber was sized by the coating method, and then the silver paste formed a silver coating on the fiber surface. Through the experiment, it was concluded that the prepared metal silver conductive fiber had a resistivity of $1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$. At the same time, the mechanical properties, coating firmness, thermal performance testing, and calculation of sizing rates for different sizing rates were performed. The sizing rate and sizing times of coated conductive fibers were investigated. The experimental results shown that the electrical conductivity increased with the increase of the sizing rate. When the sizing rate was close to 30%, the sizing rate was difficult to continue to increase. Therefore, the electrical conductivity of the fiber was difficult to continue to increase. The experiment also found that when the sizing rate exceeded 24%, the sizing times and the sizing rate had little effect on the electrical conductivity of the conductive fibers.

Key words polyvinyl alcohol, silver powder, conductive fiber, coating

导电纤维是指在标准状态下(温度 20°C 、相对湿度 65%)电阻率小于 $1\times 10^7\Omega\cdot\text{cm}$ 的纤维。根据制备方式的不同, 导电纤维可分为三大类: 金属导电纤维、有机导电纤维和涂层导电纤维^[1-4]。金属导电纤维是利用金属良好的导电能力, 经过拉伸等步骤制成的导电纤维, 导电性能最好, 电阻率可达 $1\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$, 但是金属导电纤维的缺点是手感差、抱合力小^[5-6]。有机导电纤维是以导电高分子材料作为导电成分的导电纤维, 可以通过直接纺丝法或者后处理法制备^[7-9]。涂层导电纤维具有操作简单、安全性高等优点, 发展前景广阔, 但是也存在许多问题急需解决, 如如何提高涂层与纤维的粘附牢固程度, 如何提高导电性能等^[10-14]。针对上述问题, 本研究首先对锦纶纤维进行除油、粗化、敏化

前处理, 使用聚乙烯醇(PVA)和银粉制备导电银浆, 然后利用涂覆法对锦纶纤维进行上浆, 制备了电阻率约为 $1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的金属银导电纤维, 并对其力学性能、涂层牢固度和热性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

锦纶纤维(纤维长度 1.5m)、PVA 胶体、银粉、固化剂、稀释剂、NaOH、十二烷基硫酸钠等。

扫描电子显微镜(SEM, Hitachi 1510 型), 日本日立公司; 热重分析仪(TG, Q500 型), 美国 TA 仪器公司; 高功率数控超声波清洗器(KH-400KDE 型), 昆山禾创超声仪器有限公司; 电子单纱强力机(YG020B 型), 常州新纺检测仪器设备有限公司。

基金项目: 宿迁市科技项目-产业前瞻与共性关键技术(H201704)

作者简介: 朱亚楠(1987-), 男, 博士, 研究方向为功能纤维材料。

1.2 金属银导电纤维的制备过程

1.2.1 锦纶纤维的前处理

锦纶纤维的前处理主要包括纤维表面的除油、粗化和敏化。

除油:将 70g/L NaOH、2g/L 十二烷基硫酸钠置于烧瓶中混合均匀得到混合溶液,将锦纶纤维放入混合溶液中,于 60℃ 处理 3min,除去纤维表面的油脂和杂质。

粗化:将除油后的锦纶纤维放入粗化液(NaOH)中进行处理,通过粗化可以增强纤维表面的亲水性和纤维表面的粗糙程度,达到提高纤维涂层质量的目的。粗化之后,纤维电阻率降低,导电性能提高,导电纤维表面的凹坑和孔隙增多,增大了纤维与银涂层的反应面积,涂层会变厚,导电性能变好。

敏化:采用氯化亚锡的盐酸溶液作为敏化剂处理粗化之后的纤维表面,使其表面吸附一层能将金属离子还原的物质,以便在活化工序中通过氧化还原反应还原活化液中的金属离子,在纤维表面附着一层金属膜,使纤维具有催化活性。由于敏化液呈酸性,清洗时水的 pH 比敏化液高,Sn²⁺ 发生水解,因此敏化作用主要发生在水洗过程中。

1.2.2 金属银导电纤维的制备

取一定数量的 PVA 胶体加入水溶液中,加热使 PVA 胶体溶解,接着加入银粉搅拌均匀,制成导电银浆,利用涂覆法对经过前期处理的锦纶纤维进行上浆,银浆在纤维表面形成涂层,得到金属银导电纤维。

1.3 测试及表征

采用扫描电子显微镜观察金属银导电纤维的微观形貌;采用热重分析仪对锦纶纤维和金属银导电纤维的热性能进行研究,N₂ 气氛、升温速率 10℃/min、升温范围 30~800℃;采用电子单纱强力机测试锦纶纤维和金属银导电纤维的纤维强力。

2 结果与讨论

2.1 金属银导电纤维的上浆率及导电性能

上浆率是指浆料与纤维的质量百分比。上浆率计算方法见式(1):

$$W = \frac{M_B - M_A}{M_A} \times 100\% \quad (1)$$

式中,W 为上浆率,%;M_A 为锦纶纤维上浆前的质量,g;M_B 为锦纶纤维上浆后的质量,g。

目前,评价导电纤维导电性能常用的指标是材

料的电阻率。电阻率是用来表示各种物质电阻特性的物理量,电阻率与导体的长度和横截面积无关,反映的是材料本身的性质,在温度不变的情况下,电阻率仅与材料本身的性质有关^[15-18]。锦纶纤维上浆前后的质量及上浆率见表 1。

表 1 锦纶纤维上浆前后的质量及上浆率

样品编号	上浆前质量/g	上浆后质量/g	上浆量/g	上浆率/%
1	0.0152	0.0163	0.0011	7.237
2	0.0154	0.0167	0.0013	8.442
3	0.0135	0.0149	0.0014	10.370
4	0.0148	0.0160	0.0012	8.108
5	0.0147	0.0168	0.0021	14.286
6	0.0156	0.0176	0.0020	12.821
7	0.0163	0.0188	0.0025	15.337
8	0.0133	0.0165	0.0032	24.060
9	0.0142	0.0177	0.0035	24.648
10	0.0131	0.0168	0.0037	28.244

一般来说,涂覆的导电银浆越多,形成的涂层越好,上浆率也就越高。对于采用银颗粒作为导电成分的导电纤维,涂层量决定了其导电性能,也就是说上浆率越大电阻率应该越小。根据上浆率和电阻率,得到金属银导电纤维上浆率与电阻率的关系图(见图 1)。

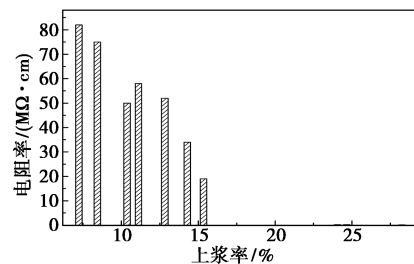


图 1 金属银导电纤维上浆率与电阻率的关系图

从图 1 可以看出,随着上浆率的逐渐增大,金属银导电纤维的电阻率总体呈下降趋势。偶尔出现的上浆率减小但电阻率反而上升可能是因为上浆过程中浆料在纤维表面涂覆不匀和测量误差所致。实验结果表明,当上浆率超过 24% 时,即使增加导电银浆涂覆的次数,上浆率变化也不大,所以金属银导电纤维电阻率始终维持在 1~2MΩ·cm,推测可能是实验方法和所选原料的限制造成的。实验过程中当上浆率达到 30% 左右时,随着上浆次数的增加,上浆率难以提高,金属银导电纤维导电性能也基本不变,电阻率保持在 1MΩ·cm 左右。上浆率较大时,

金属银导电纤维的柔软性较差,纤维僵硬,不利于使用。

2.2 TG 分析

采用热重分析仪对锦纶纤维和金属银导电纤维的热性能进行分析,加热温度从 30~800℃,升温速率为 10℃/min。锦纶纤维、金属银导电纤维的 TG 曲线图见图 2。

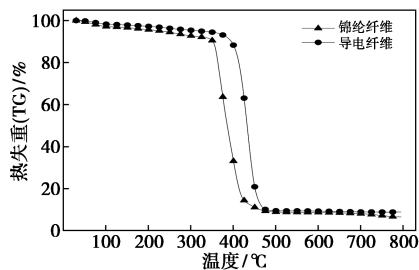


图 2 锦纶纤维和金属银导电纤维的 TG 曲线图

从图 2 可以看出,锦纶纤维和金属银导电纤维都只有 1 个失重点,在低温状态下,两者热性能均较稳定。金属银导电纤维的初始分解温度在 380℃左右,其质量损失率为 78.86%;锦纶纤维的初始分解温度在 370℃左右,其质量损失率为 83.67%。金属银导电纤维的初始分解温度比锦纶纤维的初始分解温度略高一些,说明锦纶纤维表面的金属银涂层对基体起到了保护作用。TG 分析表明,银涂层对锦纶纤维的热性能无影响,金属银导电纤维的热性能基本未发生变化。

2.3 涂层牢固度测试

导电纤维的涂层牢固度可以用失重率来表示,失重率越大,涂层牢固度越差,在外力作用下更容易脱落^[19-20]。采用超声波法测试金属银导电纤维的失重率。将金属银导电纤维放入烧杯,然后将烧杯置于高功率数控超声波清洗器中分别清洗 15min、30min、45min、60min。使用电子天平称量超声波清洗前后金属银导电纤维的质量,计算失重率。在 20℃、相对湿度 65% 的标准大气压下,失重率计算方法见式(2):

$$W_s = \frac{M_D - M_C}{M_C} \times 100\% \quad (2)$$

式中, W_s 为失重率,%; M_C 为超声清洗前金属银导电纤维的质量,g; M_D 为超声清洗后金属银导电纤维的质量,g。

超声清洗前后金属银导电纤维样品的质量见表 2,超声清洗后金属银导电纤维样品的失重率见表 3。结合表 2 和表 3 可知,随着超声清洗的时间延长,金属银导电纤维样品的质量减小,即金属银

导电纤维表面金属银涂层的含量下降。金属银导电纤维 1# 样品的上浆率小于 2# 样品,超声清洗 15min 后,金属银导电纤维 2# 样品的失重率大于 1# 样品,由此可知上浆率大的金属银导电纤维的涂层不牢固,在外力作用下更容易脱落。

表 2 超声清洗前后金属银导电纤维样品的质量

项目	1# 样品	2# 样品
清洗前质量/g	0.0152	0.0180
清洗 15min 后质量/g	0.0149	0.0176
清洗 30min 后质量/g	0.0145	0.0173
清洗 45min 后质量/g	0.0144	0.0170
清洗 60min 后质量/g	0.0142	0.0168

表 3 超声清洗后金属银导电纤维样品的失重率

项目	1# 样品	2# 样品
清洗 15min 后失重率/%	1.973	2.222
清洗 30min 后失重率/%	4.605	3.888
清洗 45min 后失重率/%	5.263	5.555
清洗 60min 后失重率/%	6.578	6.666

2.4 力学性能测试

采用电子单纱强力机测试锦纶纤维及上浆率不同的金属银导电纤维的纤维强力,测试结果见表 4。

表 4 锦纶纤维及上浆率不同的金属银导电纤维的纤维强力

样品	上浆率/%	纤维强力/cN
锦纶纤维	0	308
金属银导电纤维 5#	14.286	311
金属银导电纤维 7#	15.337	312
金属银导电纤维 9#	24.648	315
金属银导电纤维 10#	28.244	316

从表 4 可以看出,涂覆银涂层之后,金属银导电纤维的纤维强力略有上升,但是纤维强力变化不大。由于是直接涂覆导电银浆形成银涂层,银涂层可以包裹、加固锦纶纤维,不会削弱锦纶纤维的纤维强力,因此金属银导电纤维的纤维强力略有上升。总体来看,受上浆量限制,金属银导电纤维强力变化不明显。

2.5 SEM 分析

图 3 为上浆率不同的金属银导电纤维样品的 SEM 图。从图 3(a)和图 3(b)可以看出,上浆率高的金属银导电纤维其表面的涂层更加厚实、密集。

从图 3(a)中能看到锦纶纤维表面有很多未被银涂层覆盖的空隙,而图 3(b)中锦纶纤维表面大部分都被银涂层所覆盖,表面多为凹凸不平的银颗粒。图 3(c)中的银涂层没有图 3(d)中的多,图 3(d)中的金属银导电纤维表面更加不平整,而且凹凸的部分比图 3(c)中的多且密集,进一步说明上浆率高的金属银导电纤维其表面的银涂层也更加均匀、连续。从图 3(d)中还可以看出银颗粒在锦纶纤维表面出现了团聚现象,形成了少量的银颗粒块。说明随着上浆量越来越多,导电银浆中的银颗粒凝固在锦纶纤维表面,因此团聚现象严重。

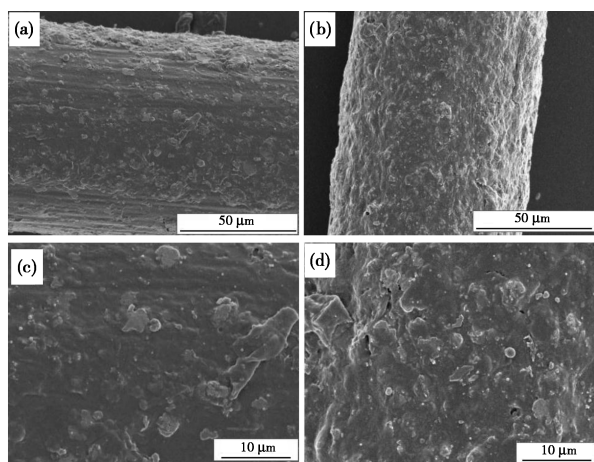


图 3 上浆率不同的金属银导电纤维样品的 SEM 图

[(a)5%样品;(b)10%样品;(c)放大 3000 倍的(a)图;
(d)放大 3000 倍的(b)图]

3 结论

(1)金属银导电纤维的导电性能与导电银浆的涂层牢固度、涂层均匀度、上浆率有关,银涂层越牢固、涂层覆盖均匀度越好,则导电性能越好;上浆率越大,说明涂层中银颗粒的含量越多,金属银导电纤维的导电性能也就越好。但是上浆率接近 30%时,即使增加上浆次数,上浆率变化也不大,金属银导电纤维的电阻率基本保持在 $1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 左右,不仅如此,金属银导电纤维开始变得僵硬,柔软性不好,不利于弯曲。

(2)在锦纶纤维表面涂覆导电银浆形成金属银涂层后,纤维的强力略有提升,而且纤维变得有些僵硬。扫描电子显微镜分析显示,在锦纶纤维表面形成了凹凸的涂层,上浆率越高则涂层越完整、均匀。尽管上浆率越大涂层越厚实,但是上浆率大的金属银导电纤维的涂层不牢固,在外力作用下更容易脱落。

(3)金属银导电纤维的制备方法操作简便、流程简单。

参考文献

- [1] 郑少明,赖祥辉,林本术.导电纤维的发展与应用[J].中国纤检,2016(9):143-144.
- [2] 阳贝双,王桦.导电纤维及其应用领域[J].四川纺织科技,2001(2):13-16.
- [3] 周烨,张连连,周金香,等.导电纤维制备现状及其产业发展中面临的问题[J].上海纺织科技,2016,44(5):1-4.
- [4] 李瑶,陈婷婷,杨旭东.纺织用导电纤维及其应用[J].产业用纺织品,2010,28(4):32-35.
- [5] Dhawan S K, Singh N, Venkatachalam S. Shielding effectiveness of conducting polyaniline coated fabrics at 101GHz[J]. Synthetic Metals, 2001, 125(3): 389-393.
- [6] Omastová M, Chodák I, Pionteck J. Electrical and mechanical properties of conducting polymer composites [J]. Synthetic Metals, 1999, 102(1): 1251-1252.
- [7] 丁长坤,程博闻,任元林,等.导电纤维的发展现状及应用前景[J].纺织科学研究,2006,17(3):32-39;25.
- [8] 李伟.导电纤维的发展和应用现状[J].上海丝绸,2005(3):24-28.
- [9] Ummul Khair Fatema, Yasuo Gotoh. A new electroless Ni plating procedure of iodine-treated aramid fiber[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2013, 10(3): 415-425.
- [10] Lu J T, Li Z H, Cao D. Preparation study of silver-coated glass fiber by electroless plating with Pd-free activation [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39: 27-30.
- [11] 叶卉,李东平,夏芝林.镀银纤维的研发进展及应用[J].纺织导报,2006(6):54-56;94.
- [12] Gan Xueping, Wu Yating, Liu Lei, et al. Electroless copper plating on PET fabrics using hypophosphite as reducing agent [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(16): 7018-7023.
- [13] 宋春雨.涤纶纤维与织物表面镀银工艺及性能研究[D].无锡:江南大学,2015.
- [14] 杜晓谊,张丽平,田安丽,等.导电涤纶涂层织物的制备及其性能[J].纺织学报,2016,37(10):78-82.
- [15] 李丹萌.导电纤维专利技术分析[J].科技创新与应用,2016(21):29.
- [16] 张亮.导电纤维的国内外研发现状及知识产权保护方向[J].中国纤检,2012(15):28-31.
- [17] 李雯,庄勤亮.导电纤维及其智能纺织品的发展现状[J].产业用纺织品,2003(8):1-3.
- [18] 乐珮珊.利用化学镀法制备涤纶导电纤维及其性能研究[D].无锡:江南大学,2013.
- [19] 崔旭.锦纶导电纤维及其复合材料的制备与性能研究[D].杭州:浙江理工大学,2011.
- [20] 孟新昊.用于电子工业的超细银粉与导电银浆的制备及研究[D].上海:复旦大学,2011.

收稿日期:2018-09-03

修稿日期:2019-09-30