

聚丙烯腈表面金属化新方法的研究*

陈世枝 余鼎声** 李燕香 焦书科

(北京化工大学高分子系 北京 100029)

摘 要 以硼氢化钠(NaBH_4)水溶液还原聚丙烯腈(PAN)/金属盐络合膜后,就可得到一种新的高分子表面金属化材料.其导电性能较好,表面电阻约为 $10^{-1} \sim 10 \Omega / \square$.通过UV、IR等分析手段证实了在高聚物和金属离子之间存在络合作用.研究了影响表面电阻的因素.通过电镀和测量还原率、电子探针微区分析,证实了还原过程中存在离子迁移.

关键词 表面金属化, 聚丙烯腈, 导电塑料

高分子材料表面金属化既可以赋予高分子材料必要的电、磁或屏蔽性能,而又可以不改变基底材料的性质.到目前为止,高分子材料表面金属化方法主要有三类:(1)湿法镀,如电镀和化学镀;(2)干法镀,如真空蒸镀、溅射;(3)涂敷,如导电涂料涂敷、喷涂等.这些方法一般工艺复杂,成本高,而且易出现镀层与基体的结合力不牢的问题.近年来,提出了一种新的称为化学还原法的高分子表面金属化方法^[1~3].该法不但能克服上述不足,而且可根据所需达到的目的选择添加的金属盐种类,最终制品可制成任意形状,表面金属层又有优良的导电性,所以有着广泛的应用前景.目前有关该法的报道主要以水溶性聚合物为主.本文则以非水溶性的聚丙烯腈类共聚物为基体,探讨用铜盐和银盐实现表面金属化的方法、条件、影响因素及机理.

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用的基体树脂是丙烯腈(90%)与甲基丙烯酸甲酯(10%)的共聚物(PAN),实验前用溶剂沉淀法提纯.其它试剂均为AR级.

1.2 实验方法

1.2.1 PAN / 金属盐络合导电膜的制备 将金属盐的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液和10%(wt%)PAN和DMF溶液于40℃恒温搅拌4h,最终所得溶液在玻璃板上流延成膜,于60℃下烘干.然后将膜裁成3×1cm的试样,在一定浓度 NaBH_4 水溶液(滴加一滴OP-10)中还原后,即制得金属化PAN导电膜.用四探针法(SDY-1型数字式电阻率测试仪)测量导电膜的表面电阻.

1.2.2 还原率测量 以浓 HNO_3 迅速溶解掉还原后导电膜的金属层,通过称量溶解前后膜的重量,计算金属离子的还原率.

1.2.3 分析测试 以UV-260记录式分光光度计分析PAN/CuCl₂(CuCl₂=0%、25%)

*1994-11-18收稿;1995-10-10修稿;国家自然科学基金资助项目; **通讯联系人

的 DMF 溶液. 对氯化铜含量不同的 PAN / CuCl₂ 络合膜用 Nicolet 60S×B 红外光谱仪作 IR 分析. 用 ZXM-35C 型电镜的 EDAX-9100 / 60X 射线能谱器分析 PAN / CuCl₂ PAN / CuSO₄ 络合膜还原前后的断面. 以多功能表面分析系统 KRATOS XSAM800 作膜的光电子能谱(XPS). 用英国剑桥 5-250M K III 扫描电镜观察还原前后膜的表面形貌.

2 结果与讨论

2.1 金属盐与 PAN 可形成络合物

表 1 为不同 CuCl₂ 含量的 PAN / CuCl₂ 的 DMF 溶液的 UV 吸收数据(以 DMF 作参比溶液). 不含 CuCl₂ 时, PAN 的溶液只在 270.8nm 处有吸收, 这是由 PAN 中少量的 —C=O 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的. 加入不同含量的 CuCl₂ 后, —C=O 的吸收峰位置和强度发生了变化. 随着铜盐含量的增加, 此峰位置不断向高波长方向移动, 峰强逐渐增强; 而在 433.0nm 处出现了新的吸收, 且随着 CuCl₂ 含量的增大, 吸收强度相应增大, 最后达到一恒定值. 这一结果表明 Cu²⁺ 与 PAN 发生了络合作用, 且随 CuCl₂ 含量增大, PAN 与 Cu²⁺ 之间充分络合. 但是 Cu²⁺ 与 —CN 还是与 —C=O 络合, 需由 IR 谱图进一步得到证明.

Tab.1 Visible and UV absorption of PAN / CuCl₂ chelate solution

CuCl ₂ Amount (wt%)	Absorption (nm)	ϵ	Absorption(nm)	ϵ
0.0	—	—	270.8	0.638
10.0	433.0	0.105	266.8	2.024
20.0	433.0	0.184	268.8	3.467
25.0	433.0	0.184	270.0	3.707

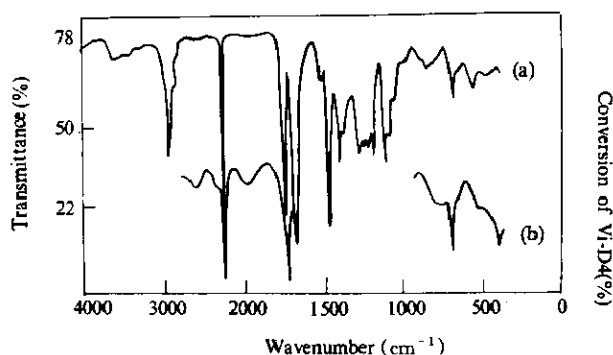


Fig.1 Infrared absorption spectra of PAN / CuCl₂ film

CuCl₂ amount: (a) 0.0%; (b) 25.0%

图 1 是 PAN 和 PAN / CuCl₂ (CuCl₂ = 25.0%) 络合膜的 IR 谱图. 表 2 中列出了膜中加入 CuCl₂ 前后 —CN 、 —C=O 吸收峰位置的变化. 由图 1 及表 2 可见加入 CuCl₂ 后两种官能团吸收强度减小, 且都向低波数方向移动. 表明 Cu²⁺ 与 PAN 中的极性官能团有络合作用.

由 UV 和 IR 谱图结果可知, 在 PAN / CuCl₂ 络合膜中 Cu²⁺ 与高分子链上的极性官能团有络合作用. 这种络合作用有助于 Cu²⁺ 在高聚物溶液中均匀分散, 从而得到 Cu²⁺ 均匀分布的金属盐络合膜. 在研究中, 我们认为络合作用的存在是制备这种表面金属化导电高聚物的一个重要的先决条件^[3].

Tab.2 The wavenumber changes of the absorbance in Fig.1 (cm⁻¹)

Sample	PAN film	PAN /Cu Cl ₂ film
-CN	2242.9	2242.4
-C=O	1733.1	1732.4

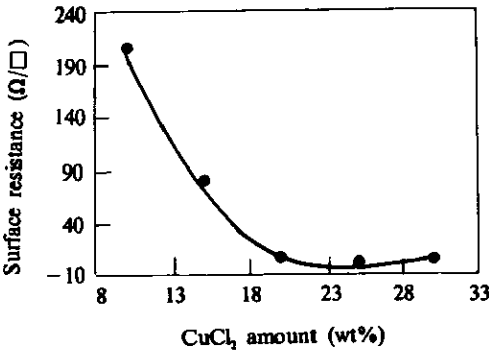


Fig.2 Variation of the surface resistance with the metal salt concentration (PAN /CuCl₂ film)

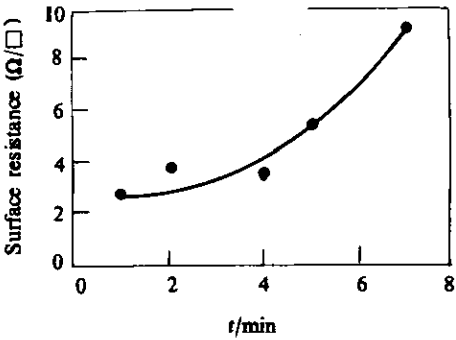


Fig.3 Variation of the surface resistance with the reduction time (PAN /CuCl₂ film)

2.2 PAN / 金属盐络合导电膜表面电阻的影响因素

2.2.1 金属盐的加入量

如图 2 所示, 随着 CuCl₂ 加入量的增加, 膜表面电阻(*R*)急剧下降, 当 CuCl₂ 加入量在 20.0 ~ 30.0% 之间时, 表面电阻达到一恒定值. 这时, 再增加 CuCl₂ 的加入量, 不会改善金属化膜的导电性, 只会影响基体高聚物的机械性能.

2.2.2 还原时间

由图 3 可见, *R* 随还原时间的延长而增大. 对 PAN /CuCl₂ 体系而言, 最适宜的还原时间为 1min. 还原时间越长, 膜表面的金属铜层越易氧化, 这会使 *R* 增大.

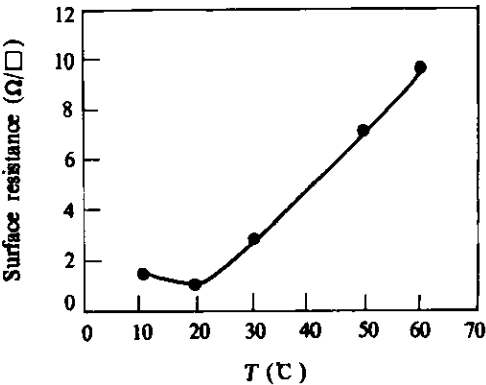


Fig. 4 Relation between the surface resistance and the reduction temperature (PAN /CuCl₂ film)

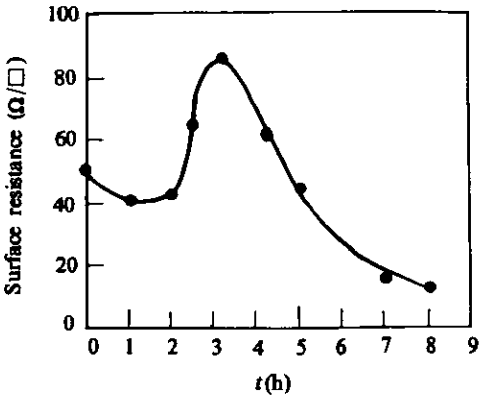


Fig.5 Relation between the surface resistance and the heat treatment time of PAN /CuCl₂ film (CuCl₂=25.0%)

2.2.3 还原温度

由图 4 可见, 当还原温度为 20 °C 时, R 出现一最低值, 此时导电性最好. 此后, 随着温度升高, R 随之增大. 温度升高, 有利于 Cu^{2+} 由膜内向膜表层迁移, 但温度升高, 使生成的金属铜更易氧化. 后者不利于金属化膜的导电性.

2.2.4 热处理时间

将还原后的 PAN / CuCl_2 ($\text{CuCl}_2=25.0\%$)、PAN / AgNO_3 ($\text{AgNO}_3=50.0\%$) 络合膜于烘箱中 100 °C 恒温一定时间后, 测量其表面电阻. 结果如图 5、6 所示. 经过一段时间热处理后, 膜表面电阻逐渐减小. AgNO_3 加入量为 75.0% 的 PAN / AgNO_3 络合膜还原后, 表现出良好的导电性, R 为 $2.8\Omega/\square$. 但若 AgNO_3 加入量为 50.0% 时, PAN / AgNO_3 络合膜表面却不能被金属化, 经 XPS 分析, 其表面银的价态为零. 把该试样经 100 °C 热处理后, 发现 5h 后, 膜表面局部开始导电; 6h 后, 表面电阻降至 $2000\Omega/\square$ 左右. 随着热处理时间的延长, R 不断减小, 最后趋于一恒定值(见图 6).

造成上述现象的原因有两个: (1) 还原过程中金属离子由膜内向膜表层迁移, 基体内会产生孔隙. 热处理过程中高分子链段通过热运动重排, 使基体变得紧密. 同时, 铜高温易氧化, 所以图 5 在表面电阻下降后又上升; (2) 金属型催化剂的制备中, 要求任何载体都必须抗烧结. 发生烧结时, 金属通过原子或颗粒扩散聚集在一起, 导致催化剂有效面积损失以致失活. 发生烧结的原因是因为金属的稳定性是与其熔点有关的. 对于简单的无相变和低蒸气压物质来说, 当温度达到 $0.3 T_m$ (以绝对温度表示的熔点), 即 Hüttig (休金) 温度时, 其表面原子就将显著流动. 对于金属原子或颗粒, 大约在 $T_m/3$ 的温度下出现明显的流动^[4]. 铜和银的 Hüttig 温度分别为 133.8 °C 和 97.1 °C, 很易发生烧结. 因此在热处理过程中导电膜表面金属层上的单个原子或不稳定颗粒通过扩散流动而

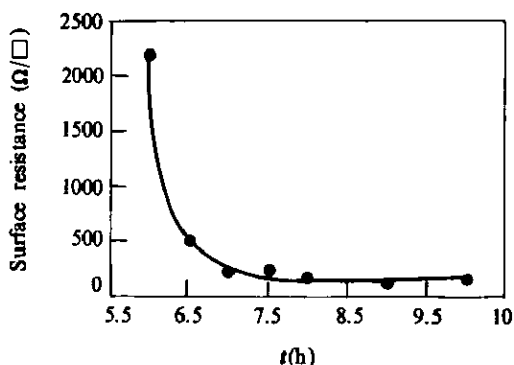


Fig. 6 Relation between the surface resistance and the heat treatment time of PAN / AgNO_3 film ($\text{AgNO}_3=50.0\%$)

聚集在一起, 从而使金属原子与原子间、颗粒与颗粒间的接触更好. 因而在后阶段热处理过程中, 图 5 中的表面电阻下降最后趋于一恒定值. 图 6 中随着金属化膜表面层金属粒子间接触的改善, 金属化膜也由不导电变得导电以致使表面电阻达到一恒定值.

2.3 PAN / 金属盐络合膜表面金属化机理探讨

表 3 是在还原前后聚合物膜横断面上左右两侧和中部各取 $100 \times 100 \mu\text{m}$ 微区的电子探针分析结果. 还原前, 在膜的两侧和中部阴离子和阳离子几乎是均匀分布的; 还原后, 膜两侧铜元素含量明显增加, 而阴离子含量甚至降低为零. 这个结果证明了在还原过程中存在阴离子和阳离子由膜内向膜表层的迁移.

表 4 为不同 CuCl_2 含量 PAN / CuCl_2 络合膜的还原率. 结果表明络合膜中约有 70.0% 以上的铜离子被还原成为金属铜. 随着 CuCl_2 含量的增加, 还原率略有下降. 这个实验结果说明还原过程中聚合物基体中的大部分铜离子(不仅是表面以下区域)迁移至膜表面

参与了还原反应。而对于离子在聚合物中迁移的驱动力迄今为止解释甚少,根据实验结果,我们提出了如下的机理。

Tab.3 The element content of the different micro-areas on the cross-section of the films (mol%)

Samples micro-area position	PAN /CuCl ₂				PAN /CuSO ₄			
	before reduced		after reduced		before reduced		after reduced	
	Cu	Cl	Cu	Cl	Cu	S	Cu	S
Skin	30.10	68.23	97.37	0.00	60.07	39.93	51.06	4.24
Middle	29.28	69.19	72.62	0.00	55.65	44.15	60.98	12.93
Skin	29.86	68.36	94.84	0.00	53.42	46.58	92.36	3.29

Note: The salt amount is 25.0%

近年来,人们对聚合物电解质进行了广泛的研究。Cameron 等人^[5]认为,在聚合物电解质中,可以将聚合物看作“溶剂”,而将复合在其中的碱金属盐看作“溶质”,在这样的“溶液”中,阴离子的溶剂化作用很弱。而在PAN / 金属盐络合膜中,金属阳离子与高分子链上的极性基团络合,阴离子由于静电引力吸引在阳离子周围,金属盐均匀分布在聚合物膜中,这样的膜可以看作是聚合物“溶液”,微布朗运动是离子迁移的一个必要条件。

Tab.4 The reducing efficiency of PAN /CuCl₂ chelate film

CuCl ₂ amount in the film (wt%)		Reducing efficiency (%)
before reduced	after reduced	
15.0	3.32	77.9
20.0	4.70	76.5
25.0	6.48	74.1
30.0	8.05	73.3

Note: Reducing condition: 1.5% NaBH₄ aqueous solution, 45℃, 1min

根据聚合物表面动态学理论^[6],聚合物表面的性质会因响应环境的变化而发生变化。当PAN / 金属盐络合膜从非极性环境(空气)进入到极性环境(水)中的时候,聚合物中极性组份—CN和少量—COOCH₃为降低界面自由能,会向表面取向和重构,因而,与极性基团络合的铜离子也随之向膜表面迁移,富集在膜表面并被还原剂还原为金属铜而沉积在膜的表面上。而铜离子一旦在聚合物表面被还原成金属铜,就会形成局部微电池,这也是离子迁移的一个动力。

2.4 还原前后膜表面形貌分析

由图7可见,PAN /CuCl₂还原前后膜的表面形貌发生了变化。热处理前,PAN /AgNO₃络合膜表面颗粒细小而分散;热处理后,膜表面颗粒变大变密。此结果证明了在热处理过程中Hottig温度较低金属银通过原子或颗粒的流动,最终改善了银粒子

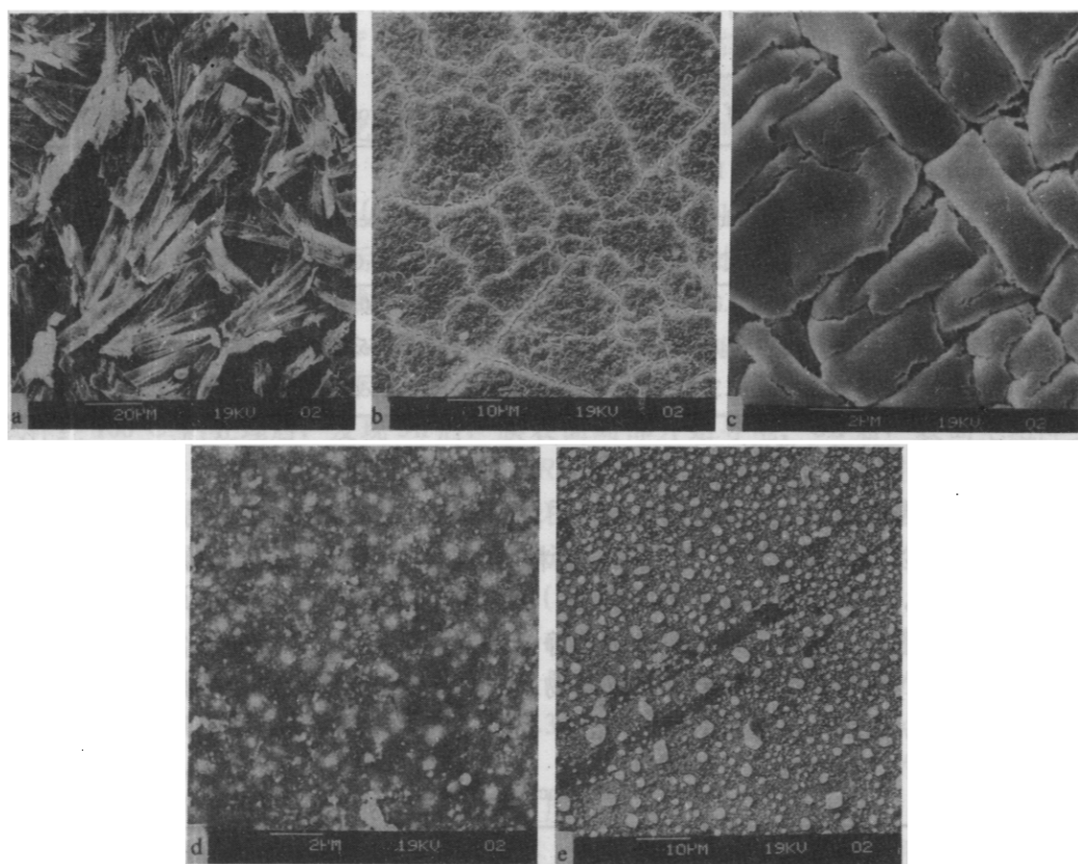


Fig.7 SEM photographs of the PAN metal chelate film. (a) 25% PAN / CuCl_2 film before NaBH_4 treatment; (b) 25% PAN / CuCl_2 film After NaBH_4 treatment; (c) 50% PAN / AgNO_3 film before NaBH_4 treatment; (d) 50% PAN / AgNO_3 film After NaBH_4 treatment; (e) 50% PAN / AgNO_3 film After NaBH_4 and heat treatment

之间的接触,使表面电阻减小,但由于没有形成大片连续的粒子接触,因此表面电阻仍然比较大。

参 考 文 献

- [1] Yen C C, Cheng T C. *J Appl Polym Sci*, 1990, 40: 53
- [2] Yen C C, Huang C J. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42: 439
- [3] 陈世枝, 余鼎声, 罗 皓等, 北京化工学院学报, 1993, 20 (4): 28
- [4] 庞礼译. 实用多相催化剂, 北京: 北京大学出版社, 1990, 164
- [5] Gameron. G G. *J Chem Soc, Faraday Trans, 1*, 1987, 83 (11): 3345
- [6] Andrade J D. *Polymer Surface Dynamics*, Plenum Press, New York, 1988

A STUDY OF NEW METHOD FOR POLYACRYLONITRILE SURFACE METALLIZATION

CHEN Shizhi, YU Dingsheng, LI Yanxiang, JIAO Shuke

(Department of Polymer, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract New metalized films were obtained by the reduction of PAN /metal salt chelate films with NaBH_4 aqueous solution. The sereductive films exhibited excellent surface conductivity around $10^{-1} \sim 10\Omega / \square$. The structure and existence of the polymer metal chelates were studied and identified by UV, IR spectrocopy. The effects of the surface resistance of metallized films were discussed. According to the studies, a mechanism for the polymer surface reduction metallization was proposed.

Key words Polyacrylonitrile, Conductive plastics, Surface metallization