IJCPE
Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering

المجلة العراقية للهندسة الكمياوية وهندسة النفط
المجلد ٩ العدد ٤ (كانون الاول ٢٠٠٨)١-٤
ISSN: 1997-4884

University of Baghdad
College of Engineering

الترسيب اللاكهربائي للنحاس على لدائن ABS البلاستيكية

د. طالب احمد الصفار* , امل نجم الدين المميز *و احمد حاتم محسن
كلية الهندسة/جامعة بغداد/قسم الهندسة الكمياوية

الخلاصة

الترسيب اللاكهربائي للنحاس باستخدام الفورمالديهايد كعامل مختزل واستخدام الفضة كعامل مساعد في تفاعلات الترسيب على المواد غير الموصلة مثل لدائن ABS لغرض استعمالها بصورة رئيسية في لوحة الدوائر الكهربائية للاجهزة الالكترونية. تم دراسة تاثير تراكيز الفورمالديهايد (0 1 –100) مل/لتر وتراكيز ملح روشيل (10 - 150) غم/لتر على معدل الطلاء. وجد ان الظروف المثلى لتحقيق الطلاء هي 70 مل/لتر للفورمالديهايد و 94 غم/لتر لملح روشيل.

المقدمة

بدأ استخدام الترسيب اللاكهربائي على البلاستك في عام 1960 بعد اكتشاف البوليمر الثلاثي المكون من اتحاد اكرلونايتريل acrylonitrile والبيوتاداين butadiene والستيرين styrene والذي يطلق عليه ABS [1].

إن المادة البلاستيكية ABS شجعت المهندسين والمصممين على إنجاز تصاميم وأشكال هندسية بصورة متناهية الدقة والتعقيد وكذلك لسهولة التعامل مع هذه المادة مقارنة مع المعادن التي كانت تستخدم سابقا إن هذه المادة البلاستيكية هي الأساس لأجراء عمليتا الترسيب اللاكهربائي ومن ثم الطلاء الكهربائي ويمكن تلخيص فوائد استخدام هذه المادة في الأعمال الهندسية [2-3] كما يلي:

١- مادة البلاستك أخف وزنا واقل سعرا من المعادن.
٢- يمكن حقن البلاستك في قوالب للحصول على أشكال معقدة لغرض التنوع في الاستخدام .
٣- إمكانية الحصول على سطح صقيل وناعم مباشرة من المصبوب البلاستيكي دون الحاجة إلى أجراء عمليات صقل إضافية ثم استخدامه في عمليات الطلاء كمادة أساس خاملة كيميائيا مقارنة مع المعادن التي كانت تستخدم سابقا.
٤- كلفة المنتوج لطلاء البلاستك اقل من الطلاء المعدني وهذا يعتبر ربح مادي في عمليات الإنتاج الصناعي ضمن المواصفات النوعية للنموذج.

يجب تهيئة سطح البلاستك لعملية الطلاء اللاكهربائي بحيث تصبح جزيئاته الموجودة على السطح محبة للماء Hydrophilic بعد أن كانت كارهه للماء Hydrophobic وهذا التحول يتضمن معاملات كيمياوية وميكانيكية وحرارية[4].

إن العمليات الميكانيكية والكيميائية لتهيئة سطح البلاستك للطلاء اللاكهربائي تعتبر من العمليات المعقدة، حيث يتم استخدام محاليل كيميائية مختلفة وبصورة منفصلة للحصول على العملية النهائية وهي الترسيب المعدني على البلاستك نوع ABS وهذه المحاليل تحفز السطح Etching ومن ثم جعله متعادل كيميائيا Neutralizing والعمليات اللاختزالية Catalyzing وعمليات التعجيل Accelerating ثم العملية النهائية وهي الترسيب اللاكهربائي Electroless deposition أي جعل سطح البلاستك موصل للكهربائية عن طريق غمره في محلول يحتوي أملاح النحاس ، المادة التي استخدمت لترسيب النحاس هي الفورمالديهايد والتي تعزز ببعض العوامل المعقدة مثل ملح روشيل.

إن الحصيلة النهائية بعد الترسيب اللاكهربائي هو الطلاء الكهربائي للسطح البلاستيكي أما بمادة الكروم أو النيكل أو النحاس لغرض استخدامها في مجالات متعددة منها أغلفة أجهزة الحاسبات[5] لمنع التداخل الكهرومغناطيسي أو لإغراض

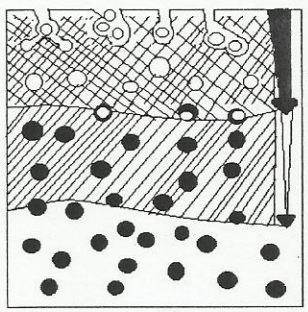
تصميميه هندسية للأجهزة الإلكترونية المتعددة [6-7] أو مجرد ديكور يعطي للمنتوج الشكل المميز الصقيل الجذاب له.

التصاق المعادن بسطح البلاستك

هناك نظريتان [8] تفسر الية التصاق المعادن بالسطوح البلاستيكية وهي:

١- نظرية الارتباط الكيمياوي بين المعدن وسطح البلاستك Chemical bond theory.

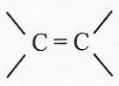
٢- نظرية القفل والمفتاح Lock and key theory.



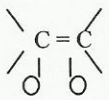
شكل - ١

ان اول عملية تجرى في الطلاء اللاكهربائي هو تحفيز سطح البلاستك نوع ABS وذلك بغمره بمحلول يتكون من خليط من حامضي الكرومك والكبريتيك [9] في الماء. ان هذا المحلول له القدرة على اذابة جزء من المادة البلاستيكية واكسدة الجزيئات الموجودة على سطح البلاستك وتغيير الارتباط الكيمياوي لهذه الجزيئات فيحدث فقدان لجزيئات Butadiene وتكون حفر في مركب الاكرلونايتريل - ستايرين (Acrylonitrile – Styrene Matrix) (شكل - ١).

ان تكوين الحفر على سطح المادة البلاستيكية نوع ABS يمكن ان تفسره نظرية الارتباط الكيمياوي حيث تتغير الاواصر الكيميائية لمركب البيوتادايين من الشكل



الى الشكل



وهذا يساعد على تكوين اواصر كيمياوية بين سطح البلاستك والمعدن الذي يتم ترسيبه لاحقا. الدراسات (7) اكدت وجود رابطة نوع C – O _ باستخدام طيف الامتصاص لاشعة IR بطول موجي 5.85 مايكروميتر.

بعد ان يتم اجراء عملية تحفيز سطح البلاستك تغمر القطع المحفزة بالماء للغسل [5] والتخلص من محلول حامض الكروميك والكبريتيك ويصبح السطح متعادلاً باضافة محلول كلوريد القصدير وحامض الهايدروكلوريك ، ايونات الكروم تختزل خلال هذه العملية الى Cr+3 الغير فعال ويتم التخلص منها.

قطع البلاستك التي يتم تحفيزها بهذه الطريقة تغمر في محلول منشط [10] يتكون من نترات الفضة وهايدروكسيد الامونيوم ، يكتسب سطح البلاستك نويات العامل المساعد (الفضة) لعملية الطلاء اللاكهربائي

$$Sn^{+2} + 2Ag^{+} \longrightarrow 2Ag + Sn^{+4}$$

تغسل قطع البلاستك بالماء المقطر وتجفف بالهواء وتحفظ في اناء زجاجي Desicator لمدة ساعة ثم توزن بدقة. ان الطلاء اللاكهربائي (Electroless Plating) يتم السيطرة عليه بترسيب طبقة رقيقة من المعدن المراد (النحاس او النيكل) على سطح قطعة البلاستك باستخدام عامل مختزل ملائم خلال العملية يتم السيطرة على درجة الحرارة ، الدالة الحامضية pH ضمن فترة زمنية ملائمة لترسيب المعدن.

خلال عملية الترسيب اللاكهربائي للنحاس على سطح البلاستك نوع ABS تستخدم عوامل المساعدة للترسيب من المركبات الكيمياوية المعقدة (Complexion agents) مثل ترتريت الصوديوم او البوتاسيوم (Rochelle salts) التي تكون معقد مع ايونات النحاس ويمكن تفسير تاثيرها من المعادلات التالية [3] :

$$Cu^{+2} + 2e^{-} \longrightarrow Cu \qquad E^{\circ} = +0.337V$$
$$Cu(T)_3^{-4} + 2e^{-} \longrightarrow Cu + 3T^{-2} \qquad E^{\circ} = +0.154V$$

ان قيمة فرق الجهد E° الاختزالي للمعقد الكيمياوي تكون اقل من قيمة فرق الجهد الحر للنحاس Cu^{+2} .

ان اضافة المعقد يساعد على اختزال النحاس وترسيبه على سطح البلاستك. ان العوامل المختزلة التي تسرع من ترسيب النحاس (عند ارتفاع قيمة الدالة الحامضية للمحلول) هو الفورمالديهايد حيث يتاكسد عند pH=14 محررا الالكترونات التي تساعد على اختزال النحاس وترسيبه حيث يعتبر الفورمالديهايد عامل مختزل قوي (11- 12).

$$2HCHO + 4OH \longrightarrow 2HCOO^{-} + H_2 + 2H_2O + 2e^{-} \quad \text{(oxidation)}$$
$$Cu^{+2} + 2e^{-} \longrightarrow Cu \quad \text{(reduction)}$$

تفاعلات الترسيب تتم في درجة حرارة الغرفة ويمكن ان يزداد الترسيب مع ارتفاع درجة الحرارة.

طريقة العمل

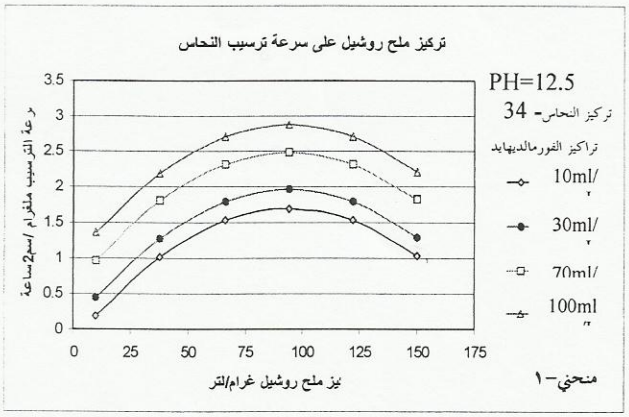
تؤخذ قطع مسطحة من مادة البلاستك ABS (المساحة السطحية للقطعة الواحدة 20 سم^2) ، تغمر القطع في محلول كاربونات الصوديوم في درجة حرارة 50 مئوي لمدة 5 دقائق وبعدها تغسل بالماء وتجفف ، القطع النظيفة تغمر في المحلول المحفز وهو خليط من حامضي الكروميك والكبريتيك (100-200 غرام /لتر) لمدة 10 دقائق في درجة حرارة 65 مئوي ، تغسل بالماء وتعادل في محلول مكون من كلوريد القصدير وحامض الهايدروكلوريك لمدة دقيقة واحدة. سطح قطعة البلاستك يتم تنشيطه بمحلول نترات الفضة 2 غرام/ لتر لمدة ثلاث دقائق بعدها تجفف القطع بالهواء وتوزن بدقة[11].

تغمر القطع في محلول الترسيب اللاكهربائي الذي يحتوي على 34 غرام / لتر من كبريتيك النحاس و دالة حامضية pH=12.5 ، يتم السيطرة عليها باضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم (2M) ، ثم اضافة تراكيز مختلفة من محلول الفورمالديهايد وملح روشيل للمساعدة على ترسيب النحاس لاكهربائيا على قطعة البلاستك لمدة 20 دقيقة تسحب القطع وتجفف وتوزن بدقة لمعرفة سرعة ترسيب النحاس على السطح. ان قيمة الدالة الحامضية وتركيز محلول كبريتات النحاس والفترة الزمنية للترسيب تم اختيارها بناءاً على بحث لم تنشر نتائجه، راجع المصدر رقم ١٢.

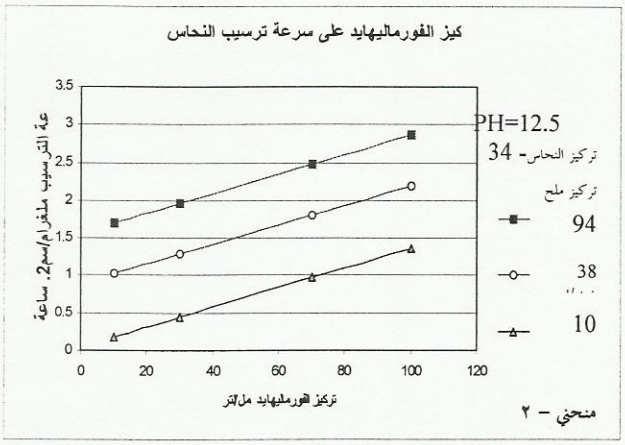
النتائج والمناقشات

١- ان سرعة ترسيب النحاس على سطح البلاستك تتاثر مع تغير تركيز ملح روشيل عند تراكيز مختلفة من محلول الفورمالديهايد ويوضح (المنحني –١) هذا التاثير عند الدالة الحامضية pH=12.5 وتركيز كبريتيك النحاس 34 غرام/لتر. سرعة الترسيب تزداد مع زيادة نسبة ملح روشيل ضمن التركيز (10- 94 غرام/لتر) وتنخفض من جديد بعد تركيز 94 غرام/لتر.

٢-تاثير تركيز الفورمالديهايد على سرعة الترسيب عند تغير تراكيز ملح روشيل موضح بـ(المنحني – ٢) حيث يزداد الترسيب مع زيادة تركيز الفورمالديهايد ، ان زيادة تركيز الفورمالديهايد قد يسبب زيادة في تركيز الالكترونات قرب السطح التي تسرع من عملية اختزال ايونات النحاس وترسيبها على السطح.



شكل رقم ٢ تاثير تركيز ملح روشيل على سرعة ترسيب النحاس



شكل ٣ تاثير الفورمالديهايد على سرعة ترسيب النحاس

الاستنتاجات

سرعة ترسيب النحاس تزداد مع زيادة نسبة ملح روشيل ضمن التركيز (10- 94 غرام/لتر) و عند زيادة تركيز الملح الى اكثر من 94 غرام/لتر (القيمة العظمى) نلاحظ انخفاض ترسيب النحاس ويمكن تفسير ذلك الى قابلية ملح روشيل على تكوين معقد مع ايونات النحاس الحرة Cu^{+2} ومنع ترسبها. زيادة تركيز ملح روشيل اكثر من القيمة العظمى سيسبب انخفاض في تركيز ايونات النحاس الحرة Cu^{+2} في المحلول أي ان جهد الاختزال لهذه الايونات يزداد. ان التركيز الاعظم لملح روشيل يعطي ثباتية في عملية اختزال ايونات النحاس بواسطة الفورمالديهايد ويسبب استقرار عنصر النحاس الذي تم اختزاله على سطح البلاستك ABS ، عليه يجب عدم رفع تركيز

ملح روشيل الى اكثر من 94 غرام/لتر لأنه يسبب انخفاض تركيز الايونات في المحلول وهذا يتطلب جهد اضافي للاختزال ويجب ان يكون النسبة بين تركيزي ملح روشيل وايونات كبريتات النحاس $\frac{3}{1}$

ان زيادة تركيز الفورمالديهايد يؤدي الى زيادة تحرر الالكترونات الازمة لاختزال ايونات النحاس الموجودة قرب سطح البلاستك واذا كان التركيز اكثر من 70 ملي/لتر فان ايونات النحاس يتم اختزالها وهي بعيدة عن سطح البلاستك ، أي حدوث الاختزال في المحلول وعدم ترسب عنصر النحاس على السطح أي ان احتمال ارتباطه مع الفجوات الفعالة (Ag-activated surface) الموجودة على سطح البلاستك ABS يكون قليلا و يحدث تحلل للمحلول وتفشل عملية الطلاء اللاكهربائي[12] .

المصادر

1- Modern plastics "Encyclopedia", 1990, Bruce E. Kleinert, P 102-103. Dafonte, P 394. D. A. Lombardo, P403.
2- J. Hulme and N. H. Jordan "Product Finishing" plating on plastic today (part 1) Vol.30, No. 7, 1977, P 15 – 16.
3- W. Goldie, Metallic Coating on plastics, Vol. 1, Elecrochemical
4- publications Ltd, Middlesex, England, 1968.
5- Kirk and Othemer, "Encyclopedia of chemical technology", Interscience Publishers, John Wily and sons Inc. New York U.S.A., 3rd ed., Vol. 8, P 738 – 750, 1983.
6- G. A. Krulik, "J. Chem. Ed. ", Vol. 55, 1978, P 361 – 365.
7- Barry R. Chuba "Plating and surface Finifhing" Vol. 76, 1989, P 30 – 33.
8- Saubester E. B. Durny, L. J. Hajdu. J, and Bastenbeck, E., "Plating", Vol. 52, 1965, P 982.
9- G. V. Elmore, and K. C. Davis "J. Electrochem. Soc." Vol. 116, No. 10, 1969 P 1455 – 1458.
10- Fredrick, A. Lowenheim "Modern Electroplating" 3rd, Ed. 1973, Ch. 28, P 636 – 655, A Wiley-Interscience publications, John Waily and Sons, Inc.
11- J. K. Dennis and T. E. Such, "Nickel and Chromium Plating", London, 1972, Newnes-Butterworts.
12- Ania, H. "Plating and surface Finishing", Vol. 75, No. 4, 1988, P 74 – 77.
13- Ahmed H. Muhsin, "Electroless copper deposition on ABS Plastic, Thesis submitted to Univ. of Baghdad, Chem. Eng. Dept., Dec. 2000.

Electro-less Copper Deposition on ABS Plastic

Dr. T. A. Al-Saffar, A. N. Al-Mumayez and A. H. Muhsin

Abstract

Electro-less copper deposition, by using formaldehyde as a reducing agent and silver as a catalyst, to deposition on ABS plastic principally printed circuit board. The effects of formaldehyde concentration in the range (10 – 100) ml/l and Rochelle salt concentration in the range (10 -150) gm/l on platingrate were studied. The recommended operating conditions were 70 ml/l formaldehyde concentration and 94 gm/l Rochelle salt concentration

* University of Baghdad- - College of Eng. – Chem. Eng. Dept.