

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.05.013

硬质 PMI 泡沫的表面化学镀及其电磁性能

王爱峰^{1,2}, 张广成¹, 李建伟¹, 史学涛¹

[1. 西北工业大学理学院, 西安 710072; 2. 成都飞机工业(集团)有限责任公司, 成都 610092]

摘要:通过化学镀铜使聚甲基丙烯酸酯亚胺(PMI)泡沫塑料表面金属化,探究镀液中络合剂、稳定剂、添加剂的种类、浓度等因素对镀层性质的影响,并采用X射线衍射仪、X射线光电子能谱仪、扫描电子显微镜等分析方法表征了化学镀工艺对镀层结构的影响规律。优化出铜镀层性能最好的配方为:质量浓度均为15 g/L的乙二胺四乙酸和酒石酸钾钠作复合络合剂,质量浓度为0.25 g/L的亚铁氰化钾作稳定剂,并采用三乙胺+苯亚磺酸钠作添加剂。镀层表面电导率随反应时间的增大逐渐上升,当沉积时间为70 min时,铜镀层的电导率为 1.06×10^4 S/m;化学镀铜泡沫的电磁屏蔽性能在低频下最高达-44 dB左右,高频下最高达-53 dB左右。

关键词:聚甲基丙烯酸酯亚胺泡沫;化学镀铜;电导率;电磁屏蔽

中图分类号: TQ320.67+3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)05-0065-06

Electroless Copper Plating Technology of Rigid PMI Foam and Its Electromagnetic Properties

Wang Aifeng^{1,2}, Zhang Guangcheng¹, Li Jianwei¹, Shi Xuetao¹

[1. School of Natural and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. AVIC Chengdu Aircraft Industry (Group) Co., Ltd., Chengdu 610092, China]

Abstract: With polymethacrylimide (PMI) foam as matrix, surface metallization was achieved by electroless plating, and the effects of complexing agent, stabilizer, additive concentration and types on the properties of the coating were explored. Some equipments were applied to characterize the influence of electroless plating process on the coating structure, such as X ray diffraction, X ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscope and so on. The optimum formula for copper plating was obtained as follows: ethylenediamine tetraacetic acid and sodium potassium tartrate with a mass concentration of 15 g/L as complex agents, potassium ferricyanide with a mass concentration of 0.25 g/L as a stabilizer, triethylamine and sodium benzenesulfonic acid as additives. The surface conductivity of the coating increased with the increase of reaction time. When the deposition time was 70 min, the conductivity of copper coating was 1.06×10^4 S/m. The electromagnetic shielding performance of the electroless copper plated foam was up to about -44 dB at low frequency and -53 dB at high frequency.

Keywords: polymethacrylimide foam; electroless copper plating; conductivity; electromagnetic shielding

聚甲基丙烯酸酯亚胺(PMI)泡沫是一类高强度、高模量的轻质、交联、硬质泡沫塑料,具有100%的闭孔结构,突出的化学及结构稳定性、高的热变形温度(180~250℃)和优异的力学性能。在密度相同的情况下,PMI泡沫的力学强度明显优于其它种类的硬质泡沫,与交联聚氯乙烯、聚氨酯等硬质泡沫塑料相比具有更高的力学强度、模量和抗蠕变性能,其耐热性能达到240℃,是目前耐热性最好的硬质泡

沫,可以满足190℃的固化工艺对尺寸稳定性的要求^[1]。

此外,PMI泡沫具有优良的电绝缘性和较低的介电常数,使得PMI泡沫具有良好的透波性。PMI泡沫可与玻纤或碳纤蒙皮材料复合制成夹层复合材料,并进一步制成天线雷达罩等结构部件应用于航空航天领域^[2]。

化学镀是指在外加电流的条件下,溶液中的

通讯作者: 张广成,教授,博士生导师,主要研究方向为高性能泡沫塑料的制备及应用、树脂基复合材料的结构与性能、工程塑料改性、通用高分子材料的高性能化 E-mail: zhangguc@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2019-03-25

引用格式: 王爱峰,张广成,李建伟,等. 硬质 PMI 泡沫的表面化学镀及其电磁性能[J]. 工程塑料应用,2019,47(5):65-70.

Wang Aifeng, Zhang Guangcheng, Li Jianwei, et al. Electroless copper plating technology of rigid PMI foam and its electromagnetic properties[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):65-70.

金属离子在还原剂的作用下还原成金属原子,在基体表面形成自催化活性中心^[3],最后沉积成金属镀层的过程。材料表面金属化后可赋予材料更为优异的物理化学性能,如导电导热性、电磁屏蔽性能、光学性能、催化性能、抗菌性、耐磨性和装饰性等^[3],大大拓宽材料的用途。如将泡沫表面金属化,再结合基体材料的多孔结构和表面导体材料的特性,可以增强材料对电磁波的传导和反射作用,进而使材料表现出优异的电磁屏蔽效应^[4-7]。

笔者采用硬质 PMI 泡沫为基体,研究其表面粗化、活化、化学镀铜的最佳工艺,通过探究镀液中络合剂、稳定剂、添加剂的种类与浓度对镀层性能的影响,优化出硬质闭孔泡沫表面化学镀铜的最佳工艺;采用 X 射线衍射 (XRD) 仪、X 射线光电子能谱 (XPS) 仪、扫描电子显微镜 (SEM) 等分析方法表征其工艺对镀层结构的影响规律,并进一步研究了应用最优工艺表面金属化的 PMI 泡沫在电磁领域的屏蔽性能和传导特性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PMI 泡沫: 密度 200 kg/m³, 浙江中科恒泰新材料公司;

亚铁氰化钾、氢氧化钠 (NaOH)、聚乙二醇 (PEG): 分析纯, 天津天力化学试剂公司;

酒石酸钾钠 (Tart): 分析纯, 天津福晨化学试剂厂;

苯亚磺酸钠: 纯度 98%, 上海麦克林生物化学公司;

苯并三氮唑 (BTA): 分析纯, 天津科密欧化学试剂公司;

无水碳酸钠、乙二胺四乙酸 (EDTA)、五水合硫酸铜、三乙胺、甲醛、氯化钯 (PdCl₂)、氯化亚锡 (SnCl₂): 分析纯, 广东光华科技公司;

盐酸 (HCl): 分析纯, 成都科隆化学品公司;

2,2'-联吡啶 (BPY): 分析纯, 郑州派尼化学试剂厂。

1.2 仪器及设备

电热鼓风干燥箱: 101 型, 北京科伟永兴仪器公司;

集热式电磁恒温加热磁力搅拌器: DF-101S 型, 常州百翔实验仪器厂;

真空干燥箱: DZF-6051 型, 南京华奥干燥设备公司;

分析天平: FA2004 型, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司;

XRD 仪: D2 PHASER X 型, 德国布鲁克 AXS 公司;

XPS 仪: Kratos Axis Ultra DLD 型, 英国 Kratos 公司;

SEM: JSM-6360LV 型, 日本 JEOL 公司;

安捷伦矢量网络分析仪: Agilent N5230C 型, 深圳市盛腾仪器仪表公司;

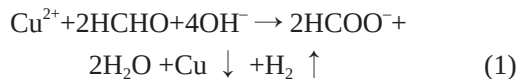
欧姆表: TO-3 型, 德国菲舍尔公司。

1.3 实验过程

(1) 粗化: 将 PMI 泡沫试样浸入无水乙醇中, 经 5~10 min 浸泡冲洗进行除油, 再将其浸泡入 2.5 g/L NaOH 和 2.5 g/L 无水碳酸钠水溶液中 10 min 进行粗化, 取出, 洗净, 然后置于浓度 10 mL/L 硫酸水溶液中 10 min, 取出, 洗净。

(2) 敏化、活化: 采用一步活化法, 将粗化后的 PMI 泡沫置于 2~3 g/L PdCl₂, 0.05~0.15 L HCl 和 100~150 g/L SnCl₂ 的水溶液与 150 g/L SnCl₂ 胶体溶液混合反应的一步法活化液中活化 1~1.5 h, 待 PMI 泡沫表面呈褐色至红棕色时取出浸入蒸馏水中解胶, 洗净。

(3) 化学镀铜: 加入 5~15 g/L 主盐离子无水硫酸铜和一定浓度的复配络合剂 EDTA 和 Tart 后加热搅拌, 溶液均匀后, 加入 NaOH 调节 pH 为 12~13, 加入稳定剂亚铁氰化钾, 复合添加剂 (三乙胺 + 苯亚磺酸钠, 或 BPY+PEG), 甲醛 8~12 g/L, 将泡沫固定镀液中, 40~45℃ 搅拌条件下加镀 1~2 h, 添加 NaOH 保持 pH 恒定。化学镀铜反应式见式 (1):



(4) 浸泡钝化: 泡沫镀层均匀稳定时, 取出, 浸入 0.27 g/L 的 BTA 溶液中 3~5 min 后取出烘干。

1.4 性能测试与表征

(1) 镀层铜含量与镀层沉积速率: 采用分析天平测量化学镀铜前后泡沫的铜含量及沉积速度。镀层铜含量按式 (2) 计算, 沉积速率按式 (3) 计算。

$$W = \frac{m_1 - m_0}{s} \quad (2)$$

$$V = \frac{m_1 - m_0}{st} \quad (3)$$

式中: W——镀层铜含量, g/m²;

m_1 ——化学镀铜后泡沫质量, g;
 m_0 ——化学镀铜前泡沫质量, g;
 s ——泡沫块的表面积, m^2 ;
 V ——镀层沉积速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$;
 t ——反应时间, min。

(2) 镀层结晶结构: 采用 XRD 仪分析不同添加剂的镀层结晶结构。

(3) 镀层元素成分: 采用 XPS 仪分析。

(4) 镀层表面形貌: 采用 SEM 观察。

(5) 电磁屏蔽性能: 采用矢量网络分析仪在 0.95, 1.0, 1.05 GHz 频率下对泡沫天线的驻波比进行测试, 测试金属化泡沫在低频 6.57 ~ 9.9 GHz, 高频 11.9 ~ 18 GHz 下的电磁屏蔽性能。

(6) 表面电阻率测试: 采用欧姆表对金属化泡沫的表面电阻率进行测试。

2 结果与讨论

2.1 络合剂浓度对镀层沉积速率、铜含量的影响

选用不同浓度的复合络合剂, 即等质量浓度的 EDTA 和 Tart 为复合络合剂, 对 PMI 泡沫进行化学镀, 得到的镀层铜含量、镀层沉积速度与复合络合剂浓度的关系, 如图 1 所示。

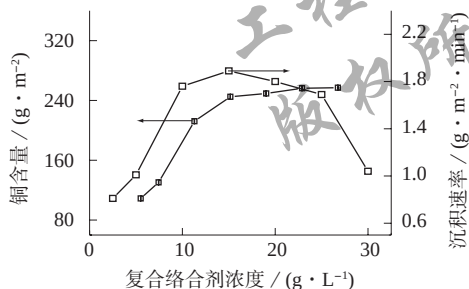


图1 络合剂浓度与镀层铜含量、沉积速率的关系

由图1可知, 随着复合络合剂浓度的增大, 镀层中铜含量持续增加, 最后反应趋于稳定, 镀层铜含量基本保持不变。而镀层沉积速率却是先增大后减小, 主要是因为络合剂含量较低时, 络合作用较弱, 自催化反应持续进行, 速率不断加大; 随着络合剂含量的增大, 导致镀液中 Cu^{2+} 的络合物含量相对增多, 会促进 Cu^{2+} 的歧化反应, 镀液的稳定性降低, 有效沉积速率也逐渐减慢, 因此选用络合剂最佳浓度为 30 g/L, 即 EDTA 和 Tart 均为 15 g/L。

2.2 稳定剂浓度对镀层沉积速率、外观质量、结晶结构的影响

镀层外观质量选用 1 ~ 10 分为指标, 1 分表明镀层灰暗、不连续, 质量最差, 10 分表明镀层细腻、

光亮, 质量最好。分别向基础镀液中添加不同浓度的亚铁氰化钾, 测试其对化学镀铜定位沉积速率和镀层光亮度的影响, 结果如图 2 所示。

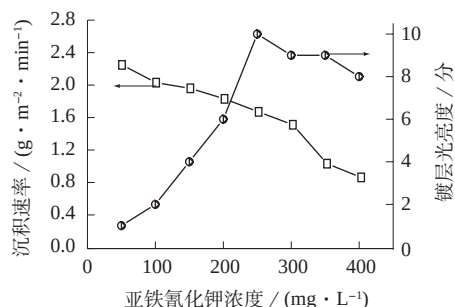


图2 稳定剂浓度与沉积速率和镀层质量的关系

稳定剂亚铁氰化钾作用机理是使铜的还原电位向负极移动, 极化度增加, 阻碍铜的还原析出, 降低反应速率, 改善铜镀层质量^[8]。稳定剂含量较低时, 镀液反应速率较大, 镀层晶粒较大, 由于副反应的存在, 镀层颜色偏暗红; 随着稳定剂含量的增大, 稳定的效果明显, 镀层晶粒较细, 均匀度高, 镀层表面由暗红色变为亮红色。由于稳定剂过多会导致反应速率的大幅度下降, 影响镀铜的大规模生产。综合考虑反应速率和镀层质量, 采用 0.25 g/L 稳定剂。

进一步研究稳定剂亚铁氰化钾对镀层结晶结构的影响, 采用亚铁氰化钾浓度为 50, 250, 450 mg/L, 其余条件保持一致得到的化学镀铜层, 对其进行 XRD 分析, 如图 3 所示。

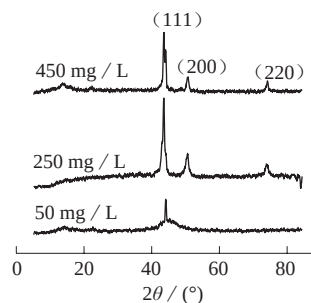


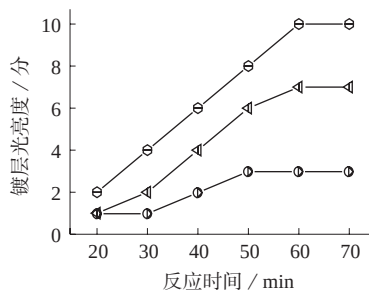
图3 不同稳定剂浓度时的镀层 XRD 谱图

图3中, 在 $2\theta=43.5^\circ, 50.7^\circ$ 和 74.2° 出现的三个尖峰对应的晶面间距分别为 0.208, 0.180, 0.128 nm。这些尖峰分别对应 (111), (200) 和 (220) 面的布拉格衍射峰, 这些都是铜晶体的面心立方体结构^[10]。可以看出稳定剂量的提高可以使铜层结晶性好, 铜镀层也就更加平整光亮, 峰形变窄。

2.3 其它添加剂对镀层质量、结晶结构的影响

控制反应时间, 对镀液不加添加剂、添加

BPY+PEG、添加三乙胺+苯亚磺酸钠所得到的化学镀铜层的质量进行评分,结果如图4所示。

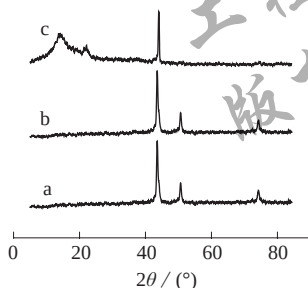


●—不加添加剂; ▲—加入BPY+PEG; ■—加入三乙胺+苯亚磺酸钠

图4 采用不同添加剂时镀层质量与反应时间的关系

三乙胺作为镀液的催化剂,和苯亚磺酸钠复配,使其更易反应,使得镀层更加平整光亮,随着反应时间的增加,镀层质量也越来越高。BPY为含硫杂环化合物抑制甲醛氧化,减缓反应,PEG可提高催化平面的亲水性,使镀层表面氢气析出^[9],有利于提高镀层表面的平整度,随着反应时间的增加,镀层质量也越来越高。由图4可看出,三乙胺+苯亚磺酸钠对镀层表现提升的效果最好。

图5为采用不同添加剂时所得镀铜层的XRD谱图。



a—不加添加剂; b—加入BPY+PEG; c—加入三乙胺+苯亚磺酸钠

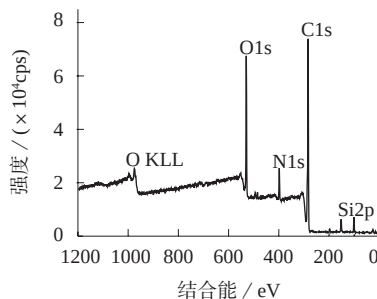
图5 采用不同添加剂时镀层XRD谱图

图5中,同样在 $2\theta=43.5^\circ, 50.7^\circ$ 和 74.2° 出现(111), (200)和(220)面的布拉格衍射峰。无添加剂时,峰形较宽;三乙胺+苯亚磺酸钠作为催化剂时,镀层结晶度高;PEG+BPY作为添加剂时,影响镀层的结晶结构,综合效果不如三乙胺+苯亚磺酸钠。

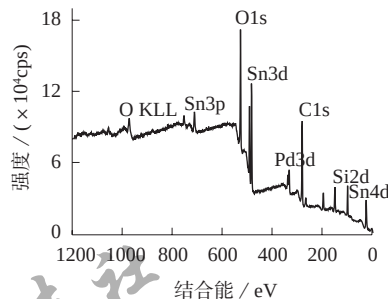
2.4 化学镀铜层XPS分析

对原始泡沫、活化后的泡沫、镀铜后未浸泡BTA放置7d的泡沫进行XPS分析,结果如图6所示。

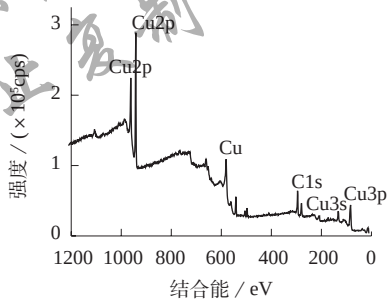
对比图6a、图6b可见,活化后的泡沫在结合能337.2 eV处出现对应的Pd3d峰,说明活化后Pd活性中心已经成功地沉积在泡沫表面;在结合能



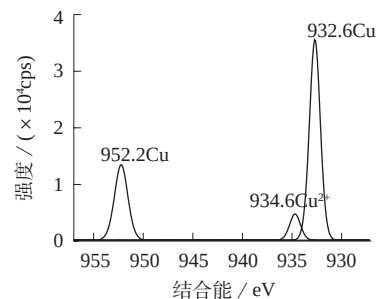
(a)



(b)



(c)



(d)

a—原始泡沫; b—活化后的泡沫;

c—化学镀铜泡沫; d—铜元素的分峰拟合图

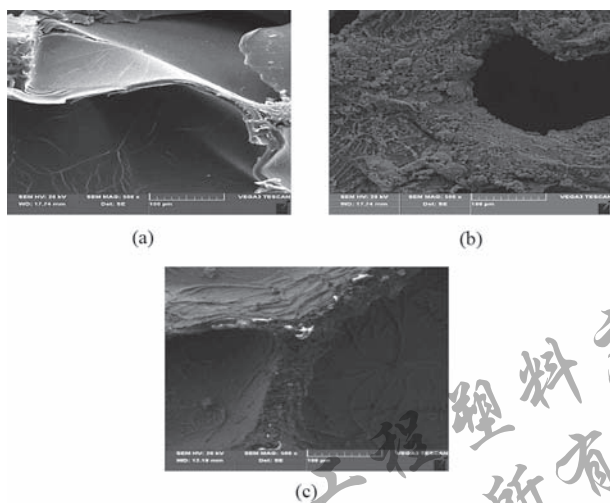
图6 XPS分析

487.75 eV和497.12 eV处可以看到Sn元素,这是由于活化液中的锡盐沉积导致。由图6c可以看到,泡沫表面沉积的镀层中的铜元素在结合能569.45, 932.6, 952.02 eV处有明显的峰。图6d是镀层表面铜元素的XPS分峰拟合图,出现结合能为932.6 eV和952.2 eV两个主要峰位,分别对应于Cu₂p_{3/2}

和 $\text{Cu}2\text{p}1/2$ (结合能) 峰。结合能 932.67 eV 处是单质铜的标准 $\text{Cu}2\text{p}3/2$ 峰,结合能 934.6 eV 的峰对应二价铜元素的标准峰,可以断定当镀层不经过 BTA 浸泡钝化,易发生氧化,生成氧化铜成分,但其中 Cu 单质的含量为 91.5% , CuO 的含量为 8.5% ,说明氧化的速度很慢,镀层中铜单质为主要成分。

2.5 化学镀铜层的形貌分析

镀液环境选用不同的条件,即静态和动态搅拌条件,得到的化学镀铜层,泡沫表面 SEM 照片如图 7 所示。



a—原始泡沫; b—静态不搅拌; c—动态搅拌

图 7 不同镀液环境下泡沫的 SEM 照片

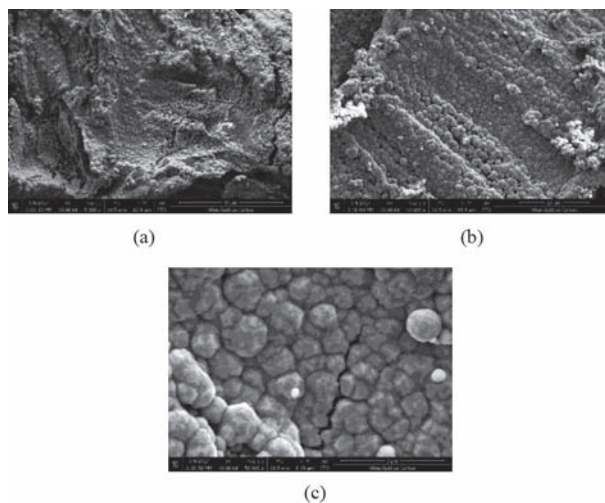
由图 7 可以看出,静态化学镀时,镀层表面较为粗糙,而在搅拌条件下,镀层更加平整均匀^[11]。这是因为静态化学镀过程中,铜离子集中在活性高的部位反应,动态搅拌下,早期镀层在力学作用下趋于平铺状态,使泡沫的催化核心分布更加均匀,搅拌有利于铜颗粒均匀沉积,结晶更加细腻,堆积更加紧凑,从而动态搅拌下镀层更光亮平整^[12]。此外,搅拌还有利于化学沉积过程中所产生的氢气及时排出,从而避免氢脆现象,有利于改善铜层质量。

图 8 为动态搅拌条件得到的泡沫镀铜层不同放大倍数的 SEM 照片。

由图 8 可见,镀层平整、晶粒均匀细腻且连续,无明显漏镀、团聚现象。

2.6 反应时间对铜镀层的表面电导率的影响

控制反应时间,即镀层沉积的时间,测定镀层表面电阻率与沉积时间的关系,换算成电导率与反应时间的关系,如图 9 所示。



放大倍数: a—5 000 ; b—10 000 ; c—50 000

图 8 镀铜层 SEM 照片

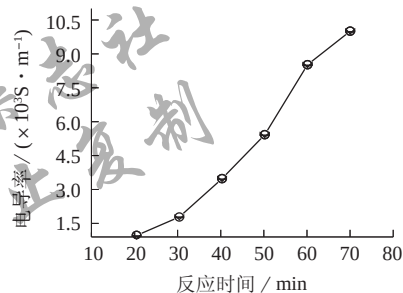


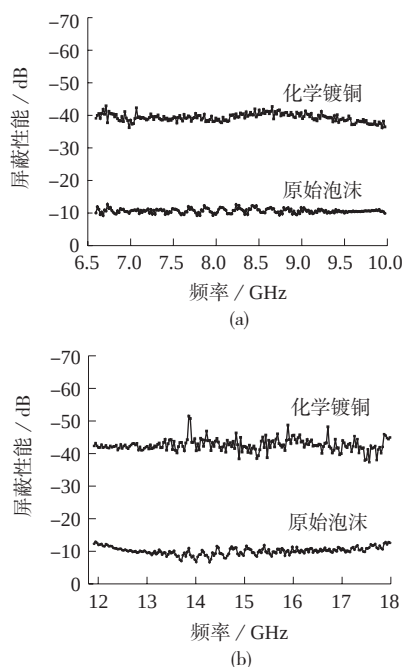
图 9 不同反应时间铜镀层的表面电导率

由图 9 可看出,随反应时间的增大,化学镀铜层的表面电导率逐渐上升,当反应时间为 20 min 时,由于镀层稀薄,不完全镀覆,镀层的电导率为 $9.89 \times 10^2 \text{ S/m}$,随着反应时间的增加,镀层逐渐加厚,电导率也逐渐上升,当反应时间为 70 min 时,铜粒子附着密实,镀层均匀、致密,镀层的电导率为 $1.06 \times 10^4 \text{ S/m}$ 。

2.7 镀铜泡沫的电磁屏蔽特性

测试了原始泡沫与化学镀铜泡沫在不同频率下的电磁屏蔽性能,如图 10 所示。

由图 10 可知,在较低频率的电磁波下,原始泡沫的电磁屏蔽性能只有 -10 dB 左右;在高频条件下,原始泡沫的电磁屏蔽效能大约为 -11 dB ,最高为 -13.19 dB 。化学镀铜后的泡沫的电磁屏蔽效能,在较低频率下最高达 -44 dB 左右,平均 -41 dB 左右,在高频下电磁屏蔽性能略有上升,最高可达 -53 dB 左右,平均为 -45 dB 左右。相较于原始泡沫,镀铜后电磁屏蔽性能大大提升,主要原因是 PMI 泡沫表面较为粗糙,且为多孔结构,电磁波一部分穿



a—6.57 ~ 9.9 GHz ; b—11.9 ~ 18 GHz

图10 原始泡沫和镀铜泡沫的电磁屏蔽性能曲线图

过孔隙进入泡沫内部,发生吸收损耗,另一部分在泡沫表面进行反射,表现出反射损耗,由于镀铜之后的泡沫表面比较粗糙,且凹凸不平,电磁波在表面或者穿过表面孔隙,在临近表面的内部发生多次反射,最后被消耗,呈现吸收损耗,导致镀铜之后的泡沫的电磁屏蔽性能相较于原始泡沫有所提升。

3 结论

通过将 PMI 泡沫表面进行除油、粗化使其呈现亲水性,通过活化工艺在泡沫表面形成催化活性中心,诱导氧化还原反应在泡沫表面发生,进而通过自催化反应形成连续镀层。PMI 泡沫化学镀铜层的性能优劣取决于镀液中各成分的浓度、种类以及镀液的环境。优化出铜镀层性能最好的配方为:质量浓度均为 15 g/L 的 EDTA 和 Tart 作复合络合剂,质量浓度为 0.25 g/L 的亚铁氰化钾作稳定剂,并采用三乙胺 + 苯亚磺酸钠作添加剂。镀层表面电导率随反应时间的增大逐渐上升,当沉积时间为 70 min 时,铜镀层的电导率为 $1.06 \times 10^4 \text{ S/m}$; 化学镀铜泡沫的电磁屏蔽性能在低频下最高达 -44 dB 左右,高频下最高达 -53 dB 左右。

参考文献

[1] 张乐,张广成. PMI 泡沫塑料及其夹层结构的高频介电性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2013(4):18-21.
Zhang Le, Zhang Guangcheng. The high-frequency dielectric properties of PMI foam and sandwich structures[J]. Fiber

Reinforced Plastics/Composites, 2013(4):18-21.

- [2] Cho S, Kikuchi K, Kawasaki A. On the role of amorphous intergranular and interfacial layers in the thermal conductivity of a multi-walled carbon nanotube-copper matrix composite[J]. Acta Materialia, 2012, 60(2):726-736.
- [3] 耿冰霜. 化学镀 Ni-W-P 三元合金工艺、组织结构及性能研究[D]. 太原:太原理工大学,2008.
Geng Bingshuang. Investigation on processes, microstructures and properties of electroless Ni-W-P alloys[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2008.
- [4] 王丽. 木材表面化学镀镍基三元合金的研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2015.
Wang Li. Study on electroless plating nickel-based ternary alloy on wood surface[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2015.
- [5] 胡佳勋. 多巴胺修饰制备表面化学镀铜复合材料的研究[D]. 广州:华南理工大学,2016.
Hu Jiaxun. Fabrication of electroless copper-plated composites by dopamine surface functionalization[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [6] Xu Y, Li Y, Xu W, et al. An ultra-light and high electromagnetic shielding effectiveness material based on melamine foam with its skeleton metallized[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2015, 26(2):1159-1171.
- [7] Xu C, Liu G, Chen H, et al. Fabrication of conductive copper-coated glass fibers through electroless plating process[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2014, 25(6):2611-2617.
- [8] Peng Y, Chen Q. Ultrasonic-assisted fabrication of highly dispersed copper / multi-walled carbon nanotube nanowires[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2009, 342(1):132-135.
- [9] Lee H D, Penkov O V, Kim D E. Tribological behavior of dual-layer electroless-plated Ag-carbon nanotube coatings[J]. Thin Solid Films, 2013, 534(2):410-416.
- [10] 马立涛,郭忠诚,朱晓云,等. 化学镀铜原理、应用及研究展望[J]. 南方金属,2009(2):20-23.
Ma Litao, Guo Zhongcheng, Zhu Xiaoyun, et al. Mechanism, applications and prospects of electroless copper plating[J]. Southern Metals, 2009(2):20-23.
- [11] 王大勇. 高速高稳定化学镀铜液体系研究[D]. 成都:电子科技大学,2016.
Wang Dayong. Research on system of high deposition rate and stability electroless copper plating[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2016.
- [12] Shao Z, Zhang Y, Zhang N, et al. Preparation and research of electroless copper on carbon fibers[J]. Advanced Manufacturing Processes, 2016, 31(1):12-17.