

В. С. Моравський, А. М. Кучеренко, І. С. Якушик, Л. Дулебова¹, Т. Гарбач²
 Національний університет “Львівська політехніка”,
¹кафедра хімічної технології переробки пластмас,
²Технічний університет Кошице (Словаччина),
²Люблінська політехніка (Польща)

ТЕХНОЛОГІЯ МЕТАЛІЗАЦІЇ ГРАНУЛЬОВАНОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ

© Моравський В. С., Кучеренко А. М., Якушик І. С., Дулебова Л., Гарбач Т., 2018

Розроблено технологічні основи металізації гранульованої полімерної сировини. На прикладі гранульованого полівінілхлоридного пластикату показана доцільність використання механічної активації полімерної поверхні для одержання на ній суцільного металевого покриття у розчинах хімічної металізації. З використанням скануючої електронної мікроскопії досліджено поверхню активованого і металізованого полівінілхлоридного пластикату. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено фазовий склад мідного покриття, одержаного на полімерній поверхні хімічним відновленням металу у розчинах металізації.

Ключові слова: полімерні композити, полівінілхлорид, механічна активація, хімічна металізація, цинк, мідь.

W. Moravskiy, A. Kucherenko, I. Yakushyk, L. Dulebova, T. Garbacz

THE TECHNOLOGY OF METALLIZATION OF GRANULATED POLYMER RAW MATERIALS

© Moravskiy W., Kucherenko A., Yakushyk I., Dulebova L., Garbacz T., 2018

The technological bases of metallization of granular polymer raw materials were developed. The expediency of using a mechanical activation of a polymeric surface to obtain a continuous metal coating in it in solutions of chemical metallization on example of granular polyvinyl chloride plasticate is shown. The surface of activated and metalized polyvinyl chloride plasticate was investigated using a scanning electron microscopy. The phase composition of the copper coating obtained on the polymeric surface by the chemical reduction of the metal in the solutions of metallization was established with the method of X-ray diffraction analysis.

Key words: polymer composites, polyvinyl chloride, mechanical activation, chemical metallization, zinc, copper.

Постановка проблеми. Необхідність створення нових різновидів полімерних композиційних матеріалів викликана значним попитом сучасної техніки на такі матеріали. Полімерні композиційні матеріали усе ширше використовуються у різних вузлах і елементах приладо- і машинобудування. Сьогодні налагоджено виробництво широкого асортименту наповнювачів і полімерних матриць, що дає змогу використовувати полімерні композиційні матеріали як конструкційні матеріали, так і матеріали спеціального призначення.

В основу технології виготовлення полімерних композиційних матеріалів покладено фактично необмежені резерви регулювання їх властивостей. Використання специфічних властивостей наповнювачів (електро- і теплопровідність, термостійкість, магнітні властивості тощо) та

полімерної матриці (висока технологічність і хімічна стійкість) під час розроблення технологічних процесів одержання полімерних композиційних матеріалів дає змогу створювати матеріали з унікальними і наперед заданими властивостями.

Під час створення полімерних композиційних матеріалів спеціального призначення перспективним є використання металевих наповнювачів і високотоннажних термопластів як полімерної матриці. Таке поєднання дасть змогу одержувати матеріали з необхідними експлуатаційними, фізико-механічними і фізико-хімічними властивостями, а також порівняно низькою вартістю.

У цій роботі металізація гранульованої полімерної сировини використовується для відпрацювання основних принципів і закономірностей технології одержання металовмісних композитів внаслідок введення металевого наповнювача у полімерну матрицю за допомогою металізації поверхні вихідної полімерної сировини.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Металонаповнені полімерні композити становлять значний інтерес для одержання виробів, що характеризуються електро- і теплопровідністю, певними магнітними властивостями і при цьому мають низьку масу і високу технологічність [1, 2]. Такі матеріали переробляються у вироби високопродуктивними методами галузі переробки полімерів і в цей самий час вони можуть мати електропровідність, яка є близькою до провідності металів [3]. Покращення експлуатаційних властивостей полімерних композитів можна досягти, використовуючи як наповнювачі субмікронні або нанорозмірні металеві частинки [4]. Однак і в цьому випадку основною проблемою для одержання металонаповнених композитів, що характеризуються високими експлуатаційними властивостями, є погана диспергація металевого наповнювача у полімерній матриці. Одержання однорідних полімерних сумішей може бути досягнуте з використанням певних технологічних прийомів, зокрема, поверхневої модифікації наповнювача [5]. Також істотний вплив на властивості кінцевого матеріалу має і форма використаного металевого наповнювача; перевага надається наповнювачу у формі коротких волокон, лусок чи інших протяжних форм [6].

Мета роботи – розробити основи технології металізації гранульованої полімерної сировини і одержати металонаповнені полімерні композити.

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів. Для одержання металовмісних композитів у цій роботі запропоновано технологію введення металевого наповнювача у полімерну матрицю металізацією поверхні вихідної полімерної сировини [7, 8], для чого необхідно розробити високоефективну технологію металізації полімерної поверхні, яка б відрізнялась простотою, ефективністю та універсальністю.

Перевірка класичної технології металізації для можливості одержання металізованого полівінілхлоридного пластикату показала її низьку ефективність. Крім того, класична технологія металізації полімерів відзначається багатостадійністю і включає стадії обезжирення поверхні, її травлення, сенсibiliзацію, активування і власне стадію осадження металу (рис. 1) [9, 10].

Згідно з цією схемою, на першій стадії виконували обезжирювання поверхні гранул полівінілхлоридного пластикату етиловим спиртом під час перемішування протягом 30 хв. Після висушування обезжирені гранули пластикату піддавали травленню у чотирихлористому вуглеці, хромовій суміші або киплячій концентрованої азотній кислоті, час травлення в CCl_4 становив 30 хв, у хромовій суміші і азотній кислоті – 10 хв. Після промивання дистильованою водою і сушіння протравлені гранули обробляли у розчинні сенсibiliзації (кислий розчин хлориду олова) під час перемішування упродовж 2 хв.

Гранули пластикату після розчину сенсibiliзації одразу промивались гарячою дистильованою водою. Внаслідок такого промивання сорбовані на поверхні сполуки олова гідролізуються з утворенням малорозчинних продуктів $Sn(OH)_{1,5}Cl_{0,5}$, які міцно закріплюються на оброблюваній поверхні. Наступною стадією є активація, яка полягає в обробленні сенсibiliзованої

поверхні розчином каталітично активного металу. У нашому випадку був використаний аміачний розчин нітрату срібла. Час перебування гранул пластикату у розчинні активування становив 5 хв. Після сенсibilізації і активації поверхні гранули пластикату знову висушувались, що згідно з [11], підвищує міцність зчеплення металу з полімером. Завершальною стадією є міднення активованих гранул полівінілхлоридного пластикату у розчинні осадження (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 12; Трилон Б – 25; NaOH – 10; Формалін (40 %-й), мл/л – 25.

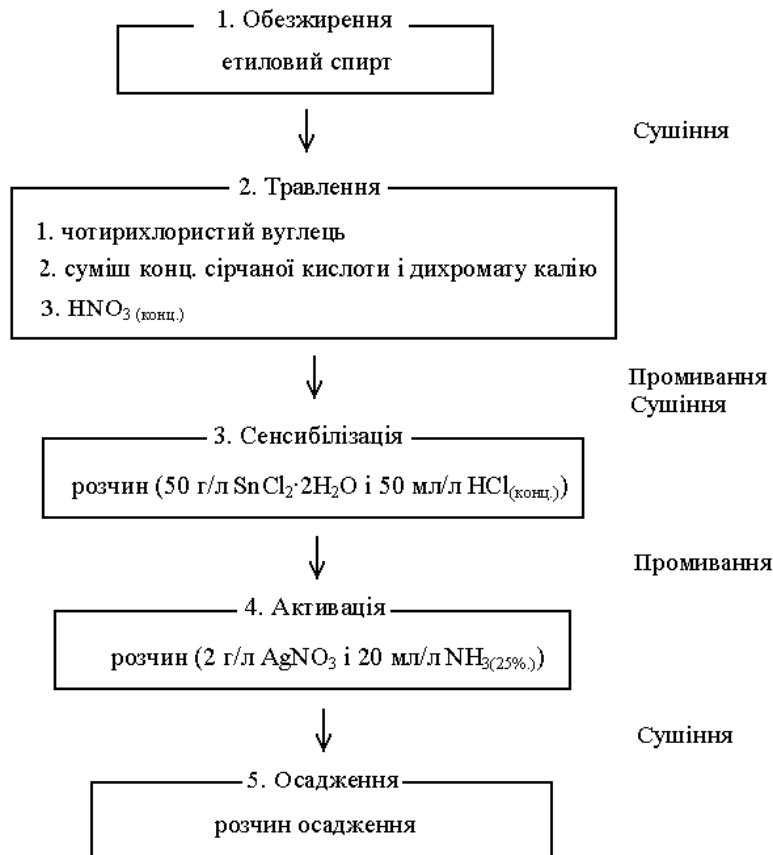
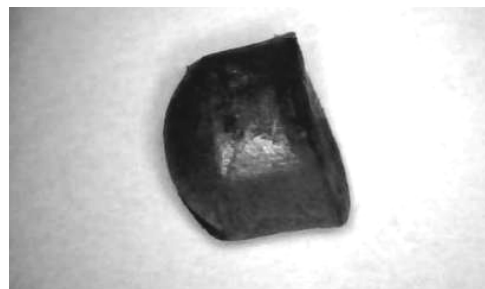


Рис. 1. Схема металізації полівінілхлоридного пластикату за класичною технологією

Одержані результати металізації за класичною технологією у разі використання як травильного агента чотирихлористого вуглецю показали, що у цьому випадку не вдається надати поверхні пластикату каталітичних властивостей і осадження міді відбувається тільки на незначних ділянках (рис. 2, а).



а



б

Рис. 2. Фотографії гранул ПВХ пластикату після металізації за класичною технологією: травильний агент: а – чотирихлористий вуглець; б – хромова суміш

Кращі результати металізації гранул полівінілхлоридного пластикату були отримані під час використання як травильного агента хромової суміші (рис. 2, б). Використання хромової суміші дає змогу сформувати мідне покриття на значній поверхні гранули, хоча швидкість осадження міді, як і у випадку CCl_4 , залишається низькою. Подібні результати металізації полівінілхлоридного пластикату, як і у випадку хромової суміші, були одержані і під час використання як травильного агента киплячої концентрованої азотної кислоти. Покриття формувалось на незначній поверхні з низькою швидкістю.

Таку особливість металізації полівінілхлоридного пластикату з використанням класичної технології можна пояснити присутністю у пластикаті добавок (дибутилфталат, соєва олія, стеарат кальцію, крейда), більшість з яких є гідрофобними речовинами. Для успішного проведення металізації полімерній поверхні необхідно надати гідрофільних властивостей для забезпечення доброї змочуваності поверхні розчинами активації і осадження. У класичній технології металізації за надання гідрофільності поверхні відповідає стадія сенсibiliзації з подальшим промиванням, у результаті якого на поверхні утворюються гідроксиди олова [11, 12]. Додатки, які входять до складу полівінілхлоридного пластикату, знижують ефективність стадії сенсibiliзації, в результаті чого поверхня залишається гідрофобною і малоактивною.

Отже, одержані результати використання класичної технології металізації показали її непридатність до формування на полівінілхлоридному пластикаті мідного покриття і подальшого одержання металовмісних композитів. Також необхідно зазначити, що класична технологія металізації відзначається необхідністю використання дорогіших металів є багатостадійною і вимагає багаторазового промивання та сушіння матеріалу.

З метою здешевлення та підвищення універсальності процесу металізації був запропонований новий спосіб надання поверхні полівінілхлоридного пластикату каталітичних властивостей [13]. Активація поверхні пластикату відбувалась у результаті обробки гранул пластикату у кульовому млині порошком активного металу (по відношенню до Cu), у цьому випадку Zn (рис. 2, в). Така спільна обробка у кульовому млині дає змогу одержати полімерну поверхню, насичену частинками каталітично активного металу, що міцно закріплені на поверхні пластикату (рис. 3).

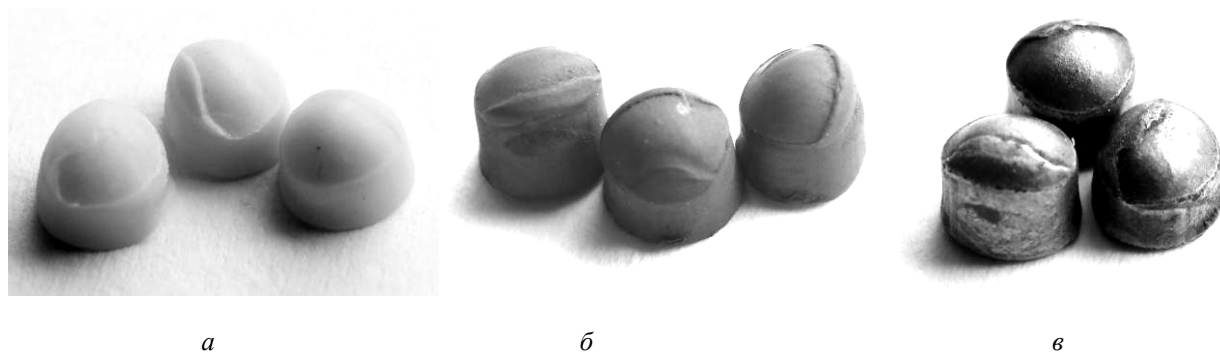


Рис. 3. Фотографії вихідних гранул ПВХ пластикату (а) після обробки у кульовому млині в присутності порошку цинку (б) і після металізації (в)

Дослідження виконані на растровому електронному мікроскопі у режимі контрасту по середньому атомному номеру (рис. 4) і детектування спектра характеристичного рентгенівського випромінювання поверхні (рис. 5) уможливили ідентифікувати склад поверхні полівінілхлоридного пластикату після обробки у кульовому млині.

На мікрофотографіях, виконаних у режимі контрасту (рис. 4), на поверхні полі-вінілхлоридного пластикату значною мірою присутній цинк (світлі області), поряд з цим є області з меншим вмістом цинку (темні), хоча їх площа незначна. Підтвердженням цього є спектр характеристичного рентгенівського випромінювання поверхні (рис. 6), на якому присутні, окрім піків цинку, піки хлору, кисню, кальцію, вуглецю, які належать до елементів вихідної полівінілхлоридної композиції.

Рис. 4. Мікрофотографії поверхні ПВХ пластикату, одержані в режимі контрасту по середньому атомному номеру

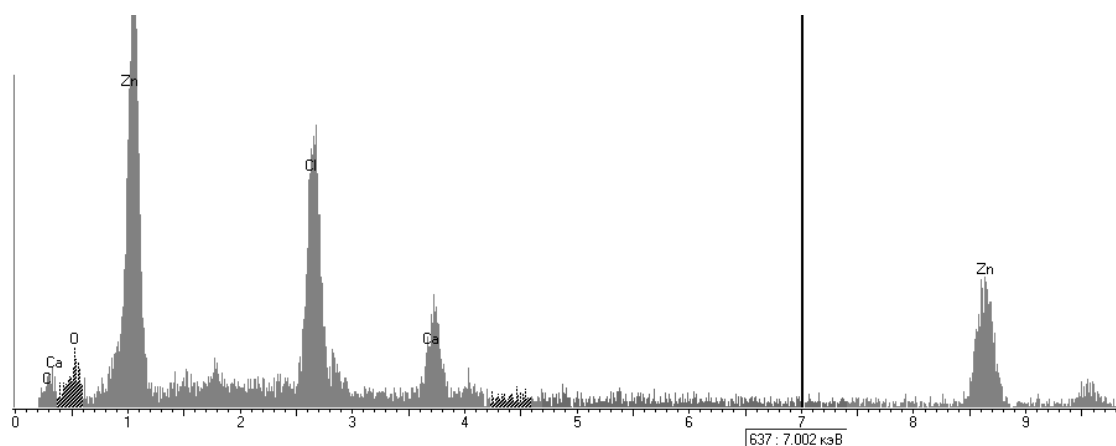
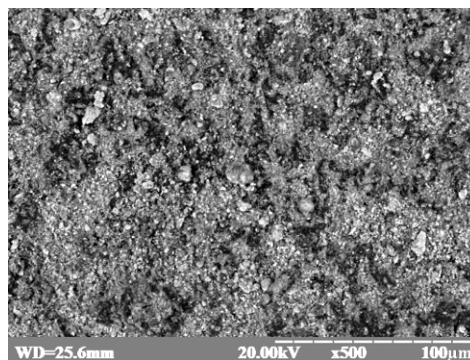


Рис. 5. Спектр характеристичного рентгенівського випромінювання поверхні ПВХ пластикату, одержаної після обробки у кульовому млині в присутності порошку цинку

Отже, запропонована технологія активації поверхні полівінілхлоридного пластикату є значно простішою, не вимагає використання небезпечних і дорогих речовин та дає змогу значно скоротити тривалість підготовчих стадій металізації.

Для хімічного осадження міді на активованій поверхні полівінілхлоридного пластикату був використаний розчин міднення, склад якого наведено вище. Тривалість перебування активованого полівінілхлоридного пластикату у розчині міднення становив 60 хв. В результаті осадження міді в розчині хімічної металізації була одержана якісна металева поверхня, яка суцільним шаром покриває поверхню полівінілхлоридного пластикату (рис. 3, в).

Дослідження металізованої поверхні полівінілхлоридного пластикату методом електронної мікроскопії також підтвердило, що поверхня рівномірно покрита шаром міді (рис. 6, 7).

Результати дослідження металізованої поверхні полівінілхлоридного пластикату у режимі контрасту (рис. 8) показують, що мідь під час осадження з розчину утворює суцільне, щільне покриття на поверхні полімеру. Спектр характеристичного рентгенівського випромінювання під час електронної мікроскопії у режимі контрасту (рис. 8) показує присутність на металізованій поверхні тільки лінії міді, що підтверджує суцільність сформованого покриття (відсутні лінії елементів, що входять до складу початкової ПВХ композиції). Необхідно відзначити також відсутність у спектрі характеристичного рентгенівського випромінювання піків, що відповідають кисню. Такий факт і раніше відзначався дослідниками під час використання трилонних розчинів хімічної металізації [11], які запобігають пасивації утвореного мідного покриття.

Для дослідження фазового складу сформованого мідного покриття був проведений його рентгеноструктурний аналіз (рис. 9).

Аналіз рентгенограми показав, що в одержаному мідному покритті присутні лише рефлекси, які відповідають фазі металічної міді (43°, 50°, 74°, 91°), і відсутні рефлекси, що відповідають фазам CuO (35°, 38°, 61°) і Cu_2O (29°, 36°, 61°). Таку особливість сформованого покриття, як відзначалося вище, можна пояснити відсутністю пасивації міді у трилонних розчинах металізації.

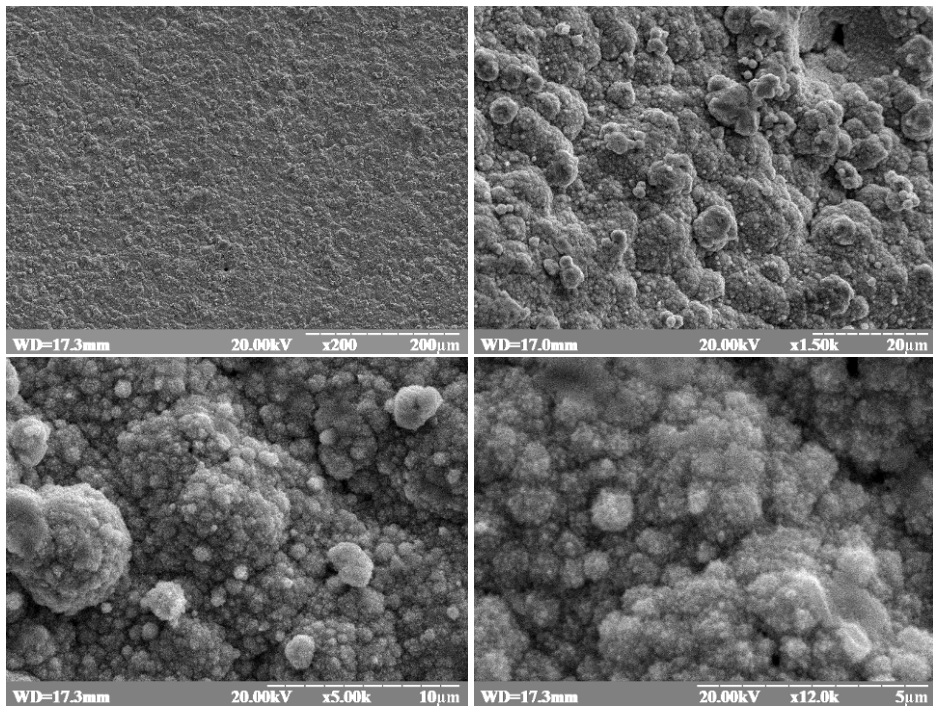


Рис. 6. Мікрофотографії поверхні мідного ПВХ пластикату

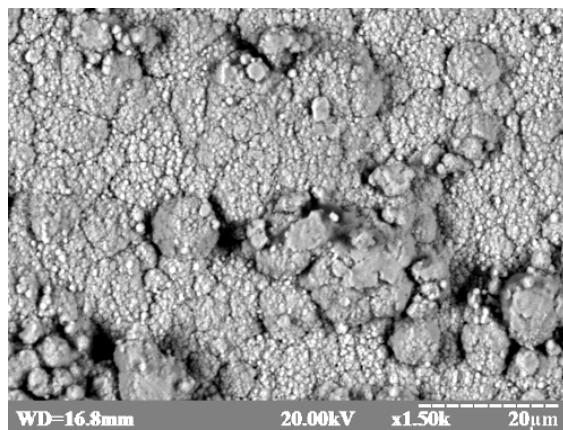


Рис. 7. Мікрофотографії поверхні мідного ПВХ пластикату одержані у режимі контрасту по середньому атомному номеру

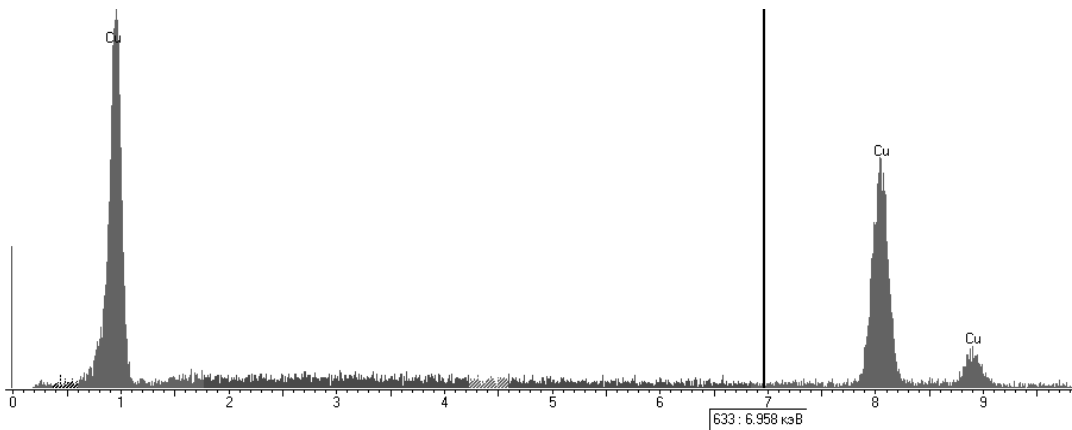


Рис. 8. Спектр характерного рентгенівського випромінювання мідного полівінілхлоридного пластикату

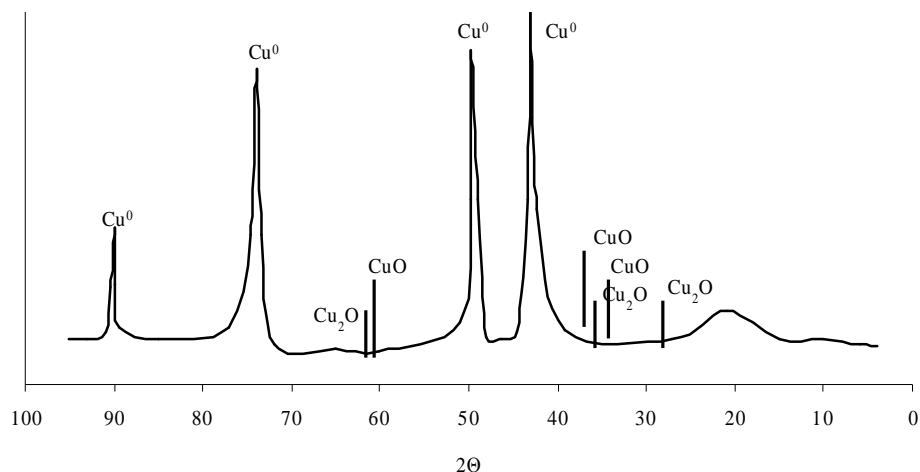


Рис. 9. Рентгенограма мідного покриття, одержаного хімічним відновленням

Розроблена технологія є гнучкою і може бути використана для металізації інших типів полімерів. Так, використовуючи як вихідну полімерну сировину гранульований поліетилен і поліамід, було одержане на їхній поверхні якісне мідне покриття (рис. 10).



Рис. 10. Міднені гранули поліетилену і поліаміду

Отже, використана технологія активації полімерної поверхні з подальшою її металізацією дає змогу:

- не проводити попередню трудомістку підготовку полімерної поверхні;
- спростити процес міднення, виключивши багатостадійні операції травлення, підвищення змочуваності полімерної поверхні, активації і сенсibiliзації поверхні дорогими реагентами, багаточисленні промивання і сушіння;
- пришвидшити процес міднення та скоротити загальну тривалість процесу;
- зробити процес економічнішим за рахунок виключення дорогих реагентів.

Висновки. Отже, розроблено універсальну технологію металізації гранульованої полімерної сировини, яка відзначається простотою та ефективністю. Ця технологія може бути використана для одержання високотехнологічних металовмісних полімерних композиційних матеріалів. Введення металу у полімерну матрицю у вигляді сформованого на полімерній поверхні металевого покриття забезпечить одержання металовмісних полімерних композитів, які відзначаються рівномірним розподілом металу у полімерній матриці. Одержання таких металонаповнених композитів відбуватиметься безпосередньо під час переробки металізованої полімерної сировини у виробі з використанням стандартного обладнання без ускладнення технології переробки. Властивості

одержаних виробів можна прогнозувати, а також змінювати вмістом металу на стадії металізації полімерної поверхні.

Робота виконана у межах теми ДБ/НПК (номер держ. реєстрації 0116U004410).

1. Pinto G. Conducting aluminum-filled nylon 6 composites / G. Pinto, A. Jimenez-Martj n// *Polymer Composites*. – 2001. – Vol. 22 (1). – P. 65–70.
2. Pinto G. Conducting polymer composites of zinc-filled nylon 6 / G. Pinto, M. B. Maidana // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2001. – Vol.82 (6). – P. 1449–1454.
3. Mamunya Y. P. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders / Y. P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, E. V. Lebedev // *European polymer journal*. – 2002. – Vol. 38 (9). – P. 1887–1897.
4. Tanaka T. Polymer nanocomposites as dielectrics and electrical insulation-perspectives for processing technologies, material characterization and future applications / T. Tanaka; G. C. Montanari; R. Mulhaupt // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. – 2004. – Vol. 11 (5). – P. 763–784.
5. Pukánszky B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future / B. Pukánszky // *European Polymer Journal*. – 2005. – Vol. 41 (4). – P. 645–662.
6. Nurazreena Metal filled high density polyethylene composites – electrical and tensile properties / Nurazreena, Luay Bakir Hussain, H. Ismail, M. Mariatti // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. – 2006. – Vol. 19 (4). – P. 413–425.
7. Моравський В. С. Металізація полівінілхлоридного пластикату хімічним відновленням в розчинах / В. С. Моравський, І. А. Тимків, П. Т. Боднарчук // *Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2016. – № 841. – С. 405–409.
8. Тимків І. А. Технології металізації полівінілхлоридного пластику та одержання композиту з підвищеними фізико-механічними властивостями / І. А. Тимків, В. С. Моравський, І. В. Качмарчик, О. В. Суберляк // *Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2015. – № 812. – С. 414–418.
9. Садаков Г. А. Гальванопластика: справ. пособ. / Г. А. Садаков. – М.: Машиностроение, 2004. – 400 с.
10. Медведев А. М. Технология производства печатных плат / А. М. Медведев. – М.: Техносфера, 2005. – 360 с.
11. Шалкаускас М. Химическая металлизация пластмасс / М. Шалкаускас, А. Ваишялис. – Л.: Химия, 1985. – 144 с.
12. Капица М. Активация поверхности диэлектрика / М. Капица // *Технологии в электронной промышленности*. – 2005. – № 5. – С. 22–25.
13. Моравський В. С. Дослідження ефективності активації порошкоподібного полівінілхлориду / В. С. Моравський, І. З. Дзяман, Н. М. Баран, А. М. Кучеренко, Л. Дулебова // *Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2017. – № 868. – С. 413–418.