

- (5) E.M.Piall,G.W.Aherne,V.M.Marks, Br.J.Cancer 1979, 40, 548.
- (6) T.Sato,M.Morozumi, at al., Cancer Treat.1984, 68(11), 1357.
- (7) J.Bautagy and D.J.Harvey, J.Chromatogr.1978, 146, 283.
- (8) M.Tunçel,R.E.Notari, at al., J.Liq. Chromatog.1981, 4(5), 887.
- (9) R.W.Bury and P.J.Keary, J.Chromatogr.1978, 146, 350.
- (10) L.D.Kissinger and N.L.Stemm, J.Chromatogr.1986, 353, 909.
- (11) M.G.Pallavicini and J.A.Mazrimas, J.Chromatogr.1980, 183, 449.
- (12) M.Tunçel,D.Doğrukol, at al., personal communication.
- (13) B.Janik and E.Palacek, Arch.Biochem. and Biophysics 1964, 105, 225.
- (14) J.M.Kolthoff and J.J.Lingane, Polarography, Interscience Pub.Inc.1946.
- (15) R.L.Birke,M.H.Kim and M.Strassfeld, Anal.Chem.1981, 53, 852.
- (16) J.W.Webb,B.Janik, at al., J.Am.Chem.Soc.1973, 95:4,991.
- (17) The United States Pharmacopeia, XXV.Revision, Mack, Easton, PA 1985.

(Received, 27 November 1990
Revised form, 25 September 1991)

ÉTUDE DES PROCESSUS CINETICO-CHIMIQUES DE LA METALLISATION AVEC DU CUIVRE DANS ABS (ACRONITRILE-BUTADIENE-STIRÈNE).

POLO, J. L., Departement de Chimie Analytique.

GUZMAN, R. et MARTINEZ, A. M. Departement de Chimie Phisique.

Faculte des Sciencis Chimiques.

Université de MURCIA.

ESPAGNE.

Resumé.- *Fait le rapport de conclusions experimentales sur le processus cinetico-chimique de la métallisation chimique sur la surface du ABS, un des materiaux plastiques les plus utilisés. On décrit aussi les détails de chaque étape du processus.*

Summary.- *The experimental conclusions on the chemical-kinetic process of the chemical plating on ABS surface, one of the plastics materials more widely used, are presented, describing each step of the process.*

INTRODUCTION.- La façon de vivre de la humaine actuelle est subordonnée à l'univers des matériaux plastiques, de telle sorte qu'on peut parler avec propriété de l'Ere du Plastique.

Comme le plastique est un matériel qui ne conduit pas le courant électrique, cela nous fait penser qu'il pourvoit les conditions de notre travail. Tenant en due compte le grand intérêt industriel et scientifique de la métallisation chimique avec cuivre en ABS nous proposons l'étude des mécanismes cinéto-chimiques du processus et aussi des influences des paramètres physico-chimiques.

On doit noter d'ailleurs que dans la bibliographie nous sommes trouvés avec une presque complète absence de références qui nous auraient permis d'affronter nos investigations. Pourtant nous avons trouvé une série de travaux d'une très grande importance, comme ceux réalisés par Kuzsanov (1) en 1985 sur la cinétique des bains de cuivre et ceux faits sur circuits imprimés par Gemler et Jostan (2) en 1985.

La métallisation chimique.- C'est la déposition d'une couche de métal sur la surface, (qui dans ce cas est un plastique) en utilisant des procédures chimiques, c'est à dire, des procédures non électrochimiques. On peut par le processus atteindre une très forte adhérence, ce qu'on ne peut atteindre que par des phénomènes à nature

chimique, bien entendu préparation préalable de la surface.

Le film métallique, comme on a déjà dit, est atteint sans avoir concouru à l'électrodeposition, avec l'utilisation d'un processus de réduction, quant à l'action catalytique dans la surface. L'activation et la sensibilisation sont des procédures indispensables, sans lesquelles on ne peut pas atteindre la métallisation, et en plus on évite les perturbations.

Un des problèmes auxquels on s'est heurté a été de trouver des solutions des réactifs stables. L'est à cause de cela qu'on a dû étudier les conditions de pH, température, agents réducteurs et stabilisateurs.

Au présent on étudie l'action de la métallisation sur de différents plastiques, et jusqu'à ce moment on a déterminé des conditions très différents pour les plastiques étudiés.

Le critère de sélection des matériaux a été établi fait en fonction de la résistance au vieillissement, de la stabilité chimique, de la résistance à la température, de la basse absorption d'eau et au champ d'application. Celui qui réunit la majeure partie des caractéristiques énoncées c'est l'ABS, et c'est pourquoi nous l'avons choisi pour ces premières expériences.

L'ABS a une série de propriétés optimales, comme la résistance à la température et à plusieurs solvants. En tant qu'une grande utilisation

industrielle, il est aussi très stable dans des conditions extrêmes, donc il est spécialement indiqué pour la métallisation chimique.

Étapes de la métallisation.- Les étapes de la métallisation chimique que sont comme on a déjà dit, quatre étapes que l'on peut résumer de la façon suivante :

- 1.-Microfissuration de la surface plastique, après un nettoyage préalable par des procédures normales, avec un traitement avec des mélanges sulfochromiques.
- 2.-Sensibilisation de la surface microfissurée avec le traitement avec chlorure stanneux.
- 3.-Activation superficielle par l'action du nitrate d'argent ou chlorure de palladium dans des conditions de pH adéquates.
- 4.-Métallisation chimique par réduction du métal dans la surface traitée, en présence d'un réducteur adéquat (3).

Les phases du travail dans la métallisation du ABS :

1.- Microfissuration chimique du ABS: Les particules du butadiène ont beaucoup d'influence. La qualité de la métallisation dépend de la grandeur du corpuscule, de la distance entre elles et de la profondeur.

D'autre part les solutions attaquantes ne doivent pas agir sur des profondeurs plus élevées que 20μ pour que l'ABS ne perde pas ses propriétés.

Les amples investigations de Wiesbuch (4) et d'autres, étaient dirigées à la confection d'un mélange d'application universelle pour tous les types d'ABS qui était composé par 29,2 % de H_2SO_4 , 46,7 % de H_2O et 24,1 % de $K_2Cr_2O_7$.

Dans la bibliographie consultée, on n'a pas trouvé aucun renseignement sur les mécanismes qui ont lieu qui constituent le thème dont nous occupons (5), (6), leurs rapports sont basés sur l'étude des paramètres suivants: température, temps minime d'attaque et concentration de dichromate de potassium.

Les graphiques 1 et 2 sont le reflet des résultats expérimentaux.

2.-Sensibilisation du ABS: La génération des points d'induction (noyaux cristallins) finement distribués, représente le point de départ pour la métallisation.

On le utilise avec une solution de chlorure stanneux, composée par 10 g/L de $SnCl_2$, 40 mL/L de HCl , avec un pH 1. Température de $20^\circ C$ et temps d'immersion de 1 à 5 minutes. Le désavantage du chlorure stanneux c'est le processus d'hydrolyse (oxydation du $Sn(II)$ au $Sn(IV)$).

3.-Activation du ABS: L'activation se fait en général avec l'intervention d'un métal noble, comme le palladium ou l'argent, c'est ce dernier que nous avons utilisé. La concentration et préparation se fait de la façon suivante: $AgNO_3$ 1 - 10 g/L, $H_3N(aq)$ (densité 0,8) 10-20 mL (pH supérieur à 10), température $15-25^\circ C$, temps 1-5

minutes. On l'emploie l'argent ammoniacal comme materiel catalytique, en faissant appanaitre une mince couche d'une couleur obscure dont l'uniformité se peut voir aisément. Nos apports (7) démontrent l'effet catalytique parce qu'il n'y a pas dans la totalité du processus consommation du ion argent. L'action de la lumière ultraviolette favorise cette étape et sur les graphiques 3 et 4 on voit qu'il y a consommation de cuivre et pas d'argent.

4.- Métallisation avec cuivre sur ABS: La composition normale du bain de cuivre est la suivante: tartrate sodique-potassique 34 g/L, NaOH 10 g/L, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 7 g/L et Na_2CO_3 6 g/L, qui forment la première solution; a seconde préparée avec formaldéhyde de 50 mL/L. En mélangeant 5 parties de la première avec une de la seconde, à la temperature ambient, le temps de cuivrage est de 15 minutes environ, on obtient des épaisseurs de $0,25 \mu$ avec un pH au dessus de 7. D'autres détails sont décrits à (5).

Partie Expérimentale.-

REACTIFS

Solutions sulfochromiques: On a prepar une série de solutions de differentes concentrations.

Pour 60 mL d'eau:

- a) 30 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 200 mL de H_2SO_4 (c)
- b) 15 g de " " + 100 mL " " "
- c) 7,5 g " " + 50 mL " " "
- d) 3,7 g " " + 25 mL " " "
- e) 1,8 g " " + 13 mL " " "

Solution de chlorure stanneux:

Sur 60 mL de HCl (c), au bain-marie on ajoute 10 g de SnCl_2 . et on dissout avec de l'eau jusqu'a 500 mL.

Solution de nitrate d'argent:

Sur 50 mL ont ajoute 1,87 g de AgNO_3 , une fois dissous, on ajoute lentement 10 mL de H_3N (aq). On étend à 250 mL avec H_2O .

Solution de cuivrage chimique:

-Solution A: Pour litre: 7 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 6 g Na_2CO_3 , et lentement 3 g de tartrate sodique-potassique

et 10 g de NaOH.

-Solution B: 50 mL de formaldéhide jusqu'a 1 L.

Solution de cuivrage électrochimique:

200 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, en agitant quand on met 75 mL d'acide sulfurique et 1 g de thiourée, étendue jusqu'à 1 L avec de l'eau bidistillée.

Méthode de travail.- La pièce vierge nettoyée de silicone du moulage (ou des autres aditifs), de $6,25 \text{ cm}^2$, est soumise aux procès suivants:

- Nettoyage de graisses avec du carbonate de sodium, hydroxyde de sodium et un detergent normal.
- Rinçage avec de l'eau distillée et séchage.
- Microphotographie.
- Fixation avec supports adéquats pour éviter l'attachement des doigts.
- Sont mises pendant des temps connus et à températures étudiées dans des bains sulfochromiques de concentrations connues.
- Microphotographie.
- Pendant cinq minutes soumette à l'action du bain de SnCl_2 .
- Plongée 5 minutes dans la solution ammoniacale d'argent.
- Traitement avec la solution de cuivrage chimique, à 30°C (après 5-60 minutes, on considère que la métallisation est complétée).
- Microphotographie.
- Vérification de l'adhérence pour l'action du

cuivrage électrochimique, avec une intensité de 0,1 A; le dépôt de cuivre ne se détachera pas après l'action électrochimique.

-Etude de l'épaisseur par des coupes et microphotographie.

Etude et discussion des résultats.-

Graphique 1.- Si on fait la représentation des concentrations de dichromate face aux temps minimaux de cuivrage, c'est à dire, les temps minimaux de traitement du mélange sulfochromique dont on a besoin pour le cuivrage, à température constante. Dans cet graphique, nous pouvons déterminer les paramètres suivants:

-L'action sulfochromique qui accomplit une certaine action constante, les valeurs de 70°C et $1,4 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ du dichromate de potassium les plus intéressants.

-A 70°C et $1,48 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ l'action est constante et inappréciable, et à concentrations plus petites commencent à se remarquer les effets, étant pour $0,8 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ et temps de 3 minutes.

-En dernière place les 20°C (température ambiante) peuvent se considérer une situation extrême, ayant besoin de plus de 35 minutes.

Graphique 2.- De la même façon on peut voir dans ce graphique où l'on représente le temps minime de cuivrage face à la température avec la concentration maintenue constante.

-On détermine l'action du mélange sulfochromique qui est optimisée dans des solutions qui ont des concentrations inférieures à $2,31 \cdot 10^{-1} M$.

Graphique 3.- On détermine la variation de la concentration du cuivre face au temps, pour ce on a besoin dans engager des prélèvements d'une façon régulière et adéquate, et d'appliquer une adaptation d'une méthode spectrophotométrique développée par Polo (8). La concentration du Cu diminue jusqu'à une valeur constante, quand on augmente le temps, ce qui veut dire que le processus de cuivrage chimique atteint un plafond.

-Les résultats font penser à une réaction de premier ordre, parce que après l'ajustement de l'équation par des moindres carrés nous avons:

$$Y = 1,55533 \cdot 10^{-3} X + 7,889$$

Graphique 4.- On étudie la variation de la concentration du Ag^+ , à partir de prélèvements effectués à des temps réguliers et de sa mesure postérieure par spectrophotométrie d'absorption atomique (EAA).

-On représente le $P_{Ag} = -\log Ag$, et on voit qu'il

n'y a pas de variation, c'est à dire, il n'y a pas de consommation; l'effet catalytique se vérifie.

Graphique 5.- On étudie la dépendance entre la conductivité et la température pour les bains acides de cuivre, en partant des solutions avec $R_H = 44,9$ (rapport molaire $H_2O/CuSO_4$), le résultat des expériences peut s'exprimer par une équation du type $K = A - BT$. D'autre part, de l'observation des graphiques, on arrive à l'équation

$$K = A \cdot e^{-E/RT}$$

dont on peut obtenir l'énergie d'activation:

$$E_K = 2,34 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

Graphique 6.- On a étudié les épaisseurs de la couche de cuivre.

-On peut dire qu'en général la concentration du sel chromique augmente, mais elle diminue à partir de $2,31 \cdot 10^{-1} M$. Donc cette dernière concentration doit être optimale. L'épaisseur augmente avec la température pour la même concentration.

CONCLUSIONS.- On présente un extrait des auxquelles on est arrivé au long des nombreuses expériences développées:

1.-On a trouvé un ample marge de traitements aux

diverses étapes.

2.-L'ABS est un très bon matériel.

3.-On met en évidence les caractéristiques de la conductivité des bains acides de cuivre.

4.-On a établi les conditions optimales de travail 65-75°C et une concentration de $2,31 \cdot 10^{-1} M$ de $K_2Cr_2O_7$.

5.-On a établi les circonstances de la métallisation.

6.-L'activation par l'argent est homogène et suit un processus cinétique de 1er ordre.

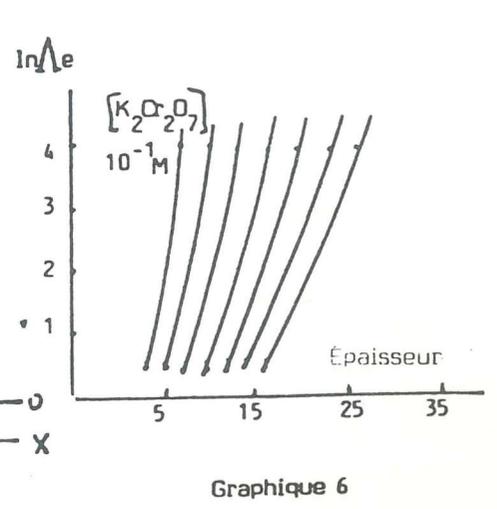
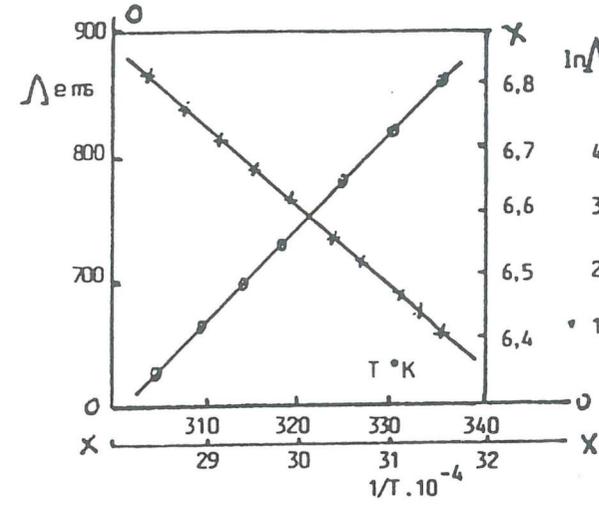
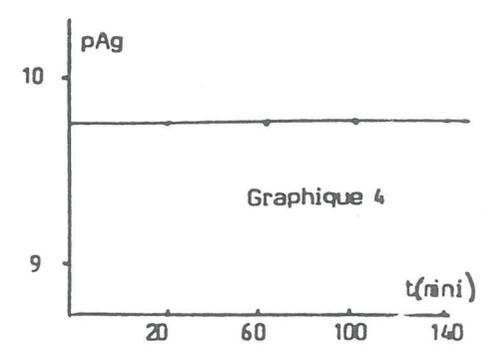
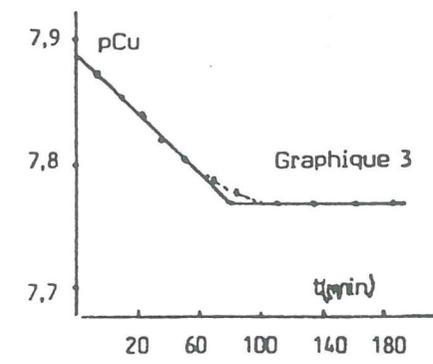
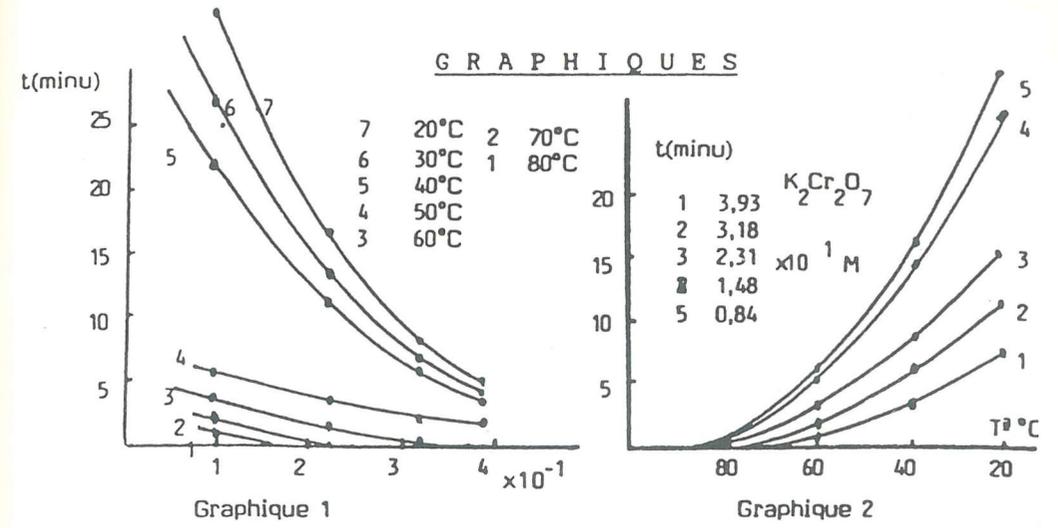
7.-On peut prévoir les conditions du travail pour d'autres matériaux plastiques.

8.-Application à des microcircuits électroniques.

9.-On a ouvert la voie pour d'autres investigations.

Au présent on étudie d'autres aspects de nature cinéto-chimique, par exemple: la relation avec l'acide sulfurique, l'application des sels de nickel, chrome, etc., selection d'autres matériaux plastiques avec ses applications correspondantes.

GRAPHIQUES



Graphique 5

Graphique 6

BIBLIOGRAPHIE. -

- (1).-"Evaluation of the effect of aditives on electroless copper coating". Communication I Methodological aspects. Kuzsenov, V.N. Colorchanskaya, R.G. Deposited Doc. 1983. Viniti 5098-83, 30 pp. and comunication II. "Discussion of experimental". Deposited Doc. Viniti 5097-83, 24 pp.
- (2).-"Electroless copper plating in printed circuit-board technology-status report". Gemmler, A., Jostan, J.L. and Mussinger, W. Bogenschuetz. RFA. Metalloberfläeche, 1984, 38 (11) 487-91.
- (3).-"Tratamiento de las superficies del plástico". Klaus Stoeckhert. Gustavo Gil, S.A. 1977.
- (4).-Wieswuch, K. und Mitarbeiter. Metallische Überzüge auf Kunststoffen. Carl Hanser Verlag. München, 1966, S.9-28.
- (5).-Martínez A.M. "Estudio de los procesos cinético-químicos del metalizado con cobre en ABS". Thesine pour obtenir le Grade de Licencié (Sciences-Chimie). Faculté de Sciences. Université de Murcia (Espagne) 1986.

- (6).-Martínez, A. M., Polo, J. L., Guzmán, R. "Contributions to the etching of ABS plastics for the chemical copper plating". 36th Meeting of ISE. Salamanca. Spain. 1985.
- (7).-Polo, J.L. Guzmán, R. and Martínez, A.M. "Apports au étude de la cinetique des plastiques". Journées D'electrochimique. Firenze. Italia. 1985.
- (8).-Sanchez-Pedreño, C., y Polo, J.L. "Microdeterminación espectrofotométrica de Cu(II) por extracción de su complejo 5,7-dibromo-8-hidroxiquinoleina". Anales de la Universidad de Murcia. 1984. XLIII-1984/85.

Autres references:

- "El metalizado de los plásticos". Resumen de Metal Finising (1982).
- Melka, I.P.; "Effects of silver nitrate activation on electroless copper deposits". Plating (1972), S. 1085..

-Saubestre, E.G.; "Stabilisierung electroless copper solution". *Plating* (1972), S. 563.

-Grandwald, J.J., Rhodenizer, H. and Slominiski, L. "Some physical properties of electroless copper". *Plating* (1971). S. 1004.

(Revised form 17 July 1991)

POTENTIAL OSCILLATIONS BY THE ANODIC METHANOL OXIDATION

Aníbal Armando Inocência e Maria Alice Inocência
Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro
Quinta de Prados, 5001 Vila Real, Portugal

ABSTRACT - In the anodic methanol oxidation in aqueous sulphuric acid on smooth Pt-electrodes using the chronopotentiometric method, oscillations of potential in the $V=V(t)$ -curves have been observed. The evolution of such potential oscillations with the value of the current impulse imposed on the electrodes has been discussed and a reaction mechanism of the methanol oxidation has been proposed in accordance with the experimental results.

KEYWORDS - Methanol oxidation, potential oscillations, chronopotentiometry

INTRODUCTION

The energy problem either taken alone or considered together with the protection of the environment has attracted the attention of many people all over the world. The aim has been to find alternative non-pollutant sources of energy. Among non-pollutant alternative sources of energy are the fuel cells. Given the possibility to the consumption in fuel cells of small organic molecules such as methanol, formic acid and formaldehyde (CH_3OH , HCOOH , H_2CO) to get clean electric energy, a lot of papers on their anodic oxidation have been published. Most of the publications in the last ten years have been concerned with the identification of the intermediate species and/or "poisons", with the aim of proposing an acceptable reaction mechanism. Great value has been assigned to the "in situ" spectrometric results, especially