

塑膠材料叢書①

聚乙烯塑膠

(Polyethylene Resin)

岡 畝 太 郎 著
山 形 隆 京 編
廖 明 隆 編 譯

台灣文源書局有限公司印行

中華民國六十五年十月初版
行政院新聞局局版台業字第一〇九九號

塑膠鍍金與非導體的表面處理法

特價新台幣
平裝九十元
精裝一百二十元

版權所有
翻印必究

編譯者：廖明隆

發行人：陳錦芳

發行者：台灣文源書局有限公司

台北市重慶南路一段七十八號
郵政劃撥儲金戶第一八〇五號

印刷者：遠大印刷廠

經銷處：全省各大書局

目 錄

1. 總論	1
2. 非導體的鍍金基礎理論	4
3. 有機合成材料（合成樹脂）	
3.1 合成樹脂的諸性質	10
3.2 合成樹脂的鑑別法	71
4. 合成樹脂上的鍍金處理	
4.1 鍍金加工的前處理	88
4.1.1 封孔處理	90
4.1.2 機械的表面粗糙化處理	91
4.1.3 化學腐蝕	91
4.1.4 洗淨工程	93
4.1.5 感受性化處理	94
4.1.6 活性化處理	97
4.2 合成樹脂的工業鍍金法	101
4.2.1 素材	102
4.2.2 前處理	104
4.2.3 化學腐蝕	105
4.2.4 感受性化處理	106
4.2.5 活性化處理	107
4.2.6 化學鍍銅加工	108
4.2.7 電氣鍍銅加工	112
5. 硬質橡膠、木材、陶磁器、玻璃等的鍍金加工	
5.1 鍍鎳加工	115
5.2 碳素上的鍍金加工	124
5.3 玻璃和陶磁器上的鍍金加工	126

2 塑膠鍍金與非導體的表面處理法

5.4 木材上的鍍金加工	130
6. 化學鍍金各論	
6.1 銅的化學鍍金	133
6.1.3 理論	134
6.1.4 實際操作	136
6.1.5 添加 MBT 進入銅鹼性化學浴內所構成的 鍍金浴	141
6.1.6 使用次硫酸鹽作為還原劑之化學浴	147
6.2 金屬鎳的化學鍍金	158
6.2.1 工業上的鍍鎳化學浴	160
6.2.2 添加尿素的鍍鎳化學浴	176
6.2.3 吹附鍍金加工	177
6.2.4 磁界中的鍍金加工法	179
6.2.5 鹼性鍍鎳化學浴	179
6.2.6 化學浴的管理	185
6.2.7 化學浴的再生方法	190
6.2.8 析出物的物理和化學性質	196
6.2.9 以硼化氫酸作為還原劑的化學浴	226
6.2.10 鍍鎳加工理論	240
6.3 鈷的化學鍍金	250
6.3.1 化學浴的組成	251
6.3.2 作業標準	253
6.3.3 析出速度和液量與加工表面積	253
6.3.4 鍍金加工機構	255
6.4 鎳-鈷合金的化學鍍金	257
7. 蒸着鍍金	
7.1 設備	262
7.1.2 蒸氣壓和蒸發量的關係	263

7.1.3 加熱方法	272
7.1.4 關於蒸發處理的作業標準	272
7.1.5 真空蒸着的工業應用與未來的發展	273
7.2 陰極 Spattering (噴濺) 鍍金法	
7.2.1 設備	275
7.2.2 Spattering (濺灑) 速度	275
7.2.3 用途	277
8. 銀鏡鍍金法	
8.1 銀鏡反應的基礎	278
8.2 作業順序	280
8.2.1 前處理	281
8.2.2 銀液	281
8.3 合成樹脂的銀鏡法	282
8.4 lacquer (漆) 盤的銀鏡法	283
9. 印刷電路配線的鍍金	
9.1 前處理	284
9.2 電導性皮膜的附與	285
9.3 銅還原浴	286
9.4 電導性基板的鍍銅處理	287
9.5 鍍銀處理	288
9.6 印刷電路配線的化學蝕刻加工	288
9.7 鍍鎳加工	290
9.8 金的鍍金加工	291
9.9 置換金的鍍金	293
9.10 Rn (銨) 鈹 (Pd) 的鍍金加工	
9.11 錫—鉛合金的鍍金加工	294
9.12 (吡咯咭) 酸銅的鍍金加工	
9.13 錫—鎳合金的鍍金加工	296

10. 浸漬鍍金法各論

10.1 置換鍍金法	298
10.2 各論	299
10.2.1 砷的鍍金加工	299
10.2.2 黃銅的鍍金加工	300
10.2.3 青銅的鍍金加工	300
10.2.4 銅的鍍金加工	300
10.2.5 銅的鍍金加工	301
10.2.6 鉛的鍍金加工	302
10.2.7 鎳的鍍金加工	303
10.2.8 白金族金屬的鍍金加工	304
10.2.9 合金銅的鍍金加工	305
10.2.10 錫的鍍金加工	306
10.2.11 鋅的鍍金加工	307

塑膠鍍金與非導體的表面處理法

1. 總 論

戰爭的時期中，往往會顯著地刺激工業技術的進步。尤其爲了打勝敵人以獲得完全性能，經常傾注全力進行某種特定的研究。二次大戰以後，材料科學方面最有進步的首推有機材料，其中以合成樹脂爲最具代表性物質。在大戰中由於資源缺乏，向來用金屬材料製成的機械類零件製品均逐漸改換有機材料進行製造，結果在有機材料的分野之中促進合成技術的發展與顯著的進步。今日由它的用途上可以看出，不論大單位的建材方面，或則是家庭用品、弱電部門、車輛、汽車等等的應用均非常顯著。合成樹脂雖有種種的優點，其反面也有缺點存在，今後特別是機械的性質及物理性質方面需加以相當程度的改良，才能成爲可以與金屬抗衡競爭的主要材料。

舉例來說，耗費膨大材料的家庭用品和汽車工業，其發展初期，都以金屬鐵爲主要材料，現在都已逐漸改用金屬鋁與合成樹脂材料。具體地說起來，這些材料的加工較容易，幾乎不需要實施表面加工，使用上也具有優點與清潔感，又非常優雅，與金屬比較起來，幾乎沒有生銹的現象。

經由以上的敘述，可以瞭解要利用這種材料還有相當研究的餘地。就以汽車部門爲例，戰前使用苯酚樹脂作爲電裝品用品和 brakelining（制動機）製造上所應用的材料，至於作爲 handle（把手）的材料方面主要係使用醋酸纖維素的可塑物，現今，前者已減縮至 10 % 左右，後者減至 8 % 程度，後者的 80 % 幾乎全爲戰後發展出的有機合成材料所佔。

舉例來說，自 PVC 登場以後，與 Sheet（製片）有關的布和皮料均改用 PVC 材料。不僅僅是如此，內裝品的大部分也改用

這種 PVC 材料。這一類有關於汽車工業的有機合成材料，其使用量有日漸增大的趨勢。

日本方面，以 PVC, Urethane foam（發泡尿素樹脂）、PE 等爲中心作爲樹脂的車體材料之應用約佔 95%，至於車軸、引擎的應用材料上僅佔少許程度。對於這一方面，美國則在 Acryl（亞克力）、Nylon（耐隆）、FRP 等等機械強度較高的材料上較有顯著的應用。其次談到弱電部門方面，比起汽車工業其有關的材料使用量甚少。它的理由則是因爲電氣上有必要使用結線，外裝與 Cabinet（收音機、電唱機的箱架）、或裝飾用的小製品、絕緣體、銅線被覆的 Switch（開關）的物品才有少量的應用。

關於家庭用品方面，約有 40% 的需要量係以成形品爲主，並沒有實施表面加工的高級品，此外有關其他的種種用途則不勝枚舉。因此，總體上在有機合成材料的表面鍍上一層金屬基材，在現階段已達到可能的範圍。但根據實用面上加以檢討，還有種種的問題存在。

有機合成材料的鍍金方面，可以分爲裝飾用和工業應用兩方面。裝飾用途方面，並不要求機械和物理等性質，如要開拓以外觀爲對象的製品爲主要用途，還有相當廣泛的範圍。

工業用途方面，與裝飾目的之製品完全不同，係要求耐摩性、耐候性、耐蝕性、耐熱性等等的性質。雖然以往所發展出來的有機合成材料要滿足金屬所具有的性質，仍近乎不可能，但可以就某些特性加以改善。通常爲了滿足這個要求，可經由表面加工處理之後進行真空蒸着鍍金操作。這一種處理方式主要應用於裝飾品的分野，工業製品則佔少數。根據工業上的用途可以看出，其要求條件首先爲強度，其次爲耐摩性。前者係受鍍金的種類與厚度所支配，後者可以經由使用金屬 Ni、Cr 進行鍍金處理而加以提高，此種場合內所存在的問題則是所謂密着性的問題。

現階段中，這種鍍金屬的有機合成材料作爲金屬的代用品尙略

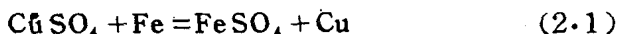
微不夠充分，今後經由長期連續不斷的研究，可以確信其真正具有代用價值。仔細地考察它的特性，對於有機合成素材的使用上，比起金屬材料更耐人尋味。首先在加工的過程中可以省略凹凸的研磨工程，其製品的保存時期中，不會生銹，顯著地可以節約經費。與金屬電鍍處理比較起來，有機合成材料的鍍金加工費用顯然較便宜，這也是一個無可否認的事實，在工業用途方面不祇限於此種狀況，如要提高所鍍金屬層的厚度，由於其對於原先鍍於有機合成材料表面上的金屬素材不會產生抗拒作用，比較上可以得到平滑、均一的金屬表面，此為一項優點。

通常對於有機合成材料實施鍍金處理時，可以省略前處理中的研磨工程，取代這一種操作，為为了提高其金屬層的密着性，可以使用 mesh（篩號）較細的砂或玻璃粉實施基材的表面更新處理工程。至於以往鍍金屬處理上所沒有一種工程，即所謂表面活性處理工程。例如將有機合成材料放置於 PdCl_2 、 SnCl_2 、 AlCl_3 ，Iso-propyl alcohol（異丙醇）等等的水溶液內經過數分鐘的活性化處理之後，再轉移至以下的工程。此後的鍍金屬處理過程與向來的處理方式大同小異，特別是在鍍銅金屬浴的場合可以使用未加溫的硫酸銅濃度 250 g/l 的溶液，至於鍍鎳金屬浴方面則可以採用 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 的光澤浴。鍍鉻金屬浴則使用一般所利用之溶液。

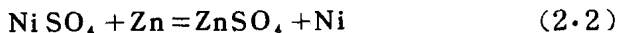
2. 非導體的鍍金基礎理論

由於有機合成材料急速的進步，促使鍍金的應用研究連續地在進行，近年來，在電子工業、航空器、火箭、飛彈等等的分野上，對於有機合成基材不能被看到的金屬化製成品、玻璃、磁器、粉末成形品、木材或其他非導體其有關鍍金的重要性，已逐漸為大家所認識。化學鍍金方法種類很多，其他也有採用電導性 Paint（塗抹）法的時期。這種電導性塗抹法主要採用金屬粉末，成本較高又不能獲得平滑面，此為一項缺點。

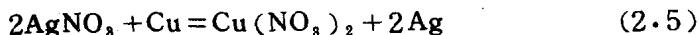
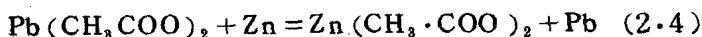
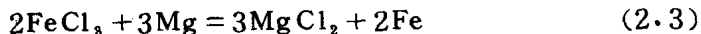
以下所採用的金屬離子的置換法與還原法係很早以來就為人所應用的方法，一時在工業的限制範圍之內尚無應用面，只是近年來重新加以檢討之後，才逐漸採用將電導性賦與有機合成材料的表面之方法。其有關的化學根據可由下式加以表示出來。

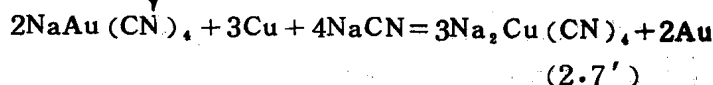
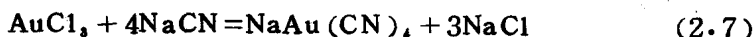
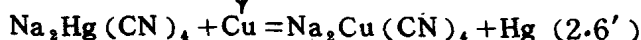
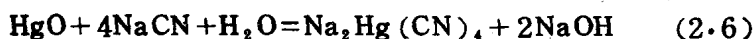


(2.1) 式說明經由金屬離子的置換反應析出金屬銅的方法，為按照電氣化學的序列進行反應的代表例子。以下所表示的例子，也同樣是一個類似反應，先將金屬鉛浸漬於硫酸鎳溶液中，進行以下所述的化學反應之後析出金屬鎳。



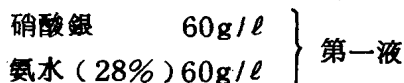
至於三氯化鐵和金屬鎂，或醋酸鉛與鋅、硝酸銀和銅、氰化金與銅等的化學反應式均屬於置換法的化學反應式。



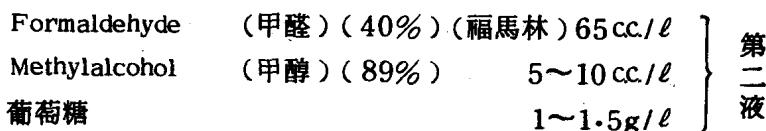


以下為經由還原反應析出金屬的方法，其與應用 1944 年 Br-enner, Riddell 的還原法析出金屬鎳的方式有所分別，很早以來，銀鏡和銅鏡等等的製造即可以看出係採用還原析出金屬的方法。

舉例來說，製造銀鏡的工程就採用以下所表示的化學浴組成。

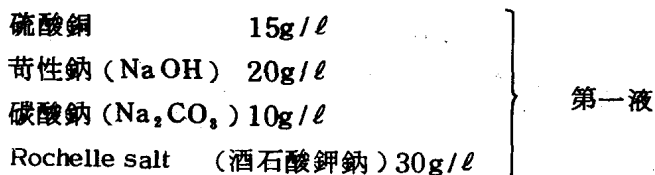


首先在第一液中促使銀離子反應成為氨的錯塩之後，經由添加第二液可以還原析出金屬銀。所使用的第二液具有以下的組成。



經過 20~30 分鐘之後，析出金屬銀的厚度可達到 0.15μ 程度。當然對於不同的溫度、銀離子含有量及時間等等因素，析出物的狀態也會發生變化。

關於銅的析出方式也有種種的方法被提出來，以下則表示其代表性的一個例子。



上面第一液係屬於銅的鹼性溶液，爲了促使還原作用容易進行，通常要求其 PH 值在 12.5~13.0 的範圍內。

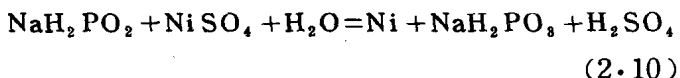
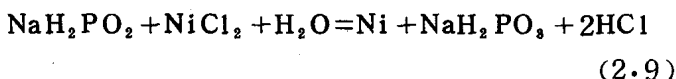
第二液主要使用 100 cc/ℓ 的甲醛，除此之外也有使用 100 g/ℓ 的硫酸肼（聯氨）進行金屬銅的析出反應。

至於最好的還原方法要推金屬鎳合金的例子。其所應用的原理與前面所述的變化方式完全不同，係使用次磷酸鈉經過加溫之後可以產生以下的化學反應。



電離生成的次磷酸根陰離子，溫度較低時，其所進行的還原反應甚慢，當溫度增高之後，由於急速的氧化作用，發生氫氣，因而加速還原反應的進行。這一種反應，PH 值在 7.0 以上時可以急速地引起作用，7.0 以下時，就進行地甚為緩慢。

這一類的氧化反應均受溫度及 PH 值的左右而發生變化。由於次磷酸具有這一種特性，如使用金屬鹽取代水時，當然有可能析出金屬。其有關的化學反應可以表示如下：



經由次磷酸的氧化作用產生發生期氫素，吸着於被鍍體的表面，此種氫素便可以還原鎳離子而析出金屬鎳。但是要析出金屬鎳有必要使用鎳金屬鹽化合物，通常採用鎳的硫酸鹽或鹽酸鹽，由（2.9）、（2.10）二方程式自左向右進行反應可以獲得較高的酸性度。由此而促使次磷酸的還原能力顯著地降低，爲了這個因素，如要促使酸性浴滿足（2.9）、（2.10）二反應式，有必要採用任何可能的促進方法。

經由種種實驗的結果上顯示出在以上的酸性浴中有必要使用屬於週期表第 8 族的金屬觸媒。但在酸性浴內由於金屬的觸媒作用，

對於作為還原劑的次磷酸濃度較高的場合，所析出的金屬呈海綿狀，此為一項優點。因此添加較多的還原劑可以增長酸性浴的壽命。

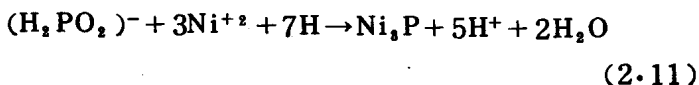
如使用適當的次磷酸濃度，金屬的還原方面，由消耗次磷酸離子和金屬離子可以促使(2.9)、(2.10)二式的化學反應連續地進行。這兩個反應能夠連續進行的理由之一，則是酸性浴內有被鍍體存在，這種被鍍體不一定要使用金屬，合成樹脂就可以適合這種用途。雖然其本身並非白色金屬，由於表面上析出一層金屬鎳作為自觸媒，可以促使金屬的析出作用連續地進行。

但是這種連續的析出方法，工業應用上則具備種種的附帶條件，舉例來說，次磷酸的還原作用係受溫度和PH值的左右，作業中的PH值時時刻刻發生變化，為了緩和這種變化作用需要使用種種的緩衝劑。

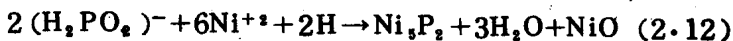
在(2.9)、(2.10)二反應式的右邊所生成的鹽酸、硫酸、亞磷酸等等物質通常都會促使金屬的析出發生困難，為消除這種困難可以在酸性浴內添加 Hydroxy (氫氧基)醋酸、Citric acid (果酸) 塩等等有機酸。

至於酸性度較強的場合方面，可以加入氨、NaOH的水溶液以調整酸度，通常為了獲得有限均一的析出物有必要進行這種管理。以上的這種析出物係屬於Ni-P的合金，並非純粹的金屬鎳。

根據Ni-P的二元合金狀態圖，可以看出有3種化合物生成於該狀態中。而化學鍍金處理上所產生的這一類化合物均可以應用X光線的繞射分析加以確認出來。其有關的結果可由圖2.1～圖2.4上所表示的例子明顯地看出來。這些析出物很顯然均屬於含磷化合物，它們的析出機構可由下列化學式加以表示。



或



8 塑膠鍍金與非導體的表面處理法

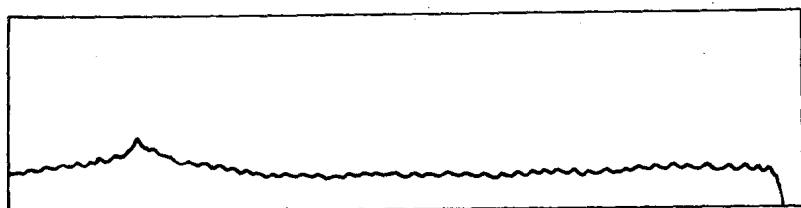


圖 2-1

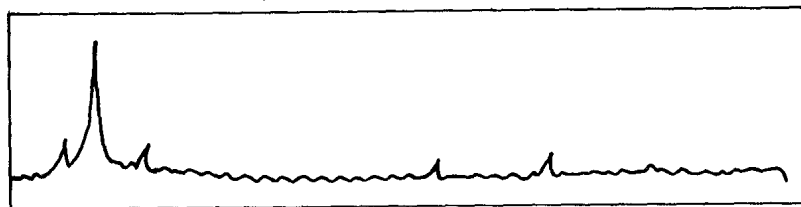


圖 2-2

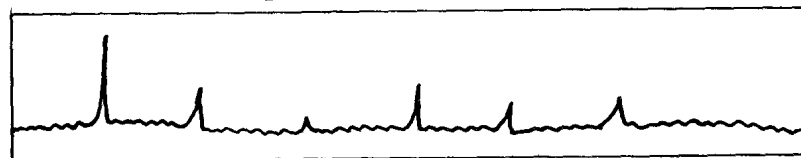


圖 2-3

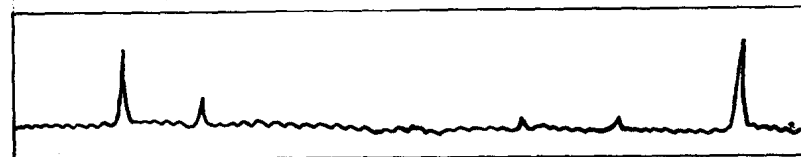


圖 2-4

由(2.11)、(2.12)二式可以看出，這一類反應由於具有不同的磷之含有量而發生不同的變化。由Ni-P二元合金狀態圖便可以充分地加以瞭解。

前面所敘述的金屬鎳的還原法要求達到85~95°C程度的較高溫度條件，對於有機合成材料而言頗不適當，美國工業界幾乎都不再使用這種方法，日本方面則尚有相當廣的應用面。

鍍金處理方法利用於 Frush () 內，通常係在硫酸銅浴內鍍上一層厚的金屬層。最近，爲了改良這種方法，已有人提出 $40\sim 45^{\circ}\text{C}$ 的低溫條件。所採用的化學浴組成如下：

硫酸鎳 (NiSO_4)	20g/l
Rochelle Salt (酒石酸鉀鈉)	40g/l
硼氟化鈉	23g/l
PH	12.0
溫 度	$40\sim 50^{\circ}\text{C}$
時 間	20~60 分鐘

經由以上的置換法，還原法等等的應用，可以得到下列的變化式子。

原系：金屬離子 + 還原劑 $\rightarrow$ 生成系：金屬 + 氧化物

上式中，如原系的游離能較生成系的游離能爲大，而 barrier (活性障礙) 層的高度達某種程度的高度時，該化學反應就不會向右進行。但是在觸媒金屬上，這種化學活性障礙 (barrier) 層變得較低，而可以促使該反應向右進行。化學鍍金即是應用這種原理的產物。

由於銀、銅、金屬鎳的觸媒性能與離子化傾向的差異等等因素，促使鍍金化學浴的安定程度也彼此不同。到目前爲止所記載的化學浴中，係採用鎳、銅、銀的順序。除此之外，應用還原法鍍上金屬的化學浴方面，還有 Co、Pd、金、Sn、Zn、Cr 以及碲金、黃銅等等的合金。對有機合成材料鍍上這一類金屬所使用的原理，與前面所述諸化學浴、鎳、銅、銀等均大同小異。

3. 有機合成材料(合成樹脂)

3.1 合成樹脂的諸性質

學術上所稱的有機合成材料或合成樹脂等通常都稱為塑膠(Plastic)。Plastic 原為一個形容詞，表示柔軟的可塑性之意味，轉變為名詞的 Plastic 則使用可塑性物質的意義，當然也可以稱為具有可塑性的高分子化合物。這一類塑膠的分子量非常大，對於分子量 18 的水而言，PVC 具有 5 萬～6 萬以上的分子量。

天然的高分子物質方面有彈性橡膠、澱粉、纖維素、蛋白質等等的分子，它們雖具有高分子物質的機能，比起前面所述的新有機合成材料則貧弱的多。現代的合成化學係促使 PVC 和 Polystyrol (聚苯乙烯) 等等稱為二十世紀的寶石之塑膠能夠產生的最大功臣。

塑膠的種類，大體上可分為二種，一種是加熱之後會變硬的熱硬化性樹脂，另外一種則是加熱後反而變軟的熱可塑性樹脂，一般場合內較常使用的樹脂約可達到二十幾種以上。戰前所謂塑膠係表示 Bakelite (酚醛樹脂)、尿素樹脂、醋酸纖維素等樹脂，最近發展出來的聚丙烯(Polypropylene)，SAN 樹脂(Styrol 苯乙烯、Acrylonitrile 丙烯腈)、ABS 樹脂(丙烯腈、丁二烯、苯乙烯)等等均是應用重合或共重合反應方法製出的新樹脂，已逐漸步入企業化的應用，有關於工業應用和雜貨用途方面，塑膠的前途必然是無限的。

近年來，要求在塑膠表面上實施鍍金屬處理的需要者方面逐漸增多，市場上所見的許多種加工品到目前為止，不見得樣樣都令人滿意，主要因為這些產品只限定於弱電部門的用品。

合成樹脂的鍍金加工方面，使用的基材愈便宜時，當然耗費的

成本也愈爲低廉，事實上由於其鍍金屬加工上操作的困難，約有 20～25 % 的合成樹脂鍍金加工品較向來在金屬基材表面上實施鍍金處理的加工品價格更高。爲了取代這種高價的成品，已逐漸發展出經由二次加工的成形品。

當然合成樹脂還具有種種的缺點，需要在基材表面上覆蓋一層加工面。這種表面加工技術，目前尚停留在發展階段上，今後尚有待不斷的研究與改良。

本書所討論的內容係應用鍍金技術對合成樹脂的表面進行加工處理的方法，因此對於和加工方法具有關連的樹脂材料，均有必要瞭解它們的性質，舉凡樹脂的聚合度、物理性質、化學性質、加工性等等均不可忽略。

關於合成樹脂的種類，可以區分如下：

- (1) ABS 樹脂
- (2) 纖維素系樹脂
- (3) 氟素樹脂
- (4) 矽素樹脂
- (5) Polyvinylidene (聚偏二氯乙烯) 樹脂
- (6) PVC 樹脂
- (7) Polyamide (聚醯胺) 樹脂
- (8) Polyethylene (聚乙烯)
- (9) Polyester (聚酯) 樹脂
- (10) Acryl resin (亞克力樹脂)
- (11) 尿素樹脂
- (12) 聚苯乙烯樹脂
- (13) 環氧樹脂
- (14) Poly vinylacetate (聚醋酸乙烯) 樹脂
- (15) 苯酚樹脂
- (16) Polyether (聚醚) 樹脂