

- глубина пропитки для древесины березы, бука, заболони сосны и кедра должна быть не менее 5 мм, а для древесины ели, пихты, ядра сосны и кедра – не менее 1,5-2 мм.

## **Глава 3**

# **УПРОЧНЕНИЕ ПЛАСТМАСС МЕТАЛЛИЗАЦИЕЙ**

### **Подготовка пластмасс к металлизации**

Предварительная подготовка пластмассовых изделий перед металлизацией проводится для того, чтобы создать на поверхности шероховатость, обеспечить сцепление покрытия с основой. Операции предварительной подготовки неметаллов включают придание поверхности шероховатости, ее сенсбилизацию и активирование.

Шероховатость создается применяемыми отдельно или совместно механическими, химическими или физическими способами обработки поверхности.

*Сенсбилизация* – контактное осаждение на обрабатываемую поверхность хлористого олова, которое хорошо адсорбируется на поверхности многих неметаллов. Назначение процесса сенсбилизации – способствовать проведению следующей операции активирования.

*Активирование* – контактное осаждение на обрабатываемую неметаллическую поверхность (сенсбилизированную или несенсбилизированную) каталитического металлического слоя, на который можно методами химического восстановления осаждать различные металлопокрытия. Активирование обычно проводят в растворе солей палладия. Его ионы восстанавливаются гидроокисью двухвалентного олова, и металлические коллоидные частицы оседают на обрабатываемой поверхности, образуя центры катализа и кристаллизации.

В ряде случаев некоторые участки деталей приходится изолировать от контакта с раствором, например посадочные места и др. Такие участки тщательно очищают от загрязнений и покрывают кистью 2-3 слоями перхлорвиниловой эмали (ХВЭ-16, ХВЛ-21 и др.) или лака. Каждый слой сушат в течение 40-60 мин при комнатной температуре или в сушильном шкафу при 75 °С в течение 15-20 мин. Для изоляции на деталях отдельных участков можно использовать также ленту или трубки, жгуты и пробки (при изоляции отверстий) из полиэтилена низкого или высокого давления и другие подобные материалы.

Применявшуюся изоляцию удаляют после выгрузки деталей из ванны и соответствующего числа промывок. Для этого детали погружают на 8-10 мин в кипящую воду, после чего изоляционный слой снимается с них сплошной пленкой.

Для создания шероховатости на поверхности пластмассовые детали подвергают механической обработке пескоструйной или паропескоструйной обдувкой поверхности изделий абразивными материалами. Изделия из оксидных и полиэфирных смол обдувают 10-15 с при давлении 0,21-0,28 МПа, размер частиц 30-35 мкм, расстояние от сопла до изделия 15-20 см. Более прочные материалы подвер-

гают обдувке в режиме: давление 0,5-0,55 МПа, размер частиц 100-200 мкм, продолжительность 20-25 с. Затем обдувкой чистым воздухом удаляют остатки песка и пыли. Детали тщательно промывают и обезжиривают в растворе состава, г/л: кальцинированная сода 20, тринатрийфосфат 20, детергент ОП-9 или ОП-10 3, температура раствора  $t = 50 \pm 60$  °С, время выдержки в растворе  $\tau = 10 \pm 15$  мин.

Химическую обработку поверхности деталей из пластмасс осуществляют травлением в серной кислоте, которая взаимодействует с большинством пластмасс. Применяют также двухкомпонентные смеси серной кислоты и хромового ангидрида, растворы с двуххромовокислым калием (калиевый хромпик) и бихромат натрия, вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ).

В промышленности широко применяется специальная пластмасса, обладающая хорошей адгезией и способностью к металлизации. Это тройной сополимер стирола, акрилонитрила и бутадиена – так называемый пластик АВС. Его отечественные аналоги стирол-бутадиен-акриловые пластики марок СНП-2 и СТАН. Для травления пластмасс типа АВС, нилона, мелатиновых смол и бакелита применяют раствор, содержащий (мас. доля, %): серная кислота 77-92, хромовый ангидрид 0-4,72, вода 6-21,5, ПАВ (фтористоводородное соединение) 0,1-0,2, плотность раствора 1,69-1,74 г/см<sup>3</sup> (чем она меньше, тем травление идет медленнее),  $t = 204 \pm 70$  °С,  $\tau = 0,5 \pm 30$  мин. Хром в растворе должен быть в шестивалентном состоянии. Накапливание трехвалентного хрома не допускается.

После травления детали промывают в горячей воде. Для нейтрализации кислоты и удаления соединений хрома детали обрабатывают в течение 5 с в 10-15%-ном растворе едкого натра при температуре 70-100 °С. Для нейтрализации щелочи детали погружают на 10-30 с в 10%-ный раствор плавиковой кислоты. Затем промывают в течение 5-6 с в дистиллированной воде. В травильные растворы часто вводят фосфорную кислоту, например, в пропорции: серная кислота 150 мл, калиевый хромпик 10 г, фосфорная кислота 50 мл, вода 80 мл. Обработку в таком растворе ведут при температуре 70 °С в течение 10 мин. Пластмассы типа СНП-2 обрабатывают в растворе, содержащем: калиевый хромпик 75 г, серную кислоту 900 мл, воду 260 мл, сернокислую медь 3 г, сернокислое железо (закись) 3 г. Режим обработки:  $t = 50 \pm 60$  °С,  $\tau = 10 \pm 20$  мин.

Для травления пластмасс на основе эфира целлюлозы применяют раствор состава: серная кислота 100 мл, калиевый хромпик 15 г, вода 30 мл. Эти эфиры можно обрабатывать в 5-10 %-ном растворе едкого натра в спирте при температуре 60 °С. Для повышения прочности сцепления и удаления тонкой пленки раствора пластмассу после травления в смеси серной кислоты и двухкалиевого хромпика обрабатывают струей пара, после чего прогревают в течение 10-20 мин при температуре, допускаемой для данной пластмассы.

Травление пластмасс типа АВС проводят в концентрированной серной кислоте, насыщенной хромовым ангидридом или двухкалиевым хромпиком и марганцовистокислым или бромноватистокислым калием. Процесс ведут в режиме:  $t = 50 \pm 60$  °С,  $\tau = 10 \pm 20$  мин. Составы растворов для травления пластмасс типа АВС: хромовый ангидрид 50 г, серная кислота (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) 810 мл, вода 250 мл, марганцовистокислый калий 5 г, хромовый ангидрид 50 г, серная кислота (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) 810 мл, вода 250 мл, бромноватистокислый калий 5 г.

Для травления полистирола используют раствор, содержащий 150 г/л хромового ангидрида и 10 мл/л серной кислоты ( $t = 65$  °С,  $\tau = 20$  мин). После травления детали промывают и переносят в раствор состава, г/л: едкий натр 50, мета-

силикат натрия 20, пирофосфат натрия 20, ПАВ 1,  $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 10$  мин. Акрилонитростирол обрабатывают в растворе, содержащем хромовый ангидрид (150 г/л), бифторид натрия (75 г/л), при  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 15 мин. Затем промывают и переносят в щелочной раствор состава, г/л: едкий натр 50, метасиликат натрия 20, пирофосфат натрия 20, ПАВ 1. Режим обработки:  $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 10$  мин.

Фторопласт обрабатывают 5-10 мин в растворе из 23 г натрия и 128 г нафталина, растворенных в 1 л тетрагидрофурана. Перед употреблением раствор в течение 2 ч перемешивают в сосуде при комнатной температуре. После травления изделия промывают в растворителе, сушат и направляют на сенсибилизацию. Другой раствор для травления фторопластовых изделий состоит из 1% раствора натрия в жидком аммиаке. Продолжительность обработки 10-30 с, после чего детали промывают в ацетоне и сушат. Фторопластовые изделия травят также в растворе: серная кислота 740-770 мл/л, бихромат натрия 30-40 г/л, вода 210-249 мл/л,  $t = 80\div 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\tau = 5\div 30$  с. В результате травления поверхность изделий из фторопласта приобретает темно-коричневую окраску.

Аминопласты травят в 10%-ном растворе соляной кислоты и затем последовательно обрабатывают 15 мин в 1%-ном растворе железосамонийных квасцов при температуре  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  и 3 мин в 2%-ном растворе медного купороса при температуре  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Фенолформальдегидные пластмассы обрабатывают в азотной или фосфорной кислоте (85%-ный) при  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Фенопласты подвергают травлению в растворе из 30 г бифторида натрия в 1 л азотной кислоты при комнатной температуре в течение 3 мин. После промывки их обрабатывают в растворе из 15 г/л едкого натра, 25 г/л метасиликата натрия, 1 г/л ПАВ при комнатной температуре и выдержке 5 мин.

Триацетат целлюлозы обрабатывают 10-20 мин в царской водке; резину – треххлористым фосфором, хлор – цетилхлоридом или раствором брома в четыреххлористом углероде, затем вулканизируют и графитируют.

Металлизация изделий из фенольной пластмассы, сополимеров, винилацетата, ацетатцеллюлозы, стекла и стеклотканей и т. п. затруднена из-за недостаточной их сцепляемости (адгезии) с металлом. Для создания нужных свойств на поверхность таких пластмасс наносят специальные адгезионные слои, представляющие собой лаковые пленки с наполнителем или без и обладающие высокой адгезией к металлу и к непроводнику.

В качестве адгезионных слоев без наполнителя используют термореактивные смолы, например, полиамидоэпоксидные, фенолформальдегидные, мочевиноформальдегидные, алкидные, полиамиды, полиэтаны и полиэферы. Адгезионный слой наносят на изделие поливом или при помощи “купающегося” валика; толщина слоя 25-125 мкм. Слой предварительно отверждают, затем металлизуют и при соответствующих для данного материала температуре и давлении проводят окончательное отверждение.

Адгезионные слои с наполнителем представляют собой пленку с включенным в нее порошком (в качестве которого могут быть использованы окись железа, электрокорунд, наждак и т. п.), обеспечивающим требуемую степень шероховатости поверхности. Такие слои наносят на изделия в виде взвеси (суспензии) наполнителя в растворе пленкообразующего вещества. Размер частиц наполнителя – от долей микрона до нескольких микрон. Для увеличения шероховатости поверхности в качестве наполнителя используют порошки, растворимые в кислотах или воде, например, карбонат кальция, хлористый натрий и т. д. После сушки адгезионного

слоя наполнитель вытравливают в соответствующем растворителе, и в пленке остаются углубления. В качестве пленкообразующего вещества используют смолы, обладающие в растворах клеящими свойствами, например полихлорвинил, коллоксилин, клей БФ, полиамидную, эпоксидную, полиэфирную и др. Наносить суспензии можно окунанием, пульверизацией, поливом из фильеры и т. п.

Адгезионным средством для лавсана является, например, раствор терморезактивной смолы и пластификатора в летучем растворителе (ацетоне, толуоле, ксилоле или их смеси). После нанесения адгезионный слой сушат в вакууме (при температуре, недостаточной для его отверждения) до полного удаления растворителя. Затем наносят Ni-P- или Co-P-покрытие, промывают изделие, сушат и нагревают до температуры полного отверждения адгезионного слоя.

При меднении изделий из пластмасс в качестве связующего вещества адгезионного слоя рекомендуется комбинация терморезактивной и пластичной смол, а наполнителем – мелкодисперсные порошки, являющиеся катализаторами процесса химического меднения, например, тонкоизмельченные металлы или оксиды металлов: Ti, Al, Ca, Fe, Co, Zn; TiO<sub>2</sub>, CuO<sub>2</sub> и их смеси. Можно использовать окись меди Cu<sub>2</sub>O, которая после обработки в серной кислоте восстанавливается до Си. Концентрация порошка в адгезионном лаке до 80%.

Для изделий из гетинакса, полиамида, фарфора, кварца в качестве наполнителя используются высокодисперсные порошки окиси железа (или электрокорунд, наждак, тальк, двуокись титана) 100 г. В состав вводятся пленкообразователь (клей БФ) 100 г, спирт 100 г, дибутилфталат 2 г. Для лавсана, капрона, плексиглаза: наполнитель тот же 100 г, пленкообразователь (20%-ный раствор полиэфирной смолы в дихлорэтане) 400 г, метиленхлорид 50 г, дихлорэтан 50 г. Для полихлорвинила и триацетатного целлулоида: наполнитель тот же 100 г, пленкообразователь (смола СВХ-49) 80 г, дибутилфталат 15 г, ацетон 100 г, толуол 300 г, бутилацетат 100 г. Для целлулоида и дерева: наполнитель тот же 100 г, пленкообразователь (10%-ный раствор нитроколлодия) 160 г, дибутилфталат 16 г, растворитель № 647 300 г.

В табл. 1 приведены составы адгезионных лаков для нанесения на различные материалы.

Помол адгезионного состава производится в шаровой мельнице с применением стальных шаров. Время помола 60 ч. После помола смесь разбавляют соответствующим растворителем до вязкости 20-25 с по воронке ВЗ-3.

### 1. Составы адгезионных лаков с наполнителем для нанесения на поверхность пластмасс перед металлизацией

Материал изделия	Компоненты лака, %			
	Связующее	Пластификатор	Наполнитель	Растворитель
Полихлорвинил, триацетат, лавсан, гетинакс, стеклопластик	Смола СВХ-40 10	Дибутилфталат 2,5	30	№ 4 57,5
Целлулоид, дерево	Коллоксилин 3,5	То же 3,5	23	№ 647 70
Капрон, лавсан, полиамид	Полиэфирная смола 15	-	20	Хлорированные углеводороды 65
Фарфор, кварц	Эпоксидный клей или БФ 30	-	30	Спирты, кетоны 40

Адгезионные слои наносят на такие пластмассы, которые не могут металлизироваться непосредственно, например на лавсан. Адгезионный слой может ухудшать электрические свойства основного материала и более легко подвергаться старению, и поэтому непосредственная металлизация диэлектрика является предпочтительной.

После того как поверхность диэлектрика или адгезионного слоя заматирована, т. е. на ней создана требуемая шероховатость, его обезжиривают, проводят сенсбилизацию и активирование.

В общем виде процесс химической подготовки поверхности пластмасс к металлизации сводится к следующему.

Поступающие на металлизацию детали вначале обезжиривают в слабом щелочном растворе состава: натрий углекислый  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  20 г/л, тринатрий-фосфат  $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  20 г/л, вспомогательные средства ОП-7 или ОП-10 3 г/л или жидкость "Прогресс" 20 мл/л. Температура раствора 50-60 °С, время обезжиривания 5-7 мин.

Затем детали промывают в горячей и холодной воде и подвергают травлению в растворе состава: калий двуххромовокислый  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  75 г, кислота серная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) 900 мл, вода 260 мл, медь сернокислая  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  3 г/л, железо сернокислое (закисное)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  3 г/л, температура раствора 50-60 °С, время травления 10-20 мин.

Чтобы в травильный раствор не попадала вода, остающаяся на деталях после промывки, детали перед травлением погружают на несколько секунд в подогретый до 50-60 °С 75-80%-ный раствор серной кислоты.

После травления и промывки детали подвергают сенсбилизации в течение 3-5 мин в растворе состава: олово хлористое  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  50 г/л, кислота соляная  $\text{HCl}$  (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) 60-80 мл/л.

Для создания на поверхности деталей нужных каталитических свойств их промывают и активируют в течение 2-3 мин в растворе состава: палладий хлористый  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,25-0,50 г/л, кислота соляная  $\text{HCl}$  (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) 10 мл/л.

В производстве многослойных печатных схем применяют комбинированный активатор следующего состава: палладий хлористый  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,25-5 г/л, олово хлористое  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  12-22 г/л, кислота соляная  $\text{HCl}$  (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) 40-60 мл/л.

Процессы сенсбилизации и активирования проводятся при комнатной температуре.

При обработке деталей в растворе хлористого олова на их поверхности адсорбируется олово. Оно создает центры для закрепления палладия в процессе последующего активирования в растворе хлористого палладия.

Используются растворы, содержащие в широком интервале концентраций хлористое олово (10-100 г/л) и соляную кислоту, плотность 1,19 г/см<sup>3</sup> (10-80 мл/л).

Обычно применяют раствор следующего состава: олово хлористое  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  25 г/л, кислота соляная  $\text{HCl}$  (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) 40 мл/л.

Процесс сенсбилизации осуществляется при комнатной температуре, время обработки 1-3 мин. Более гладкие поверхности обрабатывают более продолжительное время – до 30 мин. Затем производится тщательная промывка водой.

В процессе хранения раствора происходит гидролиз хлористого олова, вследствие чего выпадают в осадок гидраты окиси олова. По этой причине рас-

твор готовят в небольших количествах и часто заменяют свежим. Хранить раствор рекомендуется в темной склянке.

После активирования детали промывают в воде и обрабатывают в растворе, содержащем 30 г/л гипофосфата, при температуре 70-80 °С в течение 10-20 мин для восстановления палладия. После такой обработки детали подвергают химическому никелированию обычно в щелочных растворах. Толщина покрытия для последующей гальванической металлизации составляет 1-2 мкм.

Физические методы подготовки поверхности пластмасс к металлизации используют для придания поверхности отрицательного заряда, что способствует улучшению адгезии. Среди таких методов радиоактивное облучение, воздействие статического электричества, обработка катодным распылением в вакууме, зарядом высокого напряжения. Например, фторопласт подвергают радиации от кобальтового источника или электронного генератора в присутствии другого мономера, который при этом полимеризуется на фторопласте-4. Возможна также его обработка коронным разрядом в атмосфере азота.

Чтобы обеспечить высокое качество поверхности пластмассовых деталей, подвергаемых металлизации, к процессу их прессования предъявляются общие требования: хорошее состояние при прессовании; снятие остаточных напряжений и обеспечение стабильности свойств прессованных деталей.

### **Химическое меднение пластмасс**

При металлизации пластмасс вначале наносят химическим путем токопроводящий слой (медь или никель), а затем электрохимическим способом наносят в случае декоративной отделки – медь, никель, хром, а для других целей – серебро.

Химическая медь эластичнее других химических покрытий металлами, например, химического никеля. Процесс нанесения покрытия осуществляется при комнатной температуре. Поэтому химическое меднение широко применяется как самостоятельная операция упрочнения пластмасс и в качестве составляющей в комплексном процессе металлизации пластмасс и других диэлектриков.

Перед химическим меднением поверхность диэлектрика должна быть подготовлена теми же способами, что и перед химическим никелированием.

Прежде всего на поверхности диэлектрика создают шероховатость механическим и химическим способами. Затем ее обезжиривают, подвергают сенсибилизации и активированию.

Детали обезжиривают в течение 3-5 мин при 40-50 °С в растворе (в г/л): тринатрийфосфат 30-40, натр едкий 8-10, стекло натриевое жидкое 5-7, карбонат натрия 40-45.

Травление деталей ведут в растворе, содержащем 100 г серной кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (плотность 1,83 г/см<sup>3</sup>) и 30 г хромового ангидрида в течение 1-5 мин при 60 °С. Травление создает шероховатость поверхности до Rz = 1 мкм.

Сенсибилизируют детали в растворе двухлористого олова (30-40 г/л) и соляной кислоты HCl (концентрированной) (30-40 г/л) при комнатной температуре. Затем их тщательно промывают в проточной и дистиллированной воде. Активируют детали в растворе двухлористого палладия. В результате этого на поверхности осаждается тонкий слой палладия

