

PA6 纳米纤维化学镀铜的研究

陶丹 魏取福 吴宁 蔡以兵

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏, 无锡 214122)

摘要: 采用静电纺丝制备的聚己内酰胺(PA6)纳米纤维为基材,通过氧气等离子体粗化处理,硫酸铜化学镀处理并对制得的镀铜 PA6 纳米纤维进行表面测试和导电性分析。结果表明:PA6 纳米纤维化学镀铜后,金属铜均匀地覆盖在单根纤维表面,并以纳米级的球形铜颗粒生长。当反应温度为 42 °C,硫酸铜浓度由 10 g/L 增加至 25 g/L 时,PA6 纳米表面电阻从 831.35 Ω/sq 降至 24.41 Ω/sq,具有良好的导电性。

关键词: 聚己内酰胺 纳米纤维 静电纺丝 等离子体处理 化学镀铜

中图分类号: TQ342.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0041(2008)03-0024-03

纳米纤维由于比表面积大、空隙丰富、孔径小等特点,同时具有体积效应和尺寸效应,受到广泛的开发应用。以甲醛作为还原剂的化学镀铜技术广泛用于导体或绝缘体材料的镀层沉积。而聚合物纳米纤维不具有导电性,通过化学镀铜技术,在单纤维上沉积一层金属铜,可以有效改善高分子聚合物纳米纤维的导电性。这种加工技术具有非破坏性的特点,可以在纳米纤维上均匀地覆盖一层导电层。同时,化学镀铜过程中,无需电流、高真空或高温,方便快捷^[1]。

作者采用静电纺丝制备的聚己内酰胺(PA6)纳米纤维为基材进行化学镀铜。在化学镀铜过程中,利用氧气等离子体处理技术对 PA6 纳米纤维进行处理,取代传统的粗化处理过程,避免传统浓硫酸-重铬酸钾粗化液对操作人员人身安全的威胁及刻蚀剂的环境污染等问题^[2]。

1 实验

1.1 原料及试剂

PA6 切片:相对粘度 2.8,无锡欣欣化纤有限责任公司产;甲酸:分析纯,质量分数 88%,国药集团化学试剂有限公司产;锡粒:分析纯,上海试四赫维化工有限公司产;氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$):分析纯,中国医药集团化学试剂有限公司产;其他试剂:均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司产。

1.2 静电纺丝

将 PA6 切片溶于甲酸,搅拌 3 h 至均匀粘稠状的溶液,制备出质量分数为 15% 的 PA6 纺丝液。采用生皮下注射器(针头 1.2 mm × 38 mm)

取纺丝液约 15 mL 进行静电纺丝制备 PA6 纳米纤维。纺丝电压为 14 kV,纺丝距离为 10 cm,自制平口针头置于水平偏下约 15°。同时,收集纤维时,通过延长纺丝时间来增加纳米纤维厚度,以改善 PA6 纳米纤维在化学镀铜反应液中出现的褶皱问题。所得的 PA6 纳米纤维置于空气中不少于 24 h,以去除其表面残留溶剂。

1.3 化学镀铜

PA6 纳米纤维表面化学镀铜的主要工序为:PA6 纳米纤维的粗化处理、敏化、活化、还原、化学镀铜、烘干。

(1)粗化处理。为使镀件表面达到微观粗糙^[3],需对镀件进行粗化处理。实验采用低温氧等离子体代替浓硫酸-重铬酸钾粗化液对 PA6 纳米纤维进行粗化处理,工艺参数为:压强 30 Pa,功率 50 W,时间 90 s。

等离子体处理对纳米纤维表面引起的溅射侵蚀及等离子体中的化学活性物质对材料表面的化学侵蚀大大提高了基布与金属层之间的结合力。

(2)敏化处理。敏化处理是在经过粗化处理的 PA6 纳米纤维镀件表面吸附一层容易被还原的物质,以便在活化处理时,通过还原反应,使 PA6 纳米纤维镀件表面附着一层金属薄层^[3]。

敏化液的配方:二氯化锡: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 12 g/L;HCl:40 ml/L;锡粒:2 粒。反应温度为室温,

收稿日期:2007-10-11;修改稿收到日期:2008-04-11。

作者简介:陶丹(1983—),女,硕士生。主要从事纳米纤维功能化的制备研究。

基金项目:教育部新世纪优秀人才计划(NCET-06-0485);教育部博士点专项基金(20060295005)。

浸泡时间 5 min。

(3)活化处理。活化处理是将 PA6 纳米纤维镀件的表面置换一层很薄且具有催化性的金属层。由于甲醛须在 pH 大于 11 的碱性介质中才具有还原作用^[4]。将敏化处理后的纤维于 2 g/L 的 AgNO_3 活化液中室温浸泡 8 min,同时逐滴加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,先产生混浊后转化为澄清为止。

经过敏化处理的 PA6 纳米纤维镀件表面吸附了还原剂 Sn^{2+} ,在含有 AgNO_3 的活化液中进行反应,表面就有一薄层金属 Ag,这是化学镀铜的“催化中心”^[3]。

(4)还原处理。还原处理是为了防止 PA6 纳米纤维表面上的活化剂 Ag^+ 进入化学镀液中,而进行提前还原反应。将经过活化处理的 PA6 纳米纤维镀件浸没于还原液(含甲醛的水溶液)中 3 min。反应温度为室温。

(5)化学镀铜。化学镀铜是利用还原反应在 PA6 纳米纤维镀件表面的 Ag 催化膜上沉积一层金属铜。化学镀铜的基本成分和施镀条件为:硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 10 ~ 25 g/L; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 4 g/L; 甲醛(HCHO) 54 ml/L; 酒石酸钾钠($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_4$) 40g/L; 氢氧化钠(NaOH) 10 g/L; 碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 4 g/L; pH 值大于 11 (氨水调节);温度为 35 ~ 50 °C。

1.4 测试

扫描电镜(SEM)测试:采用 JSM-5610LV 扫描电镜,日本电子株式会社制造。

扫描探针显微镜(AFM)测试:采用广州本原纳米仪器公司的 CSPM-4 000 扫描探针显微镜。

荧光 X 射线元素分析仪(EDX)测试:使用的 X 射线能谱仪型号为 SHIMADZU EDX-700HS,日本岛津公司制造。

表面电阻测试:使用苏州市百神科技有限公司制造的 SX1934 数字式四探针测试仪。

2 结果与讨论

2.1 SEM 表征

从图 1 中可以看出,由于单根纤维之间相对独立的特性,使镀铜层覆盖于整根(除了纤维间相互接触的未露出的交叉部分)纤维。从平滑的纤维表面明显地看出:金属颗粒在纤维表面均匀的覆盖,且没有任何侧向的交叉。因此,PA6 纳米纤维大的比表面积的特性得以有效地保持。PA6 纳米纤维化学镀铜后表面光亮的金属光泽也证明

了铜层在纤维表面的均匀覆盖。

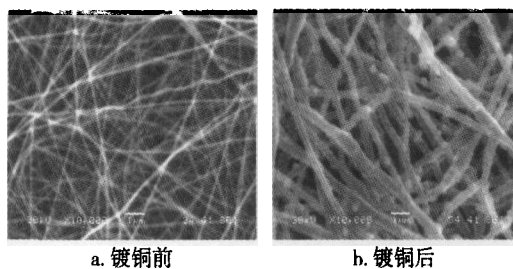


图 1 PA6 纳米纤维化学镀铜前后的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of PA6 nano-fiber after electroless copper plating

2.2 AFM 分析

图 2 是将 PA6 纳米纤维收集在光滑的喷墨打印纸上进行化学镀铜后,扫描打印纸部分的 AFM 照片。从图 2 中明显看出,化学镀铜后,镀铜层以均匀的纳米级的球形颗粒形式生长。

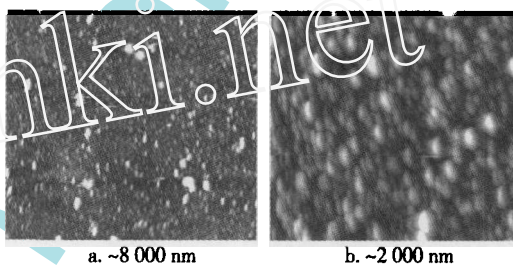


图 2 不同扫描范围的镀铜层 AFM 照片

Fig. 2 AFM images of copper layer in different scanning range

另外,EDX 测试图谱中出现明显的铜波峰,进一步证实了纤维表面铜的存在。测试结果显示,铜的质量分数为 8.54%。

2.3 表面电阻测试

铜盐是化学镀铜的离子源, Cu^{2+} 浓度过高时,镀液稳定性非常差; Cu^{2+} 浓度过低时,沉积速度慢,镀层发暗^[4]。 CuSO_4 浓度对化学镀铜后 PA6 纳米纤维的表面电阻的影响如图 3 所示。

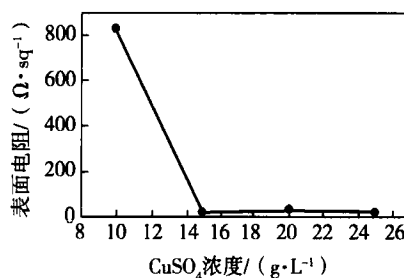


图 3 CuSO_4 浓度对 PA6 纳米纤维表面电阻的影响

Fig. 3 Effect of CuSO_4 concentration on surface resistance of PA6 nano-fiber

从图 3 可以看出:随着 CuSO_4 浓度从 10 g/L

逐渐增加至 25 g/L 时,化学镀铜后的 PA6 纳米纤维表面电阻从 831.35 Ω /sq 降至 24.41 Ω /sq,并趋于稳定。可见,CuSO₄ 浓度为 25 g/L 左右时,化学镀铜后,PA6 纳米纤维表面具有较好的导电性。实验结果表明:其他条件相同下,镀铜层厚度随着 CuSO₄ 浓度的增加而增加。

3 结论

a. 低温氧气冷等离子体处理成功地取代了传统的浓硫酸-重铬酸钾粗化液,有效避免了粗化液对操作人员人身安全的威胁及消除了刻蚀剂的环境污染问题。

b. PA6 纳米纤维化学镀铜后,金属铜均匀的覆盖在单根纤维表面,而无侧向交迭,有效地保持了纳米纤维高比表面积的特性。金属铜以纳米级

的球形铜颗粒生长。

c. 当反应温度为 42 $^{\circ}$ C,CuSO₄ 浓度为 25 g/L 时,PA6 纳米纤维经低温氧气冷等离子体处理后进行化学镀铜,表面电阻为 24.41 Ω /sq,纤维表面具有良好的导电性。

参 考 文 献

- 1 Pinto N J, Da Silva A N R, Fachini E, et al. Electroless deposition of thin metallic films on polymer fibers prepared via electrospinning [J]. Polym Prepr, 2003, 44(2): 138 ~ 139
- 2 朱友水,王红卫. 等离子体在非织造布金属化处理中的应用 [J]. 非织造布, 2005, 13(2): 21 ~ 22
- 3 任桂久. 镀铜非织造布材料的开发 [J]. 北京纺织, 1999, 20(6): 12 ~ 13
- 4 陆邵闻,王炜,陈华根. 新型电磁屏蔽材料锡/铜导电布的研制 [J]. 材料开发与应用, 2007, 22(2): 44 ~ 47

Study on electroless copper plating of PA6 nano-fiber

Tao Dai, Wei Qufu, Wu Ning, Cai Yibing

(Key Laboratory of Eco-Textiles Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214122)

Abstract: The electrospun polycaprolactam (PA6) nano-fiber was exposed to oxygen plasma roughening treatment and electroless copper plating of copper sulfate. The surface area measurement and electric conductivity analysis were performed for the copper plated PA6 nano-fiber. The results showed that copper uniformly covered the surface of single fiber and grew as spheroidal particles by nanometer when PA6 nano-fiber was subjected for electroless copper plating. The surface resistance of the PA6 nano-fiber was decreased to 24.41 Ω /sq from 831.35 Ω /sq as the reaction temperature was 42 $^{\circ}$ C and the concentration of copper sulfate was raised from 10 g/L to 25 g/L. The fiber had rather good electric conductivity.

Key words: polycaprolactam; nano-fiber; electrospinning; plasma treatment; electroless copper plating

◀ 国内外动态 ▶

2010 年我国 PTA 自给率将达到 82%

随着大批精对苯二甲酸 (PTA) 新建及扩建项目的投产,我国 PTA 生产能力将迅猛增长。我国 PTA 用于聚酯生产,由于聚酯工业的迅猛发展,尤其是东南沿海地区民营企业的迅猛发展,PTA 需求量一直保持快速增长的势头。

2001—2006 年我国 PTA 市场缺口巨大,进口依存度在 50% 以上。2007 年,随着辽阳石化公司、浙江华联三鑫公司、宁波三菱化学公司等新、扩建 PTA 装置的投产,我国新增 PTA 生产能力为

1 730 kt,生产企业 14 家,PTA 总生产能力达到 10 239 kt,同比增长 20% (其中包括中国石化、中国石油在国内的国营企业达 5 809 kt,占总生产能力的 56.7%;外资企业 3 230 kt,占 31.5%;民营企业 1 200 kt,占 11.7%,形成国营企业、合资企业、民营企业三足鼎立的局面)。2007 年我国 PTA 产量 8 700 kt,进口量 5 992 kt,进口依存度为 40.8%,即自给率为 59.2%,表观消费量 14 700 kt。预计到 2010 年我国 PTA 总需求量将达到 18 000 kt,根据已知新建、扩建计划,2008—2010 年我国 PTA 生产能力高速增长,产量将达到 14 800 kt,2010 年 PTA 自给率将提高 82.2%。

(通讯员 郑宁来)