



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106282979 A

(43)申请公布日 2017.01.04

(21)申请号 201610828108.9

(22)申请日 2016.09.18

(71)申请人 电子科技大学

地址 611731 四川省成都市高新区(西区)  
西源大道2006号

(72)发明人 陈金菊 王喻 冯哲圣 王焱  
郭宏

(74)专利代理机构 成都点睛专利代理事务所  
(普通合伙) 51232

代理人 葛启函

(51)Int.Cl.

G23C 18/20(2006.01)

G23C 18/22(2006.01)

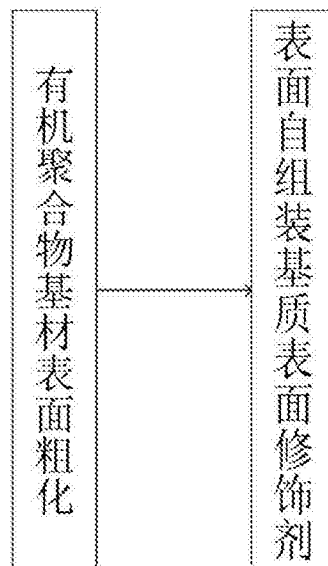
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

化学镀前表面修饰体系及有机聚合物基材的表面修饰方法

(57)摘要

本发明公开了化学镀前表面修饰体系及有机聚合物基材的表面修饰方法,涉及表面预处理技术领域。本发明将表面粗化后的有机聚合物基材进行表面自组装处理以使得其表面获得具有与金属离子强键合作用的官能团,进而实现镀层金属与有机聚合物基材的紧密结合。本发明公开的偶联型基质表面修饰剂体系对有机聚合物基材的适用范围广,表面修饰方法简单易操作、无需昂贵的设备、成本低,所形成的金属镀层致密均匀且与有机聚合物基材具有强结合力。



1. 一种化学镀前表面修饰体系,其特征在於,包括偶联型基质表面修饰剂,有机溶剂和去离子水,各组分摩尔比为偶联型基质表面修饰剂:有机溶剂:去离子水=1:20~100:0~6;所述偶联型基质表面修饰剂为巯丙基三甲氧基硅烷、巯丙基三乙氧基硅烷、氨丙基三甲氧基硅烷和氨丙基三乙氧基硅烷中任一种或者其任意组合,所述有机溶剂为乙醇、乙二醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮、乙酰丙酮中任一种或者任意比例的互溶液。

2. 一种有机聚合物基材的表面修饰方法,其特征在於,利用化学镀前表面修饰体系对粗化的有机聚合物基材进行表面修饰,使得基质表面修饰剂自组装于有机聚合物基材表面;所述化学镀前表面修饰体系包括偶联型基质表面修饰剂,有机溶剂和去离子水,各组分摩尔比为偶联型基质表面修饰剂:有机溶剂:去离子水=1:20~100:0~6。

3. 根据权利要求2所述的一种有机聚合物基材的表面修饰方法,其特征在於,有机聚合物基材的表面粗化处理具体为:将有机聚合物基材浸泡于温度为40~80℃的粗化液中处理5~20分钟。

4. 根据权利要求3所述的一种有机聚合物基材的表面修饰方法,其特征在於,所述粗化液为氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液或者其混合液,粗化液浓度为1~5mol/L。

5. 根据权利要求2所述的一种有机聚合物基材的表面修饰方法,其特征在於,所述有机聚合物基材为聚酰亚胺、聚酰胺、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚苯醚、聚苯硫醚中任一种。

6. 根据权利要求5所述的一种有机聚合物基材的表面修饰方法,其特征在於,所述基质表面修饰剂为偶联型基质表面修饰剂,具体为巯丙基三甲氧基硅烷、巯丙基三乙氧基硅烷、氨丙基三甲氧基硅烷和氨丙基三乙氧基硅烷中的任一种或其任意组合。

7. 根据权利要求6所述的一种有机聚合物基材的表面修饰方法,其特征在於,所述表面修饰的具体操作为:

将所述基质表面修饰剂溶解于水中制得溶液,然后加入有机溶剂并于0~60℃环境下搅拌溶解18~24小时形成均一混合溶液,搅拌完成后再加入有机溶剂稀释,制得化学镀前表面修饰体系,所述化学镀前表面修饰体系中有有机溶剂的体积分数为85~95%,基质表面修饰剂的浓度为0.05~0.4mol/L;所述有机溶剂为乙醇、乙二醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮和乙酰丙酮中任一种或者其任意比例的互溶液;

将所述粗化的有机聚合物基材浸泡于所述化学镀前表面修饰体系中处理5~30分钟,处理温度为20~80℃。

## 化学镀前表面修饰体系及有机聚合物基材的表面修饰方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及表面预处理技术领域,特别涉及一种化学镀前表面修饰体系及一种用于有机聚合物基材化学镀前的表面修饰方法。

### 背景技术

[0002] 有机聚合物材料具有优良的化学稳定性及优异的加工性能。在有机聚合物材料表面采用特定的处理方法获得一层金属层,即聚合物材料的表面金属化,可使其表面具有金属材料的某些性质,如导电、导磁或导热等特性,又具有优于金属材料的成型性能,可广泛应用于表面装饰、表面增强、表面阻隔、电磁屏蔽、印制电路板互联等领域。

[0003] 有机聚合物材料表面金属化的方法可以分为物理和化学两类方法。物理法主要有真空蒸镀、真空溅射等。公开号为CN104507301A的中国专利《一种带有金属镀层的电磁屏蔽膜及其制造工艺》中公开了一种将金属薄膜层真空溅射于聚合物载体薄膜层上,以获得具有电磁屏蔽性能的金属镀层。公开号为CN1730719A的中国专利《一种不导电的塑料表面金属膜层的制备方法》中报道了采用金属锡为真空镀膜材料,通过射频离子镀技术在塑料制品表面生产金属装饰镀层。然而这些方法均需要在高真空的环境下操作,所使用的设备昂贵且加工尺寸受到限制,因而限制了其应用范围。化学法基本不受此限制,其主要包括电镀与化学镀。公开号为CN104853577A的中国专利《超薄电磁屏蔽膜及其生产工艺》中公开了通过电镀工艺在载体层上形成具有电磁屏蔽功能的导电金属层。然而生产中需先采用真空溅射、离子注入或涂覆等方法形成导电层后方能实施电镀,因此电镀法并未消除对昂贵设备的依赖,且存在高耗能和高污染问题。化学镀在不通电流的条件下,利用还原剂在含有金属离子的溶液中,将金属离子还原成金属单质而沉积在基材表面。化学镀作为一种高效、节能的表面金属化处理技术,所形成的镀层均匀致密,在防护性能方面,能提高产品的耐蚀性和使用寿命;在功能性方面,能提高加工件的耐磨导电性、润滑性能等特殊功能。然而,由于聚合物材料表面能较低,粗糙度较小,采用化学镀所形成的金属层在有机聚合物表面附着力差。

[0004] 为了改善化学镀所形成的金属层在有机聚合物表面的附着力,在聚合物材料表面金属化之前需要先对其进行表面修饰处理。公开号为CN101126156A的中国专利《一种用于ABS塑料基材化学镀前处理的工艺》中利用壳聚糖及其衍生物对钯催化剂的螯合作用,以化学键合作用取代传统非导电基材表面化学镀前处理对钯催化剂的物理键合作用。然而,壳聚糖仅可溶于部分酸性溶液,且在不同pH值和温度条件下,其分子结构会发生较大改变,导致其溶液性质不稳定,这限制了壳聚糖在有机聚合物基材上的使用。公开号为CN101974741A的中国专利《一种在聚四氟乙烯薄膜表面化学镀的方法》中通过钴60伽玛射线照射的方式对聚四氟乙烯薄膜进行预辐照处理,之后将基材与多胺化合物反应,在薄膜表面自组装上胺基基团,利用胺基基团键合金属催化剂,再通过化学镀的方法沉积得到金属膜。该方法所需要的钴60伽玛射线照射的工艺对设备和反应环境要求高,不利于其低成本的推广使用。

[0005] 在此情况下,为了能够低成本、高效地实现有机聚合物材料的表面金属化,寻找一种工艺流程简单、无需成本高昂的加工设备、适用范围广、表面金属层与有机聚合物基材附着力强的化学镀前表面修饰方法显得尤为重要。

### 发明内容

[0006] 为了实现上述目的,本发明提供了一种化学镀前表面修饰体系以及使用该化学镀前表面修饰体系对有机聚合物基材进行表面修饰方法。本发明将粗化后的有机聚合物基材在化学镀前表面修饰体系中进行处理以使得其表面具有键合金属离子的强作用力,以实现镀层金属与有机聚合物基材的紧密结合;本发明的化学镀前表面修饰体系和表面修饰方法具有简单、高效、节能、环保、适用范围广的优势。

[0007] 本发明提供的技术方案如下:

[0008] 技术方案1:

[0009] 一种化学镀前表面修饰体系,包括偶联型基质表面修饰剂,有机溶剂和去离子水,各组分摩尔比为偶联型基质表面修饰剂:有机溶剂:去离子水=1:20~100:0~6;所述偶联型基质表面修饰剂为巯丙基三甲氧基硅烷、巯丙基三乙氧基硅烷、氨丙基三甲氧基硅烷和氨丙基三乙氧基硅烷中任一种或者其任意组合,所述有机溶剂为乙醇、乙二醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮、乙酰丙酮中任一种或者其任意比例的互溶液。

[0010] 技术方案2:

[0011] 一种有机聚合物基材的表面修饰方法,利用化学镀前表面修饰体系对粗化的有机聚合物基材进行表面修饰处理,使得基质表面修饰剂自组装于有机聚合物基材;所述基质表面修饰剂体系包括基质表面修饰剂,有机溶剂和去离子水,其中,基质表面修饰剂为偶联型,各组分摩尔比为偶联型基质表面修饰剂:有机溶剂:去离子水=1:20~100:0~6。

[0012] 有机聚合物基材在进行表面修饰处理之前还应进行表面粗化处理以获得更大的粗糙度,进而使得基材具有更大的接触面积与基质表面修饰剂反应;本发明的一个具体实施例中有有机聚合物基材的表面粗化处理具体是将有机聚合物基材浸泡于温度为40~80℃的粗化液中处理5~20分钟;

[0013] 优选地,所述粗化液为氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液或者其混合液,粗化液浓度为1~5mol/L。

[0014] 本发明中有有机聚合物基材为聚酰亚胺、聚酰胺、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚苯醚、聚苯硫醚中任一种;

[0015] 本发明中偶联型基质表面修饰剂具体为:巯丙基三甲氧基硅烷、巯丙基三乙氧基硅烷、氨丙基三甲氧基硅烷和氨丙基三乙氧基硅烷中任一种或其任意组合。

[0016] 本发明实施例中,表面修饰的具体操作为:

[0017] 将所述基质表面修饰剂溶解于水中制得溶液,然后加入有机溶剂并于0~60℃环境下搅拌溶解18~24小时形成均一混合溶液,搅拌完成后再加入有机溶剂稀释,制得化学镀前表面修饰体系,所述化学镀前表面修饰体系中有有机溶剂的体积分数为85~95%,基质表面修饰剂的浓度为0.05~0.4mol/L;所述有机溶剂为乙醇、乙二醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮和乙酰丙酮中任一种或者其任意比

例的互溶液；

[0018] 将所述粗化的有机聚合物基材浸泡于所述化学镀前表面修饰体系中处理5~30分钟,处理温度为20~80℃。

[0019] 本发明中偶联型基质表面修饰剂通过自组装反应与有机聚合物基材形成键合,在基材表面形成一层自组装膜,由共价键以及络合作用吸附后续的金属离子,这种化学键合作用使得后续化学镀沉积的金属层附着力强。

[0020] 本发明基质表面修饰剂体系中的优选有机溶剂有利于基质表面修饰剂在有机聚合物基材表面自组装反应时连续成膜,在减小“咖啡环效应”的同时进一步增加有机聚合物基材的表面粗糙度,为后续的金属沉积提供机械结合的“锚点”,能够进一步提高附着力。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0022] 1.本发明的基质表面修饰剂可适用的有机聚合物基材范围广,通过强络合作用或共价键吸附后续的金属离子,形成的镀层致密均匀,且化学镀层与有机聚合物基体之间具有强结合。

[0023] 2.本发明的基质表面修饰剂体系适用基材范围广,表面修饰工艺流程简单,成本低廉,适于工业化推广应用;

## 附图说明

[0024] 图1是本发明有机聚合物基材的表面修饰方法流程示意图;

[0025] 图2是未经过基质表面修饰剂处理(对比例)和经过本发明化学镀前表面修饰体系处理得到的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材在吸附金属离子后的能量色散谱(EDS)对比图;

[0026] 图3是未经过基质表面修饰剂处理(对比例)和经过本发明化学镀前表面修饰体系处理得到的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材在相同条件下进行化学镀铜后得到的镀层光学显微形貌对比图。

## 具体实施方式

[0027] 下面结合具体实施例和说明书附图对本发明进行详细的描述:

[0028] 如图1所示,一种有机聚合物基材的表面修饰方法,具体包括有机聚合物基材表面粗化和在有机聚合物基材表面自组装基质表面修饰剂;本发明进行粗化处理的具体方法并不受特别限制,本发明的一个具体实施例中粗化处理是将有机聚合物基材浸泡于强碱溶液(优选为浓度为1~5mol/L的氢氧化钠或氢氧化钾)中并进行热处理,控制强碱溶液温度为40~80℃,处理5~20分钟;然后取出浸泡于本发明公开的基质表面修饰剂体系(包括偶联型基质表面修饰剂,有机溶剂和去离子水,各组分摩尔比为偶联型基质表面修饰剂:有机溶剂:去离子水=1:20~100:0~6)中进行表面修饰处理,使得基质表面修饰剂自组装于有机聚合物基材。

[0029] 实施例:

[0030] 一种有机聚合物基材的表面修饰方法,具体包括以下步骤:

[0031] 步骤A:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材的表面粗化;

[0032] 配制300ml溶质浓度为2.5mol/L的氢氧化钠溶液作为表面粗化液,将表面粗化液

加热,恒温保持在60℃,将聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材浸入表面粗化液处理20分钟,使得聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)表面达到适于自组装的状态;

[0033] 步骤B:粗化后的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材表面修饰;

[0034] 在10ml去离子水中加入60ml氨丙基三乙氧基硅烷和20ml巯丙基三乙氧基硅烷,再加入5ml甲醇、3ml异丙醇、2ml乙酰丙酮并在25℃恒温下搅拌18小时,搅拌完成后加入650ml异丙醇和250ml乙二醇甲醚进行稀释,搅拌至混合均匀,即得化学镀前表面修饰体系;

[0035] 将上述化学镀前表面修饰体系加热,恒温保持在50℃,将经粗化处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材浸入所述化学镀前表面修饰体系中反应30分钟,使得基质表面修饰剂自组装于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材上;上述处理完成后干燥并分别使用异丙醇和去离子水冲洗基材,再次干燥即得到完成化学镀前表面修饰的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材。

[0036] 本发明实施例得到的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材表面粗糙度可以达到0.342μm,远高于仅经过粗化处理的基材的粗糙度(0.01μm),这有利于镀层附着力的进一步提升。

[0037] 对比例:

[0038] 配制300ml溶质浓度为2.5mol/L的氢氧化钠溶液作为表面粗化液,将表面粗化液加热,恒温保持在60℃,将聚酰亚胺基材浸入表面粗化液处理20分钟,得到经表面粗化后的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材。

[0039] 图2为对比例和实施例得到的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材对金属离子吸附性能的对比例:将对比例和实施例制得的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材浸泡于硝酸银溶液并进行恒温处理,然后在去离子水中超声清洗干净后进行能量色散谱(EDS)分析,其中图(a)与图(b)分别为对比例和实施例样品的能量色散谱(EDS)。从图中可以看出,经过本发明表面修饰的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材表面键合上银离子。

[0040] 图3为对比例和实施例得到的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材在相同条件下进行化学镀铜后得到镀层的光学显微形貌对比图:将对比例和实施例制得的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材浸泡于硝酸银溶液并进行恒温处理,并在完全相同工艺条件下进行化学镀铜,对镀层进行光学显微(OM)形貌分析,其中图(c)与图(d)分别为在对比例和实施例基材上所获的镀层的光学显微(OM)形貌。从图中可以看出,在实施例所得基材上化学镀铜,得到的铜层致密均匀,未观察到没有明显的孔洞。

[0041] 综合图2和图3可以得出:使用本发明提供的基质表面修饰剂体系对有机聚合物基材进行表面修饰后,基材成功实现表面自组装修饰,获得了对金属离子具有强键合作用的基团,有利于化学镀层与基材之间的紧密结合以及化学镀层的均匀致密。

[0042] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在不脱离本发明的原理和宗旨的情况下在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

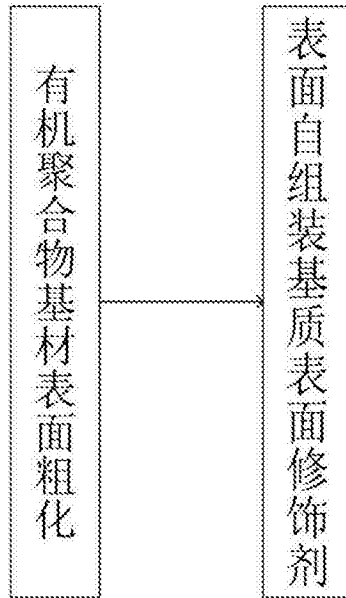
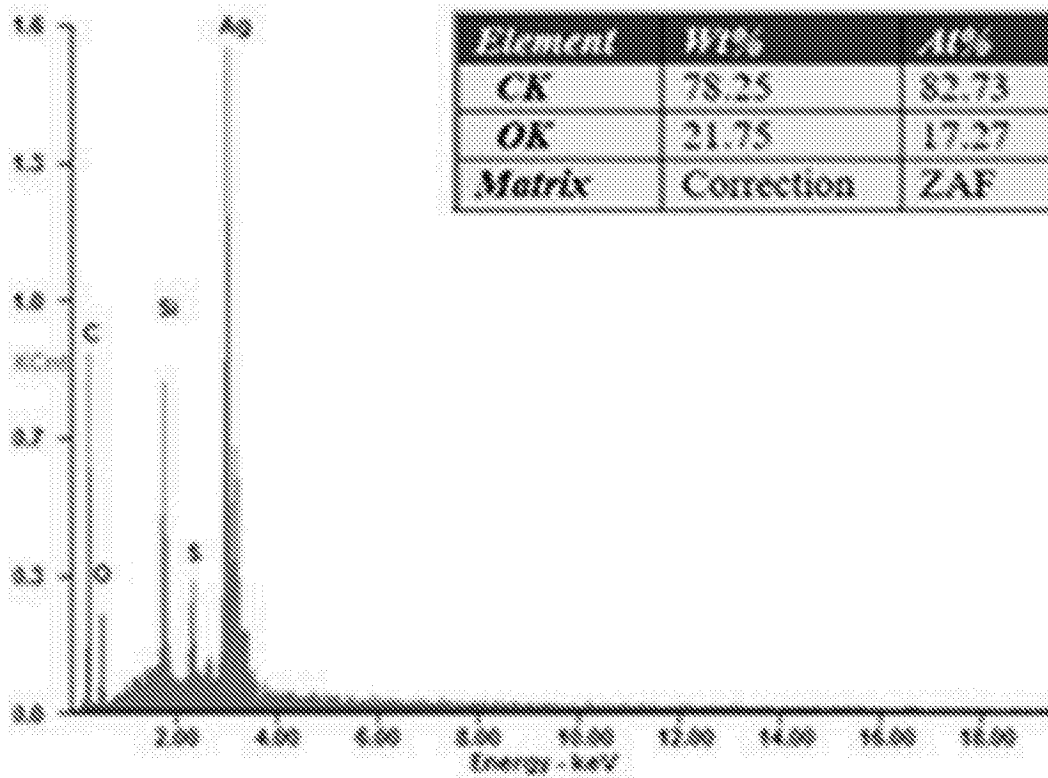
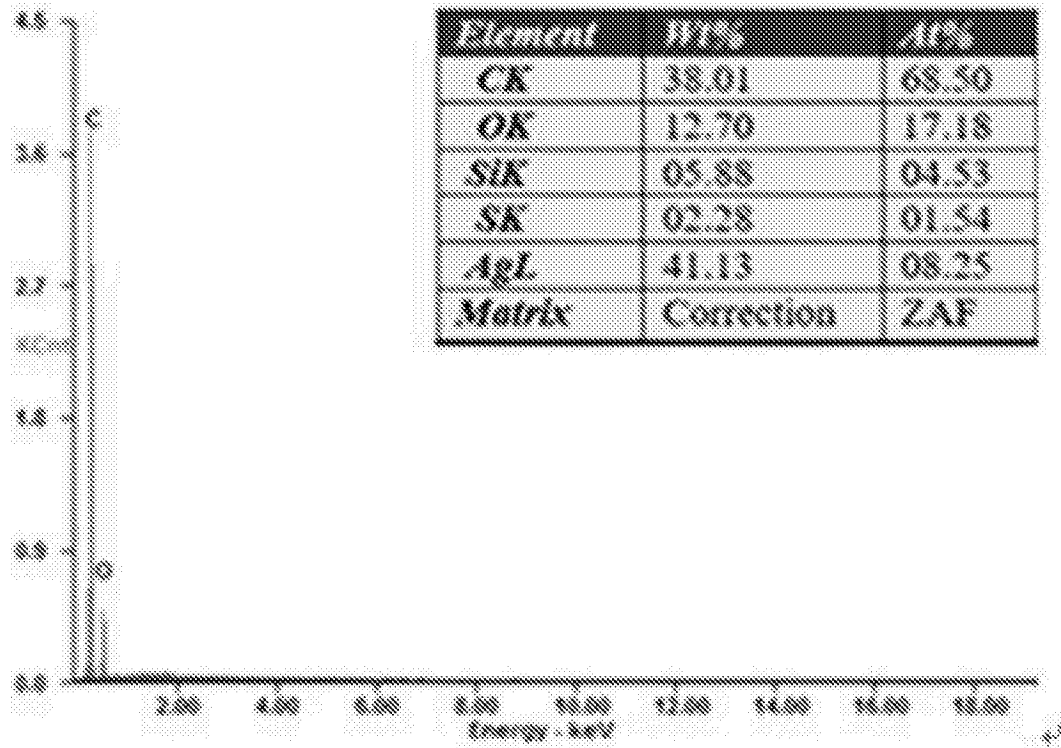


图1

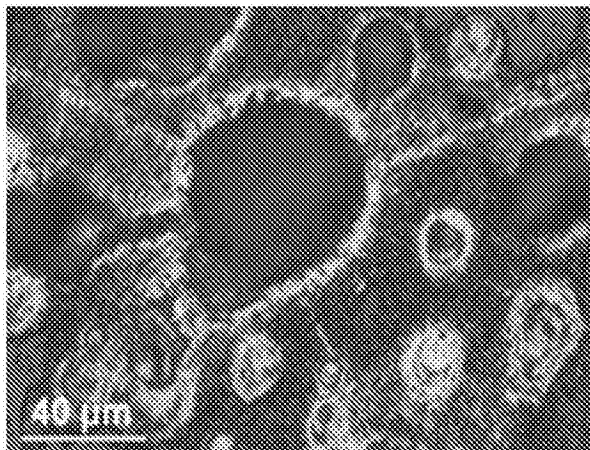


(a)

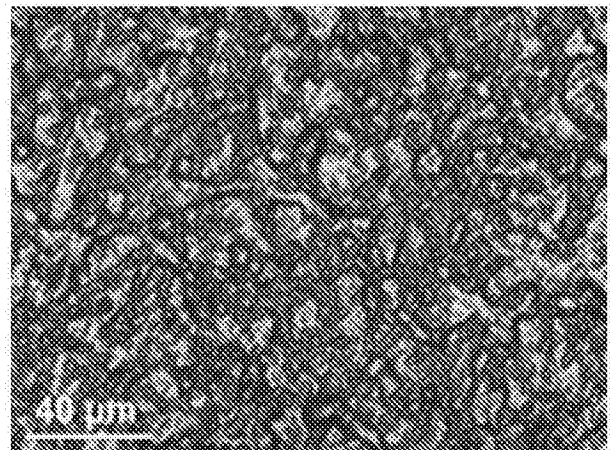


(b)

图2



(c)



(d)

图3