

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.08.011

## 酚醛塑料环保型电镀精饰新工艺<sup>\*</sup>

朱惠莲<sup>1</sup>, 叶凯<sup>1</sup>, 曾志阳<sup>2</sup>

(1. 漳州职业技术学院机械与自动化工程系, 福建漳州 363000; 2. 漳州泽源塑胶制品有限公司, 福建漳州 363000)

**摘要:** 针对目前酚醛塑料无法直接电镀、无法规模化电镀及现有电镀工艺废水污染严重的现状, 研究一种在酚醛塑料表面直接电镀的环保经济型新工艺。通过对导电涂层表面导电能力、沉积速率、镀液稳定性及结晶颗粒细致度的具体分析、实验对比, 提出在酚醛塑料表面喷涂以次纳米级铜粉为导电金属的导电金属漆层, 采用以次亚磷酸钠作为还原剂的化学镀铜工艺, 在涂层表面镀覆一层薄铜。该工艺对酚醛塑料表面可直接进行电镀, 在实现重金属等污染物零排放的同时大幅降低了生产成本。

**关键词:** 酚醛塑料; 电镀工艺; 导电金属漆层; 化学镀铜

**中图分类号:** TQ153.3    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-3539(2012)08-0047-03

### A New Eco-Friendly Plating Technique of Phenolic Plastics

Zhu Huilian<sup>1</sup>, Ye Kai<sup>1</sup>, Zeng Zhiyang<sup>2</sup>

(1. Department of Mechanical Engineering and Automatism, Zhangzhou Institute of Technology, Zhangzhou 363000, China;

2. Zhangzhou Zeyuan Plastic Co. Ltd., Zhangzhou 363000, China)

**Abstract :** According to the present situations of that phenolic plastics couldn't be plated directly and on large scale, and sewage pollution was serious during existing plating, a new eco-friendly economic type plating technique that allowed direct plating on the surface of phenolic plastics was studied. Based on detailed analysis and comparative experiment of the conductive coating surface conductance, deposition rate, plating liquid stability and crystalline particle size, the surface of phenolic plastics was sprayed with conductive metallic coating layer including secondary nano-copper powder, then the electroless copper plating technique was adopted with sodium hypophosphite as reductant and the surface of the coating layer was plated with a layer of thin copper. The new plating technique realized that the surface of phenolic plastics could be plated directly and there was no heavy metal discharge, meanwhile, the technique reduced the cost greatly.

**Keywords :** phenolic plastics ; plating technique ; conductive metallic coating layer ; electroless copper plating

酚醛塑料由于原材料来源丰富、合成工艺简单、价格便宜、力学强度高、耐高温、尺寸稳定、耐腐蚀、电绝缘性能优异, 其电镀后制品的金属质感强, 美观大方, 可在汽车工业、电子工业等领域取代丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)塑料和部分金属合金<sup>[1]</sup>。

国内外对塑料电镀的研究主要集中在ABS塑料的电镀工艺改进上, 而对酚醛塑料电镀工艺的研究较少。另外, 其它非金属的电镀一般都采用在基材表面喷涂ABS涂料之后, 再按ABS电镀工艺进行表面精饰, 这种电镀工艺无法进行规模化生产, 且污染严重<sup>[2]</sup>。

国内外对酚醛塑料的电镀都采用传统的电镀工艺, 其工艺流程: 机械粗化→化学粗化→中和→敏化→活化→解胶→化学镀→电镀铜<sup>[3]</sup>。采用传统工艺电镀后的制品存在镀层结合力差、粗化后工件

表面粗糙需要较厚的镀层填平、生产工艺不易控制等缺点, 造成镀后成品率较低。另外, 传统的电镀工艺流程繁杂、能耗较大, 且产生大量含强酸、强络合剂、重金属的污水。由于传统的酚醛塑料电镀工艺技术参数要求苛刻, 使用六价铬和重金属, 污水处理成本较高, 这种方法只适合于实验室操作, 无法应用于规模化生产<sup>[4]</sup>。由于上述因素的制约, 目前我国尚无专业的酚醛塑料电镀生产企业, 没有成熟可行的酚醛塑料电镀工艺, 酚醛塑料难以在其它领域有效推广应用。

为克服生产废水对环境的污染并减少繁琐的电镀前预处理工序, 笔者综合吸取非金属材料电镀

<sup>\*</sup> 福建省教育厅 2011 年科技项目(JB11309)

联系人: 朱惠莲, 硕士, 副教授, 主要从事机械设计制造、材料处理方面的研究

收稿日期: 2012-07-02

喷涂 ABS 涂层工艺和金属电镀工艺的优点,在酚醛塑料制品表面进行直接电镀,以达到改变目前酚醛塑料无法直接电镀、无法规模化电镀及废水污染严重的现状,同时可大幅降低生产成本。

### 1 酚醛塑料表面电镀工艺

根据采用的导电性物质的不同,酚醛塑料表面的直接电镀可分为 3 种形式:导电性高分子聚合物体系、Pd/Sn 体系及导电金属漆和碳粒子悬浮液体系<sup>[5]</sup>。综合考虑现有的生产条件和工艺制作过程控制,选择导电金属漆作为酚醛塑料直接电镀的导电载体及电镀底层,采用化学镀工艺达到提高涂层表面导电能力的目的。

#### 1.1 酚醛塑料直接电镀工艺流程

通过反复对比实验,确定酚醛塑料表面直接电镀的工艺流程:基体除油→干燥→除尘→喷导电漆→烘烤→化学镀铜→电镀铜。

#### 1.2 技术路线

酚醛塑料电镀的技术路线:确定导电金属漆→确定导电金属漆各组分分配比→确定化学镀铜配方→确定增厚镀铜层方法。

#### 1.3 各工序的具体内容

(1) 工件除油:可用 1% 的洗衣粉溶液浸泡、清洗工件。

(2) 工件干燥:可采用甩干或中温烘烤的方法干燥工件。

(3) 工件除尘:喷涂导电漆前可用强风对工件表面进行除尘。

(4) 确定导电金属漆种类:分别以黄铜粉、镀银铜粉、次纳米级铜粉、铝浆和锌粉 5 种导电金属与不同组分含量的聚酯树脂、溶剂、功能性助剂混合,得到不同的导电金属漆,通过实验对比其导电效率、成本、镀铜附着力及涂层平整度,实验结果见表 1。根据实验结果,确定次纳米级铜粉作为酚醛塑料表面喷涂层的导电金属。

(5) 确定导电金属漆各组分分配比:以不同质量分数的聚酯树脂、溶剂、次纳米级铜粉和功能性助剂配制多种导电金属漆,通过正交实验,对比其导电效率、镀铜附着力及涂层平整度,以确定导电金属漆各组分的最优配比,结果见表 2。根据实验结果,确定聚酯树脂、溶剂、次纳米级铜粉、功能性助剂的质量分数分别为 45%, 14%, 40%, 1%。

(6) 确定提高涂层表面导电能力的化学镀工艺:对比化学镀镍、铜和银等 3 种化学镀工艺,综合考虑

表 1 不同导电金属组成的导电金属漆实验对比结果

| 项目                        | 导电漆配方编号        |                |                |                |                |
|---------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                           | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> |
| 黄铜粉                       | 30             |                |                |                |                |
| 镀银铜粉                      | 30             |                |                |                |                |
| 次纳米级铜粉                    | 30             |                |                |                |                |
| 铝浆                        | 30             |                |                |                |                |
| 锌粉                        | 30             |                |                |                |                |
| 聚脂树脂                      | 49             | 49             | 49             | 49             | 49             |
| 溶剂                        | 20             | 20             | 20             | 20             | 20             |
| 功能性助剂                     | 1              | 1              | 1              | 1              | 1              |
| 成本 / 元 · kg <sup>-1</sup> | 65             | 500            | 75             | 37             | 28             |
| 导电效率 / %                  | 70             | 90             | 85             | 65             | 60             |
| 镀铜附着力                     | 4B             | 5B             | 4B             | 1B             | 2B             |
| 涂层平整度                     | 较粗糙、低光泽        | 中光泽、有雾影        | 较高光泽           | 高光澤、有桔皮        | 低光泽            |

表 2 不同质量分数导电金属漆实验对比结果

| 项目       | 编号             |                |                |                |                |                |                |                |                |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|          | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> | 7 <sup>#</sup> | 8 <sup>#</sup> | 9 <sup>#</sup> |
| 聚脂树脂     | 40             | 40             | 40             | 45             | 45             | 45             | 50             | 50             | 50             |
| 溶剂       | 9              | 14             | 19             | 9              | 14             | 19             | 9              | 14             | 19             |
| 次纳米级铜粉   | 50             | 45             | 40             | 45             | 40             | 35             | 40             | 35             | 30             |
| 功能性助剂    | 1              | 1              | 1              | 1              | 1              | 1              | 1              | 1              | 1              |
| 导电效率 / % | 85             | 85             | 85             | 85             | 85             | 75             | 85             | 80             | 75             |
| 镀铜附着力    | 2B             | 3B             | 2B             | 3B             | 4B             | 3B             | 4B             | 3B             | 2B             |
| 涂层平整度    | 中光澤            | 中光澤            | 中光澤            | 低光澤            | 高光澤            | 高光澤、有桔皮        | 中光澤            | 高光澤            | 高光澤            |

镍、铜、银 3 种金属的导电性、镀层柔韧性和经济性等因素,确定采用化学镀铜工艺。在涂层表面电镀覆上一层 1~2 μm 的薄铜<sup>[6]</sup>。选择次亚磷酸钠、肼和硼氢化钠作为还原剂进行化学镀铜对比实验<sup>[7-8]</sup>。

化学镀铜液主要由铜盐、络合剂、还原剂、稳定剂和 pH 值调整剂等组成<sup>[6,9-10]</sup>。

铜盐:采用硫酸铜作为镀液,提供被沉积的铜离子,硫酸铜的浓度为 20~30 g/L。

络合剂:采用 N, N, N, N- 四(2-羟丙基)乙二胺(EDTP)作为络合剂,它除了能有效地络合铜离子外,还具有改善镀液稳定性、沉积速度和镀层性能的优点,其浓度为 40~50 g/L。

还原剂:采用次亚磷酸钠作为还原剂,其优点是镀液寿命长,其浓度为 15~25 g/L。

稳定剂:同时使用 2,2'-联吡啶稳定剂和三乙醇胺与钴离子的络合溶液稳定剂,能明显改善镀液的稳定性,同时也能改善镀层的物理性能,其浓度为 10~100 mg/L。

pH 值调整剂:采用氢氧化钾和硫酸溶液,其浓度为 10~20 g/L。

(7) 根据工件的后续传统电镀工艺要求,采用酸性镀铜法提高镀铜层厚度,调整涂层和化学镀铜,以达到产品的最佳性能和精饰效果。

## 2 工艺评价

(1) 酚醛塑料工件经过除油、干燥和除尘后,在其表面喷涂一层金属导电漆层,该金属导电漆以次纳米级铜粉为导电金属,与聚酯树脂、溶剂和功能性助剂按最佳配比配成,其导电效率高、成本低、镀铜附着力强且涂层平整度好。采用化学镀铜工艺,以次亚磷酸钠作为还原剂,在涂层表面电镀覆上一层 1~2  $\mu\text{m}$  的薄铜,可明显提高涂层表面的导电能力。

(2) 该工艺无需采用类似 ABS 塑料电镀繁琐的镀前预处理工序,可实现六价铬、重金属、氰化物的零排放,其排放指标符合 GB 8978-1996《污水综合排放标准》和 GB 16297-1996《大气污染物综合排放标准》,并大幅降低了电镀生产成本(见表 3)。

表 3 酚醛塑料、ABS 塑料、锌铝合金的电镀工艺及价格对比

| 项目                    | 酚醛塑料电镀 | ABS 塑料电镀 | 锌铝合金电镀 |
|-----------------------|--------|----------|--------|
| 电镀前处理铬                | 不使用    | 使用       | 不使用    |
| 电镀前处理重金属              | 不使用    | 使用       | 不使用    |
| 电镀过程氰化物               | 不使用    | 不使用      | 使用     |
| 价格/万元·t <sup>-1</sup> | 0.8    | 1.3      | 2      |

(3) 用该工艺生产的工件的电镀层无起泡、脱皮现象,无明显桔皮,麻点针孔少于 5 个/cm<sup>2</sup>,且有较好的镜面效果,工件的电镀层外观质量与传统 ABS 电镀工艺生产的工件质量基本相同,且明显高于锌铝合金电镀工件的电镀质量(麻点针孔少于 10 个/cm<sup>2</sup>,镜面效果一般)。

(4) 采用 GB/T 5270-2005《金属基体上的覆

盖层(电沉积层和化学沉积层)附着强度试验方法》进行结合力检测,该工艺电镀层的结合力和传统 ABS 电镀工艺的的镀层的结合力相同,都高达 4B。

## 3 结论

该工艺对酚醛塑料表面进行直接电镀,可改变目前酚醛塑料无法直接电镀、无法规模化电镀、电镀污水污染严重的现状,有望使酚醛塑料在汽车工业、电子工业等领域广泛取代 ABS 塑料及部分金属合金,经济效益和社会效益将十分显著。

### 参考文献

- [1] 黄发荣,焦杨生. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 62-89.
- [2] Middeke Hermann-Josef. 塑料电镀 I——塑料电镀的历史与应用,塑料的种类(英文)[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(1): 35-39.
- [3] 吴连波,张伟. 塑料的金属化工艺[J]. 吉林工学院学报: 自然科学版, 2002, 23(1): 27-30.
- [4] 张鹏,何大容,赵发云. 塑料(ABS)表面直接电镀工艺研究[J]. 材料保护, 2001, 34(6): 30-31.
- [5] 王桂香,韩家军. 塑料表面直接电镀[J]. 电镀与精饰, 2005, 27(2): 21-24.
- [6] 郑雅杰,邹伟红,易丹青,等. 化学镀铜及其应用[J]. 材料导报, 2005, 19(9): 76-78, 82.
- [7] 吴婧,王守绪,张敏,等. 次亚磷酸钠还原化学镀铜工艺研究及展望[J]. 印制电路信息, 2010(7): 26-29.
- [8] 杨防祖,杨斌,黄令,等. 次磷酸钠和甲醛为还原剂的化学镀铜工艺对比[J]. 电镀与精饰, 2008, 30(8): 12-16.
- [9] 白拴堂,王玉婷. 化学镀铜新工艺及其在电子工业中的应用[J]. 表面技术, 2000, 29(6): 41-42, 46.
- [10] 杨斌,杨防祖,黄令,等. 2,2'-联吡啶在化学镀铜中的作用研究[J]. 电化学, 2007, 13(4): 425-430.

## 2012 年全球乙烯新增产能将突破 600 万 t

美国《油气杂志》7 月初发布的全球乙烯产能分析报告显示,2011 年全球乙烯少量扩能后,2012 年全球乙烯扩能将继续 2010 年之后再次突破 600 万 t。截至 2011 年,美国的乙烯产能达 2 759.3 万 t,位居全球首位。

2011 年全球有 2 套新的世界级乙烯装置投运。一套在沙特阿拉伯,产能为 120 万 t/a;还有一套在委内瑞拉,产能为 130 万 t/a。而 2010 年投产的同等规模乙烯装置共有 8 套,合计产能为 865 万 t/a。

截至 2012 年 1 月 1 日的统计,2011 年全球乙烯生产能力达到 1.41 亿 t,比 2010 年增长了 250 万 t。

统计数据显示,2011 年世界十大乙烯生产联合装置排名与上年相同。位居第一的仍是中国台湾石化公司在中国台湾麦寮的装置,乙烯产能为 293.5 万 t/a。位列第二、第三、第四和第五的分别是诺瓦化学公司、阿拉伯石化公司、埃克森美孚化学公司和雪佛龙菲利普斯化学公司的联合装置。

该杂志还列出到去年年底的世界乙烯产能八大国:美国产能为 2 759.3 万 t/a,保持在第一位;中国产能为 1 520 万 t/a,位居第二;沙特阿拉伯的产能为 1 315.5 万 t/a,位居第三;日本产能为 726.5 万 t/a,位居第四;德国产能为 574.3 万 t/a,位居第五;韩国产能为 563 万 t/a,位居第六;加拿大产能为 553 万 t/a,位居第七;伊朗产能为 473.4 万 t/a,位居第八。

2011 年世界乙烯产能排名前十的生产商排序与上年相同:沙特基础工业公司仍位居第一,总产能为 1 339.2 万 t/a,按股份计的能力为 1 027.4 万 t/a;陶氏化学公司、埃克森美孚化学公司和壳牌公司分别位居第二、第三和第四;中国石化集团公司位居第五,总产能和股份内能力分别为 789.5 万 t/a 和 727.5 万 t/a。

报告称,如果所有已宣布的在建项目能够按时投产,2012 年全球乙烯扩能接近 650 万 t,而 2013 年全球乙烯扩能步伐将大大放慢,约为 200 万 t。之后的几年,全球乙烯装置建设步伐将再次加速。(聚合网)