

ACTIVACIÓN DE ABS POR MEDIO DE SOLUCIONES LIBRES DE PALADIO Y METALIZACIÓN POR DEPOSICIÓN ELECTROLÍTICA

S.C.Clavijo (1), M.J.Santillán (1) F.Membrives (1) y A.R. Bocaccini (1)

(1) Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, Universidad Nacional de Cuyo, ARGENTINA.

E-mail (autor de contacto): mariajosesantillan@gmail.com

RESUMEN: *Las técnicas de metalización de polímeros basadas en deposiciones electrolíticas son usadas ampliamente en variadas aplicaciones. Tradicionalmente, soluciones de cloruro de estaño (SnCl_2) y Cloruro de paladio (PdCl_2) diluidos en agua y mezclados con ácido clorhídrico (HCl) se utilizan para activar catalíticamente las superficies no conductoras de los polímeros a fin de poder depositar metal sobre las mismas desde un baño electrolítico.*

Posteriormente, para lograr la nucleación, la superficie sensibilizada es expuesta a una solución de cloruro de paladio u otros metales preciosos, para que a través de una reacción galvánica, el paladio se deposite sobre la superficie del plástico y actúe como catalizador. El paladio en el estado atómico Pd (0) es un poderoso catalizador capaz de aumentar la energía de activación de la reacción de iniciación y de lograr la deposición de cualquier metal auto catalítico. No obstante, su desventaja radica en su elevado costo. Para iniciar la reacción catalítica entre el metal y el polímero se utiliza acetato de cobre disuelto en alcohol etílico que se pone en contacto con el ABS a elevada temperatura. En combinación con el acetato cúprico etílico, utilizamos borohidruro de sodio como agente reductor para obtener cobre metálico que actuará como catalizador de la reacción entre la superficie del plástico no conductor y los iones metálicos provenientes del baño electroquímico.

Tópico: Tópico 3: Materiales Poliméricos

Palabras clave: metalización, plásticos, deposición electrolítica.

1. INTRODUCCIÓN

La metalización de plásticos se realiza normalmente con fines decorativos o funcionales. A través de la metalización, las propiedades específicas de los plásticos, tales como el bajo peso, resistencia a la corrosión y flexibilidad en el diseño, se realzan con el fin de incorporar propiedades usualmente asociadas con los metales, como por ejemplo resistencia a la abrasión, reflectividad y conductividad eléctrica. Diversas técnicas se emplean para metalizar plásticos que incluyen la metalización al, la metalización indirecta y la deposición electrolítica del metal contenido en el baño electrolítico, sobre el plástico que actúa como electrodo de trabajo. [1]

En la deposición electrolítica, los iones metálicos contenidos en solución acuosa junto a otros aditivos que confieren propiedades especiales a la capa metálica, se unen a la superficie del sustrato en sitios donde se ha producido una activación a través de reacciones de óxido-reducción. De esta forma se recubre el material polimérico no conductor de una delgada capa metálica. Esta capa metálica permitirá la unión de más iones metálicos y tornará conductora la superficie del material plástico. [2]

Entre los materiales poliméricos que pueden ser metalizados se encuentran el nylon, policarbonato, PBT (polibutilen-tereftalato), polipropileno y ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), el cual ha sido elegido en esta investigación por sus numerosas aplicaciones dentro de los materiales de interés en ingeniería, su buena estabilidad dimensional, y resistencia química. Este material también se caracteriza por su resistencia al calor e impacto. Se utiliza carcasas de aparatos, coches y herramientas eléctricas, maletas ligeras, tuberías, estuches de baterías, cajas de herramientas entre otros. Debido a las variadas aplicaciones siempre ha sido muy interesante el estudio de técnicas adecuadas para su metalización [3].

Aunque tiene excelentes propiedades, el ABS tiene una superficie inerte de baja energía de activación superficial y una baja afinidad hacia la alta energía superficial de las coberturas metálicas. La oxidación de la superficie del polímero es uno de los métodos más usados para promover la adhesión del metal al polímero. Generalmente se realiza a partir de la exposición de la superficie no conductora a baños que contienen ácido crómico.

Posteriormente, para comenzar la reacción autocatalítica entre el metal y la superficie no conductora, se emplea un nucleador, que generalmente consiste en paladio metálico, Pd (0). El paladio en estado es un catalizador energético capaz de aminorar la energía de activación de la reacción inicial entre el metal y la superficie de ABS. Una vez que la reacción de recubrimiento metálico comienza, la misma continúa gracias a la propiedad autocatalítica de reducción de sus propios iones [4]. Debido al alto costo del paladio, se han propuesto otros métodos para catalizar dicha reacción entre los iones metálicos y la capa polimérica. En este trabajo se presenta el estudio del empleo de un baño caliente de acetato de cobre en etanol para activar catalíticamente la superficie del no conductor.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Acondicionamiento de las muestras

El proceso experimental en este trabajo se desarrolló sobre probetas de ABS con dimensiones de 1 cm x 2 cm. Todas las probetas utilizadas fueron pesadas en balanza analítica para determinar su peso antes y después del recubrimiento. Estas probetas recibieron un pretratamiento mecánico consistente en cepillar susuperficie con dientes metálicos y posteriormente se realizó un baño electrolítico con una solución 0,2 M de ácido fosfórico acuoso. Luego la probeta es enjuagada con agua destilada y sumergida en un baño de metanol para lograr el ablandamiento superficial. A continuación se realizó el acondicionamiento de la superficie en un baño acuoso de ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico y peróxido de hidrógeno a 30 °C. Luego del acondicionamiento se llevó a cabo la activación de superficie que, ocurre por la adsorción de un material fácilmente oxidable en la superficie del plástico. Se utiliza una solución de cloruro estannoso en ácido clorhídrico a 20-25 ° C sumergiendo el material durante 3 min, bajo agitación magnética. Prosiguió la etapa de nucleación, donde se reemplazó el tradicional paladio por una solución de acetato de cobre en etanol al 0,5 M aplicado en un baño con temperatura a 80 °C. Para propósitos comparativos se utilizó también Pd como cloruro de paladio a fin de verificar cuál de los dos elementos utilizados (paladio o cobre) es el mejor nucleador para el proceso. El agente reductor empleado para reducir Cu (+2) a Cu (0) es el borohidruro de sodio. Luego de exponer la probeta al agente reductor, se hace un metalizado previo sin uso de corriente con soluciones que contienen los iones cobre, donde se hace la superficie conductora mediante un proceso autocatalítico. Los depósitos metálicos formados tienen espesores entre 0,1 y 1,5 µm.

2.2 Deposición electrolítica

Una vez que la superficie plástica se torna conductora el metalizado se realiza mediante deposición electrolítica. Para las pruebas de deposición electrolítica se utilizó una celda electrolítica de 0,1 l de capacidad, una fuente de tensión (BAUX-RAD, modelo Power Pac 300), un porta electrodo donde se colocaron las probetas de ABS y un contraelectrodo o ánodo de acero inoxidable, ambos electrodos con un área de trabajo de aproximadamente 2 cm². La distancia entre electrodos se fijó en 2 cm. Para la deposición se trabajó a voltaje constante en tiempos que varían entre 1 y 10 min. En la siguiente tabla se observa el procedimiento completo con sus impactos ambientales.

Tabla 1. Etapas a realizar en el metalizado de superficies no conductoras.

Materias Primas	Etapas	Impacto en el ambiente
Cepillado y decapado electrolítico →	DESENGRASE	Enjuagues contaminados Vapores
Ácido sulfúrico Peróxido de hidrógeno Ácido crómico (ac) →	SENSIBILIZACIÓN	Goteo. Enjuagues agotados
Ácido clorhídrico Cloruro estannoso →	ACTIVACIÓN	Goteo

Acetato de cobre etílico Cloruro de Paladio→	NUCLEACIÓN	Enjuagues agotados
Reductor → Para cobre se utiliza borohidruro de sodio Para paladio, formaldehído	POS-NUCLEACIÓN	
Sales de cobre, níquel Ácidos inorgánicos →	PRE-METALIZADO	Goteo
Sales de cobre, níquel Ácidos inorgánicos →	METALIZADO POR DEPOSICIÓN ELECTROLÍTICA	Goteo

2.3 Técnicas de caracterización.

Para caracterizar la morfología superficial de las muestras se empleó un microscopio electrónico de barrido (PHILIPS 515) con un equipo EDAX Génesis 2000.

2.3.2 Test de adhesión

El test de adhesión utilizado es ASTM D3359-02 “Standard Test Methods For Measuring Adhesion By Tape Test”. Esta prueba consiste en crear una malla sobre la superficie del material mediante el uso de una herramienta que hace un corte en X a 90 grados uno del otro. Una vez creada la malla sobre la superficie de la muestra se pega una cinta sensitiva que se remueve posteriormente; la adhesión se estima cualitativamente en la escala del 0 al 5 de acuerdo a la tabla 2 [5]

Tabla 2. Clasificación de los resultados del test de adhesión bajo Norma ASTM D3359-02

Clasificación de los resultados del test de adhesión Norma ASTM D3359-02	
Clasificación	Porcentaje de área que es removida durante la prueba (material de recubrimiento que se desprende de la probeta original)
5 B	0 % de material desprendido
4 B	Pérdida de material menor al 5 %
3 B	5 – 15 %
2 B	15-35 %
1 B	35-65 %

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Recubrimiento metálico

En la figura 1 podemos observar dos probetas de ABS. La primera de ellas (Probeta a) no ha recibido ningún pretratamiento superficial mientras que en la probeta b se pueden observar las fisuras y rugosidades superficiales producidas por el baño químico aplicado. En los poros y fisuras formados por el baño activante comienzan las reacciones redox que se llevan a cabo entre el nucleador y su reductor. Para realizar la deposición electrolítica las probetas premetalizadas se colocaron como cátodo, mientras que se utiliza como ánodo una placa de acero inoxidable. Se establece una distancia de 2 cm entre ambos electrodos.

Luego de varios ensayos se comprueba que el voltaje óptimo de trabajo es 8 V y que el tiempo de deposición mínimo es de 1 minuto.

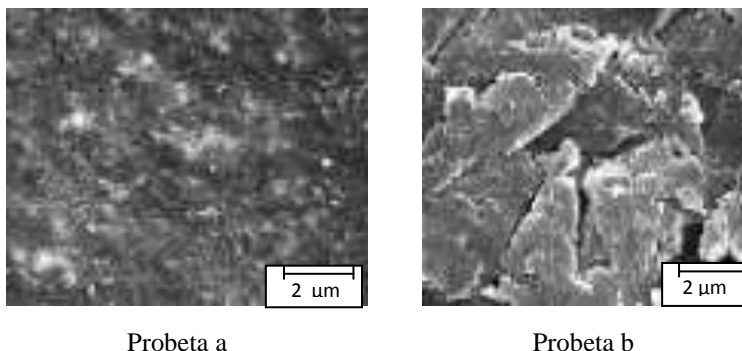


Figura 1: Chapas de ABS acondicionadas con ácido crómico/ácido sulfúrico – peróxido de hidrógeno, se pueden notar las microcavidades formadas en la superficie plástica (SEM 5000 x)

En los resultados experimentales se observa que posterior a los 10 minutos de deposición, no se agrega más metal a la capa que ha recubierto la probeta de ABS, y al ser el pH del baño inferior a 6, comienza la redisolución de la capa metálica formada, por lo cual es importante extraer la probeta recubierta antes de este tiempo de proceso. Luego de realizar la deposición electrolítica, se extrae la probeta del baño, se enjuaga con agua destilada, se deja secar y se mide el peso de metal depositado sobre la probeta. En figura 2 se pueden observar los pesos de depósito obtenidos cuando se ha utilizado como agente nucleador el paladio (curva a) y el cobre (curva b). Posteriormente se vuelve a recubrir la capa de cobre con una capa de níquel, para que sobre ésta sea posible realizar el cromado de la probeta.

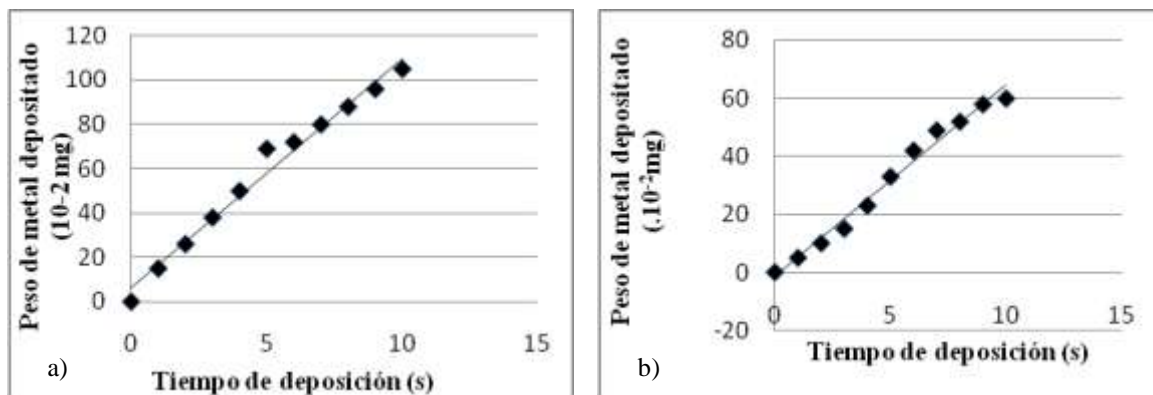
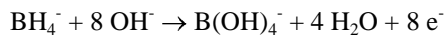


Figura 2. Peso de metal depositado cuando se utiliza como agente nucleador: a) Paladio, b) Cobre

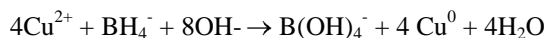
Como se puede observar en las gráficas, un mayor peso de metal depositado sobre ABS se obtiene cuando se emplea paladio como agente nucleador en lugar de cobre. En ambos casos los resultados experimentales muestran que la temperatura a la cual se realiza el tratamiento de la probeta con el agente nucleador debe ser superior a 70° e inferior a 100° (superando esta temperatura comienzan a evaporarse los solventes empleados, esto ocurre en el caso del acetato cúprico etílico).

3.2 Reducción química

Para que el ion Cu (+2) del acetato cúprico etílico actúe como catalizador debe ser reducido a Cu (0). Un reductor fuerte es usado. Es este trabajo se empleó borohidruro de sodio el cual ha sido propuesto por Seita et al. [6], debido a la alta eficiencia que presenta. Ciertamente, BH_4^- es un poderoso agente reductor cuya descomposición en solución básica produce 8 electrones según la siguiente ecuación:



El potencial redox E_0 ($\text{B(OH)}_4^-/\text{BH}_4^-$) es igual a 1.24 V a pH=14. Bajo estas condiciones, la reacción redox global es:



La capa de Cu depositada es de 15 μm , aproximadamente. Aun considerando que el peso de metal depositado sobre la probeta de ABS pretratada con Cu es menor que cuando se emplea Pd, la efectividad del borohidruro de sodio como agente reductor del cobre queda corroborada por la formación y crecimiento del recubrimiento metálico sobre el ABS.

3.3 Prueba de adherencia

La prueba de adherencia se aplicó sobre probetas de ABS recubiertas de Cu metálico cuyo agente nucleador fue Pd (0) y Cu. Las probetas tratadas con Pd como agente nucleador, se clasificaron como 5B en el test de adherencia, mientras que las probetas cuyo agente nucleador era Cu, tuvieron una adherencia de 3 B en los test de adherencia (Figura 3)

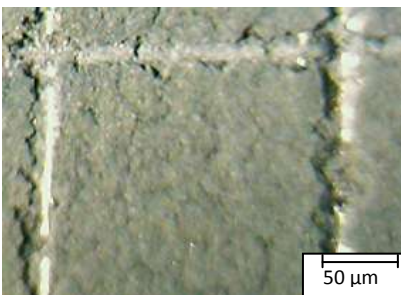


Figura 3. Vista superficial de una probeta de ABS recubierta con cobre posterior al tes de adherencia (aumento 20X)

4. CONCLUSIONES

- Se ha demostrado que es posible realizar el recubrimiento de probetas de ABS con una capa metálica de cobre. Previamente es necesario realizar un acondicionamiento superficial del sustrato polimérico.
- Para lograr el acondicionamiento de la superficie que permita la unión entre el metal y el polímero se deben realizar pretratamientos mecánicos y químicos, empleando baños oxidantes como ácido sulfúrico, ácido crómico o peróxido de hidrógeno.
- Para iniciar la reacción catalítica que permite la deposición de metal sobre el polímero es factible emplear paladio y también acetato de cobre etílico al 15 %. En ambos casos temperaturas deben estar comprendidas entre los 70 ° C y 100 ° C..
- La mejor adherencia de la capa metálica al sustrato plástico se logra empleando paladio como agente catalítico en lugar de cobre en estado metálico.
- El borohidruro de sodio es un agente reductor eficiente para reducir los iones $\text{Cu}(+2)$ presentes en la solución de acetato de sodio etílico a $\text{Cu}(0)$, necesario para comenzar el proceso autocatalítico de deposición de metal sobre superficie polimérica.

Los resultados de la investigación permitieron demostrar que es posible metalizar ABS utilizando como nucleador cobre, provisto a través de una solución de acetato de cobre en alcohol etílico y reducido en la superficie del polímero ABS con un agente reductor que en este caso es borohidruro de sodio. En esta

metodología libre de paladio, la adherencia de los depósitos metálicos al material polimérico no es tan buena como cuando se utiliza paladio como agente nucleador.

REFERENCIAS

1. L. Texeira y M. Santini “Surface conditioning of ABS for metallization without the use of chromium baths” *Journal of Materials Processing Technology* 170 (2005) 37–41
2. G.A. Krulik, Kirk, Othmer (Eds.), *Electroless Plating, Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 9, John Wiley & Sons, New York, NY, 1993, pp. 206–218.
3. D.M. Kulich, et al., ABS Resins, in: Kirk, Othmer (Eds.), *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 1, John Wiley & Sons, New York, NY, 1993, pp. 391–411.
4. M. Charbonnier, M. Romand, Y. Goepfert, D. Leonard, M. Bouadi “Copper metallization of polymers by a palladium-free electroless process” *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5478 – 5486
5. Designation: D 3359-02, *Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*, ASTM International, Aug. 10, 2002.
6. M. Seita, M. Kusaka, H. Nawafune, S. Mizumoto, *Plating Surf. Finish*. Vol 83 (1996) 57