金属化丙烯酸酯橡胶微球的制备及其电性能

高达利 詹茂盛

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100191)

摘 要：采用化学镀方法，对微米级丙烯酸酯橡胶(ACM，Acrylate rubbers)微球进行表面金属铜镀覆；通过对镀铜反应进程的控制，制备出了镀层致密、包覆均匀的低密度ACM核-铜壳结构复合导电微球(简称镀铜ACM复合微球)；研究了镀铜ACM复合微球表面铜镀层的结构、形貌及微球的电性能. 结果表明：应用化学镀的方法可以对ACM微球进行表面金属铜镀覆；通过控制镀液中OH^-的补加量，能够准确控制化学镀铜反应进程及表面镀层包覆程度；不同包覆程度的镀铜ACM复合导电微球的体积电阻率均随外加压力增大而降低，几乎不随通电时间变化，但随温度升高表现出阻-温特性.

关 键 词：橡胶微球；铜镀层；化学镀；电阻率

中图分类号：TB 34

文献标识码：A **文 章 编 号**：1001-5965(2008)08-0911-05

Fabrication and electricity properties of metal covered acrylate rubber microspheres by electroless plating

Gao Dali Zhan Maosheng

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: Electroless copper plating on acrylate rubber (ACM) microspheres of micron scale was studied. By introducing a reaction control method, the continuously and uniformly covered ACM conductive microspheres with low density and core-shell structure were achieved. The morphology and composition of Cu coatings and the electrical properties of the Cu-coated ACM microspheres were investigated. It was found that Cu can be plated on the surface of ACM microspheres by electroless plating. The reaction process of electroless copper plating can be controlled by adjusting the OH^- additional amounts, thus to control the morphology of Cu coatings. The Cu-coated ACM microspheres all present resistance characters that the volume resistivity declines with pressure, but remains constant with electrifing time. And the Cu-coated ACM microspheres present the special resistance behaviors with the rising of temperature.

Key words: rubber microspheres; Cu coatings; electroless plating; electric resistivity

化学镀反应是基于水溶液中的可控自催化氧化还原反应，能够施镀于导体和非导体材料，镀层均匀，操作简便，因此采用化学镀法对材料进行表面金属镀覆改性，一直受到工业上和学术界的关注[1-2]. 近年来，化学镀不断向低维方向发展，特别是零维微粒子材料的表面镀覆改性. 采用化学镀方法制备金属包覆纳、微米级粒子，能赋予或改善微粒子的导电、导热、耐磨、磁化和光学等性能. 目前，微粒子表面化学镀的对象多为金属或无机粒子，如铜粉[3]、纳米TiO_2[4]、SiC[5]、玻璃微珠[6]等. 以高分子材料为芯核的金属镀覆复合导电微球具有可设计性强、导电性高、密度低及不易沉降等优点，作为导电填料，能够广泛应用于航空航天、电子、通讯等行业. 但是，聚合物微粒子由于其亲水性差，并且粒径小、密度低，微粒表面不易活化，施镀难度较大，因此化学镀聚合物微粒子的种

收稿日期：2007-07-24

作者简介：高达利(1980—)，男，北京人，博士生，zhanms@buaa.edu.cn.

类仍然较少,且关于金属镀覆聚合物复合微球电性能的研究也相对缺乏.

为制备一种新型轻质高导电金属镀覆高分子弹性体导电微球,深入研究其导电特性与机理,本文通过对化学镀反应进程的控制和镀层包覆程度的控制,开展了微米级丙烯酸酯橡胶(ACM,Acrylate rubbers)微球表面化学镀铜的研究,力求制备出镀层致密、包覆均匀的核壳结构复合导电微球,并通过与炭黑和金属粒子的导电性能进行对比,阐述镀铜 ACM 复合微球的镀层结构、形貌及其电性能.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

ACM 微球由中国石化北京化工研究院提供;硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)、柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)、氯化亚锡($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)、硝酸银($AgNO_3$)、甲醛(HCHO)、氢氧化钠(NaOH)均为国产 AR 级;镀液及所用溶液均采用去离子水配制.

1.2 化学镀铜原理分析

与块状材料相比,微球具有大的比表面积,因而其在化学镀铜镀液中形成的自催化反应界面较大,导致自催化反应迅速、金属铜沉积剧烈,因此对镀铜 ACM 微球表面镀层结构控制困难.

现有化学镀研究文献多集中于镀液组分(金属盐、络合剂、还原剂等)和工艺条件(装载量、镀浴温度、镀液 pH 值等)对镀液稳定性和镀速的影响研究,关于化学镀反应过程控制的研究较少.为制备镀层包覆均匀、厚度适宜的镀铜 ACM 复合微球,本文提出一种化学镀反应控制方法,控制以甲醛为还原剂的镀铜反应的反应进程.

根据电化学混合电位理论[7],在甲醛还原铜的反应中,氧化还原电池反应可由 2 个半电池反应描述,反应电极电位如下所示[8-9]:

阴极反应:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$$

$$E^{\ominus}_{Cu^{2+}/Cu} = 0.334\ V$$

阳极反应:

1) 在中性或酸性介质中

$$HCHO + H_2O = HCOOH + 2H^+ + 2e^-$$

$$E^{\ominus} = -0.056 - 0.06\,pH$$

2) 在 pH>11 的介质中

$$2HCHO + 4OH^- = 2HCOO^- + H_2\uparrow + 2H_2O + 2e^-$$

$$E^{\ominus} = +0.32 - 0.12pH$$

可见,只有当镀液 pH>11 时,甲醛才具有还原铜的能力.因此,在以甲醛为还原剂的镀铜反应中,OH^- 浓度是控制反应能否进行的重要因素.相对于镀液中的其它组分,OH^- 含量的调节更易实现.由于反应过程中 OH^- 迅速消耗,pH 值不断下降,当 pH 值降到足够低时,甲醛失去还原能力,反应会自行终止,为维持反应的进行,需要在反应过程中不断补充 OH^-.因此,采用调节 OH^- 补加量的方法,能够控制化学镀铜反应的程度.当补加的 OH^- 消耗完时,pH 值降低,反应自行终止.

基于上述原理,本文采用不同的 OH^- 补加量,制备出一系列不同包覆程度的化学镀铜 ACM 复合微球.

1.3 镀铜 ACM 复合微球的制备

依照敏化—活化还原—化学镀铜的反应步骤,制备金属镀铜 ACM 复合微球,其工艺过程如下:

1) 将经碱洗、烘干的 ACM 微球加入到 $SnCl_2$ 敏化液中,进行敏化处理.

2) 将经敏化处理的微球加入到银氨活化液中,进行活化还原.ACM 微球经表面活化还原后,在微球表面植入了金属 Ag 活化点.表面活化的效果直接影响镀层的包覆形貌,因此为得到 Ag 活化点密度高、均匀分布的活化表面,本文对 ACM 微球进行了 3 次重复活化还原.

3) 由于 ACM 与金属镀层的热膨胀率差异较大,需选择高铜含量、室温反应的初始镀液.将活化 ACM 微球按装载量加入到初始镀铜液中进行镀铜反应.镀液采用滴入法加入,即以 3 mL/min 的速率向镀浴中滴加镀液,保持镀浴中各组分在低浓度下反应,抑制反应速率,防止镀液分解,保障镀层均匀、致密.

4) 调节 OH^- 补加量,控制化学镀铜反应进程.当初始镀液滴加完后,在维持 pH 值的条件下,按表 1 所列试样分别补加不等量的 NaOH(所列为单位体积镀液的 NaOH 补加量),继续反应 1 h以上,直至反应自行终止.

由于各试样 OH^- 补加量不等,因此镀覆反应程度不同,最终制得包覆形貌不同的镀铜 ACM 复合微球.

表 1 ACM 复合微球试样及各试样 OH^- 补加量

试样编号	1	2	3	4	5	6
NaOH 补加量/(g·L^{-1})	0	4.44	6.67	8.89	13.33	20

1.4　性能表征方法

采用 Hitachi S-530 型 X 射线能谱显微镜(SEM-EDS)观察和分析 ACM 复合微球表面铜镀层的形貌和元素含量;依据液体浸透法(GBT 5161-1985)[10]标定复合微球的密度;使用自制的柱塞式微粒子电阻率测试仪,测量不同压强、不同通电时间和不同温度下镀铜 ACM 复合微球的体积电阻率.

2　结果与讨论

2.1　OH^- 补加量对 ACM 微球铜镀覆程度影响

图 1 表示不同 OH^- 补加量的镀铜 ACM 复合微球试样 1～6 的表面铜镀层形貌.对比可知:①试样表面镀层呈板块状生长;②从试样 1 至试样 6,随 OH^- 补加量的增加,反应程度不断深化,镀层板块持续生长,板块间的沟壑变窄,铜镀层包覆逐渐完整;③试样 4 的表面镀层虽仍有缺陷,但板块之间已能够相互融合,形成连续的包覆镀层;试样 5 的表面镀层已形成完整的镀铜壳体,镀层平整、致密;而试样 6 的表面镀层粗糙,生成突起,这是由于随镀铜反应的进一步深入,过量还原出的铜微粒沉积在镀层表面所致.

表 2 为镀铜 ACM 复合微球的密度和表面镀层元素含量,可见:①从试样 1 至试样 6,镀铜 ACM 复合微球的密度上升.这是由于随镀层生长完整,镀铜 ACM 复合微球中的 Cu 含量增加,导致密度上升.②镀铜 ACM 复合微球的表面元素主要是 Cu,此外还含有一定量的 C 元素.分析可知,C 元素来自于 ACM 微球基体.③从试样 1 至试样 6,镀铜 ACM 复合微球的表面 Cu 元素质量分数由 81.62%增加到 98.96%,C 元素质量分数由14.93%降低为 0.65%,表明铜镀层包覆逐渐完整.

表 2　镀铜 ACM 复合微球试样的密度和表面元素含量

试样编号	密度/($g \cdot cm^{-3}$)	表面元素质量分数/%	
		Cu	C
1	1.845	81.62	14.93
2	2.106	90.25	6.45
3	2.212	93.75	4.45
4	2.306	95.24	3.05
5	2.459	96.68	2.52
6	2.622	98.96	0.65

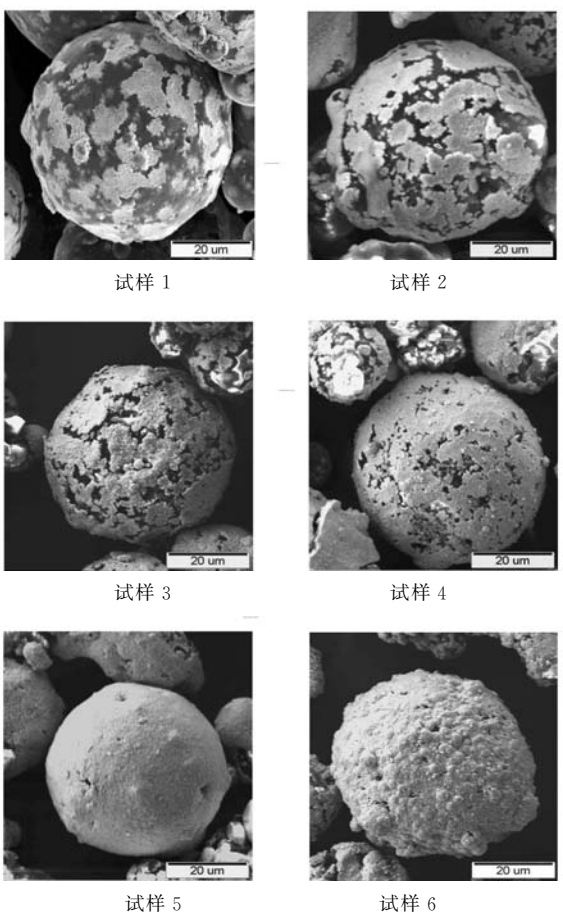


图 1　镀铜 ACM 复合微球试样 1～6 的表面铜镀层形貌

图 2、图 3 分别表示镀铜 ACM 复合微球试样 5 的 SEM 照片和各试样粒径的累积分布.由图 3 可知,镀铜 ACM 复合微球试样 1～6 的平均粒径均大于未镀覆 ACM 微球,且粒径分布接近.其中,试样 1 因反应程度低,镀层较薄,平均粒径较小;试样 6 因反应过度,镀层较厚,平均粒径较大.可见,通过控制不同 OH^- 的补加量能够准确控制化学镀铜反应的反应程度,从而制得包覆形貌不同的镀铜 ACM 复合微球.

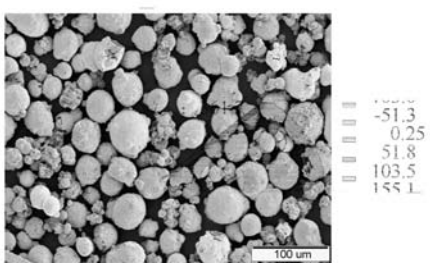


图 2　镀铜 ACM 复合微球试样 5 的 SEM 照片

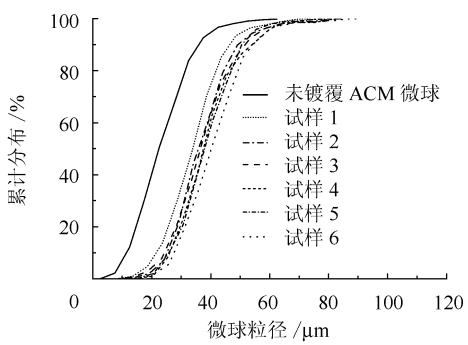


图 3　镀铜 ACM 复合微球试样的粒径分布

2.2　镀铜 ACM 复合微球的电性能

2.2.1　体积电阻率与镀覆程度和密度

图 4 表示镀铜 ACM 复合微球试样 1～6 的

体积电阻率(测试压力 0.187 MPa)及密度与 OH^- 补加量间的关系.由图 4 可知:①随 OH^- 补加量的增加,镀铜 ACM 复合微球的密度随之增大,体积电阻率减小;②试样 4～6 的体积电阻率均较小,且相差不大,表明这 3 个试样的铜镀层包覆完整,镀层形成了连续导电通路.可见,当镀铜 ACM 复合微球的表面镀层包覆完整,能够形成连续导电通路时,进一步反应只增加镀层厚度,其体积电阻率几乎不变,因此控制化学镀反应程度,控制镀层厚度,是制备轻质、高导电率金属镀覆 ACM 复合微球的基础.

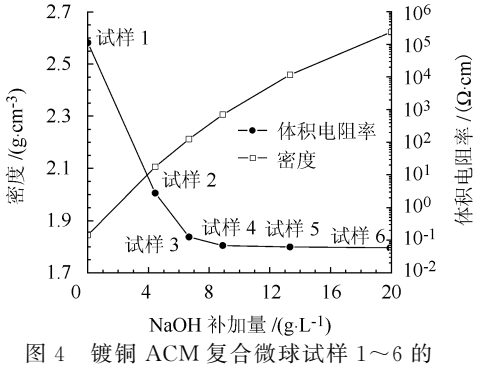


图 4 镀铜 ACM 复合微球试样 1～6 的密度和体积电阻率

2.2.2 体积电阻率与外加压力和通电时间

图 5 表示镀铜 ACM 复合微球(试样 1～6)、炭黑和镀银铜粉的体积电阻率与外加压力间的关系.结合图 1 和图 5 分析可知:①不同镀覆程度试样的体积电阻率随压力的变化不等;②在初始压力 0.017 MPa 时,试样 1 和试样 2 的体积电阻率接近 1×10^5 Ω·cm,试样 3 为 1.24×10^3 Ω·cm,试样 4～6 为 3.9～2.4 Ω·cm;③随外加压力的增加,试样 1 因表面镀层包覆程度低,铜镀层不能形成导电通路,电阻率几乎不变;刚性的炭黑和镀银铜粉的电阻率变化也较小;而镀铜 ACM 复合微球试样 2～6 的体积电阻率均明显降低,其中,镀铜 ACM 复合微球试样 4～6 的体积电阻率降低程度小;试样 2 和试样 3 的体积电阻率随压力的增加降低较大.

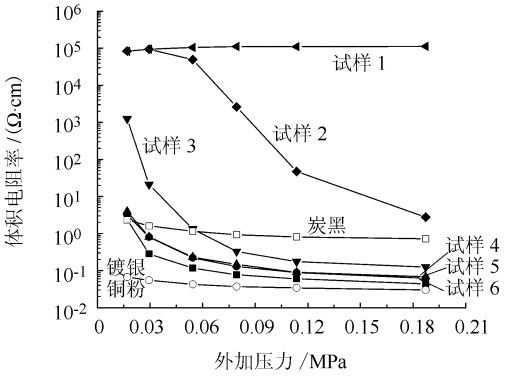


图 5 镀铜 ACM 复合微球体积电阻率与外压的关系

上述结果表明,导电性能好的刚性炭黑和镀银铜粉以及表面铜镀层包覆连续的 ACM 复合微球试样 4～6 的体积电阻率受压力影响较小;表面镀铜层缺陷较多的试样 2 和试样 3 因 ACM 有一定弹性,压缩使镀铜 ACM 复合微球间堆砌更密实,增加了镀层间的接触面积,从而提高了镀铜 ACM 复合微球的导电性;但对于表面镀层程度较低的镀铜 ACM 复合微球试样 1,即使 ACM 具有弹性,并施加很大压力使镀铜 ACM 复合微球间密实,也不能提高其导电性.

图 6 表示镀铜 ACM 复合微球试样 4～6 以及炭黑和镀银铜粉的体积电阻率与通电时间的关系(测试压力 0.029 MPa).由图 6 可知,这些镀铜 ACM 复合微球具有稳定的电性能,通电时间几乎不影响它们的体积电阻率.

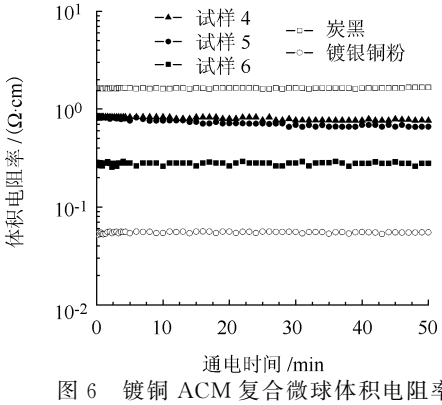


图 6 镀铜 ACM 复合微球体积电阻率与通电时间的关系

2.2.3 体积电阻率与温度

图 7 表示镀铜 ACM 复合微球试样 3～6 以及炭黑和镀银铜粉的体积电阻率随温度的变化(测试压力 0.029 MPa).由图 7 可知:①在低于 80 ℃的温度区域,镀铜 ACM 复合微球试样 3～6 的体积电阻率随温度升高均有所降低;在高于 80 ℃的区域,试样 5 和试样 6 的体积电阻率几乎不随温度变化,试样 3 和试样 4 的电阻率随温度升高

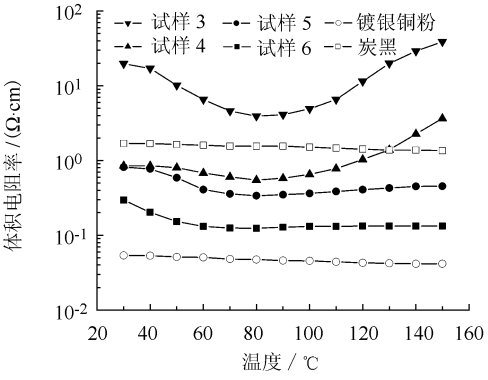


图 7 镀铜 ACM 复合微球体积电阻率与温度的关系

而增大;②炭黑和镀银铜粉的电阻率几乎不随温度变化.

上述结果表明:①温度升高,导致 ACM 微球基体的体积热膨胀,使试样 3～6 镀铜 ACM 复合微球间的堆砌密实和微球间的接触面积增加,体积电阻率降低.②在镀铜 ACM 复合微球的核-壳结构中,铜镀层(即壳)的热膨胀率远小于 ACM 微球(即核)的热膨胀率,但因 ACM 微球基体的热膨胀受铜镀层的约束,使铜镀层与 ACM 微球基体间的界面应力增大,升高温度将进一步增大界面应力.在高于 80 ℃的温度区域,随温度升高,镀铜 ACM 复合微球试样 3～6 的体积热膨胀进一步增大,铜镀层不完整,存在缺陷的试样 3 和试样 4 表面发生破裂,破坏了镀层形成的导电通路,使体积电阻率迅速增大;而镀铜完整的试样 5 和试样 6 的体积热膨胀不能破坏铜镀层,因此体积电阻率几乎不变.③炭黑和镀银铜粉因粒子呈刚性,且整体具有导电性,所以,在 30～150 ℃间的体积电阻率变化不大.

3　结　论

本文应用化学镀方法对 ACM 微球进行表面铜镀覆,采用重复活化工艺对 ACM 微球表面进行前处理,可有效提高 ACM 微球表面 Ag 活化点的密度,能促使铜镀层呈板块状生长,提高镀层包覆致密性;控制镀液中 OH^- 的补加量,可有效控制化学镀铜反应进程和包覆程度;随 OH^- 补加量的增加,反应程度增加,镀层包覆更加完整,并使镀铜 ACM 复合微球表面 Cu 的质量分数从 81.62%增大到 98.96%;镀铜 ACM 复合微球的体积电阻率随外加压力的增大而降低,随温度的升高先降低、后增加,表现出阻-温效应,但电阻率不随通电时间变化.

参考文献(References)

[1] Straffelini G, Colombo D, Molinari A. Surface durability of electroless Ni-P composite deposits[J]. Wear, 1999, 236(1/2): 179－188

[2] Grosjean A, Rezrazi M, Takadoum J, et al. Hardness, friction and wear characteristics of nickel-SiC electroless composite deposits[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 137(1): 92－96

[3] Xu Xinrui, Luo Xiaojun, Zhuang Hanrui, et al. Electroless silver coating on fine copper powder and its effects on oxidation resistance[J]. Materials Letters, 2003, 57: 3987

[4] Ramesh S, Prozorov R, Gedanken A. Ultrasound driven deposition and reactivity of nanophasic amorphous iron clusters with surface silanols of submicrospherical Silica[J]. Chemical Material, 1997, 12(9): 2996－3004

[5] Zhang Haijun, Wu Xiangwei, Jia Quanli, et al. Preparation and microwave properties of Ni-SiC ultrafine powder by electroless plating[J]. Materials and Design, 2007, 28: 1369－1373

[6] Zhang Qiuyu, Wu Min, Zhao Wen. Electroless nickel plating on hollow glass microspheres[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 192: 213－219

[7] Lin Yimao, Yen Shichern. Effects of additives and chelating agents on eletroless copper plating[J]. Applied Surface Science, 2001, 178: 116

[8] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2004: 248－249
Li Ning. Practical electroless plating techonology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 248－249 (in Chinese)

[9] Vaskelis A, Norkus E, Stalnioniene I, et al. Effect of the Cu electrode formation conditions and surface nano-scale roughness on formaldehy-de anodic oxidation[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 1613

[10] GBT 5161-1985, 金属粉末-有效密度的测定-液体浸透法[S]
GBT 5161-1985, Metallic powders-determination of effective density-liquid immersion method [S] (in Chinese)

(责任编辑:文丽芳)