

В. С. Моравський, І. А. Тимків, П. Т. Боднарчук
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас

МЕТАЛІЗАЦІЯ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНОГО ПЛАСТИКАТУ ХІМІЧНИМ ВІДНОВЛЕННЯМ У РОЗЧИНАХ

© Моравський В. С., Тимків І. А., Боднарчук П. Т., 2016

Наведено результати досліджень особливостей металізації активованої цинком поверхні полівінілхлоридного пластикату в розчинах хімічного відновлення. Досліджено вплив щільності завантаження полімерної сировини та початкового рН розчинів на швидкість і ефективність осадження міді на активованій полівінілхлоридній поверхні. Встановлено, що зміною щільності завантаження та початкового рН розчинів можна ефективно впливати на процес відновлення міді, а отже, контролювати вміст металу в металовмісних полімерних композитах, що одержані з таких матеріалів.

Ключові слова: полівінілхлорид, мідь, металізація, хімічне відновлення, кінетика.

W. S. Moravskyi, I. A. Tymkiv, P. T. Bodnarchuk

METALLIZATION OF PVC PLASTICATE BY CHEMICAL REDUCTION IN SOLUTIONS

© Moravskyi W. S., Tymkiv I. A., Bodnarchuk P. T., 2016

Article studies the features of metallization of zinc plating activated surface of PVC plastic compound in solvents of chemical recovery. Influences of polymers load density and initial pH of solvents at the speed and efficiency of deposition of copper on the surface of activated PVC was investigated. It was found that changes of density loading and initial pH solvents can effectively influence recovery of copper, and thus control the metal content in metal-polymer composites received from such materials.

Key words: PVC, copper metallization, chemical reduction, kinetics

Постановка проблеми. Металовмісні полімерні композиційні матеріали часто використовують під час виготовлення виробів різноманітного призначення. З них виготовляють конструкційні і функціональні вироби, струмопровідні частини обладнання, антистатичні вироби, резистивні електронагрівачі з ефектом саморегулювання, екрани радіоелектронної апаратури для захисту від різних електромагнітних випромінювань. Поширенню металовмісних полімерних композитів сприяє різке зниження металоємності, і як наслідок, маси виробів, висока корозійна стійкість та ремонтпридатність, що, своєю чергою, значно зменшує енерго- і трудоемкість виробництва.

У найпростішому випадку електропровідний металовмісний полімерний композит складається з однорідно розподілених у полімерній матриці дрібних металевих частинок. Недоліком такої системи є ізолюваність частинок і, як наслідок, відсутність наскрізної провідності композиту. Для появи помітної провідності концентрація частинок у матриці має бути високою, що різко погіршує фізико-механічні властивості композиту. Отже, питання створення композитів, що поєднують високі механічні та електричні властивості, є актуальним.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Полімер як матриця для створення композиційних матеріалів у деяких випадках відзначається суттєвим недоліком, а саме, низькою здатністю проводити теплову й електричну енергію [1–3]. Саме цим фактором пояснюється необхідність створення наповнених полімерних систем, в яких як наповнювачі використано дрібно- та нанодисперсні тепло- і електропровідні речовини. Поширені як наповнювачі, що покращують тепло- і електропровідність полімерних композитів, різні метали у вигляді порошків, волокон, тканин.

Практично усі відомі технології одержання наповнених полімерних матеріалів передбачають додаткову стадію поєднання полімерної матриці з наповнювачем з використанням різного змішуючого обладнання [4]. Одержання наповнених полімерів необхідної якості можливе лише при використанні вискоєфективного змішуючого обладнання, яке створює високі швидкості і напруження зсуву. Змішування в таких режимах приводить до механодеструкції вихідного полімеру, а отже, до зниження його фізико-механічних показників; крім того, змішування відбувається при підвищених температурах, що може спричинити додаткову термодеструкцію вихідного полімеру.

Запропоновано технологію одержання металовмісних полімерних композиційних матеріалів, за якою вилучено стадію змішування вихідного полімеру з металевим наповнювачем. Поєднання металу з полімером відбувається на стадії попередньої підготовки сировини, а саме металізацією поверхні гранул вихідного полімеру [5, 6]. Вводять метал в полімерну матрицю безпосередньо на стадії формування виробу з використанням стандартного обладнання. Розроблена технологія металізації полімерної поверхні вихідної сировини відзначається простотою (складається лише з двох стадій), не вимагає використання шкідливих та дорогих речовин і може бути застосована практично для будь-яких полімерів. Першою стадією є активація поверхні вихідної полімерної сировини, другою стадією є власне металізація активованої поверхні.

Активація поверхні вихідних гранул полімеру відбувається в результаті його обробки в кульовому млині в присутності порошку активатора. В результаті такої обробки порошок металу активатора міцно закріплюється на полімерній поверхні і на наступній стадії активує процес металізації у відповідних розчинах хімічного відновлення. Активацію поверхні ПВХ-пластикату проводили цинковим порошком, в якості розчину хімічної металізації було використано розчин CuSO_4 , комплексотворювач – трилон-Б, відновник – формалін.

Мета роботи. Дослідження металізації поверхні полівінілхлоридного пластикату в трилонових розчинах хімічного міднення.

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів. Кінетичні закономірності процесу відновлення міді в розчинах хімічного міднення встановлювали волюметричним методом за кількістю виділеного водню. Експериментально встановлено [7], що в трилонових розчинах кількості виділеного водню і осадженої міді є однаковими, тобто відношення $[\text{H}_2]/[\text{Cu}] = 1$. Ефективність осадження міді встановлювали за відношенням кількості металу, яка осіла на активованій поверхні полівінілхлоридного пластикату, до теоретичної кількості, що може відновитись з розчину. Концентрація $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 12 г/л; формалін (40 %) – 25 мл/л; трилон-Б – 25 г/л.

З метою вивчення впливу щільності завантаження вихідної сировини на швидкість та ефективність осадження міді було проведено ряд досліджень з різною початковою кількістю гранул полімеру (рис. 1), площа активованої поверхні гранул в 1 л розчину становила $(80 \div 480) \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$.

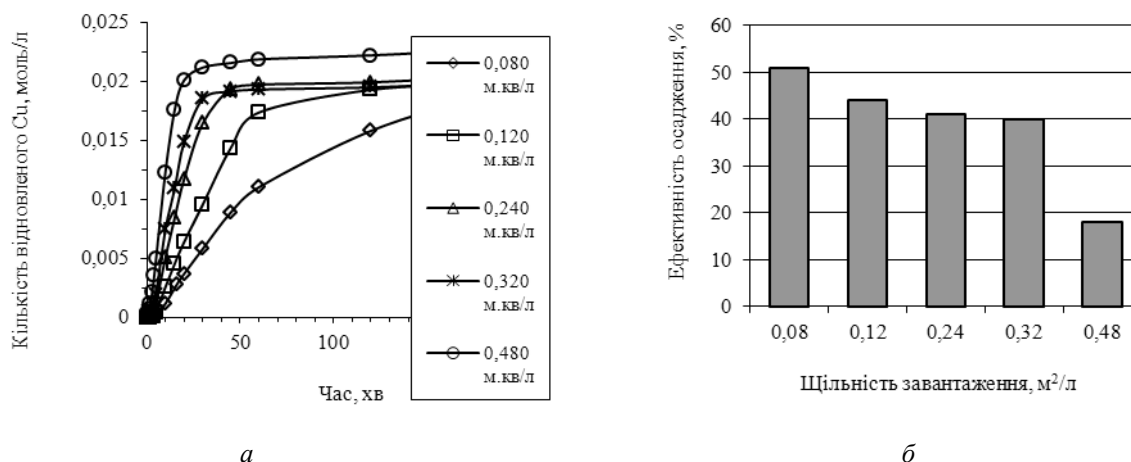


Рис. 1. Вплив щільності завантаження активованого ПВХ пластикату на швидкість відновлення міді (а) та ефективність відновлення міді (б) (початковий рН розчину 12,0)

Одержані результати свідчать, що щільність завантаження суттєво впливає як на швидкість відновлення міді, так і на ефективність її осадження. Із збільшенням щільності завантаження швидкість відновлення міді суттєво зростає, тоді як ефективність осадження зменшується.

Такий вплив щільності завантаження на вигляд кінетичних кривих відновлення міді можна пояснити різною зміною pH розчину під час відновлення міді (рис. 2).

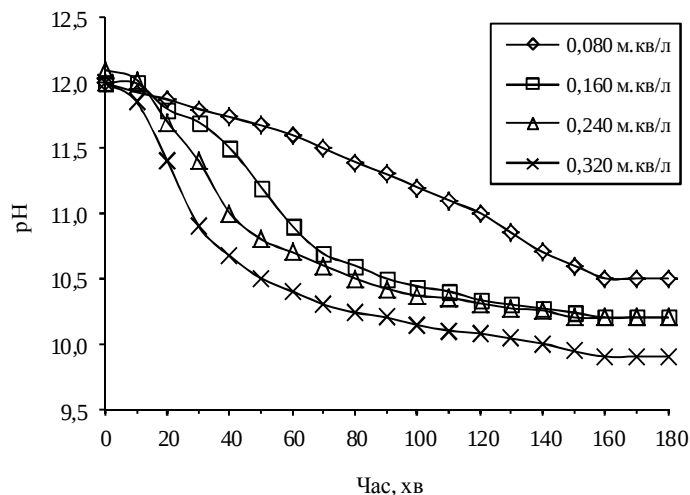


Рис. 2. Зміна pH розчину хімічного відновлення від щільності завантаження активованого ПВХ пластикату

Відновлення іонів міді формальдегідом відбувається за такою схемою [7]:



За цим рівнянням реакції для відновлення 1 моля Cu^{2+} необхідно 2 моля CH_2O і 4 моля лугу. Витрата лугу в ході реакції приводить до зниження pH розчину, що знижує швидкість реакції відновлення міді. При pH близько 11,0 швидкість реакції значно сповільнюється і за подальшого зниження нижче 10,5 припиняється. Висока початкова швидкість реакції у випадку більших щільностей завантаження приводить до швидкого зниження pH розчину і до значного сповільнення реакції.

Очевидно, різною швидкістю реакції можна пояснити і різну ефективність осадження міді залежно від щільності завантаження (рис. 1, б). У випадку низької щільності завантаження швидкість осадження і площа, на якій відбувається осадження, є малими, що сприяє утворенню щільного і міцного мідного покриття, яке добре закріплене на поверхні. Більші швидкості реакції, як і більша площа, на якій відбувається осадження, в цих умовах приводять, очевидно, до формування тонких нещільних плівок, які слабо закріплені на поверхні. Оскільки час реакції у всіх випадках був однаковим, а відновлення відбувалось при інтенсивному перемішуванні розчину, можна припустити, що створювались умови, за яких деяка частина міді відновлюється в об'ємі розчину (наприклад, на попередньо сформованих на активованій полімерній поверхні частинках міді, які відірвались від поверхні і перейшли у розчин), що проявляється зменшенням ефективності осадження, яка оцінювалась за кількістю осілого на гранулах металевих покриття.

Щоби визначити, чи можливо впливати на швидкість та ефективність відновлення міді, було досліджено металізацію ПВХ пластикату в розчинах з різним початковим pH (рис. 3).

Як бачимо, криві зміни pH розчинів під час відновлення міді в районі значень від 12,0 (рис. 2) до 12,5 є схожими і відзначаються суттєвим зниженням значення pH, для розчинів з початковим pH понад 12,7 таке зниження є незначним. Така особливість зміни pH розчину пов'язана з кількістю лугу, який необхідно ввести в розчин для одержання бажаного початкового значення pH. Для розчину з початковим pH 12,7 необхідна кількість лугу (NaOH) приблизно удвічі вища ніж для розчину з початковим pH 12,5. Отже, продукти реакції, що виділяються під час відновлення міді, нейтралізуються великим надлишком лугу, і значного зменшення pH розчину не спостерігається.

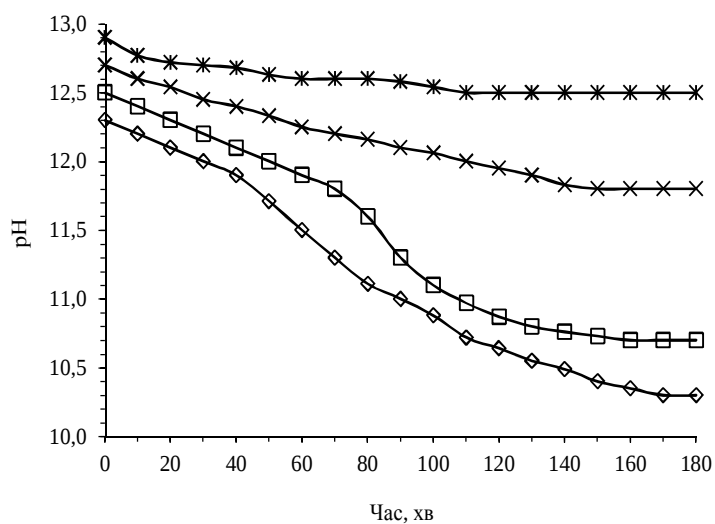


Рис. 3. Зміна рН розчинів хімічного відновлення (щільність завантаження $0,120 \text{ м}^2/\text{л}$)

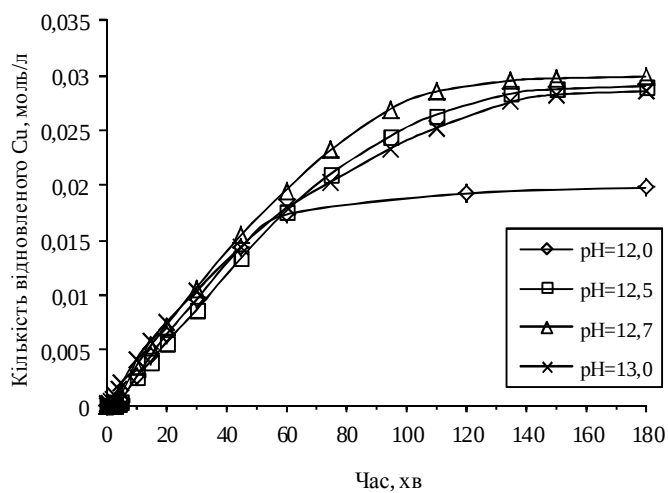


Рис. 4. Кінетичні криві відновлення міді на активованій поверхні ПВХ пластикату залежно від початкового рН розчину (щільність завантаження $0,120 \text{ м}^2/\text{л}$)

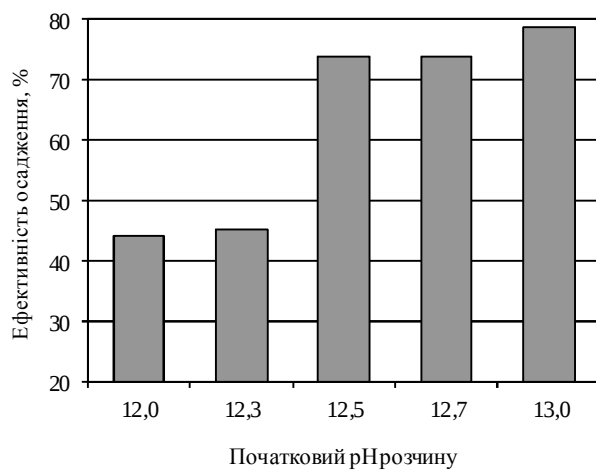


Рис. 5. Ефективність осадження міді на активованій поверхні ПВХ пластикату залежно від початкового рН розчину (щільність завантаження $0,120 \text{ м}^2/\text{л}$)

Аналізуючи вплив початкового рН розчину на вигляд кінетичних кривих відновлення міді (рис. 4), можна стверджувати, що на початковому етапі реакції значення рН розчину не має жодного впливу на швидкість реакції. Подальше зниження швидкості реакції спричиняють різні чинники. У випадку розчинів з початковим рН=12,0, як було зазначено вище, реакція припиняється через витрату лугу і зниження рН до значень при яких проходження реакції стає неможливим. Для розчинів з висщими значеннями рН сповільнення реакції пояснюється зменшенням концентрації інших реагентів, зокрема CuSO_4 , про що свідчить знебарвлення розчину.

На ефективніше використання реагентів у випадку розчинів з вищим початковим рН також вказує і більша кількість міді, осадженої на активованій поверхні ПВХ пластикату (рис. 5).

Такі високі значення ефективності осадження у випадку використання розчинів з вищим початковим рН порівняно з розчинами з нижчим рН можна пояснити більшою глибиною проходження реакції, а отже, і вищими значеннями маси відновленої міді.

Висновки. Результати досліджень дають змогу встановити оптимальні умови та ефективно впливати на процес відновлення міді на активованій полімерній поверхні в розчинах хімічної металізації. Змінюючи швидкість та ефективність осадження міді на полімерній поверхні, можна контролювати вміст металу в полімерних композитах, що одержані з таких матеріалів, отже, і впливати на їх властивості.

1. Мамуня Є. П. *Електроактивні полімерні матеріали* / Є. П. Мамуня, М. В. Юрженко, Є. В. Лебедєв, В. В. Левченко, О. В. та ін. – К.: Альфа Реклама, 2013. – 402 с. 2. Блайт Э.Р. *Электрические свойства полимеров* / Э. Р. Блайт, Д. Блур; пер. с англ. – М.: Физматлит, 2008. – 376 с. 3. Кербер М. Л. *Полимерные композиционные материалы* / М. Л. Кербер, Г. С. Головкин, Ю. А. Горбаткина и др. – СПб.: Профессия, 2008. – 460 с. 4. Кулезнев В. Н. *Смеси и сплавы полимеров* / В. Н. Кулезнев. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. – 216 с. 5. *Metal-containing thermoplastic polyvinylchloride composites* / Moravskyi Volodymyr, Tymkiv Iryna, Garbacz Tomasz, Duleba Branislav, // W: *Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites*. Vol. 3, [Red:] Sikora Janusz, Greškovič František, Suberlyak Oleh – Lublin: Politechnika Lubelska, 2015. – S. 113–126. 6. 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 Нац. ун-ту “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – 2015. – № 812. – С. 414–418. 7. Шалкаускас М. *Химическая металлизация пластмасс* / М. Шалкаускас, А. Ваишялис. – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1985. – 144 с.