

证书号 第 1254694 号



发明 专利 证书

发明名称：导电织物制造方法及其制造的织物

发明人：李翼；郑子剑；刘旭庆；胡军岩

专利号：ZL 2010 1 0003792.X

专利申请日：2010 年 01 月 11 日

专利权人：香港理工大学

授权公告日：2013 年 08 月 14 日

本发明经过本局依照中华人民共和国专利法进行审查，决定授予专利权，颁发本证书，并在专利登记簿上予以登记。专利权自授权公告之日起生效。

本专利的专利权期限为二十年，自申请日起算。专利权人应当依照专利法及其实施细则规定缴纳年费。本专利的年费应当在每年 01 月 11 日前缴纳。未按照规定缴纳年费的，专利权自应当缴纳年费期满之日起终止。

专利证书记载专利权登记时的法律状况。专利权的转移、质押、无效、终止、恢复和专利权人的姓名或名称、国籍、地址变更等事项记载在专利登记簿上。



局长 田力普



2013 年 08 月 14 日



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102121194 B

(45) 授权公告日 2013.08.14

(21) 申请号 201010003792.X

(第 12 期), 第 80-83 页.

(22) 申请日 2010.01.11

审查员 董喜庆

(73) 专利权人 香港理工大学

地址 中国香港九龙红磡

(72) 发明人 李翼 郑子剑 刘旭庆 胡军岩

(74) 专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理有限公司 44217

代理人 郭伟刚

(51) Int. Cl.

D06M 14/00 (2006.01)

D06M 14/04 (2006.01)

D06M 11/83 (2006.01)

D06M 101/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101230539 A, 2008.07.30, 全文.

JP 2002053670 A, 2002.02.19, 全文.

肖成龙等. 原子转移自由基方法合成聚合物刷的研究进展. 《工程塑料应用》. 2009, 第 37 卷

权利要求书1页 说明书7页 附图10页

(54) 发明名称

导电织物制造方法及其制造的织物

(57) 摘要

本发明涉及一种导电织物制造方法及其制造的织物。所述方法包括:S1、在织物的纤维表面接枝 PMETAC 刷;S2、对 PMETAC 刷接枝的织物进行离子交换处理;S3、对离子交换后的 PMETAC 刷接枝的织物实施无电镀沉积。本发明的导电织物，具有稳定均一的高导电率，在多次弯折、拉伸甚至洗涤之后都能保持良好的导电性和机械性能，因此可以用作电线。此外还可以广泛用于其他领域，比如用作功能性红外反射物 (reflecting article)。



1. 一种导电织物制造方法,其特征在于,包括:

S1、在织物的纤维表面接枝聚[2-(异丁烯酰基)乙基-三甲基氯化铵]刷;

S2、对聚[2-(异丁烯酰基)乙基-三甲基氯化铵]刷接枝的织物进行离子交换处理;

S3、对离子交换后的聚[2-(异丁烯酰基)乙基-三甲基氯化铵]刷接枝的织物实施无电镀沉积;

其中所述织物是棉线纤维。

2. 根据权利要求1所述的导电织物制造方法,其特征在于,所述步骤S1包括:

S11、将所述织物硅烷化;

S12、对所述织物进行ATRP处理。

3. 根据权利要求2所述的导电织物制造方法,其特征在于,所述步骤S12包括:

S121、将织物浸入含5mM的3-三氯硅基丙基2-溴-2-甲基丙酸中10小时,以使得所述织物的纤维的羟基与硅烷基发生缩合反应;

S122、用纯无水甲苯和二氯甲烷洗涤织物数次,接着在50℃的真空干燥2小时;

S123、在60℃将固定有3-三氯硅基丙基2-溴-2-甲基丙酸的织物浸入到2-(异丁烯酰基)乙基-三甲基氯化铵聚合溶液中10小时,随后在织物表面生成聚[2-(异丁烯酰基)乙基-三甲基氯化铵]刷;

S124、使用甲醇和水洗涤数次随后在N₂中干燥。

4. 根据权利要求2所述的导电织物制造方法,其特征在于,在所述步骤S123中,所述2-(异丁烯酰基)乙基-三甲基氯化铵聚合溶液的制备包括:

a, 将9.2g2-(异丁烯酰基)乙基-三甲基氯化铵溶解到10mLMeOH溶液中,在20℃通干燥N₂,并搅拌溶液约20分钟;

b, 加入0.48g邻联吡啶,0.12g Cu(I)Br和0.019g Cu(II)Br₂;接着通干燥N₂搅拌15分钟。

5. 根据权利要求1所述的导电织物制造方法,其特征在于,所述步骤S2包括:

S21、将聚[2-(异丁烯酰基)乙基-三甲基氯化铵]刷接枝的织物浸入5mM(NH₄)₂PdCl₄水溶液约15分钟,

S22、采用去离子水洗涤。

6. 根据权利要求1所述的导电织物制造方法,其特征在于,所述步骤S3包括:

S31、将织物浸入无电镀金属离子沉积液中设定时间;

S32、在沉积过程结束以后,取出织物用水洗涤并干燥。

7. 根据权利要求6所述的导电织物制造方法,其特征在于,所述无电镀金属离子沉积液为包含12g/L NaOH、13g/L CuSO₄·5H₂O、29g/L酒石酸钠钾和9.5mL/L HCHO的水溶液。

8. 根据权利要求7所述的导电织物制造方法,其特征在于,所述设定时间小于60分钟。

9. 根据权利要求6所述的导电织物制造方法,其特征在于,所述无电镀金属离子沉积液为含40g/L硫酸镍六水合物、20g/L柠檬酸钠、10g/L乳酸和1g/L二甲胺硼烷的水溶液。

10. 根据权利要求1-9中任一权利要求所述方法制造的织物。

导电织物制造方法及其制造的织物

技术领域

[0001] 本发明涉及纺织材料领域,更具体地说,涉及一种导电织物及其制造方法。

背景技术

[0002] 由于导电织物具有较好的导电性能、弹性、静电放电性能、电磁干扰保护性能、射频干扰保护性能、热膨胀匹配性能以及重量特性,使其可以广泛应用于导电材料、纺织技术和医学领域,因此受到广泛关注。随着军用和商用飞机中安装的电子设备的种类和复杂性的增加,互连电缆所需的空间和重量,连同确保在更高频率信号发送的完整性的需求随之增加。

[0003] 现有技术中已经公开了制造导电织物,如导电纤维、丝、布和膜的各种方法。如将混纺相互缠绕的纤维和细碎的金属,电纺含金属纳米颗粒的丝或纤维,混纺导电聚合物、碳纤维和丝或纤维,或在纤维表面镀层导电材料(如金属颗粒)和碳材料等等。如专利申请 W093/24689 和 EP0644283A 分别公开了复合纱的制造方法。在 PCT 专利申请 W093/24689 中公开了如下制造方法,将相同或不同类型的纺织纤维制成的复合纱与直径在 0.008 和 0.05mm 之间的加硬、镀银或镀金的铜或韧钢等金属线扭成一束,并使得所述金属线大致位于各根纺织纤维的共同接触区的轴向上。在美国专利 US 3,987,613 和 US 6,032,450 中还公开了其他纺织方法。

[0004] 这些方法广泛应用于导电织物的制造中,但是其缺陷在于,在沿着织物的长度方向上没有连续的金属线,因此使得整个织物纤维的导电性并不连续。在这种情况下,金属线在导电织物内保持某种程度的延伸,但是,部分织物纤维和金属线之间的结合并不充分紧密,因此在后续处理过程中存在织物纤维和金属线分离的风险。

[0005] 在现有的导电织物的制造中,也有人将碳纤维和其他碳材料(如石墨、碳纳米管)等的混纺到导电织物中。然而,导电织物的重要性能之一是其可延展性,而碳材料的弹性模量通常较高,因而其延展性往往较差。因此,在导电织物中,碳材料容易脱落,且织物纤维容易断裂。并且,与类似的金属材料相比,采用碳材料制成的导电织物的导电性能相对较差因而限制了其在许多电学领域的应用。

[0006] 对于通过在导电纤维上镀层导电材料的导电织物而言,可通过采用电镀和纤维胶来在纤维表面形成导电镀层。在电镀过程中容易造成环境问题,并且镀层和基底之间的结合力也值得关注。

[0007] 在商业上可用的并能够连续生产金属镀层织物的方法中,将要处理的织物从原料轮展开,经合适的化学处理步骤,接着存储到收线轮。不幸的是,在现在可用的织物处理方法中,位于织物内部的单纤维很难镀上或充分镀上金属,这使得单纤维上的金属镀层并不均匀。镀层不均匀的织物的导电性能也不均一。在许多应用中,如同轴电缆的保护层的应用中,这样镀层不均匀的织物是不能接受的。

[0008] 很难通过非电镀的湿化学镀方法将金属均匀且完全地镀在多纤维织物的单纤维表面。如美国专利申请 US 4,522,889 中所述,即使对于那些已经采用非电镀方法镀上金

属（如铜和镍）的预编织聚芳纶织物，完全、充分的金属镀层也是不可能实现的，特别是在那些通常难以产生镀层的预编织纤维的交叉处。

[0009] 美国专利申请 . 5, 302, 415 和 5, 935, 706 公开了一种使用铜的无电镀金属化各种聚芳纶纤维的方法。该方法使用 80 到 90% 的硫酸改性聚芳纶纤维表面。可通过控制纤维的解聚来控制聚芳纶降解，进而为促进无电镀金属沉积的敏化剂提供沉积位点。基于某些考虑，完全无电镀构造并不是理想的。由于前述原因采用湿化学方法直接沉积到聚合物表面来沉积铜并不理想。在热循环加速形成氧化铜层后，铜层与纤维表面的粘合强度会变得非常弱，最终这将导致界面结合失效，也就是，铜层将从聚合物表明脱落。此外，由于在这些专利中使用了 80 到 90% 的硫酸，其有可能腐蚀所有的天然纤维，如棉、丝和布。

[0010] 因此，需要一种可以完全、充分地在天然和人造织物表面镀上金属的方法，和由此形成的具有高导电率的织物。

发明内容

[0011] 本发明要解决的技术问题在于，针对现有技术的上述缺陷，提供一种可以完全、充分地在天然和人造织物表面镀上金属的方法和由此形成的具有高导电率的织物。

[0012] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是：构造一种导电织物制造方法，包括：

[0013] S1、在织物的纤维表面接枝 PMETAC 刷；

[0014] S2、对 PMETAC 刷接枝的织物进行离子交换处理；

[0015] S3、对离子交换后的 PMETAC 刷接枝的织物实施无电镀沉积。

[0016] 在本发明所述的导电织物制造方法中，所述步骤 S1 包括：

[0017] S11、将所述织物硅烷化；

[0018] S12、对所述织物进行 ATRP 处理。

[0019] 在本发明所述的导电织物制造方法中，所述步骤 S12 包括：

[0020] S121、将织物浸入含 5mM 的 3- 三氯硅基丙基 2- 溴 -2- 甲基丙酸中约 10 小时，以使得所述织物的纤维的羟基与硅烷基发生缩合反应；

[0021] S122、用纯无水甲苯和二氯甲烷洗涤织物数次，接着在 50℃ 的真空干燥 2 小时；

[0022] S123、在 60℃ 将固定有 3- 三氯硅基丙基 2- 溴 -2- 甲基丙酸的织物浸入到 METAC 聚合溶液中约 10 小时，随后可在织物表面生成 PMETAC 刷；

[0023] S124、使用甲醇和水洗涤数次随后在 N₂ 中干燥。

[0024] 在本发明所述的导电织物制造方法中，在所述步骤 S123 中，所述 METAC 聚合溶液的制备包括：

[0025] a, 将 9. 2g 2-(异丁烯酰基) 乙基 - 三甲基氯化铵溶解到 10mL MeOH 溶液中，在 20℃ 通干燥 N₂，并搅拌溶液约 20 分钟；

[0026] b, 加入 0. 48g 邻联吡啶，0. 12g Cu (I) Br 和 0. 019g Cu (II) Br₂；接着通干燥 N₂ 搅拌 15 分钟。

[0027] 在本发明所述的导电织物制造方法中，所述步骤 S2 包括：

[0028] S21、将 PMETAC 刷接枝的织物浸入 5mM (NII₄)₂PdCl₄ 水溶液约 15 分钟，

[0029] S22、采用去离子水洗涤。

- [0030] 在本发明所述的导电织物制造方法中，所述步骤 S3 包括：
 - [0031] S31、将织物浸入无电镀金属离子沉积液中设定时间；
 - [0032] S32、在沉积过程结束以后，取出织物用水洗涤并干燥。
- [0033] 在本发明所述的导电织物制造方法中，所述无电镀金属离子沉积液为包含 12g/L NaOH、13g/L CuSO₄ · 5H₂O、29g/L 酒石酸钠钾和 9.5mL/L HCHO 的水溶液。
- [0034] 在本发明所述的导电织物制造方法中，所述设定时间小于 60 分钟。
- [0035] 在本发明所述的导电织物制造方法中，所述无电镀金属离子沉积液为含 40g/L 硫酸镍六水合物、20g/L 柠檬酸钠、10g/L 乳酸和 1g/L 二甲胺硼烷的水溶液。
- [0036] 本发明解决其技术问题的另一技术方案是，提供一种依照上述任一方法制造的织物。
- [0037] 本发明的导电织物，具有稳定均一的高导电率，在多次弯折、拉伸甚至洗涤之后都能保持良好的导电性和机械性能，因此可以用作电线。此外还可以广泛用于其他领域，比如用作功能性红外反射物。

附图说明

- [0038] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明，附图中：
 - [0039] 图 1 是本发明的导电织物制造方法的第一实施例的流程示意图；
 - [0040] 图 2 是本发明的导电织物制造方法的第二实施例的步骤示意图；
 - [0041] 图 3 是在棉线纤维上接枝 PMETAC 刷的织物的傅里叶变换红外光谱图；
 - [0042] 图 4 是 PMETAC 接枝改性后的棉线和未处理的棉线的扫描电子显微 (SEM) 图；
 - [0043] 图 5 是根据本发明的方法制成的导电棉线在多次拉伸和放松时的导电性能测试图；
 - [0044] 图 6 是根据本发明的方法制成的导电棉线在多次洗涤后的导电性能测试图；
 - [0045] 图 7 是导电纤维重量与无电镀时间之间的关系示意图；
 - [0046] 图 8 是将 PMETAC 接枝改性后的棉线无电镀沉积不同时间形成的导电棉线的 SEM 图；
 - [0047] 图 9 是将 PMETAC 接枝改性后的棉线无电镀沉积不同时间形成的导电棉线的 EDX 图；
 - [0048] 图 10 是最后的导电棉线、引发剂改性的棉线和未处理的棉线的拉伸强度测量图；
 - [0049] 图 11 是使用 Ni 制备的导电棉线的 SEM 图；
 - [0050] 图 12 是将 PMETAC 刷放入 Ni 无电镀液后 2 小时的制得的导电棉线的 SEM 图；
 - [0051] 图 13 是 Ni 制备的导电棉线的导电率测试图；
 - [0052] 图 14 是铜纳米颗粒镀层的导电纤维随 IR 照射时间的红外热效应示意图。

具体实施方式

- [0053] 图 1 是本发明的导电织物制造方法的流程示意图。如图 1 所示，在步骤 S1 中，首先在织物的纤维表面接枝 PMETAC 刷。在本发明的一个实施例中，可采用水介导表面引发 ATRP 以从棉线纤维产生聚 [2-(异丁烯酰基)乙基 - 三甲基氯化铵] (PMETAC) 接枝。该水介导表面启动原子转移自由基聚合 (ATRP) 处理能够提供较高的聚合速度，对电刷厚度、均

匀度和密度进行较佳的控制。该 ATRP 方法也被当作是用于聚合物合成的绿色化学方法。

[0054] 在步骤 S2 中, 对 PMETAC 刷接枝的织物进行离子交换处理。在本发明的一个实施例中, 可将上述获得的 PMETAC 刷接枝的织物浸入含导电物质, 如金属颗粒的水溶液中, 并放置一段时间。由于导电物质的对 PMETAC 接枝的织物中的季铵基的亲和力较高, 因此可以通过离子交换, 可将导电物质沉积在织物表面的接枝的 PMETAC 刷上。

[0055] 在步骤 S3 中, 对离子交换后的 PMETAC 刷接枝的织物实施无电镀沉积。在本发明的一个优选实施例中, 可将该织物浸入含有 Cu, Pt, Au 或 Ag 等金属的金属无电镀溶液中, 从而在织物表面沉积金属颗粒, 从而得到本发明的导电织物。

[0056] 图 2 是本发明的导电织物制造方法的第二实施例的步骤示意图。

[0057] 如图 2 所示, 首先将棉线硅烷化。在本发明的一个优选实施例中, 可采用 Br 取代棉线表面的 OH 基团。在本发明的其他实施例中, 也可采用其他有机硅烷水溶液进行处理, 本领域技术人员可以根据需要进行选择。

[0058] 接着, 进行 ATRP 处理。在本发明的一个典型实施例中, 可首先清洁棉线表面, 随后通过将棉线浸入 ATRP 引发剂溶液中一段时间, 进而将 ATRP 引发剂固定到棉线上, 再进行后续操作。

[0059] 在本发明的一个优选实施例中, 可以首先将棉线浸入含 5mM 的 3- 三氯硅基丙基 2- 溴 -2- 甲基丙酸中约 10 小时, 以使得棉线纤维的羟基与硅烷基发生缩合反应。接着, 使用纯无水甲苯和二氯甲烷洗涤棉线数次以除去过多的物理吸附的引发剂分子和副产物分子, 接着在 50°C 的真空干燥 2 小时。然后将获得的棉线密封在 Schlenk 管中, 通 N₂ 并在 20°C 保存。

[0060] 接着可在 60°C 将固定有引发剂分子的棉线浸入到聚合溶液中约 10 小时, 随后可在棉线表面生成 PMETAC 刷。在本发明的一个优选实施例中, 所述聚合溶液可如下配置: 将商业上可以购得的 9.2g 2-(异丁烯酰基)乙基 - 三甲基氯化铵 (METAC) 溶解到 10mL MeOH 溶液中, 在 20°C 通干燥 N₂, 并搅拌溶液约 20 分钟。随后加入 0.48g 邻联吡啶, 0.12g Cu(I) Br 和 0.019g Cu(II)Br₂。接着通干 N₂ 搅拌该溶液 15 分钟。随后将该溶液注入到 Schlenk 管中与棉线进行反应。

[0061] 最后, 使用甲醇将合成的样品洗涤数次, 再采用水洗涤数次, 随后在 N₂ 中干燥。随后使用傅里叶变换红外光谱仪进行观察, 并验证该 PMETAC 刷接枝过程是否成功。图 3 是在棉线纤维上接枝 PMETAC 刷的棉线的傅里叶变换红外光谱图。如图 3 所示, PMETAC 的羧基引起的增强峰在 1730cm⁻¹ 处; 季铵基 (QA⁺) 引起的新峰值在 876cm⁻¹ 处。三个不同的 C-H 拉伸态分别引起了 2851cm⁻¹、2918cm⁻¹ 和 2963cm⁻¹ 处的峰值。图 4 是 PMETAC 接枝改性后的棉线和未处理的棉线的扫描电子显微 (SEM) 图。图 4 中的 B 示出了在未经处理的棉线纤维的表面, 其一般有小于 50nm 的沟壑形态, 而图 4 中的 C 示出的 PMETAC 接枝改性后的棉线的表面更为平滑。这种平滑现象意味着 PMETAC 刷的厚度大于纳米沟壑的半宽。由于无法测量棉线表面的 PMETAC 刷接枝的厚度, 因此通过在硅基底表面进行的表面引发的 ATRP 对比实验, 可以估计其厚度约为 ~30nm。虽然通过表面引发聚合生成的 PMETAC 刷的实际接枝密度难以精确测得, 并且其还严重依赖于单体的性能、棉线表面的引发剂分子密度和聚合条件。然而, 实际上只要采用 PMETAC 刷将棉线表面全部覆盖, 精确的接枝密度并不是非常重要的。需要强调的是, 本领域技术人员知悉, 虽然在本发明中是以棉线为具体实施例进行说明的,

任何织物，如丝、麻、布等天然织物以及其他涤纶等人造织物也可用于实现本发明。这可以通过 SEM 图得到证实。

[0062] 接下来可进行离子交换处理。在本发明的一个实施例中，可将 PMETAC 刷接枝的棉线浸入 $5\text{mM} (\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 水溶液 ($\text{pH} \sim 1$) 约 15 分钟，在此 PdCl_4^{2-} 可通过离子交换固定到 PMETAC 刷上，这是由于它们对 QA^+ 具有很高的亲和力。其中钯作为铜或其他金属（例如，金、银、铂等等）的 ELD 的有效接触反应侧。随后，可采用适量的去离子水洗涤 PMETAC 刷接枝的棉线。在本发明的一个优选实施例中，采用约 $4 \times 200\text{mL}$ 的去离子水洗涤。

[0063] 最后，实施无电镀沉积。在本发明的一个实施例中，可将洗涤后的样品浸入无电镀金属离子沉积液中一段时间。在沉积过程结束以后，取出样品用水洗涤并干燥。在本发明的一个优选实施例中，所述无电镀金属离子沉积液为铜离子沉积液，其为包含 12g/L NaOH 、 $13\text{g/L CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 29g/L 酒石酸钠钾 和 9.5mL/L HCHO 的水溶液，并且沉积时间一般不超过 60 分钟，例如，可选择 30 分钟，60 分钟等等。由此可以制得本发明的 Cu NPs 覆盖的导电棉线。本领域技术人员知悉，在本发明的其他实施例中，可采用其他适合的无电镀金属离子沉积液来进行金属离子沉积。现在已知的任何无电镀金属离子沉积液都可以用于本发明。

[0064] 根据本发明的教导，本领域技术人员可以将本发明用于如金、银、铂等金属的无电镀金属离子沉积液。例如，当选定的无电镀金属离子沉积液为 Ni 离子沉积液，其为含 40g/L 硫酸镍六水合物 、 20g/L 柠檬酸钠 、 10g/L 乳酸 和 1g/L 二甲胺硼烷 (DMAB) 的水溶液。其中除 DMAB 外，其他成分可以先混合。DMAB 水溶液可单独配置。然后按照 4 : 1 混合。在混合后，用氨将 pH 调节到约为 8。

[0065] 依照上述方法获得的 Cu NPs 覆盖的导电棉线的具有电导性 ($\sim 1\text{S/cm}$)，并可以用作电线。为了证明这一点，我们构造了一个简单的电路，采用本发明的导电棉线制成的电线连接 9V 电池和 LED 灯。实施证明，当 LED 灯的阳极和电池阳极接触时，LED 灯马上开启并发光，直到我们切断连接。

[0066] 下面我们对制得的 Cu NPs 覆盖的导电棉线的性能进行讨论。为了验证其性能，我们对其在多次弯折、拉伸甚至洗涤以后的电稳定性进行检测。在本发明中，导电率的测试采用 Keithley 2010 万用表依照双探针法来测试。负荷 (load) 和变形使用 Instron 机械测试系统 (型号 5566) 来测得。测试探针的距离为 3.5cm 。对于反复拉近，样品在 30 次反复拉伸和恢复时重复达到最大变形的 50%。每次耗时 20s。每个样品测试至少五次，取平均值。所有实验均在 20 摄氏度和 65% RH 下进行。

[0067] 首先验证的是沉积时间为 30 分钟的导电棉线在拉伸和放松以后的电稳定性。首先，我们在特定方式下拉伸和放松该导电棉线，并在该拉伸和放松的同时测定其导电性能。我们发现，有趣的是，当该导电棉线被笔直拉伸时 (拉力 2.2N)，其显示出较高的导电率 (0.28S/cm)，而当拉力消除时，导电率较差 (0.04S/cm)。而且，这一过程在 30 次反复后仍然是可逆的，并且拉伸和放松状态的导电率保持不变。其中图 5 示出了 10 次反复。在图 5 中，上半部分表示当其对应下半部分的负荷时的导电率。当将导电棉线弯折时，例如围绕笔缠绕拉伸，其导电率和其笔直拉伸时相同。这种情况时由于当导电棉线被放松时，组成棉线的纤维并没有相互接触，因此电导率较差。当导电棉线被拉伸时，其中的纤维更加集中因此导电棉线的电导率增加。在 30 次反复实验以后，采用 SEM 观察，并没有发现铜层断裂。

[0068] 接着我们采用清洁剂洗涤多次，以检测导电棉线的耐用度。在下列实验中，我们采

用简单的手洗和拧干，在此之间还会对导电棉线进行格外的摩擦。最后，由 N_2 吹干。在 30 次反复洗涤和干燥之后，并没有发现其导电率明显变差。采用 SEM 也未观察到铜镀层的出现断裂。应当注意的是，在传统工业中，金属和基层之间的粘合是一个主要的难题。直接镀在棉线 / 纤维上的金属层往往会在弯折或摩擦之后脱落，更难以经受洗涤测试。因此，本发明的导电织物明显优于现有技术制得的导电织物。本发明的制造导电织物的方法也明显优于现有技术中采用的方法。

[0069] 通过研究我们发现，可以通过控制无电镀时间来控制导电织物的电导率。图 7 是导电纤维重量与无电镀时间之间的关系示意图。如图 7 所示，无电镀时间越长，沉积的金属越多，导电纤维重量越重，导电率也就越高。然而，当无电镀时间达到 60 分钟时，金属沉积达到饱和。如图 7 所示，在将 PMETAC 接枝改性后的棉线浸入到包含 12g/L NaOH、13g/L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 、29g/L 酒石酸钠钾和 9.5mL/L HCHO 的无电镀金属离子沉积液中 60 分钟后，棉线的重量增加 2 倍。图 8 是将 PMETAC 接枝改性后的棉线无电镀沉积不同时间形成的导电棉线的 SEM 图。其中 A 是将 PMETAC 接枝改性后的棉线浸入到包含 12g/L NaOH、13g/L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 、29g/L 酒石酸钠钾和 9.5mL/L HCHO 的无电镀金属离子沉积液中 0 分钟时形成的棉线的 SEM 图，B 是 1 分钟时形成的棉线的 SEM 图，C 是 10 分钟时形成的棉线的 SEM 图；D 是 30 分钟时形成的棉线的 SEM 图。如图 8 中 B 可见，当 1 分钟时，直径约为 $130 \pm 20\text{nm}$ 的铜颗粒开始沉积到棉线上。如图 8 中 D 可见，在 30 分钟的沉积之后，铜层的厚度大于 $1\mu\text{m}$ 。

[0070] 为了更好地进行研究，采用能量色散光谱仪 (EDX) 观察 ELD 反应。图 9 是将 PMETAC 接枝改性后的棉线无电镀沉积不同时间形成的导电棉线的 EDX 图。其中 A 是无电镀沉积 5 秒时的 EDX 图，而 B 是无电镀沉积 10 分钟时的 EDX 图。如 A 所示，当无电镀沉积 5 秒时，仅棉线变黑，EDX 只检测到钯，并且仅能观测到痕量的铜信号。随着时间的流逝，棉线逐渐膨胀。直径约为 $130 \pm 20\text{nm}$ 的 Cu NPs 开始沉积到棉线上。NPs 的大小并没有明显的改变，而铜层的厚度增加。在 30 分钟的沉积之后，铜层的厚度大于 $1\mu\text{m}$ 。当无电镀时间达到 60 分钟时，金属沉积达到饱和，棉线的重量增加 2 倍。在对照实验中，当没有固定 $PdCl_4^{2-}$ ，将不会观察到 Cu NPs。

[0071] 当然，我们也可对获得的导电棉线的强度和延展性能。镀铜层的导电棉线的断裂强度和延展度分别为 6.4N 和 9.1%，仅微小于未改性的棉线 (7.2N 和 10%)。而仅由引发剂改性的棉线的断裂强度和延展度分别为 5.8N 和 8.3%。这说明 PMETAC 接枝的铜棉分层结构可为纤维提供额外的强度和延展性。

[0072] 由于当将棉线放置在空气中时，Cu NPs 可能发生缓慢氧化和导电率下降。因此，在本发明的优选实施例中，可其他在空气中稳定的金属纳米颗粒来代替铜，例如可以选择 Ni，来基于上述方法制备导电织物。当将本发明的方法用于 Ni 时，本领域技术人员可以根据需要，选择合适的试剂和无电镀时间。图 11 示出了使用 Ni 制备的导电棉线的 SEM 图。图 12 示出了将 PMETAC 刷放入 Ni 无电镀液后 2 小时的制得的导电棉线的 SEM 图。图 13 示出了 Ni 制备的导电棉线的导电率测试图。

[0073] 本领域的技术人员知悉，本发明制备的导电织物除了用于电线以外，还可以广泛用于其他领域，比如用作功能性红外反射物。如图 14 中示出了铜纳米颗粒镀层的导电纤维随 IR 照射时间的红外热效应。

[0074] 虽然本发明是通过具体实施例进行说明的，本领域技术人员应当明白，在不脱离

本发明范围的情况下,还可以对本发明进行各种变换及等同替代。因此,本发明不局限于所公开的具体实施例,而应当包括落入本发明权利要求范围内的全部实施方式。

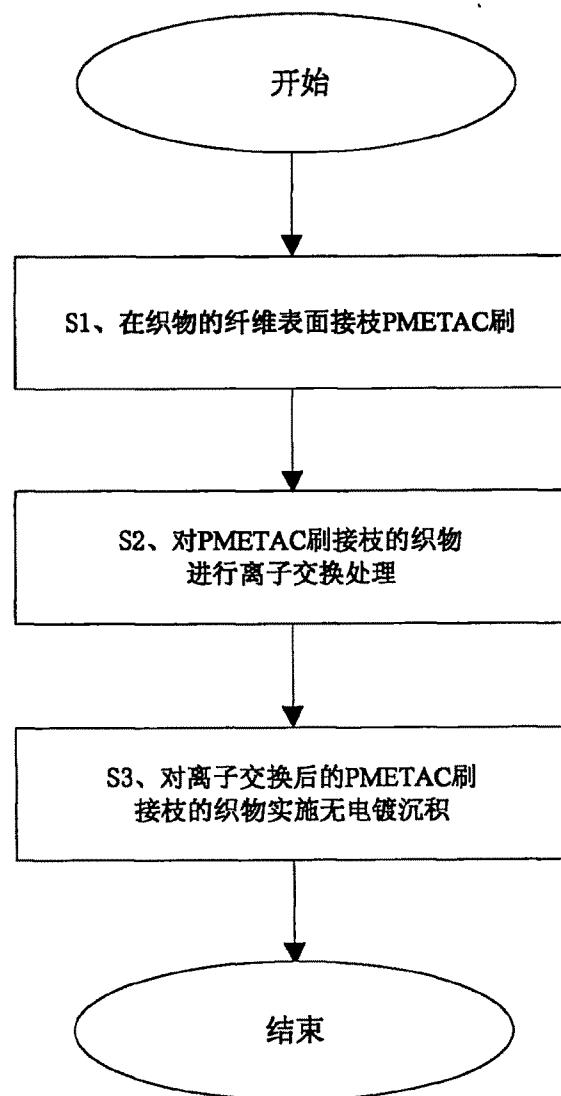


图 1

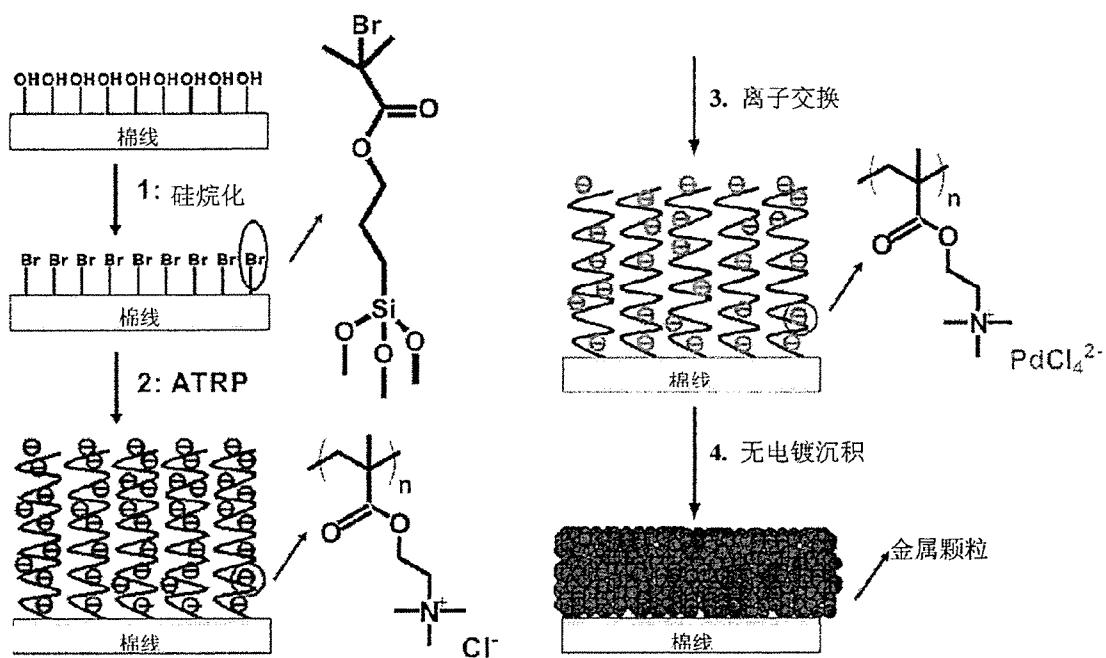


图 2

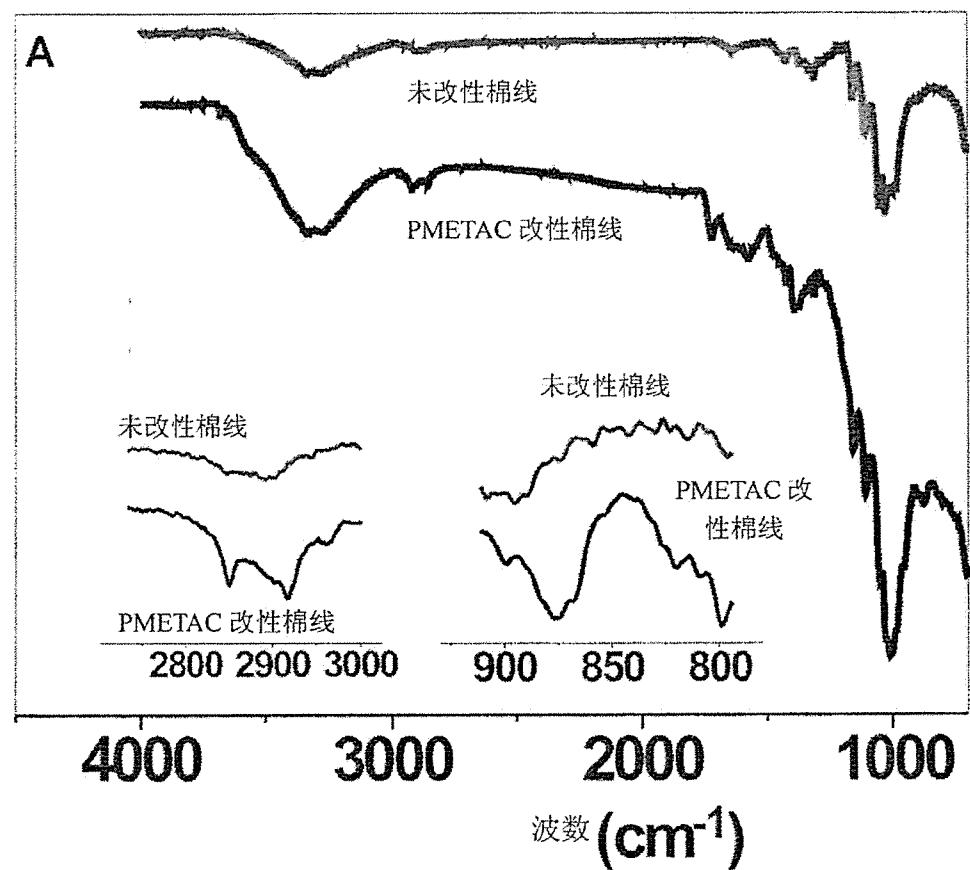


图 3

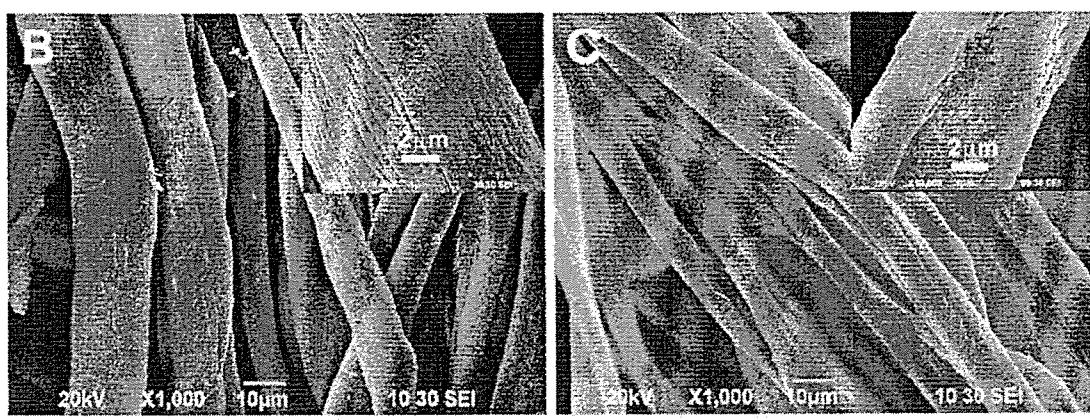


图 4

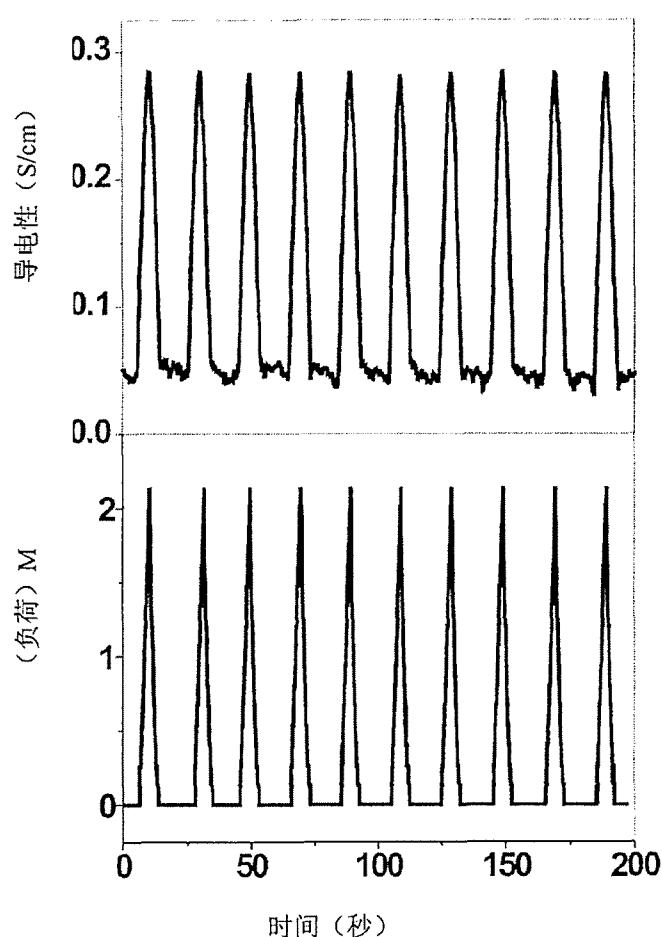


图 5

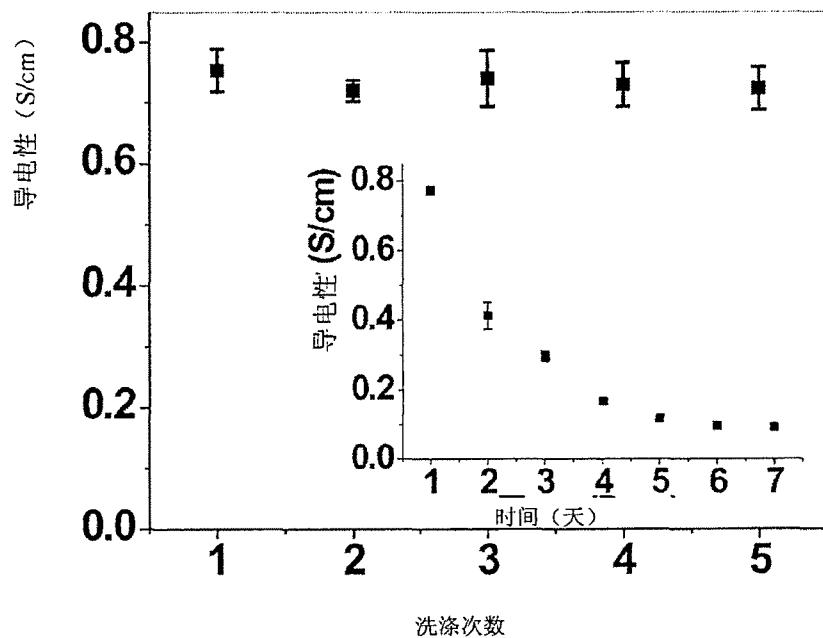


图 6

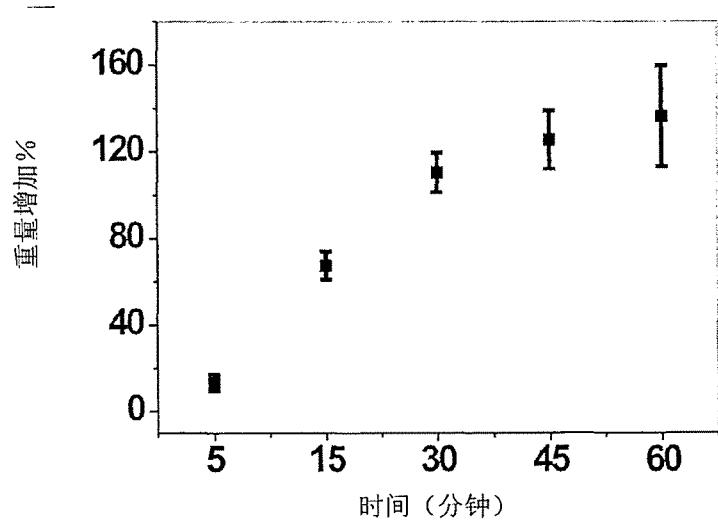


图 7

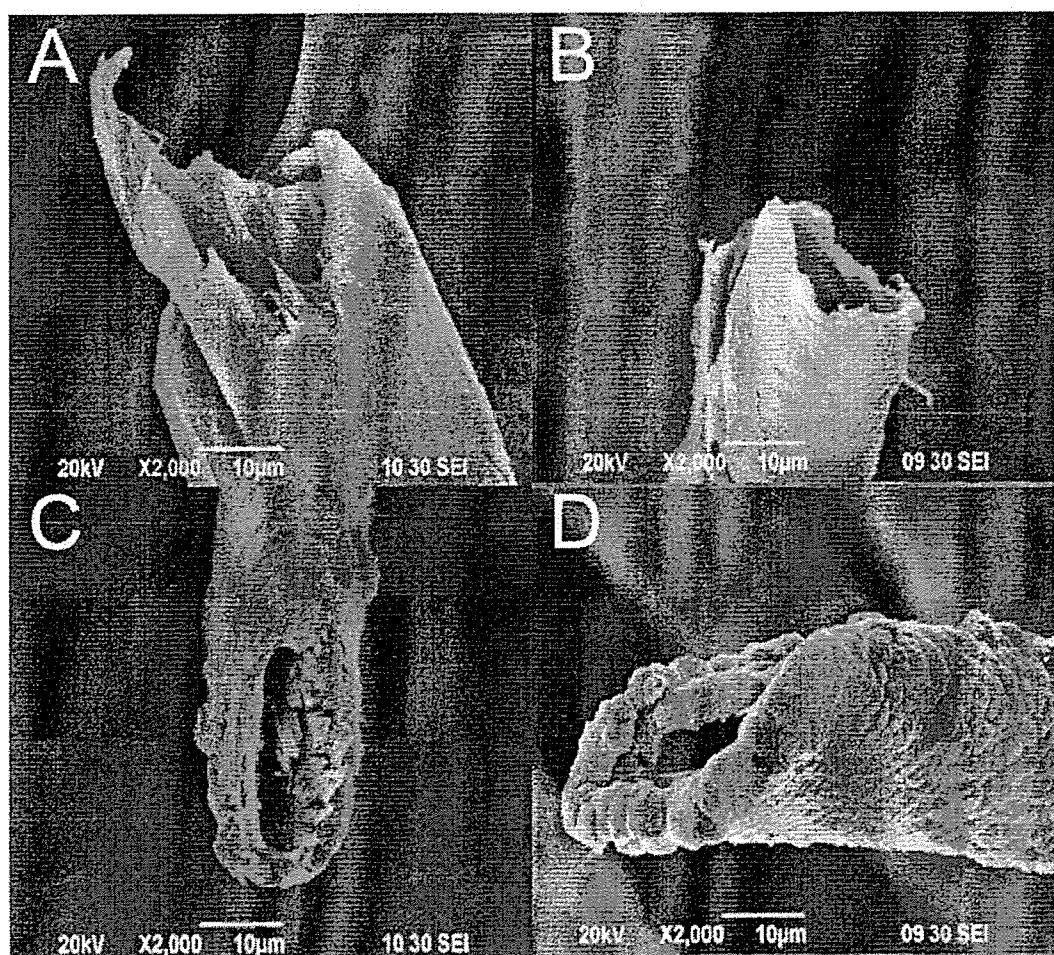


图 8

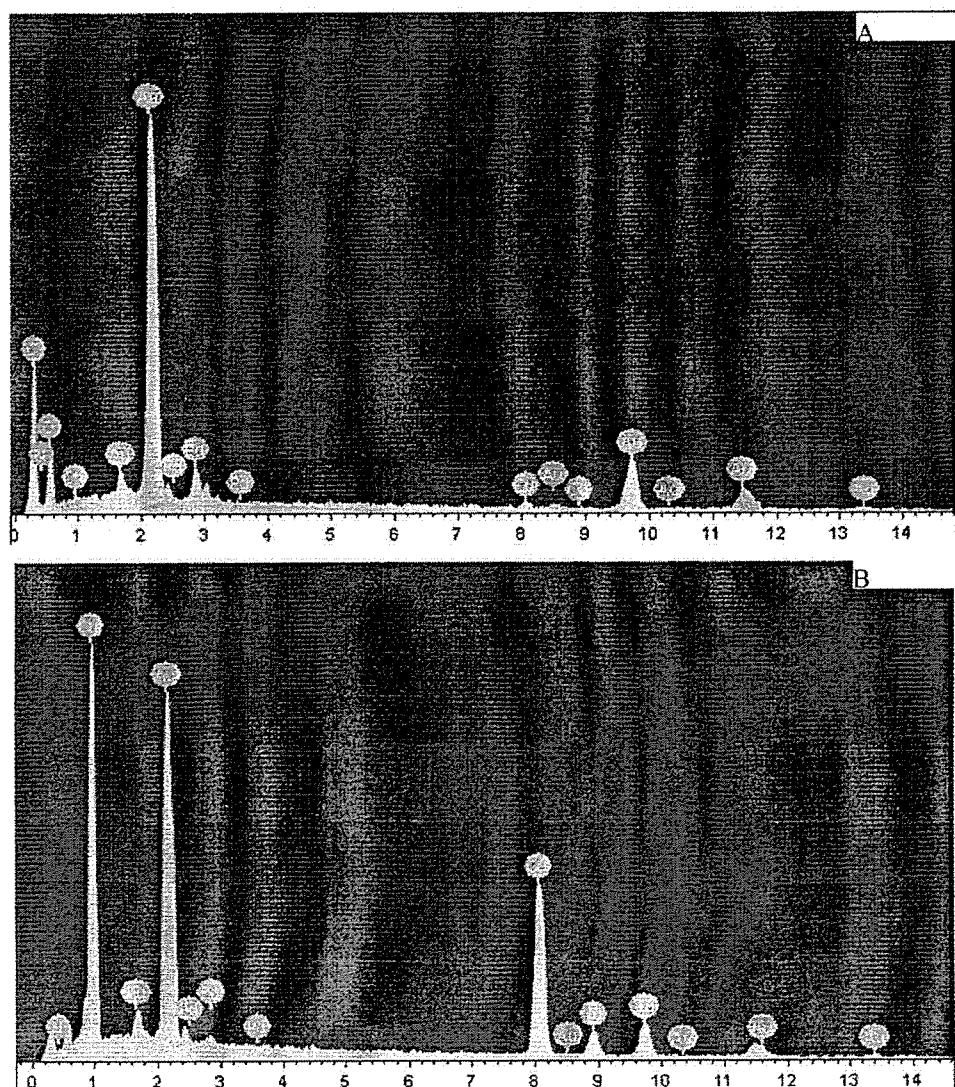


图 9

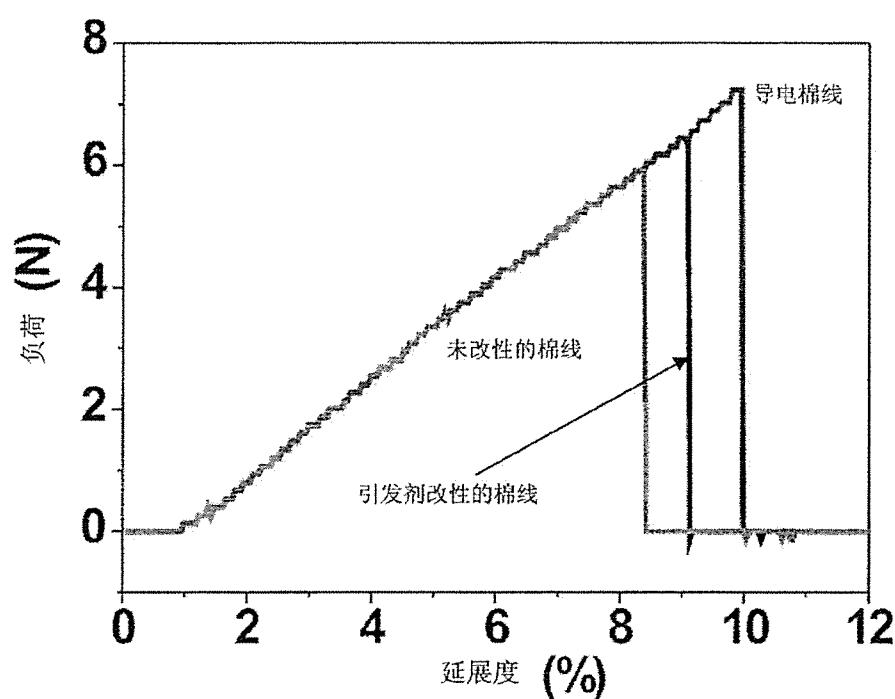


图 10

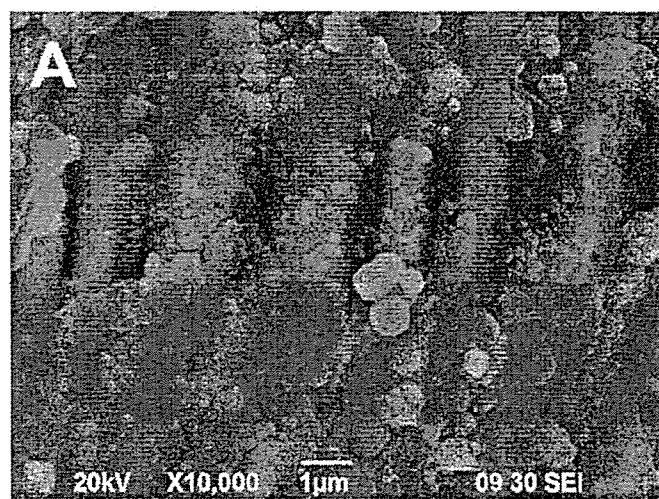


图 11

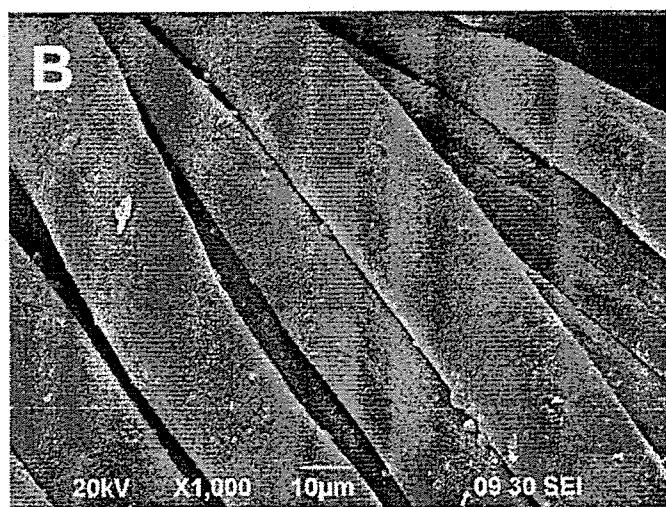


图 12

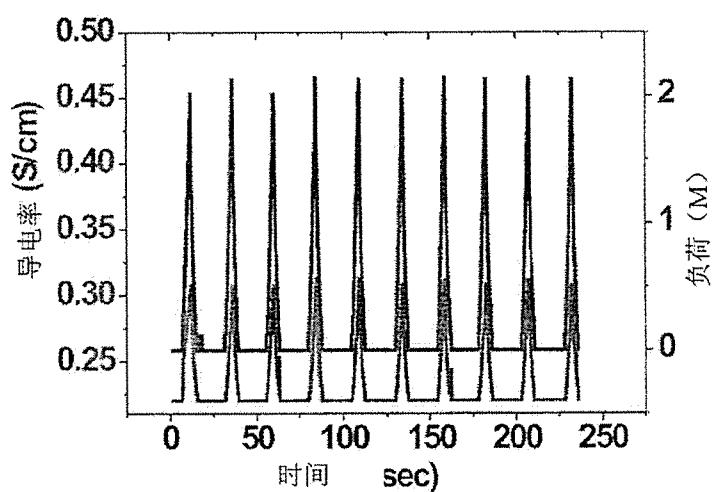


图 13

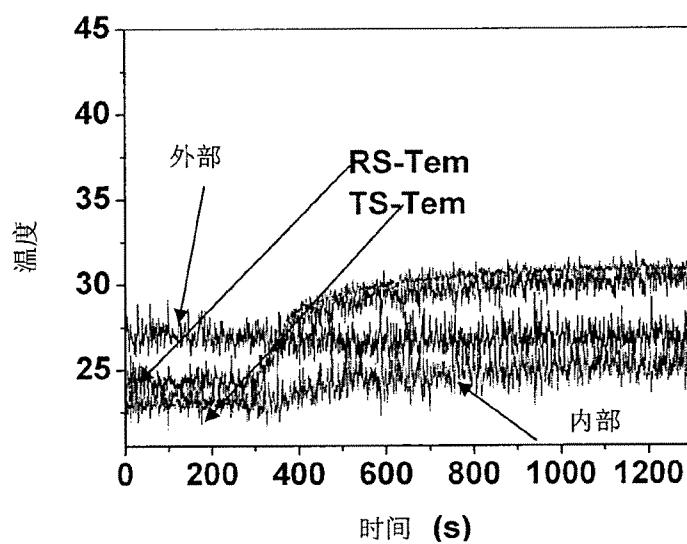


图 14