

PP 化学镀 Ni - Cu - P 导电粉末及其涂覆 ABS 板电磁屏蔽性能研究

刘继光 陈奎儒

(西南科技大学制造科学与工程学院, 绵阳 621010)

摘要 选用轻质聚丙烯(PP)粉末作芯材,在其表面化学镀覆 Ni - Cu - P 合金,制备出复合导电粉末并进行了测试。针对 PP 化学稳定性好、憎水性强的特点,采用了特殊的镀前处理方法。使用该导电粉末制备导电涂料并对(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)板进行涂覆,对其电磁屏蔽性能进行测试。结果表明,PP 粉末镀层表面质量好、电阻率较低,镀层电阻率随镀层中铜含量增加而降低;涂料涂覆的 ABS 板的电磁屏蔽性能较好。

关键词 聚丙烯 化学镀 Ni - Cu - P 导电粉末 电磁屏蔽

导电粉末是一种特殊功能填料,可赋予涂料、高分子材料导电、抗静电、防电磁干扰等功能,已被广泛应用于航空航天、电子、汽车等行业。导电涂料作为电磁屏蔽材料的最大优点是成本低、简单实用且适用面广。近年来,电磁屏蔽用导电涂料发展很快,在国外已有许多商品化品种,其中绝大多数是镍粉、铜粉、银粉及炭黑等填充性导电涂料。但它们分别存在一些不足,如金属粉末价格较贵、密度大、易沉降、易氧化;炭黑所需添加量较大(30%),使制品变脆等^[1]。

笔者采用化学镀方法对轻质聚丙烯(PP)粉末进行表面金属化改性,制备轻质导电粉末,并配制导电涂料涂覆于(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)板上,经测试,该板的电磁屏蔽性能良好。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: 粉末,中石油玉门油田公司炼油化工总厂;
硫酸镍:分析纯,成都联合化工试剂研究所;
硫酸铜:分析纯,天津科密欧化学试剂中心;
次亚磷酸钠:分析纯,成都科龙化工试剂厂;
柠檬酸钠:分析纯,成都科龙化工试剂厂;
铜粉:75 μm ,天津市博迪化工有限公司;
ABS 板:市售。

1.2 仪器与设备

恒温磁力搅拌器:78HW - 1 型,杭州仪表电机有限公司;

电炉:DL - 1 型,北京中兴伟业仪器有限公司;

pH 计:PHB - 8 型,上海康仪仪器有限公司;

电子天平:DT - 200A 型,常熟市金羊砝码仪器有限公司;

函数信号发生器:YB1602 型,江苏扬中市绿扬电子厂;

毫伏电压表:TRIO VT - 106 型,日本建伍公司;

偏光显微镜:Olympus BX51 - P 型,日本 Olympus 公司;

原子吸收光谱仪:AA7000 型,南京强拓科技有限公司;

直流电阻电桥:QJ57 型,上海正阳仪表厂;

双屏蔽盒测试装置:参照 ASTM - ES - 7(近场)标准,自制。

1.3 试样制备

1.3.1 PP 粉的加工处理

PP 粉经机械粉碎后,用 SBS 型标准筛进行分样,选取粒度 150 μm 的粉末作为芯材。

1.3.2 PP 粉化学镀 Ni - Cu - P

(1) PP 粉镀前预处理^[2] 进行化学镀的必要条件之一是芯材必须具有自催化活性的表面,而 PP 本身不具有化学镀的自催化活性,但可以经过镀前处理使其表面具有催化活性,其工艺流程为:①化学除油。将 PP 粉置于处理液(氢氧化钠 20 ~30 g、碳酸钠 20 ~30 g、磷酸钠 20 ~30 g、十二烷基硫酸钠 3 ~5 g、用水稀释至 1 000 mL)中于 50 ~60℃处理 10 ~20 min。②表面粗化。由于 PP 粉化学稳定性好、憎水性强,因此须对 PP 表面进行粗化,提高亲水能力,改善 PP 粉的湿润性及与镀层的结合力。将除油处理后的 PP 粉置于粗化液[组成为硫酸(98%) 330 mL、水 670 mL、铬酐饱和]中于 70 ~80℃处理 10 ~30 min。③中和。PP 粉经粗化处理后,表面微孔中含有一些六价铬及其它杂质,若不中和除去,会影响镀层与 PP 粉的结合力,污染敏化 - 活化液。将 PP 粉置于 18 ~30℃的中和液(氢氧化钠 10 g 用水稀释至 1 000 mL)中处理 1 ~3 min。④敏化 - 活

化。敏化 - 活化一步法是化学镀前催化处理的一个重大改进。笔者在试验中采用了目前国内广泛应用的酸基胶体钯活化液,其配制方法为:将 A 组(氯化亚锡 75 g、锡酸钠 7 g、盐酸 200 mL)与 B 组(氯化钯 1 g、氯化亚锡 2.54 g、盐酸 100 mL、水 200 mL)分别按配比配制好,然后在搅拌条件下将 A 组液慢慢加入 B 组液中,并用水稀释至 1 000 mL,得到棕色的胶体钯溶液,最后在 40 ~50℃下保温 3 h,即陈化处理形成稳定的胶体。由于 PP 粉具有亲水性差的特性,在配制好的活化液中加入少量表面活性剂 7 - 十二烷基硫酸钠 1 ~2g/L^[8],利用表面活性剂使胶体钯吸附在 PP 粉表面上,改善活化效果。⑤还原。PP 粉经活化后,表面总要吸附一些活化剂如钯或锡离子,这些离子若进入化学镀液会导致镀液提前还原,使分解失效,故必须先将这些离子还原。将 PP 粉置于 18 ~25℃的还原液(次亚磷酸钠 10 ~30 g,用水稀释至 1 000 mL)中处理 3 ~10 s。⑥解胶。经胶体钯液活化处理过的 PP 粉,其表面吸附了一层胶体钯颗粒,经解胶处理后,胶体钯外面的锡离子被溶解下来,从而露出金属钯,在化学镀时起催化作用。解胶液配方及工艺为盐酸 7 mL、d=1.198 100 mL,用水稀释至 1 000 mL,在 30 ~40℃处理 30 ~60 s

(2) PP 粉镀液配方及工艺条件 由于 PP 粉芯材线胀系数较大,化学镀操作温度不宜太高,以免粉末芯材过度膨胀变形,造成镀层与芯材结合不牢或产生镀层脱落、龟裂等缺陷,故应采用中低温配方及工艺。笔者在试验中采用的两种配方为:①硫酸镍 30 g、硫酸铜 0.8 g、次亚磷酸钠 20 g、柠檬酸钠 50 g,用水稀释至 1 000 mL,用 NaOH 液调节 pH 值至 8.5,镀液使用温度为(65 ±2)℃。②硫酸镍 25 g、硫酸铜 1.8 g、次亚磷酸钠 21 g、柠檬酸钠 51 g,用水稀释至 1 000 mL,用 NaOH 液将 pH 值调节至 10,镀液使用温度为 45 ~50℃。

根据多次试验,PP 粉的加载量以 5 ~8 g/L 为宜。加载量过大,容易造成镀液消耗过快,并容易迅速分解;加载量过小,反应稳定,但产量过低,并且造成大量镀液浪费,不经济^[3]。

研究发现,在 PP 粉化学镀工艺中镀液的不稳定因素主要来源于化学镀初期的剧烈反应,产生大量的 H⁺使镀液的 pH 值急剧下降,故化学镀初期对镀液 pH 值的调节十分关键。实际操作中,采用在施镀过程中不断加碱的方法以提高 pH 值到正常值,使用 pH 试纸对镀液的 pH 值进行测试,化学镀

初期每 10 ~15 s 进行一次测试,中后期每 1 ~3 min 进行一次测试;采用 60% ~80% 的浓氨水对 pH 值进行调节,调节时需缓慢加入氨水,并对镀液进行连续剧烈的搅拌,防止局部 pH 值过高造成镀液分解。

(3) 涂料配制及涂覆 ABS 板 将制备的 PP 导电粉末及铜粉用偶联剂浸泡预处理 15 min 后,再与丙烯酸乳液及有机膨润土等混合,用适量乙酸乙酯、二甲苯稀释,充分混合均匀即配制成电磁屏蔽涂料^[4]。各组分用量见表 1。

表 1 电磁屏蔽涂料配方

涂料成分	配 方	
	A	B
PP 导电粉末体积分数 /%	70	
铜粉体积分数 /%		70
丙烯酸乳液体积分数 /%	30	30
偶联剂 /份	0.8	1
有机膨润土 /份	8	2
乙酸乙酯	适量	适量
二甲苯	适量	适量

采用刷涂方式分别将 A、B 两种涂料涂覆在 ABS 板(30 mm ×30 mm ×2 mm)上,涂覆 2 ~3 层。涂覆前用砂纸对 ABS 板进行机械粗化,使之产生一定的表面粗糙度,有利于涂层与基体结合。涂覆时,每涂覆一层,将试样放入电热箱烘干(50 ~60℃),待前一层完全干燥后,再进行下一层的涂覆。

1.4 性能测试

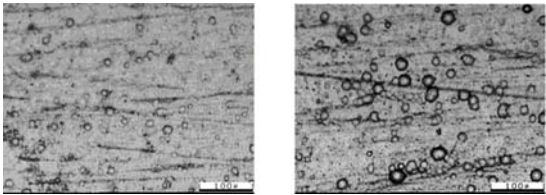
镀层表面形貌采用偏光显微镜检测;
镀层化学成分采用原子吸收光谱仪检测;
镀层电阻率采用直流电阻电桥参照 GB 3248 - 1982 测试;

电磁屏蔽性能按 SJ 20524 - 1995 测试。

2 结果与讨论

2.1 镀层表面状况

在偏光显微镜下观察 PP 导电粉末表面镀层,分别得到放大 200 倍和 500 倍的金相照片,见图 1。



(a) (b)
a—200 倍; b—500 倍

图 1 PP 粉化学镀 Ni - Cu - P 合金的偏光显微镜照片

2.2 镀层化学成分

经原子吸收光谱仪检测,PP 导电粉末表面镀层

中各主要成分含量见表 2。

表 2 PP 导电粉末表面镀层中各组分含量

镀层合金	成分质量分数 /%		
	Ni	Cu	P
Ni - Cu - P 7 配方① 8	90.91	2.07	6.28
Ni - Cu - P 7 配方② 8	58.86	33.17	4.38

2.3 镀层电阻率

通过直流电阻电桥测试出 PP 导电粉末的电阻, 通过计算得出镀层电阻率, 具体结果见表 3。

表 3 PP 导电粉末镀层电阻率

镀层合金	电阻率 $\rho / (\Omega \cdot \text{mm}^2) \cdot \text{m}^{-1}$
Ni - Cu - P (配方①)	280.4
Ni - Cu - P (配方②)	200.5

从上述看出, PP 导电粉末表面镀层均匀致密, 镀层电阻率较低; 镀层中铜含量随镀液中铜离子含量增加而增加, 镀层电阻率随镀层中铜含量的增加及磷含量的降低而降低。但通过不断增加镀液中铜离子含量来提高镀层中铜含量, 以降低镀层电阻率的方法是不可行的, 因为镀液中铜离子超过一定含量, 就会有铜因置换而析出, 从而抑止镍的沉积^[5]。

2.4 PP 导电涂料涂覆 ABS 板的电磁屏蔽性能

按照国家军用标准 SJ 20524 - 1995 《材料屏蔽效能的测试方法》的规定, 对 PP 导电涂料涂覆的 ABS 板进行电磁屏蔽性能测试^[6]。

测试条件为环境温度 22℃, 环境相对湿度 65%, 大气压力 86 ~106 kPa, 试样测试前在上述环境中保持 48 h, 环境电磁噪声对测量结果不应产生影响。测试结果如表 4 所示。

由表 4 可知, 用 PP 粉末化学镀 Ni - Cu - P 合金的导电粉末配制的涂料涂覆 ABS 板在测试频率范围内有较好的电磁屏蔽性能, 非常接近纯铜粉涂层, 验证了该三元合金镀层具有良好的导电性能, 且导电性能越好, 电磁屏蔽性能越好。用该涂料涂覆

表 4 PP 导电涂料涂覆 ABS 板在不同频率下的屏蔽性能 dB

试样涂层	频率 / kHz							
	10	50	100	200	400	600	800	1000
Cu 粉	33.96	31.85	32.20	31.87	33.71	33.80	32.61	33.95
化学镀 Cu/PP 粉 ¹⁾	30.32	29.02	28.74	28.89	28.57	28.47	29.46	30.85
Ni - Cu - P/PP 粉 (配方②)	33.24	31.11	30.98	30.97	31.81	30.70	31.93	33.07

注: 1) 笔者以前制备的样品。

的各种塑料型材可广泛应用于电子仪器设备等的机箱、部件或面板上, 以避免其电磁辐射对周围仪器及人员造成伤害, 或避免外界电磁波穿透塑料外壳或面板, 对仪器的正常工作产生有害的干扰, 保护人体健康, 保障仪器设备正常工作。

3 结论

(1) 使用化学镀方法在 PP 粉末芯材上镀覆 Ni - Cu - P 合金制备轻质导电粉末是可行的。

(2) 利用含高浓度铬离子的浓硫酸液对 PP 粉末进行粗化处理, 再利用含表面活性剂的活化液进行活化处理, 可使 PP 粉末芯材具有良好的可镀性。

(3) 镀层电阻率随镀层中铜含量增加、磷含量减少而降低, 镀层中铜含量随镀液中铜离子含量增加而增加。

(4) 涂覆 PP 导电粉末涂层的 ABS 板的电磁屏蔽性能随其电导率增加而增加。

参考文献

1 杨丽, 张玉梅. 无机粉末的化学镀 Fe - Ni 合金. 新技术新工艺, 1997 (1) : 37 妍

2 胡传妍. 实用表面前处理手册. 北京: 化学工业出版社, 2003.

3 刘波, 黄燕滨, 张平. 化学镀 Ni - Cu - P 镀液组成研究. 中国表面工程, 2004, 17 (6) : 36

4 刘国杰. 特种功能性涂料. 北京: 化学工业出版社, 2002.

5 李宁. 化学镀实用技术. 北京: 化学工业出版社, 2004.

6 SJ 20524 - 1995. 材料屏蔽效能的测试方法.

STUDY ON THE PREPARATION OF A COMPOUND ELECTRIC POWDER OF ELECTROLESS

Ni - Cu - P PLATING ON POLYPROPYLENE AND THE ELECTROMAGNETIC

SHIELDING EFFECTIVENESS OF ITS COATING ABS PLATE

Liu Jiguang, Chen Kuiru

(Department of Manufacture Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

ABSTRACT A compound electric powder of electroless Ni - Cu - P plating on polypropylene was prepared. By using special pretreating method before plating aiming at the characteristics of good chemical stability and hydrophobic behavior of PP. A coating was made with the compound electric powder. A Painted ABS plate was prepared and the electromagnetic shielding effectiveness of the coating was tested. Results showed that the plating coat of the material had good surface quality and low resistivity, the resistivity of plating coat decreased with the increasing of the content of copper. The painted ABS plate had good electromagnetic shielding effectiveness.

KEYWORDS polypropylene, electroless plating, Ni - Cu - P, electric powder, electromagnetic shielding