

PS 微球的制备及表面镀镍工艺研究

靳跃钢¹, 秦旭峰², 黎明²

(1. 中国兵器工业集团公司 137 厂, 张家口 075000; 2. 西南技术工程研究所, 重庆 400039)

[摘 要] 以聚乙烯吡咯烷酮为分散剂, 偶氮二异丁腈为引发剂, 无水乙醇为分散介质, 通过分散聚合, 制备出表面光滑、分散均匀的聚苯乙烯(PS)微球。在 PS 微球表面化学镀 Ni, 制得具有较好导电性能的 PS/Ni 复合粒子。研究了 PS 微球表面镀 Ni 前后的表面形貌及晶相变化, 并分析了制备工艺对复合粒子导电性能的影响。分析表明, PS 微球表面镀 Ni 的优化工艺为: PS/NiCl₂ · 6H₂O 质量比 4 : 7, 络合剂用量 2 g, NH₃ · H₂O 用量 30 mL。

[关键词] 聚苯乙烯/镍复合粒子; 化学镀; 镀镍; 导电性能

[中图分类号] TB333

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)05-0081-03

Preparation of PS and Study on the Nickel Plating Technology of PS Surface

JIN Yue-gang¹, QIN Xu-feng², LI Ming²

(1. No. 137 Factory of China Ordnance Industry Corporation, Zhangjiakou 075000, China;

2. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

[Abstract] The PS microspheres with the smooth surface and uniform size were prepared by the dispersion polymerization technique in the presence of PVP, using 2-methylpropionitrile as initiator, anhydrous alcohol as the dispersion medium. After surface treatment, PS/Ni composite particles with characteristic of high conductivity were prepared by chemical plating process. The results show that the surface morphology and phase change of PS microspheres before and after nickel plating were studied and the effect of preparation process on conductivity of composite was analyzed. The results show that the optimized process is: PS/NiCl₂ · 6H₂O = 4 : 7 (mass ratio), complexing agent dosage is 2 g, NH₃ · H₂O dosage is 30 mL.

[Key words] polystyrene/Ni composite; chemical plating; nickel plating; conductivity

核壳结构复合材料是一类兼有内核和外壳材料优点的新型功能材料, 因避免了传统材料性能单一的缺点, 提高了材料的利用率, 越来越受到科研人员的重视^[1-2]。核壳结构复合材料的制备工艺中, 以无机粒子为核进行化学镀的方法比较常见, 如在二氧化硅、空心玻璃微珠、氧化镁表面进行化学镀 Ni、化学镀 Ag 等^[3-7]。

近年来, 在分子微球表面沉积金属粒子制备核壳型复合粒子成为了研究热点, 该技术不但提高了金属材料的利用率, 降低了成本, 而且还具有低密度、易于加工成形的优点, 因而具有广阔的应用前景^[8]。制备核壳型导电高分子微球的方法有很多, 如化学沉积法、化学镀法、紫外辐射法等^[9-10]。文中以分散聚合制得的 PS 微球为核, 以 Ni 为壳, 采用化学镀工艺制备 PS/Ni 复合粒子, 并研究工艺参数对 PS/Ni 复合粒子导电性能的影响。

1 实验

1.1 PS/Ni 复合粒子的制备

在四口瓶内, 将一定量聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶于乙醇溶剂中, 通 N₂ 加以保护, 控制温度在 70 ℃, 搅拌 30 min。加入单体苯乙烯和引发剂偶氮二异丁腈, 于 70 ℃ 下继续反应 11 h。反应结束后, 经过反复洗涤、烘干, 得到 PS 微球。

称取一定量 PS 微球, 先用 0.2 mol/L K₂CrO₄ + 40 mL/L 浓 H₂SO₄ 的溶液进行表面粗化处理, 再用 0.05 mol/L SnCl₂ 溶液进行敏化处理, 然后用 0.0001 mol/L PdCl₂ 溶液进行活化处理。将处理好的 PS 微球加入到含一定量柠檬酸钠(络合剂)和 NiCl₂ 的水溶液中, 逐滴加入 NH₃ · H₂O 调节溶液的 pH 值, 待反应温度达到 65 ℃ 时, 加入 NaH₂PO₂ 水溶液, 以 300 r/min 的速

度持续搅拌 30 min, 化学镀过程中通过恒温水浴控制温度。化学镀完成后, 经过反复洗涤、抽滤, 烘干, 得到 PS/Ni 复合粒子。

以上所用试剂均为 C. P. 级。

1.2 结构表征与性能测试

1) 用 Hitachi SU-1500 扫描电子显微镜 (SEM) 观察 PS/Ni 复合粒子的形貌, 加速电压为 20 kV。

2) 用 D8 Advance X 射线衍射仪测定 PS/Ni 复合粒子的 XRD 图谱, 测试条件如下: 室温, Cu 靶 $K\alpha_1$ 辐射 ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$), 扫描速率 $8\ (^{\circ})/\text{min}$, 扫描步长 0.02° 。

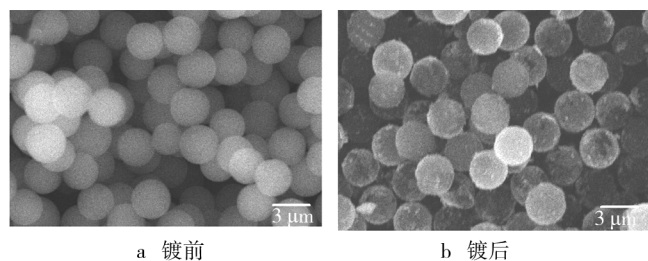
3) 将 PS/Ni 复合材料在自制的模具中压成直径 1.00 cm、厚度 0.10 cm 的圆片, 按 GB/T 1410—2006, 用 SB120 四探针测试仪测试体积电阻率 ρ_v 。

2 结果与分析

2.1 表观形貌及 XRD 表征

图 1 为 PS 微球表面镀 Ni 前后的外观形貌。由图 1a 可知, 制备的 PS 微球球型度较好, 直径为 $3\ \mu\text{m}$ 左右。由图 1b 可知, 经表面化学镀 Ni 后, PS 微球表面光泽度下降明显, 粗糙度明显增加; 此外, PS 微球外部有悬浮颗粒, 可能为游离的 Ni 颗粒。

图 2 为 PS 微球化学镀 Ni 前后的 XRD 图。曲线 a



a 镀前

b 镀后

图 1 PS 微球镀 Ni 前后的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photos of PS microspheres before and after nickel plating

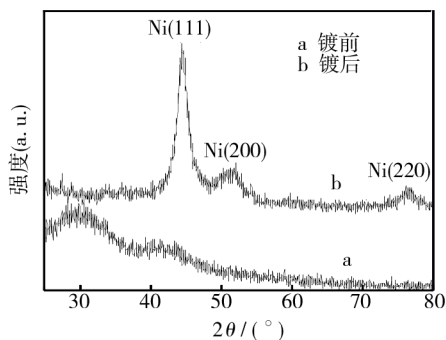


图 2 PS 微球镀 Ni 前后的 XRD 表征

Fig. 2 XRD photos of PS microspheres before and after nickel plating

中没有明显的特征衍射峰, 说明 PS 微球是非晶态聚合物。曲线 b 上, 在 2θ 为 44.75° , 50.62° 和 76.46° 附近出现了 Ni 的衍射峰, 分别为 Ni (111), Ni (200), Ni (220) 面的特征衍射峰, 说明该镀层晶体为面心立方结构。衍射峰不够尖锐, 说明里面含有部分非晶态粒子。结合 SEM 照片, 说明 PS 微球表面所沉积的为金属 Ni 层。

2.2 PS/NiCl₂ · 6H₂O 质量比对复合粒子导电性能的影响

图 3 为 PS/NiCl₂ · 6H₂O 质量比与复合粒子 ρ_v 的关系曲线, 可以看出, PS/Ni 复合粒子的 ρ_v 随着 NiCl₂ · 6H₂O 用量的增加而逐渐减小, 在 PS/NiCl₂ · 6H₂O 质量比为 4 : 7 左右时趋于平稳。如图 4a 所示, PS/NiCl₂ · 6H₂O 质量比为 4 : 5 时, PS 微球表面包覆不完全, 因此复合粒子导电性能较差, ρ_v 较高。随着 NiCl₂ · 6H₂O 用量的增加, PS 微球表面 Ni 沉积量也越来越高, 导电性能亦越来越好。PS/NiCl₂ · 6H₂O 质量比为 4 : 7 时, 如图 4b 所示, Ni 层基本形成, 因此复合粒子的 ρ_v 也趋于平稳。综合考虑, PS/NiCl₂ · 6H₂O 质量比以 4 : 7 为宜。

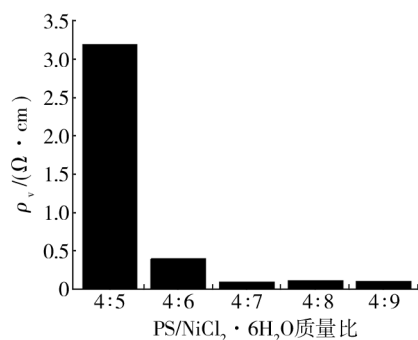
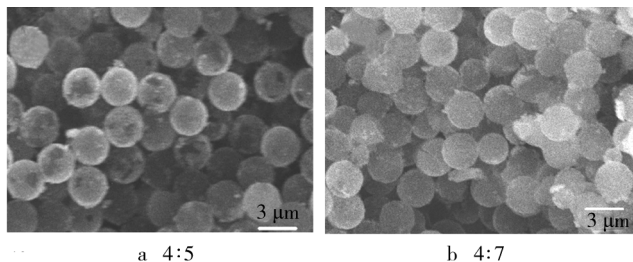


图 3 复合粒子 ρ_v 随 PS/NiCl₂ · 6H₂O 质量比的变化

Fig. 3 ρ_v Changes of composite particles with different PS/NiCl₂ · 6H₂O mass ratio



a 4:5

b 4:7

图 4 不同 PS/NiCl₂ · 6H₂O 质量比所得复合粒子的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM photos of PS/Ni composite particles prepared by different PS/NiCl₂ · 6H₂O mass ratio

2.3 络合剂用量对复合粒子导电性能的影响

图 5 为柠檬酸钠 (络合剂) 用量与 PS/Ni 复合粒子 ρ_v 的关系图。可以看出, 随着柠檬酸钠用量的增加, 复

合粒子的 ρ_v 呈现先降、后升的变化规律。柠檬酸钠用量为 2 g 时,复合粒子的 ρ_v 达到最低值。

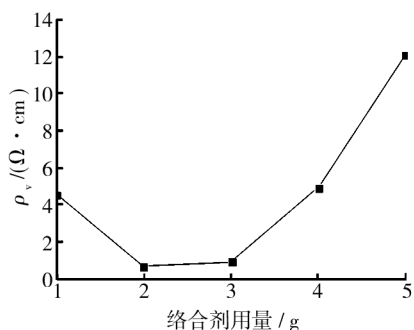


图 5 复合粒子 ρ_v 随柠檬酸钠用量的变化

Fig. 5 ρ_v Changes of composite particles with the amount of sodium citrate

当络合剂用量较少时,与其配位结合的 Ni^{2+} 很少,使得存在于镀液中的 Ni^{2+} 相应较多,导致化学反应速度过快,镍粒子生长速度过快,会使所得镀层的致密度受到影响,故而得到的微球复合粒子的体积电阻率较高。当络合剂用量过多时,会诱导更多的 Ni^{2+} 与之配位形成稳定的配合物,由于 Ni^{2+} 很难从配合物中释放出来,从镀速的角度考虑,由式(1)可以得知,镀液中 Ni^{2+} 的减少降低了化学镀反应速率,从而使得镀层中的磷含量相应降低,这样一来,镀层中镍磷的含量均降低,因此复合粒子的体积电阻率升高,电性能变差^[11]。实验结果表明,络合剂用量为 2 g 时,复合粒子的导电性能最好。

$$\tau_p = \frac{v_{\text{Ni}}}{v_{\text{Ni}} + v_p} \quad (1)$$

式中: v_{Ni} 是镍的镀速; v_p 是磷的沉积速度; τ_p 是镀层中的磷含量。

2.4 氨水用量对复合粒子导电性能的影响

图 6 为氨水用量与复合粒子 ρ_v 的关系图,可见随氨水用量的增加,复合粒子 ρ_v 先减小,后增大。氨水用量不足时,溶液的 pH 值低,不利于 Ni 的还原,因此

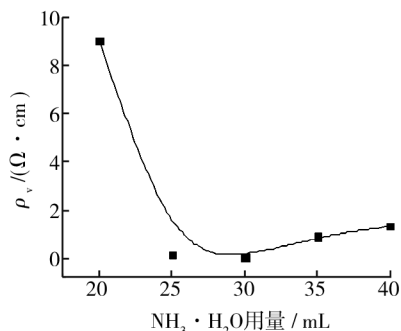


图 6 复合粒子 ρ_v 随氨水用量的变化

Fig. 6 ρ_v Changes of composite particles with the amount of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

复合粒子导电性较差, ρ_v 较高。氨水过量时,镀液 pH 值过高,稳定性变差,复合粒子的导电性能同样会变差。因此,适量氨水的使用是导电粒子具有良好导电性的必要条件。综合分析,本实验中加入 30 mL 氨水为宜。

3 结论

以聚乙烯吡咯烷酮为分散剂,偶氮二异丁腈为引发剂,无水乙醇为分散介质,可以制备出表面光滑、分散均匀的聚苯乙烯微球。所得聚苯乙烯微球的优化电镀工艺为:PS/ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量比 4 : 7,络合剂用量 2 g, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 用量 30 mL。

本研究综合了有机粒子的轻质和无机粒子的电性能,在低碳环保的今天显得难能可贵。但由于工艺和条件所限,距离工业化仍有很长的路要走。相信在不久的将来,功能化复合材料会成为材料界中的一支独秀,为国民经济的发展注入新的动力。

[参 考 文 献]

- [1] GIAUME D, BUISSETTE V, LAHLIL K, et al. Emission Properties and Applications of Nanostructured Luminescent Oxide Nanoparticles[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2005, 33 (2/3/4): 99—106.
- [2] ZHANG Jian-hui, LIU Huai-yong, WANG Zhen-lin, et al. A Solvent-assisted Route for Coating Polystyrene Colloids with Ag and the Corresponding Hollow Ag Spheres[J]. Materials Letters, 2007, 61 (23/24): 4579—4582.
- [3] 王一龙, 官建国, 邵寒梅, 等. 电磁屏蔽材料用银包玻璃微珠核-壳粒子的制备及其性能[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36 (3): 301—305.
- [4] TANG Shao-chun, ZHU Shao-peng, LU Hai-ming, et al. Shape Evolution and Thermal Stability of Ag Nanoparticles on Spherical SiO_2 Substrates[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181 (3): 587—592.
- [5] 李均明, 薛晓楠, 蔡辉, 等. 多孔结构 MgO 表面化学镀 Ni 层的制备与表征[J]. 金属学报, 2010, 46 (9): 1103—1108.
- [6] HUANG Ying, SHI Ke, LIAO Zi-jun, et al. Studies of Electroless Ni-Co-P Ternary Alloy on Glass Fibers[J]. Materials Letters, 2007, 61 (8/9): 1742—1746.
- [7] 黄征, 官建国, 王一龙. 玻璃微珠/银核壳纳米复合粒子的制备及表征[J]. 硅酸盐学报, 2006, 36 (7): 882—886.
- [8] 叶明泉, 韩爱军, 贺丽丽. 核壳型导电高分子复合粒子的制备研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26 (6): 825—829.

率减小。对比可知,MAA 含量为 10% 的 DFHMA-co-MAA 共聚物纤维膜耐光降解性能更好,更适合用作光催化剂载体。

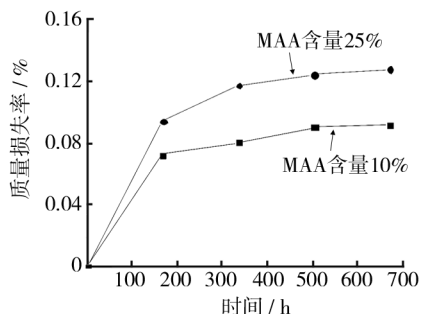


图 6 纤维膜经紫外光辐照后的质量损失率

Fig. 6 The percent of weight losing of fiber film after UV irradiation

3 结论

1) 以甲基丙烯酸和甲基丙烯酸十二氟庚酯为单体,通过溶液聚合,能够制备出含羧基的氟碳共聚物 DFHMA-co-MAA。

2) 对于 MAA 含量 5% 的氟碳共聚物,无论使用何种溶剂,均不能制备出纤维膜。MAA 含量 25% 和 10% 的氟碳共聚物,分别以 DMF 和丁酮+DMF(质量比为 2:8)为溶剂进行静电纺丝,可以制备出表面平滑、纤维直径较小、形态均一的纤维膜。此外,对于 MAA 含量 10% 的氟碳共聚物,配制纺丝液时,所用低沸点溶剂丁酮用量增大,所得纤维的直径呈增加趋势。

3) 在紫外光辐照下,MAA 含量 10% 的 DFHMA-co-MAA 纤维膜的耐紫外光降解性能更优,更适合用作光催化剂载体。

[参 考 文 献]

[1] BAYANDORI MOGHADDAM A, GANJALI M R, DINARVAND R, et al. Electrochemical and Scanning Electron Microscopic Studies of the Influence of Anatase TiO_2 Nanoparticles on the Electropolymerization of Aniline[J]. Mendeleev Communications, 2008, 18(2): 90—91.

[2] FU H K, KUO S W, HUANG C F, et al. Preparation of the Stimuli-responsive ZnS/PNIPAM Hollow Spheres[J]. Polymer, 2009, 50(5): 1246—1250.

[3] JI L W, MEDFORD A J, ZHANG X W. Electrospun Polyacrylonitrile/Zinc Chloride Composite Nanofibers and Their Response to Hydrogen Sulfide [J]. Polymer, 2009, 50(12): 605—612.

[4] HE M M, FAN W J, ZHOU Z F, et al. Preparation of ZnS-AgIn₅S₈/Fluoropolymer Fiber Composites and Its Photocatalytic H_2 Evolution from Splitting of Water under Similar Sunlight Irradiation [J]. Catalysis Communications, 2012, 22: 89—93.

[5] 左丹英,徐又一,曾秋霞,等. 浸没沉淀相转化法制备结晶性聚合物微孔膜的研究进展[J]. 化学通报, 2008, 71(5): 336—343.

[6] FAN W J, ZHOU Z F, XU W B, et al. Preparation of ZnIn₂S₄/Fluoropolymer Fiber Composites and Its Photocatalytic H_2 Evolution from Splitting of Water under Xe Lamp Irradiation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 6525—6530.

[7] ZHOU Z F, HE D, XU W B, et al. Preparing ZnS Nanoparticles on the Surface of Carboxylic Poly(Vinyl Alcohol) Nanofibers[J]. Materials Letters, 2007, 61(23/24): 4500—4503.

[8] 刘瑞刚. 纤维素/NMMO/ H_2O 溶液的制备、溶液性能的研究和 loycell 纤维的试制[D]. 上海: 中国纺织大学, 1998: 16—21.

[9] MCKEE M G, WILKES G L, COLBY R H, et al. Correlations Solution Rheology with Electrospun Fiber Formation of Linear and Branched Polyesters[J]. Macromolecules, 2004, 37(5): 1760—1767.

[10] COLBY R H, FETTERS L J, FUNK W G. Effects of Concentration and Thermodynamic Interaction on the Viscoelastic Properties of Polymer Solutions[J]. Macromolecules, 1999, 24(13): 3872—3883.

[11] KRAUSE W E, BELLOMO E G, COLBY R H. Rheology of Sodium Hyaluronate under Physiological Conditions[J]. Biomacromolecules, 2001, 2(1): 65—69.

[12] 李珍,王军. 静电纺丝可纺性影响因素的研究结果[J]. 合成纤维, 2008(9): 6—11.

[13] 石巍,张军. 聚氯乙烯紫外光稳定性研究进展[J]. 塑料科技, 2007, 35(2): 88—95.

[14] 罗海. 木塑复合材料的光降解与光稳定[J]. 中国塑料, 2011, 25(5): 24—29.

[15] 吴茂英. 塑料降解与稳定化(IV): 光降解与光稳定(上)[J]. 塑料助剂, 2010(6): 51—55.

(上接第 83 页)

[9] PASTORIZA-SANTOS I, KOKTYSH D S, MAMEDOV A, et al. One-pot Synthesis of Ag/ TiO_2 Core-shell Nanoparticles and Their Layer-by-layer Assembly [J]. Langmuir, 2000, 16(6): 2731—2735.

[10] KIM Kwan, LEE Hyang Bong, PARK Hyoung Kun, et al. Easy Deposition of Ag onto Polystyrene Beads for Developing Sur-

face-enhanced-Raman-scattering-based Molecular Sensors [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 318: 195—201.

[11] 邵红红,刘贵维,张晨曦. 络合剂对 AZ31D 镁合金化学镀 Ni-P 合金的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(2): 1—3.