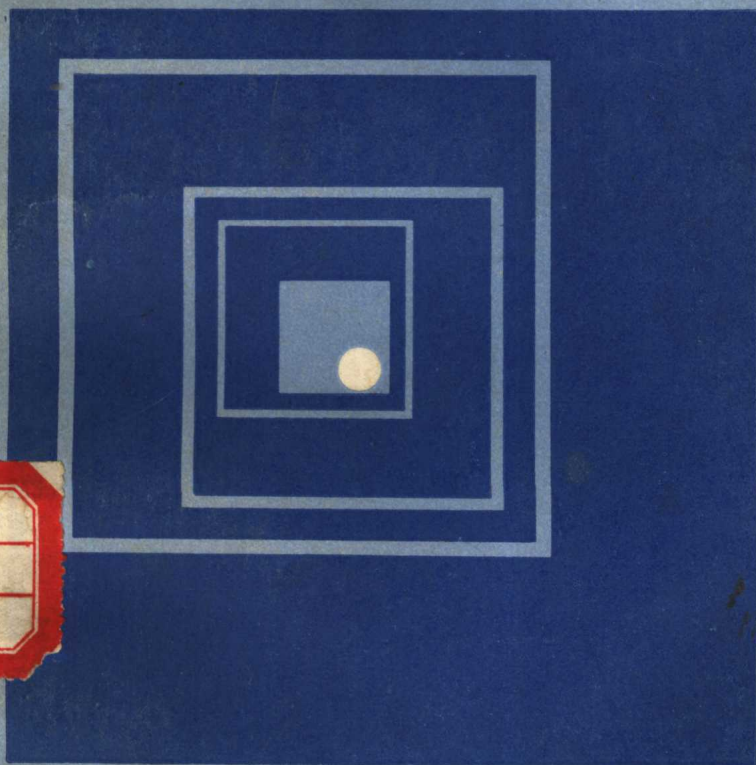


职工技术培训读物

塑料电镀技术

伍学高等 编著



四川科学技术出版社

职工技术培训读物

塑料电镀技术

伍学高等 编著

四川科学技术出版社

一九八三年·成都

责任编辑：崔泽海

(职工技术培训读物)

塑料电镀技术

伍学高等编著

四川科学技术出版社出版

(成都盐道街三号)

四川省新华书店发行

成都印刷一厂印刷

开本850×1168毫米 1/32 印张12.5 插页 2 字数 310 千

1983年4月第一版

1983年4月第一次印刷

印数：1—8,400册

书号：15298·4

定价：1.24 元

序

科学技术是生产力。科学技术要与经济、社会协调发展，并把促进经济发展作为首要任务，这是我国科学技术发展的方针。在贯彻这条新方针中，推广和发展新技术是一个重要的方面。摆在我们面前的这本《塑料电镀技术》，正是一本介绍和推广塑料电镀这项新技术的好书，我非常乐意向读者推荐。因为，我相信在贯彻新方针的过程中，它定将发挥其应有的作用。

在非金属材料塑料部件上电镀金属层，使其具有塑料和金属两者的独特性能，虽早在一百多年前其基本原理和方法已为人们所了解，但是，正式广泛用于生产上还只是本世纪六十年代初期的事。近二十年来，塑料电镀随着塑料工业的突飞猛进和化学动力学理论的日趋完善，一跃而迅速发展成为一门独立的、有应用价值的专门技术——塑料电镀技术。

这本书是以塑料电镀的基本原理和实用技术为重点，而对金属镀层的结合力与高分子合成材料的组成特性、模具设计和制造、塑制技术、各种化学溶液的组份、浓度、溶液的工作温度和时间等因素的影响，都以图表、资料较为系统地、全面地作了深入浅出的叙述。在这里要特别指出的是：本书作者伍学高同志把他和同事们共同创造发明的化学镀前处理新工艺（此项新工艺曾于一九八一年七月获得国家科学创造发明四等奖）作了较为详细的介绍。

为了推广塑料电镀新技术和化学镀前处理新工艺，成都无线电一厂（伍学高等同志所在单位）曾举办过三期全国性的塑料电镀学习班，参加学习的同志们来自北京、天津、上海、辽宁、河

FC33/1P

南、广东、贵州、甘肃等二十五个省、市、自治区。《塑料电镀技术》这本书稿曾作为学习班的教材使用，颇受欢迎。

科学家们预言：“未来世界是塑料世界”。塑料的广泛应用，必然促进塑料电镀技术的迅速推广，并将在国民经济中愈来愈成为一门重要技术。我们相信，《塑料电镀技术》一书的出版，在祖国四化建设中迅速推广和应用这一新技术，必将起到它应有的促进作用。

周孟璞

一九八二年八月于成都

前 言

塑料电镀是一种非金属电镀。近二十年来，它已迅速发展，并成为极有应用价值的专门技术。

目前，国内各个工业部门，对采用塑料电镀技术产生了浓厚的兴趣。由于缺乏全面、系统的资料，许多单位来函索取编著者及其同事们共同发明的塑料电镀化学镀前处理新工艺。为了推广应用塑料电镀新技术，加速实现“四个现代化”，四川省和成都市科委，省第四机械工业局，成都市经委，电子仪表局都十分重视并给予了极大的关怀。特别是成都无线电一厂各级领导的全力支持，促使笔者编著此书。

笔者在查阅国内外大量资料，广泛进行调查研究，认真总结实验与生产经验的基础上，编著了多种塑料，以及其它非金属材料电镀的全部工艺过程。因而具有广泛的实用性。为力求内容全面，通过对国内外文献的研究、分析，选用了部分配方和操作方法。由于条件有限，目前很难用实验对这些配方的实用性，逐一进行验证，故引用原著的数据，仅供读者参考。

到目前为止，塑料电镀技术本身的理论尚未臻于完善。本书对塑料与金属结合的实质，仍以多数人都能接受的机械—化学性结合理论为依据，讨论了影响镀层质量的重要因素。从而使我们进一步明确：要提高镀件质量，必须重视零件的造型设计、模具设计与制作、塑压和电镀等多方面工作的密切配合。

塑料电镀是把两种性质完全不同的材质—塑料和金属结合在一起，使之成为一种新型的复合材料。达此目的虽有许多方法，诸如真空喷镀、离子溅射、导电塑料等，因种种原因，目前它们

的应用范围都不能与塑料电镀相比拟。本书除在玻璃金属化中简单提及到真空喷镀外，其余均未将它们编著在内。

此外，本书力求通俗，借用国内的习惯用词—“粗化”，代替文献中常见的“etching”、“エツチンク””（实为蚀刻）。

本书第三章由四川大学周宗华讲师编写。

在编著本书的过程中，征求了全国二十五个省市134个 同行单位的意见，得到了他们的热忱帮助；成都表面处理研究会给予了大力支持；北京广播器材厂陈仲伟同志，成都无线电一厂赖曾万同志提供了宝贵资料，谢保忠同志为本书制图。本书初稿完成后，承蒙成都表面处理研究会黄谓澄、袁诗璞、李铭华、颜其贵、赵永贵等同志认真审改，在此一并致谢。

四川省科普创作协会理事长，成都市科委付主任、成都市科协付主席周孟璞同志特为本书作序，深表谢意。

由于笔者时间仓促，水平有限，错误之处在所难免，诚望读者不吝赐教。

编著者

一九八二·十二

目 录

第一章 概述	1
第一节 塑料电镀的发展概况	2
第二节 塑料电镀件的特点	7
第三节 塑料电镀件的主要性能	10
第四节 塑料电镀件的用途	21
第二章 金属镀层与塑料结合的实质	27
第一节 机械结合论	27
第二节 机械化学结合理论	29
第三节 影响镀层结合力的主要因素	34
第三章 常用塑料的物理、化学性能和应用	47
第一节 ABS 塑料	47
第二节 聚丙烯 (PP) 塑料	51
第三节 聚砜 (PSF) 塑料	55
第四节 聚碳酸酯 (PC) 塑料	59
第五节 氟塑料	62
第六节 聚苯乙烯 (PST) 及改性聚苯乙烯塑料	67
第七节 聚甲基丙烯酸酯 (PMMA)	71
第八节 聚醚类塑料	74
第九节 聚酰胺 (尼龙) 塑料	79
第十节 聚氯乙烯 (PVC) 塑料	83
第四章 塑料电镀件的成型	90
第一节 制件的造型设计	90
第二节 模具设计与制造	97

第三节	制件成型工艺	100
第四节	制件除应力	113
第五章	化学镀前表面处理	118
第一节	除油	119
第二节	粗化	123
第三节	敏化	185
第四节	活化	190
第五节	常见非金属材料的镀前处理方法	206
第六章	化学镀前处理新方法	219
第一节	铬酸型粗化、活化一步法	219
第二节	溶剂—银盐法	221
第三节	溶剂—钯盐法	234
第七章	化学镀	244
第一节	化学镀铜	245
第二节	化学镀镍	261
第三节	化学镀钴	272
第四节	化学镀贵金属	274
第八章	常规电镀	287
第一节	镀铜	287
第二节	镀镍	300
第三节	镀镍铁合金	303
第四节	镀铬	309
第五节	仿金电镀	321
第六节	无氰镀贵金属	325
第九章	滚镀和局部电镀	335
第一节	滚镀	335
第二节	局部电镀	349
第三节	镀层的退除	352

第十章 质量控制	354
第一节 检验方法.....	354
第二节 常见故障及其排除方法.....	367
附录 1 ABS塑料(电镀级)型号和产地	381
附录 2 塑料的线膨胀系数和成型收缩率	381
附录 3 装饰性塑料电镀(ABS塑料)常用化工材料	383
附录 4 日本塑料电镀检验方法	383
附录 5 日本一些公司汽车件塑料电镀规格示例	387
附录 6 美国福特汽车塑料镀件镀层厚度规格	388
附录 7 欧洲塑料电镀厚度标准	388
附录 8 欧洲塑料镀件测试规范	389
附录 9 盐雾试验规范(ASTM标准)	389
附录 10 “Corrodoko tE”腐蚀膏法(ASTM 380标准)	390
附录 11 镀层腐蚀试验结果评定方法	390
主要参考文献	391

第一章 概 述

金属电镀，是对基体金属的表面进行装饰、防护，以及获取某些新的性能的一种电化学加工方法，称为常规电镀。

塑料金属化是指在塑料基体的表面，采用特定的加工方法，获得一层金属层，使之具有塑料和金属两者优点的独特性能的全过程。

塑料金属化的方法较多，一般分为干法和湿法两大类。干法主要包括金属喷镀和真空镀膜。这些方法所获得镀层的结合强度不如湿法高，又需要特殊的设备，目前使用不广。但是，真空镀，特别是阴极溅射法、离子镀的发展速度较快，是一种很有发展前途的方法。不过，这是与湿法电镀完全不同的另一类加工方法，因此本书将它略去。湿法电镀主要包括直接采用导电塑料、涂导电胶、溶液浸渍法化学镀等。其中溶液浸渍法化学镀是目前使用最广泛的一种加工方法。本书为便于叙述，把溶液浸渍法化学镀简称为化学镀。

化学镀主要借助于已溶解的还原剂，将溶液中的金属离子，优先还原在呈催化活性的物体表面，从而形成金属镀层。为了使塑料表面具有催化活性，在化学镀前必须进行粗化、敏化、活化等工序。把这些工序叫做化学镀前表面处理。

因此，可以这样定义塑料电镀：采用一定的加工方法（通常为化学镀），在塑料表面上首先获得导电膜，然后用常规电镀进行加厚的全过程，叫塑料电镀。

由此可见，塑料电镀只是塑料金属化中的一种加工方法（见图 1—1）。这种方法已在国内外广泛采用。

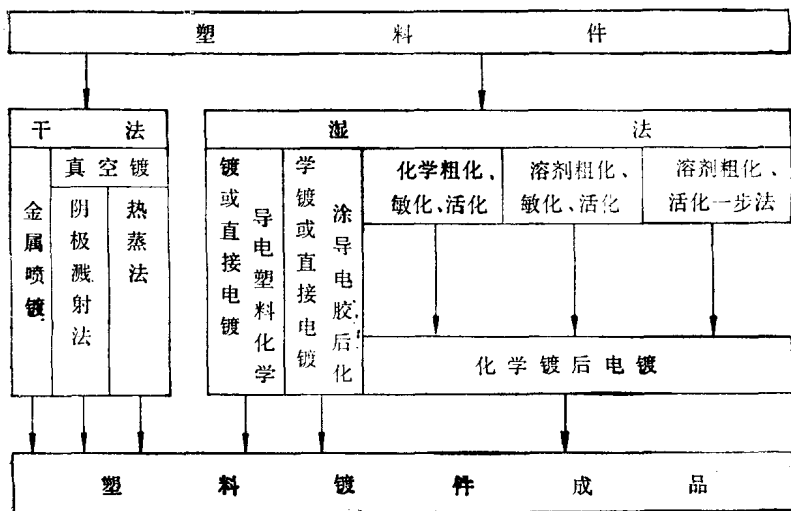


图 1-1 塑料金属化的一般方法

塑料电镀广泛用于工业生产仅有二十余年的历史，但已发展成为一门极有价值的专门技术。由于塑料与镀层之间的结合力好，镀件的抗蚀性能比金属镀件强，耐热、耐磨等性能也能满足设计师们提出的技术要求，因此，塑料电镀技术的应用已从日用品和家用电器，延伸到各个工业部门和尖端科学技术领域。

随着塑料电镀技术的发展，特别是塑料电镀知识的不断普及，以塑料件代替金属制品，必将为广大消费者和工程技术人员乐于采用，也必将在国民经济发展中起到应有的作用；同时塑料电镀本身也将在应用中得到进一步的发展。

第一节 塑料电镀的发展概况

塑料电镀技术是随着物理化学、化学动力学理论的逐步开拓，尤其是在高分子合成材料和电子工业的高速发展中应运而生的，是在生产实践中逐步完善、不断发展而形成的一门新型的、

独立的专门技术。

塑料电镀是一种非金属电镀。它的基本原理和方法，早在一百多年前就为人们所了解。一八三五年利比赫用醛还原银时，发现了银镜反应。当时从事银镜生产研究的工作者，成功地创造了一套古老的银镜生产浸渍法。这是一种不需要使用直流电源，而在非金属材料——玻璃上沉积出金属银膜的方法。这个基本原理和主要方法，至今还被人们所采用。目前的塑料化学镀，就是在这种原理的基础上发展起来的。

一八四五年，Wartz氏观察到：用次亚磷酸盐离子作还原剂，可将镍从它的盐类溶液中还原成金属，并能获得镍镀层。二十世纪三十年代，有许多新品种塑料，如聚苯乙烯、聚乙烯、酚醛树脂等相继问世，这就促使人们产生了塑料电镀的设想，其方法主要有如下三种：

- (1) 化学喷镀，然后再电镀；
- (2) 真空喷镀铝，然后再喷一层罩光漆；
- (3) 化学镀导电层，然后再用常规电镀加厚。

第一种方法直到一九四〇年才较为成熟。它借助于压缩空气的作用，把金属盐的溶液和还原剂的溶液分别而又同时喷射到塑料表面上，约两秒钟即可在镀件表面沉积出金属薄膜。用这种方法获得的金属镀层与塑料的结合力较差，而且在复杂的镀件上，又难以获得均匀的膜层，因而现已很少采用。

第二种方法是在真空条件下（真空度一般为 5×10^{-4} 托），借助于金属的热蒸法，将蒸法的金属凝聚在塑料的表面上。通常仅蒸镀0.1~1微米厚的镀层。由于当时的电真空技术不发达，获得的镀层极不牢固，必须在镀层上，再喷一层罩光漆。这样，成品的表面不再是金属镀层，而是一层透明漆，因此耐磨性、耐热性都很差。

第三种方法是在塑料的表面上化学镀金属，通常采用化学镀

铜或化学镀镍。这种方法是在催化金属作用下，使还原反应自发进行，金属镀层的形成纯粹是化学还原作用。要研究这种化学还原反应自发进行的可能性，需借助分析化学的原理、化学动力学中的理论，应用物理化学中的等温等压位即自由能，才可研究出这种化学镀的配方和了解过程进行中的反应机理。然而在当时的条件下，不可能研究出适合塑料件化学镀的各种配方。

用次亚磷酸盐把镍离子还原为金属，并获得镍镀层的方法，早在一八四五年就有记述。柏林涅尔及其同事们在一九四四年至一九四八年才真正奠定了化学镀镍的基础。虽然直到一九二五年，已相继发表了有关化学镀镍方面的理论文章，但当时所知道的无论是碱性还是酸性镀镍溶液，都要求在 96°C 左右才可能把镍还原出来。这类化学镀镍溶液对塑料件是不适合的，因此无法采用。

化学镀铜，早在一八八七年为法拉第等人所发现。本世纪初，有人曾把甲醛还原铜的反应用在玻璃上做铜镜。由于铜镜的应用不如银镜那样广泛，所以长期以来，化学镀铜一直没有引起人们的足够重视。

一九五〇年，由于电子工业的迅速发展，在制造印刷电路板时，采用银镀层，产生银离子的迁移，使印刷电路板的绝缘强度下降，甚至造成短路；另一方面，在制造多层孔金属化印刷电路板时，化学镀铜较之镀银经济、稳定。所以，在五十年代中期出现了多种稳定的化学镀铜配方。著名的化学镀铜配方为菲林溶液。

尽管化学镀铜和化学镀镍溶液已较成熟，但由于当时的塑料品种少、塑料电镀技术落后，金属镀层与塑料之间的结合力不强，电镀后有假象金属外观等原因，所以在生产中往往不敢大胆使用。导致塑料电镀技术从一九五〇年至一九六一年期间，发展十分缓慢。

塑料电镀技术开始广泛用于工业生产是在一九六二年至一九六四年。其原因：首先是化学工业，特别是高分子合成材料新品种的增多（如具有高强度的ABS塑料、聚丙烯、聚矾等工程塑料的发明和使用），加之在这些塑料上电镀，可获得结合力强的金属镀层；其次是研究成功了电镀铜和电镀镍的光亮剂，使塑料电镀件的外观更加光亮，并富有真实的金属感。这样，便引起了人们的足够重视，促进了塑料电镀技术的发展。

一九六八年以后，由于常温化学镀镍专利的发表，胶态钯直接活化法的成功使用，化学镀铜液中稳定剂的添加，溶液更加稳定，使塑料电镀技术产生了飞跃的发展，迅速成为电镀行业中，一门独立而有应用价值的专门技术。

塑料电镀技术不仅包括了化学镀和常规电镀，还综合了机械制造、塑压成型等专业技术；但是，它的工艺流程长，工序繁多，化学成份控制困难。因此，要掌握这门技术，必须依靠日积月累的经验 and 必要的化学分析。

近年来，国内外一些从事塑料电镀技术的工作者，为了力求减少镀前处理工序和保护环境，发表了许多专利和论文，发展了塑料电镀前处理工艺。其主要方法有：

- (1) 喷射导电涂层，然后进行化学镀或常规电镀；
- (2) 用有机溶剂粗化，进而实现粗化、活化一步法；
- (3) 真空喷镀金属层；
- (4) 导电塑料直接电镀。

第一种方法是把一种特制的导电胶，喷镀到塑料的表面上，然后再进行必要的氧化还原反应，最后用常规电镀加厚镀层。该方法存在的主要问题是：对造型复杂的塑料制件难以加工，在较大面积上不易获得光洁度一致的镀层。用这种方法生产的镀件，多数用于有特殊要求的产品。

第二种方法是根据溶剂相似相溶原理，让塑料与某些低分子

溶剂接触，使低分子溶剂渗入塑料的表层，起到溶解、溶胀的作用（要求以溶胀为主）。以此来代替铬酐进行粗化；也可在有机溶剂中加入金属盐和这种盐类的络合剂，以及能够还原这种金属的还原剂，从而实现化学镀前处理一步法。还可以在溶剂中加入贵金属盐，实现粗化、活化一步法。由于直接溶胀的塑料表面亲水性较差，一般应在溶胀前增加一定的辅助工序，先使其表面亲水。

笔者和同事们研制的化学镀前处理新方法，经实践证明，方法简单，结合力好，已在生产中用于数种塑料基材上，缩短了塑料电镀工艺流程，收到了节能、有利于环保等多种效益。

第三种方法是真空镀金属。近年来，随着电真空技术的迅速发展，尤其是阴极溅射法、离子镀的研究和使用，使塑料真空镀再次复兴。笔者认为，这是一种很有发展前途的方法。

第四种方法是在合成塑料时，预先加入导电物质和其它交联剂，使之成为导电塑料。这种塑料件与金属件一样，不需要特殊的镀前处理，便可直接进行电镀。由于导电塑料的合成比较困难，开始其价格高于同类型塑料的四到六倍，据最近资料报导，导电塑料如导电聚丙烯电镀件价格仅为ABS的60~70%在国外有公司已大量使用，国内在一段时间内还不能大量采用。尽管如此，导电塑料直接电镀也是很有发展前途的。

必须指出：在今后一段时间内，塑料电镀仍是塑料金属化中不可缺少的主要方法。所以，进一步研究粗化、活化一步法和化学镀前（包括化学镀）一步法等工艺，是摆在电镀工作者面前的一个十分重要的课题。

总之，塑料电镀技术必须向着减少工序，有利于环境保护，不断提高镀层结合力，提高生产效率的方向发展。

第二节 塑料电镀件的特点

塑料件电镀后，既保持了制件重量轻、抗蚀性能强的特点，又赋予其金属的导电性、耐磨性、装饰性等特点。它不仅可用作装饰性产品，还可用于某些具有特殊要求的零部件。

一、塑料镀件的特点

塑料镀件与金属件相比，具有许多优越之处。

1. 重量轻

塑料是一种轻质材料，其比重为0.9~2.2。最轻的塑料是聚丙烯，比重为0.9~0.91，比水还轻。一般塑料的比重为1.6~1.8。最重的塑料聚四氟乙烯，比重为2.1~2.2。塑料电镀后，比重略有增加（一般在0.1~0.3范围内），但仍仅为金属镀件比重的 $1/9\sim 1/2$ （图1—2），所以塑料镀件最适宜用于空间工程和军事设备。设备重量的减轻，能节省大量能源。

2. 耐蚀性好

塑料本身抗酸、碱能力比金属强，电镀后，它的抗蚀性能比具有同样镀层的金属件好。

3. 易成型

利用塑料具有可塑性的特点，塑料制件多采用塑压成型的方式进行生产。一般形状的零件，容易实现一模多件、一次成型。每次成型大约只需要几秒至一分钟，其生产速度比金属件快十倍以上。

生产形状复杂的塑料制件时，尽管在模具设计和制造方面，存在一定的困难，但都比用金属省工时。

生产装饰性塑料电镀件时，只要模具的光洁度高，成型的塑