文章编号:1008-1542(2016)02-0185-07 doi:10.7535/hbkd.2016yx02012

铜/聚苯胺/涤纶复合电磁屏蔽织物的制备及性能研究

俞 菁[1],沈 勇[1],张慧芳[2],檀国登[1]

(1.上海工程技术大学服装学院,上海 201620;2.上海工程技术大学化学化工学院,上海 201620)

摘 要:利用原位聚合法制备导电聚苯胺和涤纶复合织物,该复合织物经超支化聚酰胺-胺/Ag^+络合液活化处理后,采用化学镀方法在其表面均匀沉积金属铜,得到铜/聚苯胺/涤纶复合织物。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射、电磁屏蔽效能等方法对试样进行测试分析,结果显示,聚苯胺作中间层可使铜层平均粒径明显降低,热稳定性和耐摩擦性等性能有所提高,且在 300 kHz~3 GHz 频率范围内铜/聚苯胺/涤纶复合织物的电磁屏蔽效能最高可达 130 dB。

关键词:化学纤维纺织;涤纶;聚苯胺;镀铜;电磁屏蔽效能

中图分类号:TS195.5 **文献标志码**:A

Preparation and properties of copper/polyaniline/polyester composite electromagnetic shielding fabric

YU Jing[1], SHEN Yong[1], ZHANG Huifang[2], TAN Guodeng[1]

(1. Fashion College, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: Conductive polyaniline and polyester composite fabric(PANI/PET) is prepared by in-situ polymerization, and after it is activated by hyperbranched polyamidomine/Ag^+, Cu is uniformly deposited on its surface by electroless copper plating, finally Cu/PANI/PET composite fabric is obtained. Scanning electron microscope, X-ray diffraction and electromagnetic shielding effectiveness are used to analyze the samples. The results show that using PANI as the middle layer can reduce the average grain size apparently and improve the thermal stability and the friction resistance, and the electromagnetic shielding effectiveness of Cu/PANI/PET can reach 130 dB in the frequency range of 300 kHz~3 GHz.

Keywords: chemical fiber textile; terylene; polyaniline; copper plating; electromagnetic shielding effectiveness

随着电子科技的飞速发展,电磁波成为继噪音、水污染、空气污染后的第四大污染,因此电磁屏蔽材料的开发成为研究热点。由于织物具有可折叠性、可成形性、成本低等特性,现已成为制备电磁屏蔽材料的主要基材之一[1]。一般的电磁屏蔽织物利用金属对纤维或织物进行处理,织物通常通过 2 个方法获得电磁屏蔽效能:一是对纤维或织物进行表面处理,包括多层导电层包覆、导电涂层、真空镀等;二是导电体的填充,包括

收稿日期:2015-11-22;修回日期:2016-01-20;责任编辑:张 军

基金项目:上海市科委科技创新(重点)项目(12ZZ180)

作者简介:俞 菁(1990—),女,江苏靖江人,硕士研究生,主要从事纺织材料的表面改性及功能整理方面的研究。

通讯作者:沈 勇教授。E-mail:shenyong@sues.edu.cn

俞 菁,沈 勇,张慧芳,等.铜/聚苯胺/涤纶复合电磁屏蔽织物的制备及性能研究[J].河北科技大学学报,2016,37(2):185-191.

YU Jing, SHEN Yong, ZHANG Huifang, et al. Preparation and properties of copper/polyaniline/polyester composite electromagnetic shielding fabric[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology,2016,37(2):185-191.

加入或混合导电填充物、导电纤维、纱线混纺等[2-7]。由于织物金属化学镀具有相对均匀的金属沉积和导电能力，对于无导电能力和经过复杂改性的基底材料都适用，可处理样品面积大等特点[8-9]，现已成为目前制备电磁屏蔽织物的主要方法。

尽管金属复合织物具有优异的电磁屏蔽效能，但其存在着服用性能差、力学强度和耐划伤性差、硬度大等缺陷，限制了其在很多领域上的应用[10-11]。因此，研究者尝试利用高分子导电材料取代金属在电磁屏蔽织物上的应用[1,12]。其中，导电聚苯胺原料价格低廉，具有合成方法简单可控、分子结构多样化、掺杂或非掺杂状态下均很稳定，耐高温及抗氧化性能好，质量密度低的特性，且易在塑料、玻璃、陶瓷等基物上成膜[1,13-14]，因此成为主要研究对象。但是聚苯胺的导电性是由于聚苯胺经质子酸掺杂后，电荷在分子链上的迁移或链间的跃迁产生的，其电导率远小于金属，因此导电聚苯胺电磁屏蔽效能低于金属。

为了使织物能在提高电磁屏蔽效能的同时具有良好的物理化学性能，开发金属和导电高分子复合型电磁屏蔽织物日益重要。有研究者[15]在导电聚苯胺复合织物的基础上电化学镀铜，由表面形貌分析，其镀层均匀致密，但电化学方法样品处理面积小。也有人[16]在聚苯胺复合织物的基础上采用 $SnCl_2$ 敏化、$AgNO_3$ 活化对聚苯胺/涤纶复合织物进行前处理后化学镀铜，但其铜镀层晶粒尺寸较大，方阻为 203 mΩ/sq，均匀性和结合牢度差。由于涤纶具有疏水性，一般的敏化和活化液无法在涤纶表面均匀分布，影响活化中心的吸附量与均匀度，使得铜镀层质量较差，从而影响了复合织物的导电能力和镀层的结合牢度。

以涤纶为基体，先用原位聚合法在涤纶织物表面制备聚苯胺膜，聚苯胺的 π 电子共轭结构与涤纶结构中的苯环之间存在 π-π 吸引力作用，亚氨基与涤纶结构的羰基、氧原子形成氢键，均能使涤纶和导电聚苯胺结合牢度增加。然后用超支化聚酰胺-胺/Ag^+ 络合液对导电聚苯胺/涤纶复合织物进行活化处理后化学镀铜，聚苯胺的苯环和胺与超支化聚酰胺-胺中的羰基和氨基形成氢键，从而使铜镀层与聚苯胺结合力增大；聚苯胺上存在大量亲水基团，大大提高了织物的亲水性，使得活化中心的吸附量和均匀性提高[11,17]。因此在聚苯胺/涤纶复合织物表面化学镀制备的铜镀层均匀致密，且与织物结合力能力大。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

织物：涤塔夫 290 T；纱支密度：经向密度 19 根/cm，纬向密度 10 根/cm；克重：55.4 g/m^2；经退浆等前处理。

试剂：苯胺（$C_6H_5NH_2$），盐酸（HCl），过硫酸铵（APS），硫酸铜（$CuSO_4$），硫酸镍（$NiSO_4$）等均为分析纯（国药集团化学试剂有限公司提供）。超支化聚酰胺-胺为自制[18]。

仪器：S-3400N 扫描电子显微镜，日本日立公司提供；D2 HASER 型 X 射线衍射仪，德国布鲁克 AXS 公司提供；STAPT-1000 型热失重仪，德国 Linseis 公司提供；DR-913 织物防电磁辐射性能测试仪，温州市大荣纺织仪器有限公司提供；CHI-660E 电化学工作站，上海辰华仪器有限公司提供。

1.2 铜/聚苯胺/涤纶复合织物的制备

1.2.1 聚苯胺/涤纶复合织物的制备

将涤纶织物浸入质量浓度为 20 g/L 的 NaOH 溶液中进行碱减量处理，温度为 95 ℃，浴比为 1∶50，于 90 min 后取出，冷却至室温，用 5% 的醋酸溶液清洗，再用蒸馏水进行清洗、烘干。

将处理后的涤纶织物浸入浓度为 0.5 mol/L 的苯胺单体溶液（n(苯胺)∶n(盐酸)＝1∶1）中吸附 2 h，达饱和吸附后取出；将织物浸入浓度为 0.3 mol/L 的过硫酸铵和盐酸（n(过硫酸铵)∶n(盐酸)＝1∶1.2）的混合溶液中，反应后迅速取出，于均匀轧车中轧压后立即置于 0 ℃环境中 2 h；将织物取出，室温下晾干，用丙酮去除其表面残留的短链产物。

1.2.2 聚苯胺/涤纶复合织物化学镀铜

所制备的聚苯胺/涤纶复合织物的活化方法参见文献[18—19]。然后在活化后的复合织物表面化学镀铜，镀液配方的质量浓度为硫酸铜 20 g/L，硫酸镍 2 g/L，酒石酸钠 90 g/L，甲醛 10 mL/L，氢氧化钠14 g/L。反应温度为 35 ℃，反应 35 min。反应结束后将织物水洗、烘干。同时，纯涤纶织物也用上述方法化学镀铜。控制聚苯胺/涤纶复合织物与纯涤纶单位面积上的铜层增重量相同，用以对比各项性能。

1.3 测试与表征

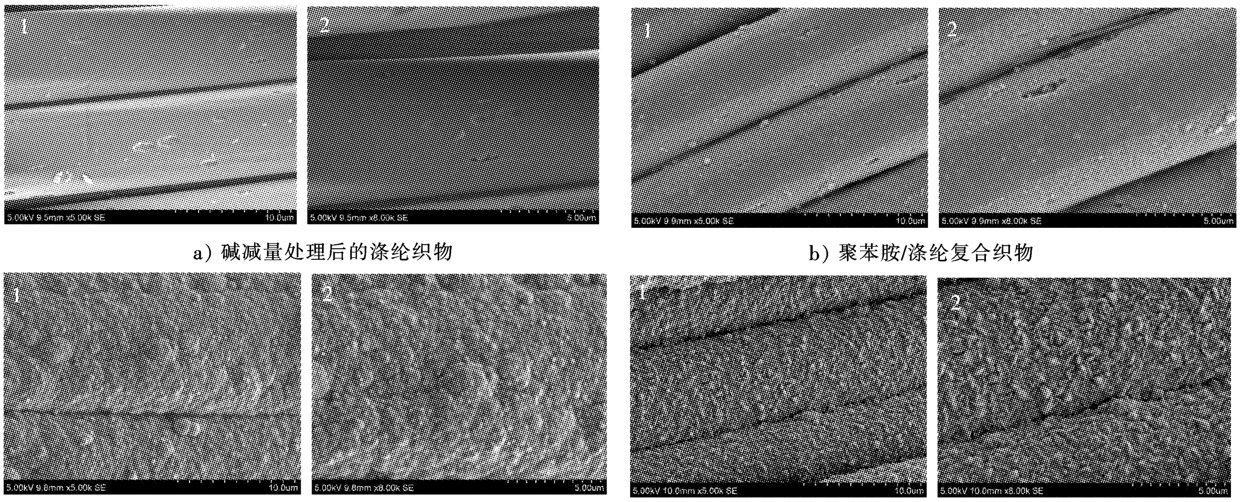
用 D2 HASER 型 X 射线衍射仪室温下测试样品的结构特征，铜激发 α 射线（λ＝0.154 nm）2θ 范围内，

为 5°～80°、扫描速率为 0.25°/min。热失重（TG）利用 STAPT-1000（Germany）测试，在氮气氛围下由 50 ℃升温至 800 ℃，升温速率为 20 ℃/min。利用 DR-913G 型电磁屏蔽测试仪测试样品的电磁屏蔽效能，该仪器使用法兰同轴法测试，标准为 GB/T 23326—2009 不锈钢纤维与棉涤混纺电磁波屏蔽本色布、GB/T 25471—2010 电磁屏蔽涂料的屏蔽效能测量方法、SJ 20524—1995 材料屏蔽效能的测量方法 ASTM 4935—1999 等，测试电磁波频率范围为 300 kHz～3 GHz。利用 CHI 660E 型电化学工作站测试样品的极化曲线。采用“透明胶带法”测量导电织物与镀层之间的结合力[18]，即用 2 kg 的滚柱在粘有胶带的铜镀层上来回滚动 10 次，然后缓慢将胶带剥离，通过胶带上的金属粉末量来确定镀层结合牢度的强弱。

2　结果与讨论

2.1　表面形貌分析

分别测试碱减量处理后的涤纶织物、聚苯胺/涤纶复合织物、铜/涤纶复合织物、铜/聚苯胺/涤纶复合织物的扫描电镜图，如图 1 所示。图 1 a）显示涤纶织物碱减量处理后有明显刻蚀现象，图 1 b）显示在涤纶织物表面形成均匀的聚苯胺包覆层；图 1 c）是涤纶织物直接化学镀铜，铜粒径大，易团聚成大的颗粒浮于织物表面；图 1 d）是在聚苯胺/涤纶复合织物表面化学镀铜，可以看到铜在聚苯胺的大分子上生成。对比图 1 c）和图 1 d）明显可以看出，聚苯胺作为中间层使得铜膜粒子更加均匀，且粒径更小，晶界密度增大，这样电流更容易通过，使得表面电阻减小，电磁屏蔽效能提高。



a）碱减量处理后的涤纶织物　　b）聚苯胺/涤纶复合织物

c）铜/涤纶复合织物　　d）铜/聚苯胺/涤纶复合织物

1—5 000 倍；2—8 000 倍。

图 1　不同织物的扫描电镜图

Fig. 1　SEM images of different textures

2.2　结构特征

图 2 分别为涤纶织物、聚苯胺/涤纶复合织物、铜/涤纶复合织物和铜/聚苯胺/涤纶复合织物的 X 射线衍射谱图。

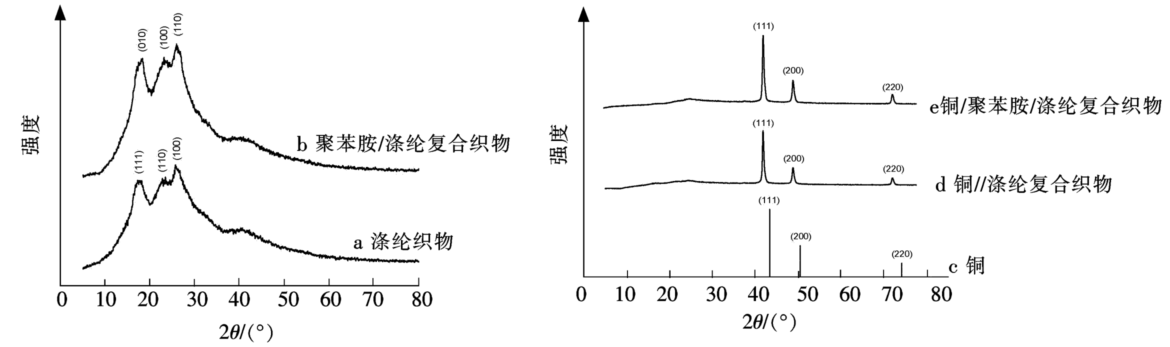


图 2　不同织物的 X 射线衍射图

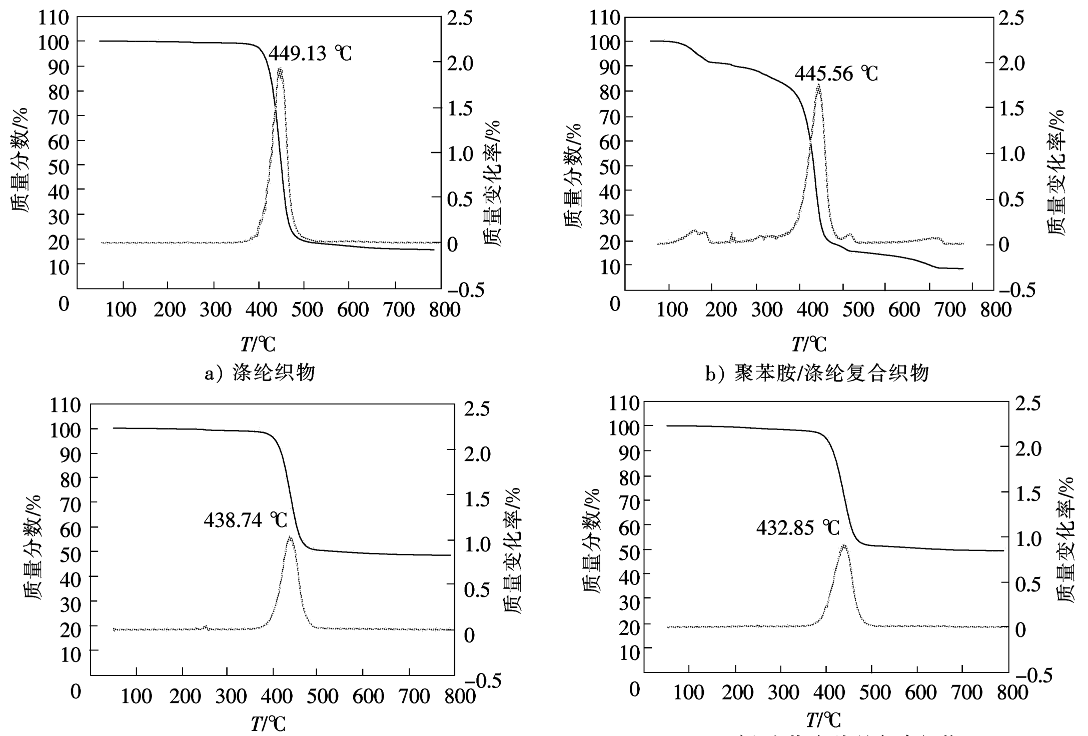
Fig. 2　XRD spectrum of different textures

由图 2 中曲线 a 可见，织物的 X 射线衍射峰出现在 $2\theta=17.40°,23.12°,25.69°$处，分别是涤纶(010)、(110)、(100)处的特征峰；图 2 中曲线 b 中的聚苯胺/涤纶复合织物在 $2\theta=18.32°,23.11°,25.89°$处分别出现 3 个 X 射线衍射峰，这分别是聚苯胺(010)、(100)、(110)处的特征峰[20]，说明了聚苯胺包覆住了涤纶纤维，且具有一定的结晶度；图 2 中曲线 c 为铜的标准 XRD 谱图(PDF＃04-0836)，X 射线衍射峰出现在 $2\theta=43.297°,50.433°,74.130°$，分别是铜(111)、(200)、(220)特征峰；图 2 中曲线 d 中铜/涤纶复合织物的 X 射线衍射峰出现在 $2\theta=42.71°,49.88°,73.73°$，分别是铜(111)，(200)，(220)特征峰[21]；图 2 中曲线 e 中铜/聚苯胺/涤纶复合织物的 X 射线衍射峰出现在 $2\theta=43.10°,50.23°,74.02°$，也分别是铜(111)、(200)、(220)特征峰，说明了铜包覆在聚苯胺/涤纶复合织物的表面。同时由图 2 中曲线 d 和曲线 e 比较可见，铜/聚苯胺/涤纶复合织物中铜层的衍射峰强度要高于铜/涤纶复合织物，证明了在聚苯胺/涤纶复合织物表面沉积铜的结晶度要高于涤纶织物。

经 Scherrer 公式计算可以得到，铜/涤纶复合织物的铜层平均粒径为 26.64 nm，而铜/聚苯胺/涤纶复合织物的铜层平均粒径为 8.97 nm，因而，聚苯胺作为过渡层可以使得铜层平均粒径明显减小，该分析结果与扫描电镜分析结果一致。

2.3　热稳定性分析

图 3 和表 1 分别为涤纶织物、聚苯胺/涤纶复合织物、铜/涤纶复合织物、铜/聚苯胺/涤纶复合织物的热重曲线和数据分析。由图 3 可见，在第 1 阶段 0～150 ℃范围内，这 4 个样品在该阶段有 1%左右的失重率，这主要是因为织物上所带的水分所致，其中，聚苯胺/涤纶复合织物的失重率最高，表明聚苯胺层的亲水性要高于涤纶和铜层；在第 2 阶段 350～540 ℃范围内，4 种织物都发生了显著的失重(见表 1)，这主要为有机大分子链的降解和部分碳化引起的，其中聚苯胺/涤纶复合织物的初始分解温度比涤纶织物低，失重率要高于涤纶织物，这主要是由于聚苯胺主链中的 N－C 键易断裂所导致的，而铜层的导热性和储热性要高于氮气，使铜/涤纶复合织物和铜/聚苯胺/涤纶复合织物的最大分解温度要低于涤纶织物和聚苯胺/涤纶复合织物，且由于铜层不易分解，故铜/涤纶复合织物和铜/聚苯胺/涤纶复合织物的失重率都显著低于涤纶织物和聚苯胺/涤纶复合织物；在第 3 阶段 540 ℃以上的失重主要由于剩余的有机大分子碳化引起的，失重较低。



a) 涤纶织物　　b) 聚苯胺/涤纶复合织物

c) 铜/涤纶复合织物　　d) 铜/聚苯胺/涤纶复合织物

图 3　不同织物的热重曲线

Fig. 3　Thermogravimetric curves of different textures

表1　织物热重曲线数据分析

Tab.1　Data analysis of thermogravimetric curves of textures

样品	第1阶段失重率/%	第2阶段特征参数				第3阶段失重率/%	残渣率/%
		初始分解温度/℃	最大分解温度/℃	结束分解温度/℃	失重率/%		
涤纶织物	0.53	377.5	449.13	522.52	81.87	1.85	15.75
聚苯胺/涤纶复合织物	3.24	352.4	445.56	531.05	82.50	5.44	8.82
铜/涤纶复合织物	0.81	377.8	438.74	521.18	49.38	1.05	48.76
铜/聚苯胺/涤纶复合织物	1.58	377.7	432.85	516.83	47.28	1.58	49.56

2.4　方阻与电磁屏蔽效能

涤纶织物、聚苯胺/涤纶复合织物、铜/涤纶复合织物和铜/聚苯胺/涤纶复合织物的方阻如表2所示。从表2中可以看出，聚苯胺膜和铜膜均可使织物具有一定的导电能力，其中聚苯胺/涤纶复合织物方阻大于铜/涤纶复合织物，这主要是由于导电聚苯胺和金属铜的导电机理不同所致。导电聚苯胺的导电机理是聚苯胺经质子酸掺杂后，电荷在分子链上的迁移或链间的跃迁实现的，而金属导电机理主要是由于导体内部存在大量可以自由移动的自由电子，这使得金属铜的导电能力明显大于导电高分子的导电能力。从表2中也可看出铜/聚苯胺/涤纶复合织物的方阻比铜/涤纶复合织物的方阻小，主要是因为聚苯胺使得形成的铜致密性好，电子导通能力强，因此方阻降低。

表2　不同样品的方阻

Tab.2　Square resistance of different samples

样品	涤纶织物	聚苯胺/涤纶复合织物	铜/涤纶复合织物	铜/聚苯胺/涤纶复合织物
方阻/(mΩ·sq^{-1})	—	900	20	18

图4分别为涤纶织物、聚苯胺/涤纶复合织物、铜/涤纶复合织物和铜/聚苯胺/涤纶复合织物的电磁屏蔽效能曲线图。一般来说，材料方阻越小，导电能力越好，电磁屏蔽能力越好。图4曲线a可见涤纶导电能力差，几乎没有电磁屏蔽能力；图4曲线b可见涤纶表面包覆了导电聚苯胺膜后，导电能力有所提高，电磁屏蔽效能可增加到5～8 dB；图4曲线c和图4曲线d可见铜/涤纶复织物和铜/聚苯胺/涤纶复合织物中，铜镀层能使复合织物的导电能力大大增加，因此电磁屏蔽能力可达到80 dB以上，而其中铜/聚苯胺/涤纶复合织物的电磁屏蔽效能大于铜/涤纶复合织物，这主要是由于一方面聚苯胺使得铜层的晶界密度提高，电子导通能力增大，因此导电性提高，电磁屏蔽效能高；另一方面导电聚苯胺作为吸波材料[22]，而金属铜是反射为主的电磁屏蔽材料[23]，二者复合可对电磁波同时具有良好的反射和吸收能力。

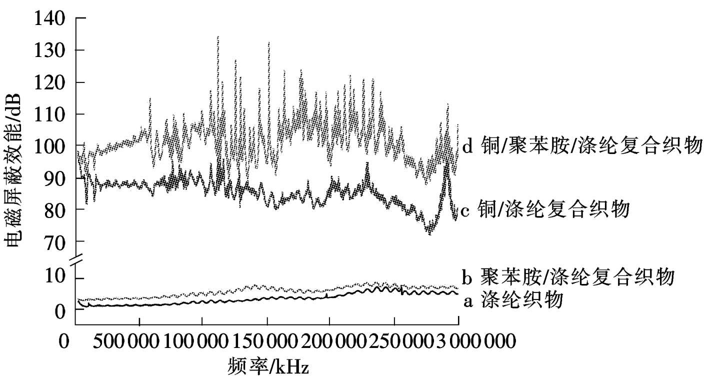


图4　不同织物的电磁屏蔽效能

Fig.4　Electromagnetic shielding effectiveness of different textures

2.5　耐腐蚀性

图5对比了铜/聚苯胺/涤纶复合织物以及铜/涤纶复合织物的腐蚀电流密度，即铜膜在质量分数为3.5%NaCl，10% HCl，10%NaOH条件下的腐蚀速率。表3是铜/聚苯胺/涤纶复合织物以及铜/涤纶复合织物在不同条件下的腐蚀速率(i_{corr})[18,23]。根据文献研究，粒径越小，腐蚀速率越小，耐腐蚀性越好[19,24]。结合图5和表3可明显看出在中性和酸碱性条件下，铜聚苯胺/涤纶复合织物腐蚀速率均较低，因此耐腐蚀

性好，与文献研究结果相符合。

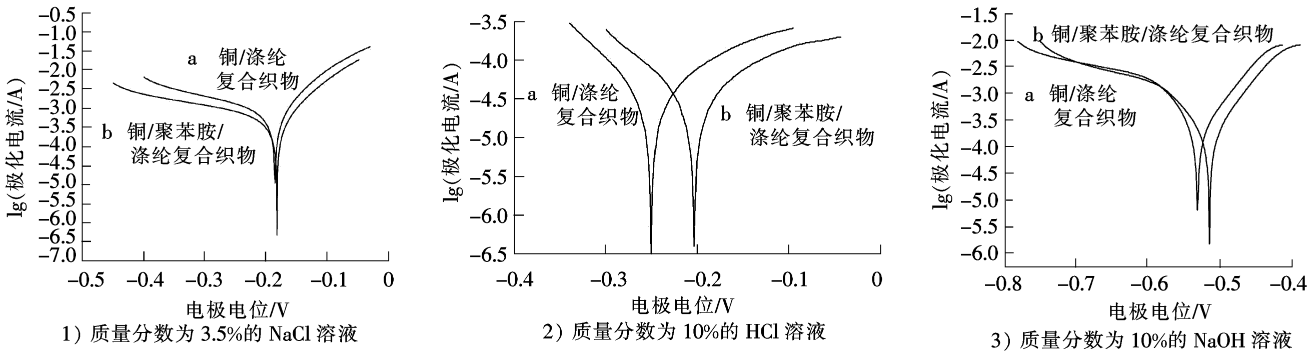


图 5 不同溶液中织物的极化曲线

Fig. 5 Tafel plots of fabrics in different solutions

2.6 结合牢度

聚酯胶带黏附前后复合织物质量如表 4 所示，铜/涤纶复合织物和铜/聚苯胺/涤纶复合织物铜的质量减少率分别为 0.44％和 0.23％，因此聚苯胺作为中间层使得铜镀层的结合力增大。这是因为以聚苯胺作为中间层，其苯环大分子结构与涤纶织物的苯环之间具有 π-π 吸引力作用，这种吸引力作用要远大于涤纶织物与超支化聚酰胺-胺之间的范德华力，因此以超支化聚酰胺-胺负载的银离子为活化中心形成的铜镀层与基体聚苯胺/涤纶复合织物的结合能力比与基体涤纶织物的结合能力好；并且，聚苯胺上具有亲水性基团氨基，大大增大了复合织物的亲水性，使得织物能够均匀吸附超支化络合液，使负载离子排布均匀，铜粒子粒径减小，排列更加紧凑，表示铜镀层与基体的结合面积增大，则结合力增大[25]。

表 3 铜/聚苯胺/涤纶复合织物和铜/涤纶复合织物在不同溶液中的腐蚀电流密度

Tab. 3 Corrosion rate of Cu/PANI/PET and Cu/PET in different solutions

样品	腐蚀速率 i_{corr}/(A · cm^{-2})		
	3.5% NaCl	10% HCl	10% NaOH
铜/涤纶复合织物	4.509×10^{-5}	9.455×10^{-4}	$4.775\,7\times10^{-4}$
铜/聚苯胺/涤纶复合织物	3.829×10^{-5}	5.928×10^{-4}	3.434×10^{-4}

表 4 不同基底表面铜膜的结合牢度

Tab. 4 Color fastness of copper films on different substrates

样品	黏附前织物质量/g	黏附后织物质量/g	脱落金属质量/g	脱落金属比例/%
铜/涤纶复合织物	0.475 3	0.473 2	0.002 1	0.44
铜/聚苯胺/涤纶复合织物	0.468 1	0.466 9	0.001 1	0.23

3 结 语

本文用超支化聚酰胺-胺/Ag^+对涤纶织物和聚苯胺/涤纶复合织物进行活化处理后化学镀铜，并测定其 SEM，XRD，TG、电磁屏蔽效能等进行对比分析。结果显示，引入聚苯胺作为中间层，可有效降低镀层金属粒子平均粒径，热稳定性和耐摩擦性等性能均有所提高，且在 300 kHz～3 GHz 频率范围内铜/聚苯胺/涤纶复合织物的电磁屏蔽效能最高可达 130 dB。对比防电磁波纺织品行业标准（FTTS-FA-03），铜/聚苯胺/涤纶复合织物的电磁屏蔽效能不仅能满足民生用途，且在专业用途上也能达到“AAAAA”级别。

参考文献/References：

[1] JIANG S X, GUO R H. Electromagnetic shielding and corrosion resistance of electroless Ni-P/Cu-Ni multilayer plated polyester fabric[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(17/18): 4274-4279.

[2] MUTHUKUMAR N, THILAGAVATHI G. Development and characterization of electrically conductive polyaniline coated fabrics[J]. Indian Journal of Chemical Technology, 2012, 19(6):434-441.

[3] RUBE ŽIEN Š V, BALTUĖNIKAITĖ J, VARNAITĖ-ŽURAVLIOVA S, et al. Development and investigation of electromagnetic shielding fabrics with different electrically conductive additives[J]. Journal of Electrostatics, 2015, 75:90-98.

[4] HONG Y K, LEE C Y, JEONG C K, et al. Electromagnetic interference shielding characteristics of fabric complexes coated with conductive polypyrrole and thermally evaporated Ag[J]. Current Applied Physics, 2001, 1(6):439-442.

[5] LU Y X, JIANG S H, HUANG Y M. Ultrasonic-assisted electroless deposition of Ag on PET fabric with low silver content for EMI shielding[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(16/17):2829-2833.

[6] CHEN H C, LEE K C, LIN J H, et al. Comparison of electromagnetic shielding effectiveness properties of diverse conductive textiles via various measurement techniques[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007,192:549-554.

[7] GUO R H, JIANG S Q, YUEN C W M, et al. Influence of nickel ions for electroless Ni-P plating on polyester fabric[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2012, 9(2):171-176.

[8] LU Y. Electroless copper plating on 3-mercaptopropyltriethoxysilane modified PET fabric challenged by ultrasonic washing[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(20):8430-8434.

[9] HAN E G, KIM E A, OH K W. Electromagnetic interference shielding effectiveness of electroless Cu-plated PET fabrics[J]. Synthetic Metals, 2001, 123(3):469-476.

[10] GAN X, WU Y, LIU L, et al. Electroless plating of Cu-Ni-P alloy on PET fabrics and effect of plating parameters on the properties of conductive fabrics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 455:308-313.

[11] WANG L L, TAY B K, SEE K Y, et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon-based materials prepared by screen printing[J]. Carbon, 2009, 47(8): 1905-1910.

[12] JAGATHEESAN K, RAMASAMY A, DAS A, et al. Electromagnetic shielding behaviour of conductive filler composites and conductive fabrics-A review[J]. Indian Journal of Fibre & Textile Research, 2014, 39(3): 329-342.

[13] KAYNAK A, HÅKANSSON E. Characterization of conducting polymer coated fabrics at microwave frequencies[J]. International Journal of Clothing Science and Technology, 2009, 21(2/3):117-126.

[14] KIM B R, LEE H K, PARK S H, et al. Electromagnetic interference shielding characteristics and shielding effectiveness of polyaniline-coated films [J]. Thin Solid Films, 2011, 519(11): 3492-3496.

[15] ZHAO Y P, CAI Z S, ZHOU Z Y, et al. Fabrication of conductive network formed by polyaniline-ZnO composite on fabric surfaces[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(18): 5887-5891.

[16] 符晓兰. 织物表面金属/导电高分子复合层的构建和性能研究[D].上海:东华大学, 2010.
FU Xiaolan. The Preparation and Characterization of Matal/Conducting Polymer on the Surface of Fabric[D]. Shanghai: Donghua University, 2010.

[17] STEMPIEN Z, RYBICKI T, RYBICKI E, et al. In-situ deposition of polyaniline and polypyrrole electroconductive layers on textile surfaces by the reactive ink-jet printing technique[J]. Synthetic Metals, 2015, 202: 49-62.

[18] 檀国登,沈勇,张惠芳,等. HBP-NH_2/Ag^+活化涤纶织物的化学镀铜工艺[J].印染,2014(13):9-13.
TAN Guodeng, SHEN Yong, ZHANG Huifang, et al. Electroless copper plating of PEI fabric activated with HBP-NH_2/Ag^+ substrate [J]. Dyeing & Finishing, 2014(13):9-13.

[19] 颜峰,沈勇,张惠芳,等. G2.0-NH_2/Ag^+活化液在织物化学镀中的应用[J].印染,2012(19):1-5.
YAN Feng, SHEN Yong, ZHANG Huifang, et al. Application of G2.0-NH_2/Ag^+ activating solution to electroless copper plating of PET fabric[J]. Dyeing & Finishing, 2012(19):1-5.

[20] 李伟平. 导电聚苯胺的制备及其电磁性能的研究[D]. 大连:大连理工大学, 2007.
LI Weiping. The Research on Preparation and Eleetromagnetic Characters of Polyaniline [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2007.

[21] 李园园. 铜基纳米材料的制备与表征及其抗菌性能[D]. 开封:河南大学, 2013.
LI Yuanyuan. Preparation and Characterization of Copper-based Nanomaterials and their Antibacterial Activities[D]. Kaifeng: Henan University, 2013.

[22] 梁燕. 盐酸掺杂聚苯胺和聚苯胺/银复合材料的制备及吸波性能研究[D]. 北京:北京交通大学, 2012.
LIANG Yan. Study on the Synthesis and Microwave Absorbing Property of PANI-HCl and PANI-HCl/Ag^+ Composites[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2012.

[23] 赵灵智,胡社军,何琴玉,等.电磁屏蔽材料的屏蔽原理与研究现状[J].包装工程,2006,27(2):1-4.
ZHAO Lingzhi, HU Shejun, HE Qinyu, et al. Shielding principle and research progress of electrom agnetic shielding materials[J]. Packing Engineering, 2006, 27(2):1-4.

[24] STEFECKA M, KANDO M, MATSUO H, et al. Electromagnetic shielding efficiency of plasma treated and electroless metal plated polypropylene nonwoven fabrics[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(6): 2215-2217.

[25] MAMSFELD F. Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves[J]. Corrosion Science, 2005, 47 (12): 3178-3186.

[26] 覃奇贤, 刘淑兰. 镀层与基体的结合力[J]. 电镀与精饰, 2010, 32(1): 34-36.
TAN Qixian, LIU Shulan. Adhesion of coating with substrate[J]. Electroplating & Finishing, 2010, 32(1): 34-36.