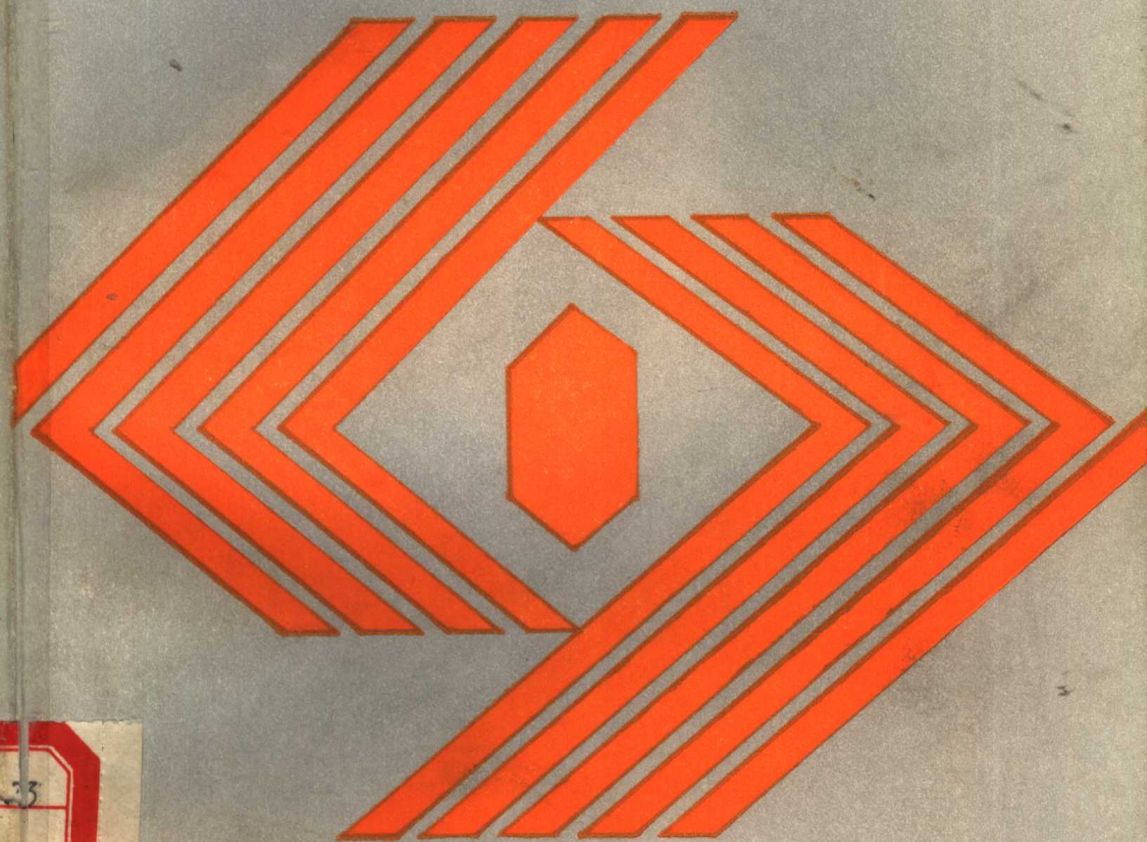


塑料电镀

● 严钦元 方景礼 编著



● 重 庆 出 版 社

塑 料 电 镀

严钦元 方景礼 编著

重 庆 出 版 社

一九八七年·重庆

责任编辑：刘 翼

封面设计：高仲成

严钦元 方景礼编著

塑 料 电 镀

重庆出版社出版、发行（重庆长江二路205号）
新华书店经销 重庆印制一厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 14.25 插页 2 字数346千
1987年7月第一版 1987年7月第一版第一次印刷
印数：1—8,000

*

ISBN 7-5366-0205-7

TQ·2

书号：15114·22 定价：3.80元

科技新书目151—330

内 容 简 介

本书是一本现代塑料电镀技术理论与实践应用紧密结合的读物。它系统地阐明 ABS、PP 等多种塑料可电镀的特性。详细讨论了前处理技术、金属化学、塑料电镀典型工艺及配方。还介绍了仿金电镀、彩色电镀及陶瓷电镀。对装饰性电镀添加剂的选用、镀层性能检测及疵病分析也作了详细阐述。

本书适合电镀工人、技术人员和大中专院校有关专业师生阅读。

前 言

塑料电镀制品，质地轻巧，造型优美，光彩夺目，加上更新换代快，又兼具工艺美术性等优点，在产品美化和翻新上起了重要作用。在汽车内外部件、仪表零件与外壳、五金器具、建筑配件、工艺美术品、灯具、乐器和珠宝装饰等方面都获得了广泛的应用，在国内外愈来愈受到人们的重视。

塑料电镀是集塑料模具的制备，塑料的成型，非金属制品的化学镀，全光亮高整平性电镀以及仿金和彩色电镀技术之大成而建立起来的一项专门技术。它把高分子化学和电镀这两门学科有机地结合起来，从而形成了新的边缘学科——塑料电镀工艺学。目前，它已进入各产业部门的表面处理车间，成为新产品设计和产品加工的必不可少的技术手段。

国外比较系统地介绍塑料电镀的专著甚少，比较突出的是日本青谷薰著的《金属ソツキ技术〈4〉プラスチックソツキ》和一九七七年英国Christoph等人合编的《Electroplating of plastics, Handbook of Theory and Practice》。我国在这方面的专著更少，为适应形势的需要，一九八一年轻工业出版社重印了香港万里书店出版的通俗专业读物——《ABS塑料电镀》。一九八三年四川科学技术出版社出版了伍学高等编著的职工技术培训读物——《塑料电镀技术》。

《塑料电镀》比较系统完整地介绍了塑料电镀必须掌握的各种工艺技术；它包括对塑料模具的设计要求，塑料电镀的前处

理，塑料制件的化学镀，塑料制件的光亮电镀和彩色电镀，塑料镀层性能的检测和疵病分析，塑料电镀的设备与工装，以及塑料电镀的废水处理。这对于从事塑料电镀生产的工程技术人员和工人，以及从事塑料电镀教学和学习的师生都有较高的参考价值。另外图表数据丰富，它既是一本技术参考书，也是一本技术手册，便于设计人员和技术人员随时查阅。书中所列的许多配方和条件已为工业生产所验证，适于工厂实际使用。

塑料电镀在国际上正处于日新月异的发展阶段，新工艺、新技术和新产品层出不穷，新型溅金属活化液的诞生，可以节约大量昂贵的贵重金属。新型粗化—敏化—活化一步法和新型导电塑料的出现，使塑料电镀的前处理手续大为简化，将引起塑料电镀的革命性变化，展望未来，塑料电镀有广阔的前景。

本书初稿写成后，广泛征求了国内六十多个专业电镀厂及有关大专院校的意见，并由高级工程师周春山等同志进行了认真的审查修改。全书由严钦元同志主写，方景礼同志撰写了第七章并对全书进行了审查。

本书在编写过程中，参考了很多专家的名著，直接引用了不少宝贵的数据，对于提供资料修改章节，协助本书出版的李鸿年、李正元、张绍恭等同志及北京、上海、成都、重庆、武汉、广州等电镀技术学（协）会负责人和单位在此一并致谢。作者水平有限，难免错误，恳请读者批评指正。

作者

1986年10月

目 录

第一章 塑料电镀的基本知识	1
第一节 塑料电镀历史的回顾.....	1
第二节 塑料电镀的展望.....	4
第三节 可电镀塑料的特性.....	11
第四节 镀层性能.....	44
第五节 经济效益.....	52
第二章 塑料电镀对零件几何形状的要求	54
第一节 概述.....	54
第二节 设计模具需考虑的因素.....	54
第三节 几何形状的选择.....	57
第三章 塑料电镀前处理与金属化	61
第一节 概述.....	61
第二节 影响塑料电镀层结合力的因素.....	62
第三节 金属化前的除应力与除油.....	71
第四节 粗化处理.....	74
第五节 敏化处理.....	110
第六节 活化处理.....	114
第七节 还原或解胶.....	132
第八节 前处理技术的改进.....	139
第四章 化学镀	149
第一节 概述.....	149

第二节	化学镀铜	150
第三节	化学镀铜工艺的发展	175
第四节	化学镀镍	194
第五节	化学镀镍工艺的发展	203
第六节	其他化学镀溶液	206
第五章	塑料电镀	211
第一节	概述	211
第二节	工程塑料在腐蚀保护方面的新进展	214
第三节	塑料电镀镀层配方设计	216
第四节	镀铜典型工艺配方与工艺条件	222
第五节	镀镍工艺	232
第六节	镀铬工艺	243
第七节	光亮镍铁合金电镀	251
第八节	其它合金电镀	254
第九节	塑料电镀贵金属	260
第十节	ABS 塑料电镀典型工艺规程	273
第六章	其它工程塑料及陶瓷制品的电镀	275
第一节	聚苯醚树脂电镀	275
第二节	聚碳酸酯塑料电镀	278
第三节	尼龙塑料电镀	284
第四节	陶瓷制品电镀工艺	287
第五节	鲜花、木材、树叶电镀	289
第七章	仿金电镀和彩色电镀	294
第一节	仿金电镀	294
第二节	彩色电镀	299
第八章	塑料电镀添加剂	310
第一节	概述	310
第二节	有机添加剂的阴极还原作用	311

第三节	酸性镀铜光亮剂·····	333
第四节	酸性镀铜光亮剂的选择·····	336
第五节	镀镍光亮剂·····	340
第六节	镍铁合金和镍钴铁合金新型光亮整平剂·····	342
第七节	其它镀铜光亮整平剂·····	347
第九章	塑料镀层性能检测·····	350
第一节	镀层的物理性能·····	350
第二节	腐蚀试验·····	367
第三节	镀层厚度与外观·····	369
第四节	表面镀层的特性及测试方法·····	374
第十章	塑料电镀镀层的疵病分析·····	377
第一节	镀层疵病分析·····	377
第二节	不良镀层的退除·····	389
第十一章	塑料电镀设备与工装·····	393
第一节	镀槽设备·····	393
第二节	加热搅拌过滤干燥及电源设备·····	394
第三节	工装挂具·····	396
第四节	塑料电镀的滚镀与设备·····	401
第十二章	废水处理·····	405
第一节	化学法处理废水·····	405
第二节	离子交换法处理含铬废水·····	411
第三节	铜废水处理·····	412
第四节	镍废水处理·····	413
第五节	银盐废水处理·····	413
第六节	银盐的回收方法·····	415
附表1	塑料电镀常用材料的性质和用途·····	416
附表2	一些电镀级ABS塑料的性能·····	434

附表3 电镀用 ABS 塑料生产厂及牌号..... 440

主要参考文献..... 443

第一章 塑料电镀的基本知识

第一节 塑料电镀历史的回顾

塑料电镀，是在塑料基体上通过金属化处理的方法沉积一层薄的金属层，然后在这薄的导电层上再进行电镀加工的方法。所以最终得到的产物是由塑料和金属组成的复合材料。它具有美丽的金属外观、质量轻、强度高、硬度大、耐候性好、耐热性佳、耐腐蚀性优良、耐水性好、造型容易、成本低、经济效益高等许多优点，这就是塑料电镀很有吸引力的原因。要在不导电的塑料上获得光亮、整平和结合力优良的金属镀层，这是一件很不容易的事，它要解决许多理论和工艺问题。所以，塑料电镀的发展，实际上是材料科学、化学镀、光亮电镀和合金电镀技术发展的产物。它的发展又推动了整个表面处理技术的发展。

早在巴格达和开罗博物馆展出的考古展品中，人们已经发现有陶器金属化的样品。在我国的许多博物馆中也收藏有许多非金属制品镀金和镀银的样品，不过古人是用什么方法进行金属化的至今也不甚清楚。

真正谈到塑料电镀的文章和专利始于二十世纪三十年代。1938年在Plastics（塑料）杂志上发表了一篇详细叙述当时塑料电镀的文章。同时在西德批准了第一个塑料电镀专利，肯定了在非导体化学金属化层上电镀厚金属层的可能性。当时用的金属化方法是1935年Liebig发明的醛还原银的银镜反应法，这一方法的

原理，成了后来发展各类化学镀的理论基础。利用这一原理发展的化学喷镀银技术，在1940年已在生产上大规模应用。它是把金属盐溶液及还原剂溶液分别同时喷射到塑料表面上，随即（约2—3秒钟）在塑料表面上就沉积上一层很薄的银层，然后再进行铜、镍、铬或其它合金的电镀。

1946年Brenner和Riddell首先研究成功了以次亚磷酸钠为还原剂的化学镀镍工艺，它的特点是镀液的稳定性远胜化学镀银和化学镀铜，不过当时无论是碱性还是酸性化学镀镍溶液，都要在96℃左右才能把镍还原出来，许多塑料承受不了这么高的温度而无法应用。直到1968年，国外许多公司相继研究成功常温化学镀镍专利溶液，它的稳定性好，沉积速度快，镀层光滑，导电性好。所以在七十年代，它在塑料上的应用已超过了化学镀铜。

用甲醛为还原剂的碱性化学镀铜法（即铜镜法）虽早在1887年已为Faraday等人发明，但因该溶液极不稳定而很少采用。直到1955年，才开始出现许多化学镀铜的专利溶液，对溶液的稳定性才有所改善，但仍不及化学镀镍液稳定。六十年代后期，人们对化学镀铜溶液的稳定剂进行了大量的研究，到七十年代后期，已研究出可在高温下连续使用的化学镀铜液，由于它的成本低，因此近来又有取代化学镀镍的趋势。

氰化镀铜和焦磷酸盐镀铜，虽然也获得了比较光亮的镀层，但镀层的整平性差，所以对基体光洁度的要求较高。酸性硫酸盐镀铜虽然有160多年的历史，然而早期得不到全光亮和高整平的镀层。直到七十年代，酸性光亮镀铜的光亮剂和整平剂有了较大的突破，可以从硫酸铜和硫酸溶液中直接获得高沉积速度、高整平和镜面光亮的镀层，这就为塑料制品进行大规模的自动化生产创造了条件。在酸性光亮镀铜中最著名的是美国乐思（OXY）公司的子公司Udylite公司在1970年提出的UBAC和1973年提出的UBAC-HS光亮酸性镀铜工艺。最近国内外又研究成功了耐高

温(40—50℃)的全光亮酸性镀铜添加剂, 它们是日本 E-Udylite 公司的 UBAC-UL 和 Schering 公司的 Cuprdoid-zlo、E-Udylite 公司研究的这种光亮剂还具有不生成有害分解产物, 使槽液长期稳定, 且在电源中断的情况下不影响镀层的结合力的优点。

塑料电镀在生产上大规模应用, 还是在 ABS 接枝共聚塑料问世以后, 特别是在发现了 ABS 的化学粗化方法所获得的镀层结合力, 可远远超过机械粗化方法之后。最近 20 年间, 塑料的生产和利用有了明显的增长。例如美国生产的丙烯腈—丁二烯—苯乙烯 (ABS) 塑料的数量 1960 年为 23000 吨左右, 到 1979 年则增长为 590000 吨。在美国, 1979 年共电镀了 (37×10^6 平方米) 的塑料, 几乎比 1976 年 (19×10^6 平方米) 增长了一倍, 其中约有一半用于汽车的外部装璜。1979 年美国汽车制造商每辆汽车大约用塑料 30 公斤, 比 1970 年增长了 100%。到 1985 年每辆汽车增加到 146 公斤。在塑料电镀所用的塑料中, ABS 始终占主导地位。以日本为例 ABS 塑料约占 90%, 聚丙烯 (PP) 占 5% 左右, 聚苯醚 (P.P.O) 约占 5%。近年来, 随着各种塑料粗化方法的改善, 电镀用塑料的品种也不断扩大。

塑料粗化的方法是决定能否获得良好结合力镀层的关键。六十年代以前, 主要采用的是机械粗化, 镀层的结合力都较差, 劳动强度大, 时间长。六十年代发展起来的化学粗法可以有选择地腐蚀 ABS 塑料中的 B 组分(丁二烯), 对 A、S 组分几乎不腐蚀或破坏。这样粗化后的塑料表面就可形成均匀的微小的凹坑, 为化学镀的催化金属微粒和化学镀层的沉积创造了条件, 起到了“按钮”的作用。

化学粗化法有铬酸法、有机溶剂法和非铬酸法, 近年来还在有机溶剂中加入贵金属盐, 实现粗化→活化→一步法, 节省了处理工序, 但贵金属的消耗有所增加。目前大量使用的是铬酸法, 由于铬酸浓度高, 毒性大, 废水处理费用较高, 有机溶剂也有污

染和成本高的问题，而非铬酸法的效果又不十分理想，这就使人们去研究新的金属化方法、如金属喷镀法、阴极溅射法、真空蒸镀法（统称为干法）以及不要粗化→敏化→活化→化学镀工序的方法，它包括在塑料上涂导电胶后直接电镀和生产可直接电镀的导电塑料。

导电塑料的应用大大简化了生产工序，是塑料电镀的一场革命。近年来国外投入了大量的人力和物力进行研究，已取得了可喜的进展。过去导电塑料的价格要比同类型塑料的价格高四到六倍，据最近国外资料报导，导电聚丙烯电镀件的价格仅为ABS价格的60—70%，并已在国外的公司大规模使用。

仿金电镀和彩色电镀的发展，使塑料件获得了庄重高雅、古色古香和绚丽多彩的外观，在美化产品、美化生活方面起了重大的作用，深受广大群众的欢迎。目前正在研究开发的彩色荧光电镀，不仅可以镀出各种各样绚丽的色彩，而且赋予镀层以荧光，在紫外线的照射下可以显出光彩夺目的颜色。

总而言之，塑料电镀是由现代各种先进技术综合而形成的一门独立的专门技术，它又随着各门分枝技术的发展而发展。

第二节 塑料电镀的展望

一 不同年代诞生的塑料品种

塑料电镀工业的发展是随着汽车节能而进行，随着车体轻量化、印刷线路板制造、录音器材和电脑数据处理设备工业的发展而迅速发展起来的。ABS塑料很适于化学粗化，镀层有较好的结合力，因此发展很迅速，但它在较高温度下易变形，价格较高，也就有必要寻找机械性能和电气性能更好，成本更便宜而又能在更高温度下不变形的塑料。表1-1是按塑料商品化年代的顺序列

表 1-1 不同年代诞生的塑料品种

年 代	塑 料 名 称
1870年	赛璐珞[硝基纤维素(NC)]
1908年	酚醛塑料(电木)
1919年	聚酯酸乙烯酯(PVAC)
1927年	醋酸纤维素(CA)
1928年	尿树脂
1931年	丙烯酸树脂
1936年	聚氯乙烯
1938年	聚酯酸铬酸纤维素(CAB)
1938年	聚酰胺(尼龙)
1938年	聚苯乙烯
1939年	蜜胺塑料
1939年	聚偏二氯乙烯(PVDCL)
1942年	聚乙烯(PE)
1942年	聚酯
1943年	硅树脂
1943年	聚四氟乙烯
1947年	环氧树脂
1948年	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(ABS)
1948年	聚氯三氟乙烯(KCI-F)
1953年	聚氨酯
1957年	聚丙烯(PP)
1958年	聚甲醛
1959年	聚碳酸酯
1964年	聚苯撑氧(PPO)
1964年	聚酰亚胺
1965年	聚砜
1965年	聚甲基戊烯
1969年	聚对苯二甲酸丁烯酯
1973年	聚丁烯

出的各种塑料的名称。

在ABS之后出现的聚丙烯塑料的耐热性(120—130℃)比ABS(80—90℃)好,每公斤的价格也比ABS便宜,一时受到了人们的重视。但它属结晶性聚合物,成形收缩率较大,成形精度也较差,因此不适于做高精度的汽车和家用电器零部件,现在只用于特殊的地方。此外,机械强度、耐热性和电气特性很好的聚碳酸酯和聚砜,因价格贵,只用于少数地方。最近美国通用电气(GE)公司开发的改性聚苯撑氧(改性PPO)树脂受到了人们的重视。因为它的耐热性比ABS好,成形精度也好,而且具有自灭火性。在美国,有些过去历来用ABS的大型汽车部件开始用改性PPO塑料,其成本只比ABS高50%左右。表1-2列出了典型电镀用塑料的性能和成本。

表1-2 各种电镀用塑料的性质和成本比较

性 能	ABS	PP	聚 砜	聚 芳 醚	改性PPO
流变性	好	好	差	差	一般
荷重变形	一般	差	好	好	一般
电镀难易	易	一般	难	易	难
耐热循环	差	一般	好	好	好
抗弯曲性	一般	差	一般	一般	一般
尺寸精度	好	差	一般	一般	一般
热膨胀系数	一般	一般	一般	一般	一般
吸湿性	差	好	差	差	差
材料成本	一般	低	高	高	高
电镀成本	低	高	高	低	高
抗拉强度	一般	好	好	差	差

二 导 电 塑 料

自从丹尼尔·路赫博士发明了一种可以直接电镀的导电聚丙

烯以后，在电镀界引起了强烈的反响。1978年7月，美国Plating Surface Finishing杂志介绍了在导电塑料制品上直接镀镍的新技术。这一技术的出现是对ABS塑料和锌压铸件的巨大挑战和冲击，于是各国相继展开了这方面的研究。美国所用的导电塑料是用约30%的碳黑及51.2%聚丙烯，14.6%乙烯橡胶，3.8%氧化锌，0.2%硫，0.2%二硫化苯骈噻唑混合而成，商品名称为(Apreg-DDP)，电阻小于5欧姆/厘米。它是一种热塑性树脂，可用一般注塑成型制造。其成型周期可比ABS塑料缩短约30%，所以生产率较高。但它的成形收缩率是ABS的三倍，故注塑精度低且易变形。它的拉伸强度也比ABS差35%。另外由于其导电性能比金属制品差，挂具与镀件应有可靠的接触。

Capreg-DDP导电塑料注射成形后先放置三天时效处理，镀前可用碳酸钠、磷酸钠等弱碱在40~50℃下除油。预镀采用镍铁合金时，电镀的起始电压应从0.75、1.5到2.5伏逐步增长，并各维持1分钟，最后在5安/分米²持续3分钟至镀层厚度达3.75微米。预镀后再镀5微米以上的酸性铜，然后即可镀亮镍、双镍和铬等。预镀时要阴极移动，镀液中铜杂质不得超过10PPM，表面张力应在 3.5×10^{-2} 牛/米以下。导电塑料镀层的结合强度在1公斤/厘米以上。在85℃和-35℃之间反复数次没有发现问题。用铜盐加速醋酸盐雾试验(CASS试验)，16小时无镀层脱落、裂纹和起泡。

1981年和1982年日本的Mitsui Toatsu Chemicalsinc公司在日本专利81-131646和82-158246中介绍他们研制的导电塑料的组成、性能、电镀方法和镀层的结合强度见表1-3。它们用的导电介质是碳黑和硫黄，用硫化秋兰姆做粘接促进剂，所用的树脂是聚丙烯或乙烯丙烯共聚物，但必须含5—60%的无规（立构）聚丙烯，以提高镀层的剥离强度。

1982年日本Mitsui toatsu chemicalsinc和Toryo printing