

木制品表面的金属化及其电镀铜的研究^{*}

孙向英 刘 斌 徐金瑞

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 讨论了聚苯胺在木制品表面形成的条件, 研究以苯胺为有机单体在木制品表面氧化形成导电聚苯胺膜的电镀技术。

关键词 金属化, 聚苯胺, 木制品

分类号 TQ 153.3

导电聚合物由于具有优异的物理化学特性而引起人们极大的兴趣。目前, 在金属材料表面, 用电化学聚合方法制备导电有机膜的报道已有不少^[1], 但在非金属表面制备导电聚合膜, 使非金属材料表面金属化的研究才刚刚开始。以往非金属材料表面金属化, 大多需要耗费大量 Pd, Sn, Cu 等金属, 成本较高, 且使用有毒的甲醛, 操作环境差, 污染严重。长期以来, 人们致力于取代化学镀的直接电镀新技术研究^[2]。本文的研究是以木块为非金属材料, 苯胺为有机单体, 在木块表面上氧化形成导电聚苯胺膜, 应用聚苯胺有机涂层直接引进电镀技术。该法可取代传统的催化和化学镀的金属工艺, 具有省去了传统工艺中的金属催化剂、还原剂等, 简化了废水处理, 并可以缩短电镀工序, 节约成本和提高质量等优点。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 苯胺, 硫酸, 过氧化氢, 硫酸铜, 均为 AR 级; 铬酐为 CP 级。

1.1.2 催化液的配制 对甲苯磺酸 ($0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 对甲苯磺酸钠 ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 异丙醇 (体积分数为 0.10), 苯胺 (体积分数为 0.03), 明胶 (适量)。对甲苯磺酸对于有机单体发生聚合反应至关重要, 对甲苯磺酸钠可以提供掺杂到聚合物膜中的阴离子, 有机异丙醇改善催化溶液的稳定性, 明胶改善聚苯胺形成的涂覆性。

1.1.3 氧化剂溶液的配制 分别配制浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 KIO_3 溶液作为氧化剂。

1.1.4 活化液的配制 取 10 mL 浓 H_2SO_4 溶于装有适量蒸馏水的烧杯中, 待其冷却后再加入 6.25 mL H_2O_2 (体积分数为 0.30), 搅拌均匀后移入 250 mL 容量瓶中, 加水稀释到刻度线摇匀即可。

1.1.5 出光液的配制 分别取 1.5 mL HNO_3 和 0.5 mL HCl 倒入烧杯中, 加蒸馏水至 50

^{*} 本文 1996-11-25 收到; 福建省自然科学基金资助项目

mL,搅拌均匀即得。

1.1.6 钝化液的配制 称取 5 g 铬酐溶于适量蒸馏水中,加入 1.0 mL H_2SO_4 和适量 NaCl 后搅拌,溶解并蒸馏水到 50 mL,搅拌均匀即可。

1.1.7 仪器 MF-19 型万用电表;KYKY-100 型扫描电镜(中国科学院科学仪器厂)。

1.2 聚苯胺在木制品表面的形成

首先,取一木块,用砂纸将其表面磨细、光滑后洗干净,浸泡在 50 mL 酸性($\text{pH}=0.5$)的催化溶液中 30 min,并加入 2 滴表面活性剂(OP-10),以抑制苯胺的自动催化氧化。其次,取出木块用水冲洗,浸泡在 30 mL 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酸性氧化剂溶液中。然后再取出木块冲洗后,再次浸泡在原酸性催化溶液中 30 min,然后冲洗后浸泡在 40 mL 活化溶液中 10 min。这时,木块表面有墨绿色聚苯胺形成,木块已由原来的不导电性变为导电性,电导率达 $10^{-2} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 数量级,表明木块表面已金属化。

1.3 表面金属化的木块用于电镀铜

将含有聚苯胺的木块冲洗后,浸泡在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中数分钟,取出冲洗,置于电镀铜液中,先在 $1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 下电镀 1 h 后,然后在 $3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 下电镀至浸泡在镀液中的木块完全镀上铜为止。取出后浸泡在出光液中数秒钟,再放入钝化液中数秒钟,同时不停地摇动,使表面形成一层钝化膜,防止铜镀层氧化。最后取出木块放置一段时间,再放入沸水数秒钟后取出,用力甩水放置,使其干燥。这时木块表面上镀上一层均匀的光亮铜,即实现了木块表面金属化后进行的电镀。

2 结果与讨论

2.1 影响导电聚合膜形成的因素

2.1.1 氧化剂的选择 分别以 KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 KIO_3 为氧化剂进行比较实验,结果发现 KIO_3 氧化效果最差,氧化后的木块上聚苯胺的稳定性差、电阻大;而 KMnO_4 效果最好。本实验中以 KMnO_4 的效果最好,浓度为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{pH}=2$) 的氧化液,氧化时间为 0.5 h。

2.1.2 催化时间和酸度的影响 以苯胺为主成分的催化液对木块进行了两次催化。经实验证明,第一次催化的最佳时间为 2 h,第二次催化最佳时间为 1 h,酸度以 pH 为 0.5 较为适宜,催化液中含有的对甲苯磺酸(钠)量的多少对整体影响不大。

2.1.3 表面活性剂的影响 分别以壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10)和吐温为表面活性剂进行实验,发现前者的效果较好。实验中均采用表面活性剂 OP-10。

2.1.4 聚合次数的影响 将木块进行重复聚合,当重复第三次时,大量的聚苯胺粉末从木块表面脱落下来,说明这时聚苯胺在木块上的附着力不强。实验表明,重复聚合二次效果最佳。

2.2 膜的性质

2.2.1 稳定性 将附有聚苯胺膜的木块在空气中放置 30 d,其导电率基本不变,说明该导电膜在空气中有良好的稳定性。

2.2.2 电镀铜试验 将涂覆有聚苯胺膜的木块置于含 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 等添加剂的电镀液中。首先在 $1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 下电镀 1 h,然后在 $3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 下电镀 1 h,得到致密的光亮铜镀层,经出光液、钝化液处理后,镀层不易被氧化。

2.3 导电聚合膜的微观形貌

将木块、涂有聚苯胺木块及电镀铜后的木块进行表面、横断面扫描电镜,得到图1~5.图1

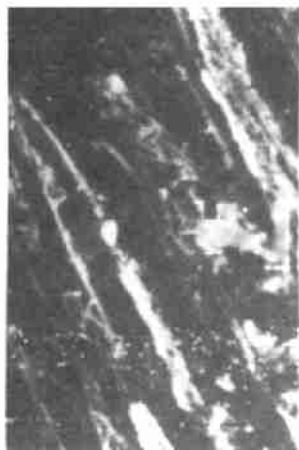


图1 木块表面的 SEM

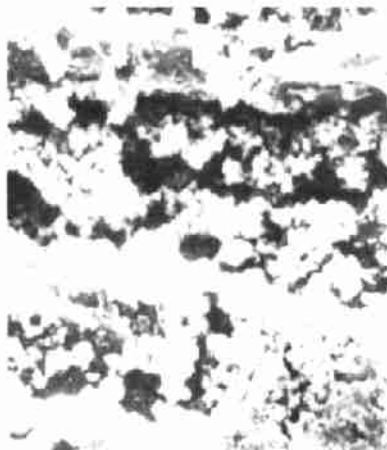


图2 涂有聚苯胺的木块表面 SEM



图3 涂有聚苯胺的木块断面 SEM

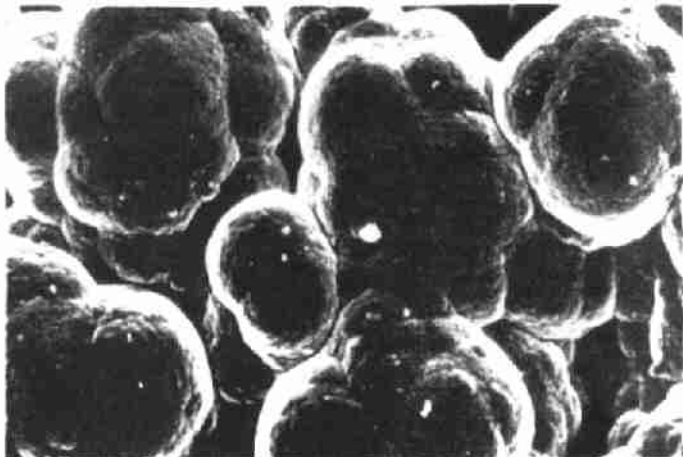


图4 电镀铜后的木块表面 SEM(铜部分放大)

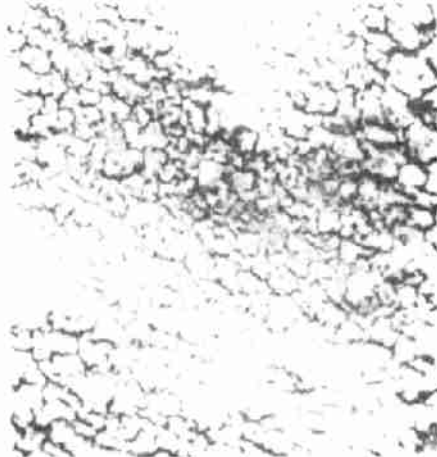
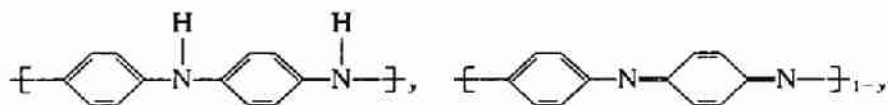


图5 电镀铜后的木块表面 SEM

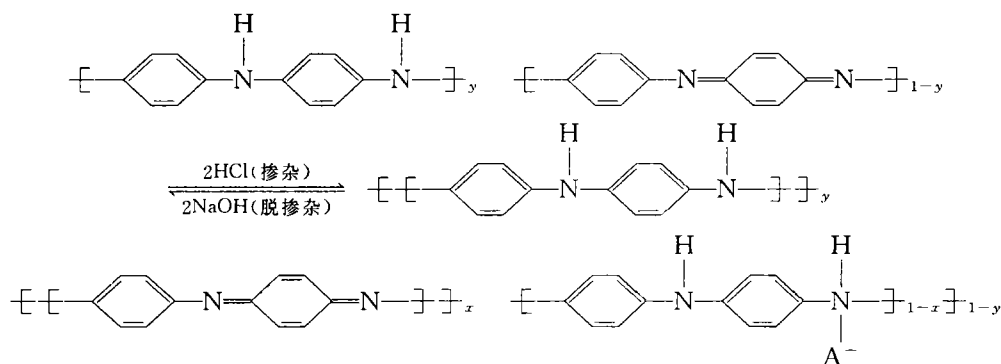
为木块表面 SEM(扫描电镜照片),可见到明显的木块纤维纹理.图2为涂有聚苯胺的木块表面 SEM,可见木块的纤维纹理已消失被覆盖一片致密的聚苯胺粉末;图3是其断面 SEM,从图可以看出,聚苯胺粉末致密覆盖在木块表面,但只是与木块纤维形成简单复合物.图4,图5为电镀铜的 SEM.从图4可以看出铜在聚苯胺表面以铜核形式形成的,它首先在聚苯胺膜上形成铜核,然后以铜核为核心进行成核蔓延生长而沉积铜.铜核密度随着时间而增长,铜核之间的桥接,使得最终获得无孔隙的致密铜层(图5).

2.4 机理探讨

在一定的介质条件下,选用合适的氧化剂在常温下即可氧化聚合得到聚苯胺,其结果式为



其中 y 值为表征聚苯胺的氧化还原程度, 其值在 0 和 1 之间. 但完全还原型 ($y=1$) 和完全氧化型 ($y=0$) 都为绝缘体. 只有为氧化单元数和还原单元数相等 ($y=0.5$) 的中间氧化态—翠绿亚胺通过质子酸掺杂后可变成导体. 质子酸的掺杂没有改变聚苯胺链上的电子数目, 只是质子进入高聚物链上使链带正电, 为维持电的中性, 对阴离子也进入高聚物链即



其中 $\text{A}=\text{Cl}^-$, ClO_4^- (对阴离子); $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$; x 为表征聚苯胺的掺杂程度. 这说明聚苯胺掺杂后形成了极化子, 即半醌自由基, 它是导电聚合物的载流子, 使导电聚合物有良好的导电性^[3].

本实验的质子酸掺杂是以 H_2SO_4 为掺杂剂 (对甲苯磺酸钠提供大阴离子), 在 pH 为 1~7 范围内其导电率几乎不变, 达到 $10^{-2} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$. 吸附氧化剂的木块浸到苯胺单体硫酸溶液中, 苯胺发生氧化聚合在木块表面生成墨绿色的聚苯胺膜, H_2SO_4 作掺杂剂使膜具有高的导电率. 这使得铜在聚苯胺表面以铜核形式形成致密的镀铜层, 实现了非金属材料木块的电镀.

参 考 文 献

- 1 孙向英, 刘 斌, 徐金瑞. 聚苯胺掺杂氨基化合物修饰电极的制作及其 pH 特性研究. 分析化学, 1996, 24 (1): 120~122
- 2 蔡积庆. 印制板直接孔金属化电镀. 电镀与环保, 1994, 14(4): 8~10
- 3 黄维垣, 闻建勋. 高技术有机高分子材料进展. 北京: 化学工业出版社, 1994. 204~206

Metallization of the Surface of Wood Product and Its Copper Electroplating

Sun Xiangying Liu Bin Xu Jinrui

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou) •

Abstract A discussion is devoted to the conditions under which polyanilines can be formed on the surface of wood product. A study is made on electroplating technique by which aniline as an organic monomer oxidize to from a conducting polyanilines film on the surface of wood product.

Keywords polyanilines, metallization, wood product