

УДК 691.175.743; 621.793.3
DOI: 10.15587/1729-4061.2018.131446

Дослідження впливу концентраційних чинників на процес хімічної металізації порошкоподібного полівінілхлориду

В. С. Моравський, А. М. Кучеренко, М. Я. Кузнецова, І. З. Дзяман,
О. М. Гриценко, Л. Дулебова

Проведено дослідження впливу концентрації компонентів розчинів хімічної металізації на процес відновлення міді на активованій полівінілхлоридній поверхні. Встановлено, що зміною концентрації сульфату міді, трилону Б і формальдегіду можна ефективно впливати на процес металізації. Показано, що в результаті втрати розчинами хімічної металізації стабільності і утворення колоїдних розчинів не вдається одержати металізовану полімерну сировину, оскільки відновлення міді відбувається в об'ємі розчину. Відновлення міді в об'ємі розчину викликано присутністю нерозчинних колоїдних частинок гідроксиду міді, які є центрами початку відновлення міді. На таких центрах відновлення міді відбувається в результаті реакції взаємодії з формальдегідом і високим виходом водню. Встановлено, що формування мідного покриття на активованій полімерній поверхні відбувається лише у випадку коли мольна концентрація трилону Б є рівною або більшою концентрації CuSO_4 , тобто при використанні істинних розчинів хімічної металізації. Основним чинником, що визначає стабільність розчинів хімічної металізації є комплексоутворення. Показано, що концентрація трилону Б нижче 40 ммоль/л є недостатньою для зв'язування усіх іонів Cu^{2+} в комплекс, який перешкоджає утворенню нерозчинного гідроксиду міді в лужному середовищі. Зростання концентрації трилону Б вище 53 ммоль/л позначається на зменшенні частки міді, яка перебуває у формі гідроксиду і утворенні істинних розчинів. Встановлено, що основний вплив на механізм відновлення міді у випадку істинних розчинів має концентрація сульфату міді і луку. Зростання значення рН розчинів хімічної металізації вище 12 позначається на збільшенні частки міді, що відновлюється в результаті обмінної реакції з цинком

Ключові слова: концентрація розчинів, оптимізація, металополімерні композиції, функціональні композиції, полівінілхлорид, хімічне відновлення, металеві наповнювачі

1. Вступ

В сучасних умовах швидкоплинності ринку і попиту споживачів виникає необхідність у створенні нових високоякісних виробів, виробництво яких займає мінімальні часові і економічні витрати, в порівнянні з традиційними методами обробки. Полімери знайшли широке використання в якості конструкційних і інженерних матеріалів головним чином завдяки властивостям, які роблять такі матеріали технологічнішими в порівнянні з металами. Полімери володіють високою стійкістю до корозії, низькою питомою масою, естетичним зовнішнім

виглядом і т. д. Такий клас конструкційних і інженерних матеріалів в останні роки всебічно вивчається і знаходить широке застосування в різних галузях техніки і в найсучасніших технологіях: інформаційних, комп'ютерних, екологічних тощо.

Однак полімерні матеріали також мають і ряд недоліків, які не є притаманними для металів. В порівнянні з металами полімери мають меншу механічну міцність, відносно низьку термічну стабільність і т. д. Таким чином, логічним є об'єднати полімери і метали в матеріали, які володітимуть перевагами вихідних речовин з мінімальною кількістю їх недоліків.

Металонаповнені полімерні композити як матеріали, що поєднують найкращі властивості полімеру і металу, характеризуються рядом нових властивостей, які є відсутніми у вихідних матеріалів. Такі композиційні матеріали складаються з двох або більше компонентів, які діаметрально відрізняються за своїм хімічним складом і є розділені чітко вираженим шаром полімеру. Композиційні матеріали є неоднорідними в мікромасштабі і однорідними в макромасштабі. Склад, форму і розподіл компонентів таких композиційних матеріалів можна передбачити на стадії проектування і одержання. Властивості кінцевого металонаповненого полімерного композиту певним чином є пов'язані з кожним з компонентів.

Використання розробленого методу введення металевго наповнювача в полімерну матрицю на стадії одержання кінцевого виробу в результаті металізації поверхні вихідної полімерної сировини [1, 2] є цікавим з погляду можливості одержання високотехнологічних матеріалів. Обов'язковим етапом розроблення ефективної технології металізації полімерної сировини є дослідження, які спрямовані на встановлення оптимальних складів розчинів хімічної металізації. Така інформація є необхідною для одержання виробів з металонаповнених полімерних композитів, які характеризуються високими і прогнозованими технологічними та експлуатаційними властивостями.

Принципи, що лежать в основі розробленої технології, дозволяють одержати високонаповнені полімерні композити. Збільшення кількості металу в кінцевому матеріалі можна досягти підвищенням концентрації компонентів розчинів хімічної металізації. Інформація про вплив концентраційних чинників на процес одержання металізованої полімерної сировини є необхідною для підвищення ефективності розробленої технології металізації порошкоподібної полімерної сировини і збільшення кількості металу, який можна ввести в полімерний композит.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Полімерні композиційні матеріали, що містять металеві наповнювачі, знаходять широке використання в електротехнічній [3] і електронній [4, 5] промисловості, а також як матеріали для технічного обслуговування [6].

Присутність металевих частинок в полімерній матриці сприяє більш високій густині, кращій термостабільності матеріалі на основі ABS [7], поліетилену низької густини [8], поліпропілену і поліетилену високої густини [9], створює бар'єр для високочастотного випромінювання [10] і забезпечує наяв-

ність магнітних властивостей [11]. Такі матеріали знаходять використання як датчики і сенсори [11, 12]. Введення металевго наповнювача в полімерну матрицю стає більш складним у випадку використання наповнювача у вигляді волокон, лусок або інших протяжних форм, однак це гарантує вищі експлуатаційні властивості [13].

Перспективним напрямком використання металонаповнених полімерних композитів є їх застосування в якості екрануючих матеріалів. Це викликано значним зростанням кількості портативних джерел електромагнітного випромінювання, до яких можна віднести мобільні телефони, планшети, ноутбуки та інші прилади, для роботи яких необхідне підключення до мереж мобільного зв'язку. Захист таких пристроїв від електромагнітного випромінювання є необхідною умовою підтримання їх нормальної роботи. Проблеми при створенні таких композитів полягають у тому, що для забезпечення необхідного рівня захисту в полімерну матрицю необхідно ввести значну кількість наповнювача для досягнення порогу перколяції [14–16]. Висока концентрація наповнювача не лише збільшує вартість і масу виробу, але також знижує технологічність матеріалу [17, 18].

Високий рівень вмісту наповнювача, при якому досягається явище перколяції, насамперед викликаний особливостями механізму провідності, який реалізується в металонаповнених полімерних композитах. В таких матеріалах вміст металевго наповнювача має вирішальний вплив на провідність композиту. За низького вмісту наповнювача провідність композиту практично не змінюється в порівнянні з провідністю полімерної матриці і зростає із збільшенням вмісту наповнювача [19, 20]. При цьому можливі два механізми реалізації провідності: в результаті тунелювання або перколяцією [21]. Тунельний механізм полягає у перенесенні електронів між окремими металевими частинками, що є наслідком ефекту тунелювання електронів через дуже тонкий ізолюючий шар. В цьому випадку провідні частинки залишаються розділеними в просторі, однак мають знаходитись дуже близько. Перколяція – це провідність в результаті безпосереднього фізичного контакту поверхонь провідних частинок між собою. Обов'язковою умовою виникнення явища перколяції є достатній вміст провідного наповнювача для утворення взаємопов'язаної провідної мережі, яка проходить через увесь композит. При досягненні порогу перколяції провідність різко зростає.

З метою зменшення кількості наповнювача, необхідного для досягнення порогу перколяції, останнім часом широко досліджуються різні анізотропні і протяжні металеві наповнювачі. Зниження кількості мідного наповнювача, необхідного для досягнення порогу перколяції, було одержано використанням вспінених гранул на основі поліакрилонітрилу [22]. На такі вспінені гранули хімічно осаджувалась мідь з наступним пресуванням. Це дозволило одержати композиційний матеріал, що включає металевий наповнювач у вигляді двохмірних сплюснутих еліпсоїдів. Така структура наповнювача забезпечує високі екрануючі властивості композиту. Для створення ефективного екрануючого композиту на основі полістиролу і мідних нанодротин було використано метод, який включає використання розчинників. Метод передбачає одержання розчи-

нів полістиролу і мідних нанодротин, змішування розчинів, обробку ультразвуком і сушіння [23]. Також металеві нанодротини для створення екрануючих матеріалів були використані в роботі [24]. На прикладі полівініліденфториду і наночастинок міді [25] та алюмінію [26] показано, що полімерні композити володіють хорошим балансом між екрануючою здатністю та масою і можуть бути реальними конкурентами металів для захисту від електромагнітного випромінювання. Таким чином, можна констатувати, що експлуатаційні властивості металонаповнених полімерних композитів залежать не лише від кількості і природи, а і від форми використаного металевого наповнювача.

Без сумніву, що властивості металонаповнених композитів, крім вмісту і форми металевого наповнювача, також визначаються методом їх одержання. Перехід до протяжних наповнювачів дозволяє підвищити основні експлуатаційні властивості композитів лише у випадку формування в полімерному композиті певної структури, що важко реалізувати при використанні класичних методів змішування. Крім того, затрати на одержання 1D і 2D наповнювачів і сьогодні залишаються значними. Використання розчинників і розчинів в процесах одержання металонаповнених композитів дозволяє вирішити ряд проблем. Однак на даний момент переважна більшість публікацій по металонаповненим композитам зосереджена на дослідженні взаємозв'язку властивостей кінцевих матеріалів лише з вмістом і формою наповнювача. Відсутньою є інформація про вплив концентраційних факторів на процес формування металевих наповнювачів і властивості матеріалів одержаних з них.

3. Мета і задачі досліджень

Метою даної роботи було встановити вплив концентрації компонентів розчину хімічної металізації на ефективність осадження міді на активованій полімерній поверхні.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

– дослідити вплив концентрації компонентів розчинів хімічної металізації на кінетичні закономірності відновлення міді на механічно активованій цинком полівінілхлоридній поверхні;

– дослідити особливості формування мідного покриття на активованому порошкоподібному полівінілхлориді;

– встановити оптимальні концентрації компонентів розчинів хімічної металізації для одержання металізованого порошкоподібного полівінілхлориду.

4. Матеріали і методи досліджень

Для досліджень використовували описаний в роботі [27] активований дрібнодисперсним цинком порошкоподібний суспензійний полівінілхлорид.

Осадження міді проводили в нестабілізованих розчинах хімічного відновлення [28], які складаються з сульфату міді, трилону Б і формаліну в якості комплексоутворювача і відновника. Зміна концентрації реагентів розчинів хімічної металізації знаходилась в межах (ммоль/л): CuSO_4 – $48,07 \div 192,26$; NaOH – $250,02 \div 1000,08$; трилону Б – $13,43 \div 268,64$ і формальдегіду – $366,3 \div 1465,20$.

Для побудови кінетичних кривих було проведено експериментальні дослідження вимірювання об'єму водню, що виділяється при металізації активованої полімерної поверхні, в часі. Процес міднення активованого ПВХ досліджували волюметричним методом, який оснований на вимірюванні об'єму газу, що виділяється в результаті хімічної реакції.

Прилад для вимірювань складався з реакційної ємності, газової бюретки і зрівноважуючої груші. Газовий об'єм бюретки за допомогою шлангів з'єднувався з реакційною ємністю, а водяний об'єм з зрівноважуючою грушою. Об'єм газових бюреток вибирався виходячи з максимально можливої кількості виділеного водню.

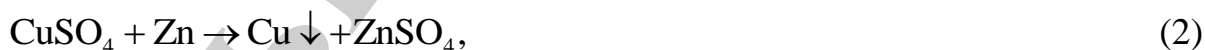
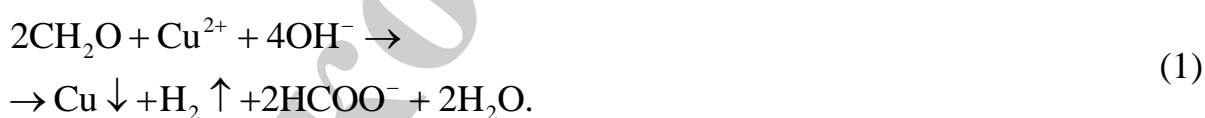
Об'єм водню, утворений при відновленні міді, визначався за об'ємом витісненої з бюретки води. Згідно літературних даних [28], при відновленні одного моля міді в трилонних розчинах хімічної металізації, виділяється один моль водню, що дозволяє одержати залежність зміни концентрації міді в розчині хімічної металізації в часі, тобто, кінетичні криві відновлення міді. Представлені кінетичні криві є усередненим результатом ряду досліджень, відносна похибка вимірювань яких не перевищує 2 %.

Одержані експериментальні дані, з найвищою величиною достовірності ($r \approx 0.99$, $S \approx 0.009$), апроксимуються функцією Гомпертца вигляду $y = a \exp(-\exp(b - cx))$.

Наведена функція (Gompertz Relation) одержана в програмному середовищі CurveExpert 1.4.

5. Результати досліджень впливу концентрації компонентів розчинів хімічної металізації на процес відновлення міді

Аналізуючи можливі реакції, в результаті яких відбувається відновлення іонів міді в розчині хімічного відновлення [27]:



можна стверджувати, що основним концентраційним чинником, який визначатиме швидкість реакції, є концентрація CuSO_4 . При цьому концентрація інших реагентів в реакції (2) не матиме ніякого впливу. Ще одним реагентом, який не приймає участі в реакції, однак без якого неможливо сформулювати якісне металеве покриття на полімерній поверхні, є трилон Б [28].

Проведені дослідження кінетики відновлення міді в залежності від концентрації трилону Б показали, що даний реагент має суттєвий вплив на перебіг реакції (рис. 1).

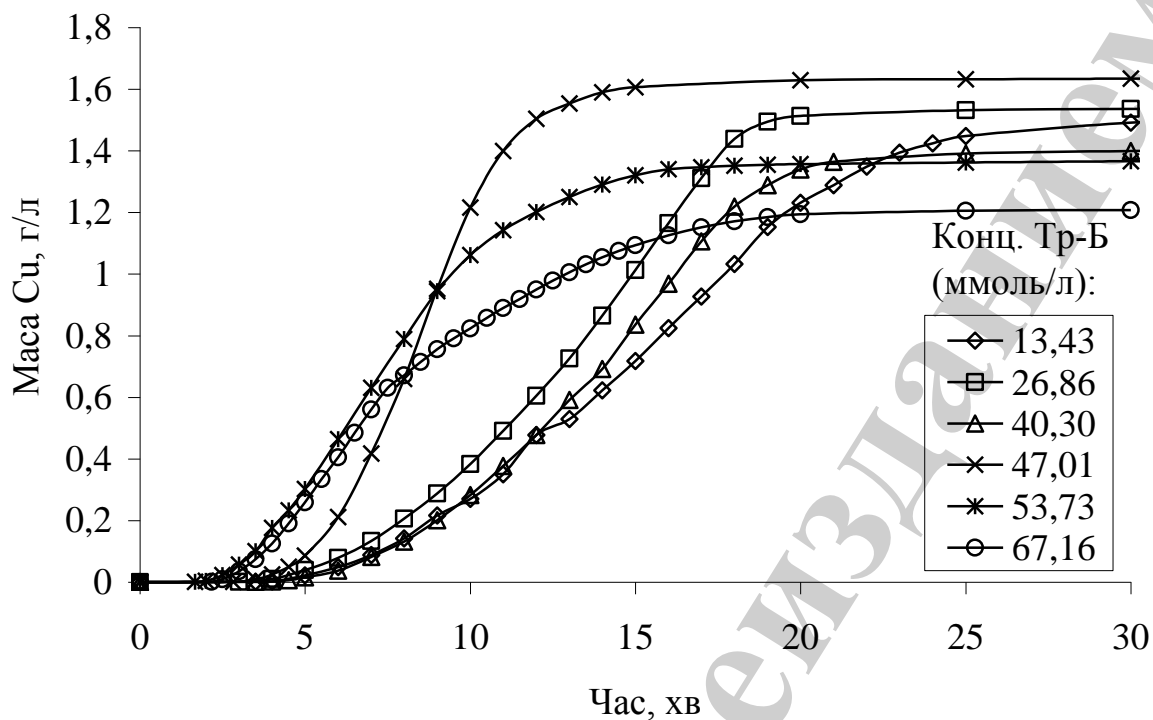


Рис. 1. Кінетичні криві відновлення міді на активованій поверхні ПВХ. Концентрація (ммоль/л): NaOH – 250,02; CuSO₄ – 48,07; формальдегід – 366,3. Вміст цинку – 15,3 мас. %

В залежності від концентрації комплексоутворювача, можна виділити дві групи кінетичних кривих, які відрізняються швидкістю реакції відновлення міді. Для першої групи характерна низька концентрація комплексоутворювача (13,43–40,30 ммоль/л), другої – висока (53,73–67,16 ммоль/л). Окремо необхідно відзначити кінетичну криву, одержану в розчині хімічної металізації з концентрацією комплексоутворювача 47,01 ммоль/л.

Такий вплив концентрації трилону Б на кінетику відновлення міді, очевидно, можна пояснити комплексоутворенням з іонами міді. За низької концентрації трилону Б його є недостатньо для зв'язування усіх іонів Cu²⁺ в комплекс, який перешкоджає утворенню нерозчинного гідроксиду міді в лужному середовищі. Зростання концентрації трилону Б позначається на зменшенні частки міді, яка перебуває у формі гідроксиду (колоїдний розчин) і утворенні істинних розчинів.

Така залежність є більш вираженою для розчинів хімічної металізації з різним вмістом комплексоутворювача при вищому рН (рис. 2).

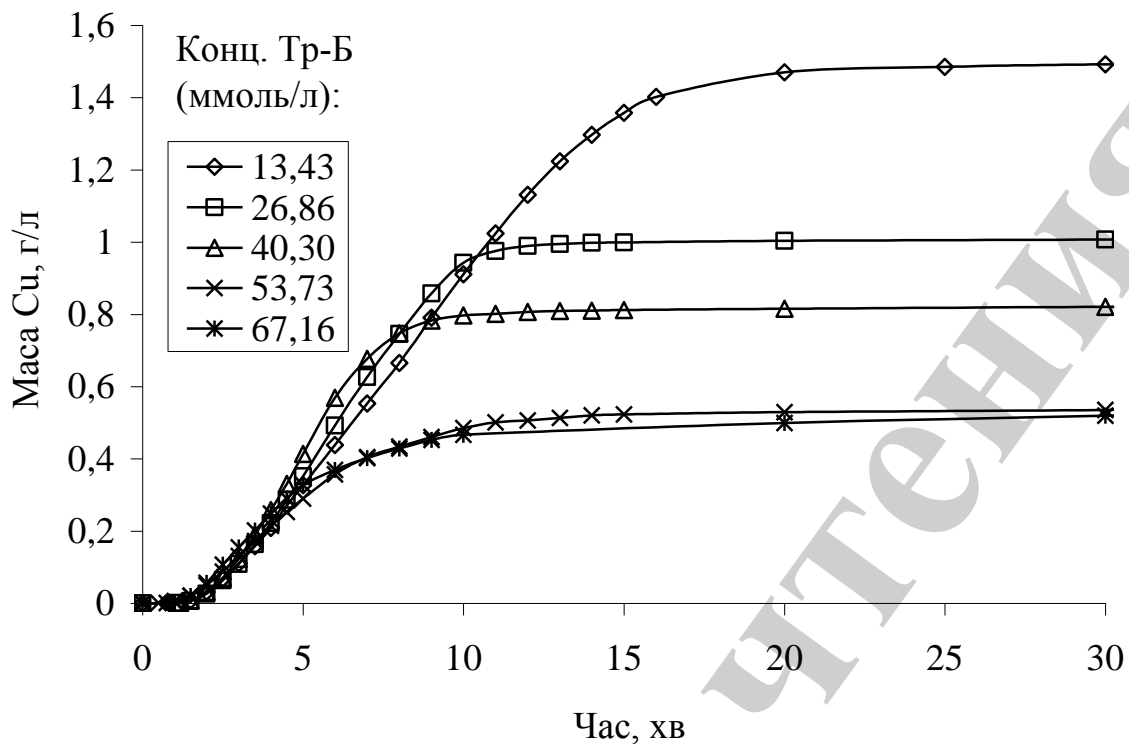


Рис. 2. Кінетичні криві відновлення міді на активованій поверхні ПВХ. Концентрація (ммоль/л): NaOH – 562,54; CuSO₄ – 48,07; формальдегід – 366,3. Вміст цинку – 15,3 мас. %

В даному випадку існує суттєва залежність між концентрацією комплексоутворювача і кількістю відновленої формальдегідом міді. При цьому початкова швидкість реакції в усьому діапазоні концентрацій є практично однаковою і не залежить від концентрації комплексоутворювача. До концентрації трилону Б в розчині металізації 40,3 ммоль/л спостерігається утворення нерозчинного гідроксиду міді, вміст якого знижується із збільшенням вмісту комплексоутворювача. Саме присутністю гідроксиду міді і низькою стабільністю розчину можна пояснити високий відсоток відновлення міді за участю формальдегіду.

Як і для розчинів з нижчим рН, присутність нерозчинного гідроксиду міді і низька стабільність розчинів сприяють проходженню реакції відновлення міді в об'ємі розчинів. Оскільки метал-активатор є міцно закріпленим на полімерній поверхні, в об'ємі розчинів хімічної металізації можливою є лише реакція відновлення міді за участю формальдегіду.

Збільшення концентрації комплексоутворювача дозволяє одержати стабільні істинні розчини. Для таких систем відновлення міді в об'ємі розчину є малоймовірним, що призводить до відновлення міді на активованій полімерній поверхні за участю цинку. Це, в свою чергу, позначається на зменшенні кількості відновленої формальдегідом міді, відсоток якої складає близько 17 % від теоретичного вмісту.

Підтвердженням такого механізму відновлення міді в істинних і колоїдних розчинах хімічної металізації можуть служити мікрофотографії, одержані з використанням скануючого електронного мікроскопу (рис. 3, 4).

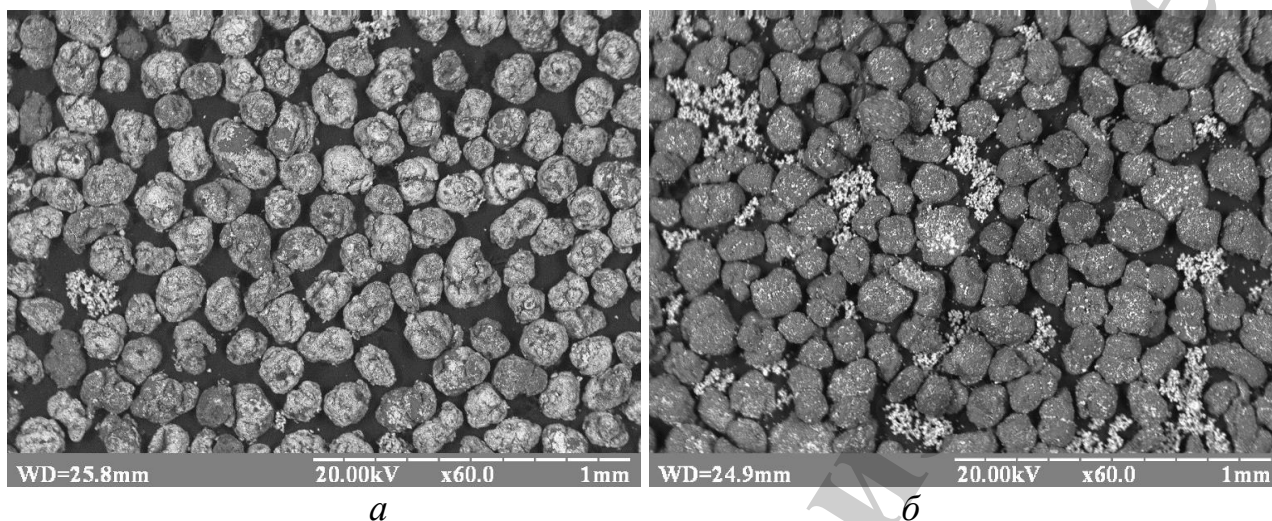


Рис. 3. Мікрофотографії металізованого ПВХ, одержані в режимі контрасту по середньому атомному номеру: *a* – металізація в істинному розчині; *б* – металізація в колоїдному розчині

Полівінілхлоридні частинки, що були металізовані в істинних розчинах, відзначаються високим ступенем покриття поверхні металом, про що свідчать світлі області на мікрофотографіях, одержаних в режимі контрасту по середньому атомному номеру. Поверхня полівінілхлоридних частинок, металізованих в колоїдних розчинах, навпаки, характеризується відсутністю суцільного шару металу. Відновлений метал присутній на поверхні у вигляді окремих крапель, які утворились на місцях закріплення металу активатора на полімерній поверхні. На мікрофотографіях також присутня значна кількість металевих частинок, які ніяк не зв'язані з полімерною поверхнею і, очевидно, утворені в об'ємі розчину.

Про точкове відновлення міді на полімерній поверхні і відсутність суцільного шару металу можна судити з аналізу мікрофотографій (рис. 4). Крім того, необхідно відзначити значно більші розміри утворених в об'ємі розчину металевих частинок (агломератів) в порівнянні з відновленими на полімерній поверхні.

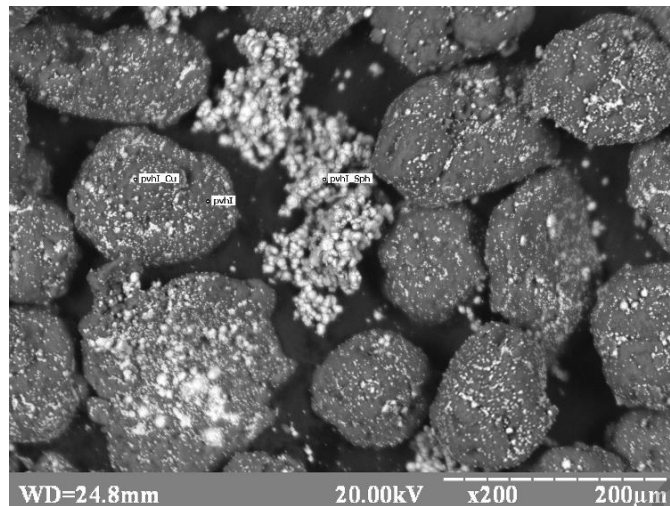


Рис. 4. Мікрофотографія поверхні металізованого в колоїдному розчині ПВХ, одержана в режимі контрасту по середньому атомному номеру

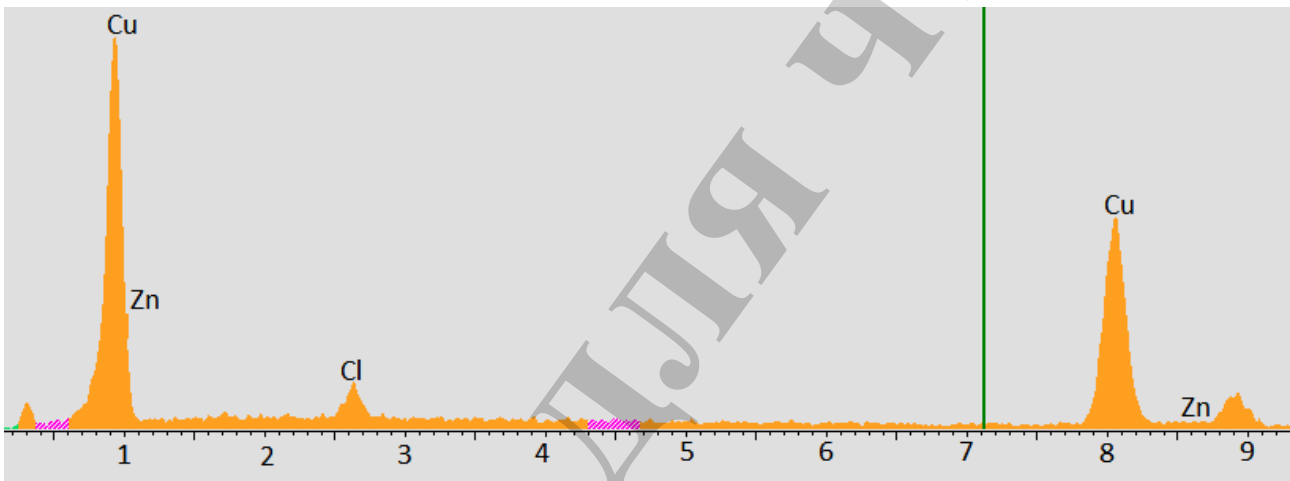


Рис. 5. Спектр характеристичного рентгенівського випромінювання поверхні металізованого в колоїдному розчині ПВХ

Спектр характеристичного рентгенівського випромінювання поверхні мідненої полівінілхлоридної частинки, одержаний в результаті поєднання спектрів, що відповідають темній і світлій областям (полімер і метал), характеризується наявністю піків хлору і міді (рис. 5). Відсутність піків цинку вказує на глибoku взаємодію між цинком і іонами міді під час відновлення останньої.

Очевидно, що основним компонентом, який має найбільший вплив на кінетику відновлення міді, є CuSO_4 (рис. 6, 7).

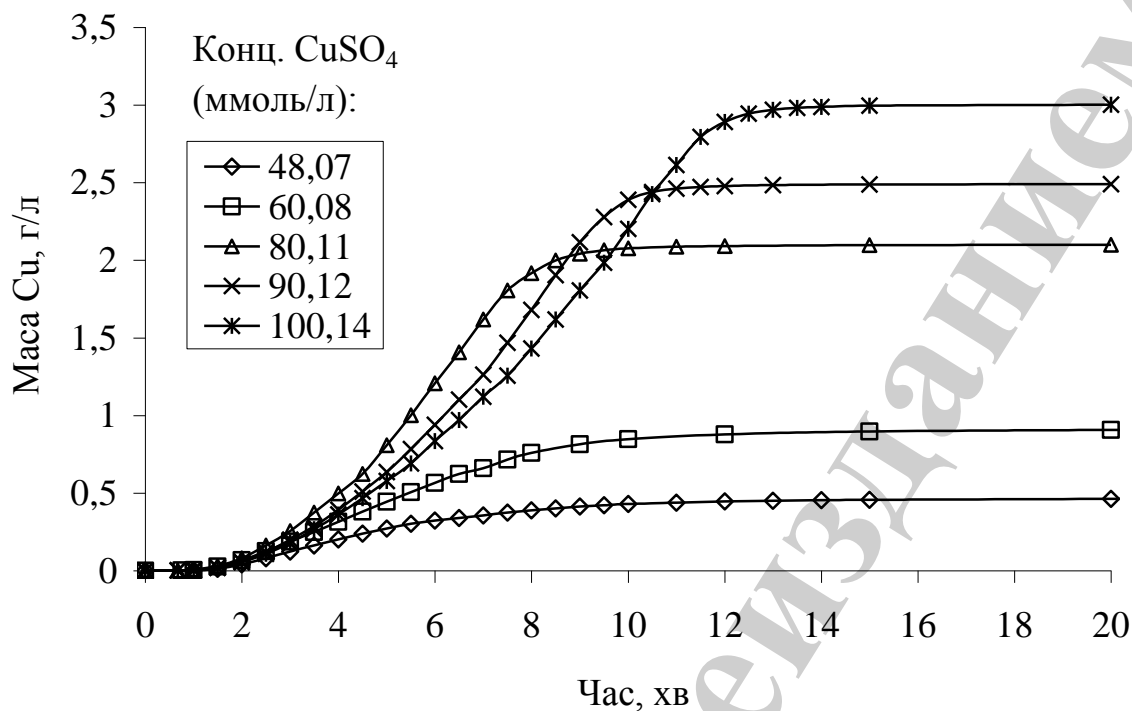


Рис. 6. Кінетичні криві відновлення міді на активованій поверхні ПВХ. Концентрація (ммоль/л): NaOH – 562,54; трилон Б – 67,16; формальдегід – 366,3. Вміст цинку – 15,3 мас. %

Існує пряма залежність між концентрацією CuSO_4 в розчині і швидкістю та кількістю відновленої міді в результаті взаємодії з формальдегідом. У випадку істинних розчинів (C_{CuSO_4} = 48,07 і 60,08 ммоль/л), швидкість та кількість відновленої міді формальдегідом є найменшою і відповідно становить 15 % і 24 % від теоретичної кількості міді в розчині. При переході до колоїдних розчинів, як швидкість, так і кількість відновленої формальдегідом міді, зростають. Кількість відновленої міді при концентрації CuSO_4 80,11 ммоль/л становить 41 %; при концентрації CuSO_4 90,12 ммоль/л – 43 % і 47 % при концентрації CuSO_4 100,14 ммоль/л.

Необхідно відмітити, що практично ідентичні результати одержані і у випадку використання активованого полівінілхлориду, який містить більшу кількість металу – активатора (рис. 7).

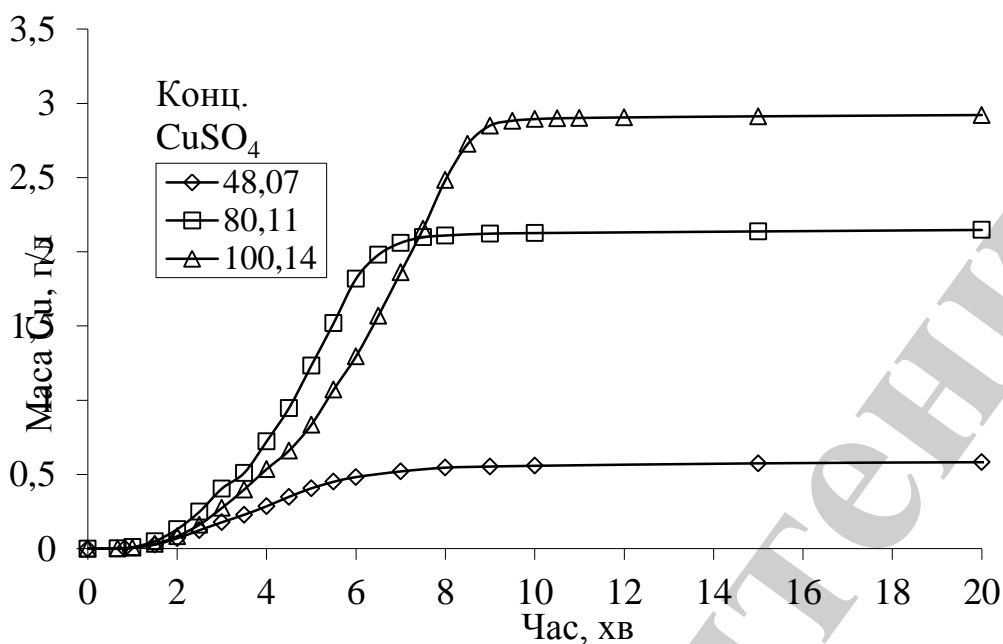


Рис. 7. Кінетичні криві відновлення міді на активованій поверхні ПВХ. Концентрація (ммоль/л): NaOH – 562,54; трилон Б – 67,16; формальдегід – 366,3. Вміст цинку – 23,1 мас. %.

Цікавою особливістю відзначаються розчини з низькою концентрацією луку, для яких має місце значна залежність індукційного періоду реакції від концентрації CuSO_4 (рис. 8), і практично повна відсутність залежності кількості відновленої міді за реакцією з формальдегідом від концентрації CuSO_4 .

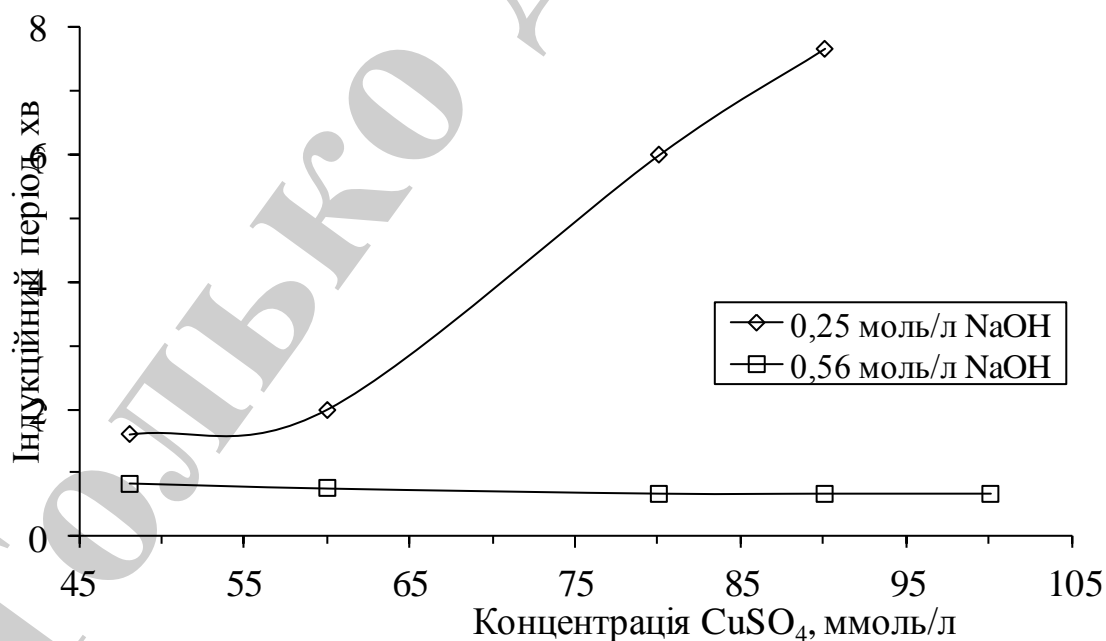


Рис. 8. Залежність індукційного періоду від концентрації CuSO_4 . Концентрація (ммоль/л): NaOH – 250,02; трилон Б – 67,16; формальдегід – 366,3. Вміст цинку – 15,3 мас. %

Зростання індукційного періоду при збільшенні концентрації CuSO_4 , очевидно, можна пояснити впливом сульфату міді на величину початкового і особливо кінцевого рН даних розчинів (табл. 1). Як відомо [28], швидкість відновлення міді в розчинах хімічної металізації є дуже чутливою до зміни рН. Крім того, за таких концентрацій сульфату міді розчини втрачають свою стабільність і відбувається утворення нерозчинного гідроксиду міді, на що також витрачається частина луку. Можна припустити, що за таких умов основним фактором, що контролює реакцію відновлення міді, є концентрація луку. Значне зменшення якого позначається на припиненні реакції відновлення міді формальдегідом.

Таблиця 1

Вплив концентрації CuSO_4 на початковий і кінцевий рН розчинів хімічної металізації (Концентрація (ммоль/л): NaOH – 250,02; трилон Б – 67,16; формальдегід – 366,3. Вміст цинку – 15,3 мас.%)

№	Концентрації CuSO_4 , ммоль/л	рН розчинів хімічної металізації	
		початковий	кінцевий
1	48,07	11,915	11,678
2	60,08	11,875	10,526
3	80,11	11,703	8,902
4	90,12	11,556	7,597

Це призводить до того, що в даних умовах відновлюється практично однакова кількість міді, яка визначається лише концентрацією луку. При зростанні кількості луку до 562,54 ммоль/л концентраційний фактор луку перестає існувати і кількість відновленої міді визначається концентрацією CuSO_4 в розчині (рис. 9).

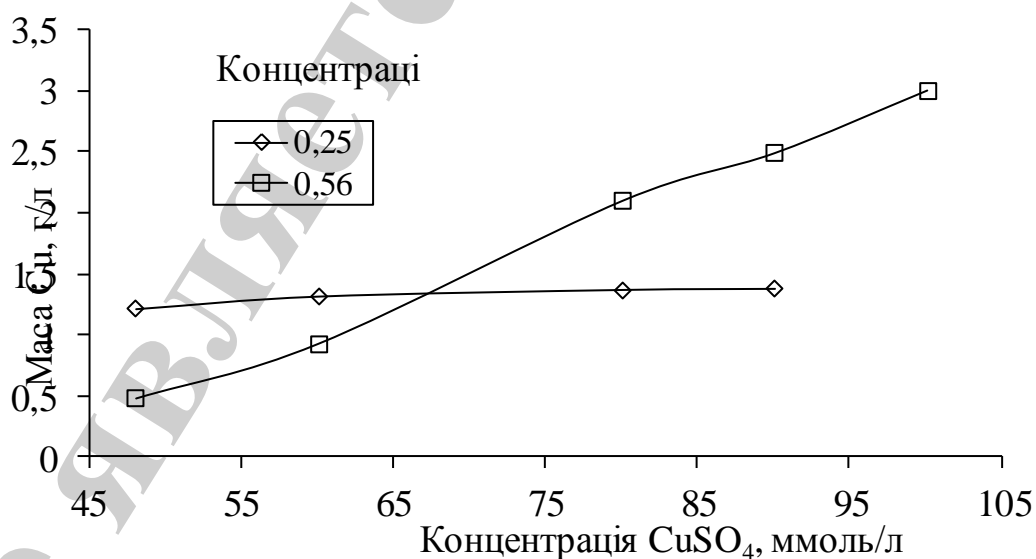


Рис. 9. Залежність кількості відновленої міді формальдегідом від концентрації CuSO_4 . Концентрація (ммоль/л): трилон Б – 67,16; формальдегід – 366,3. Вміст цинку – 15,3 мас. %

Результати досліджень кінетики відновлення міді в концентрованих розчинах хімічної металізації ($C_{\text{CuSO}_4}=100$ ммоль/л), які не втратили стабільності (істинні прозорі розчини), показують, що відсоток відновленої міді формальдегідом в даних умовах є значним і складає близько 46 % від усієї присутньої в розчині міді. Однак відновлення міді в результаті взаємодії з формальдегідом відбувається на активованій поверхні полімеру, а не в об'ємі розчину, що мало місце у випадку колоїдних розчинів хімічної металізації.

Наступне пропорційне збільшення концентрації компонентів в розчині хімічної металізації ($C_{\text{CuSO}_4}=192$ ммоль/л) (4-ох разове зростання концентрації в порівнянні з рекомендованим [28]) показало недоцільність такого рішення.

Висока концентрація компонентів позначається на втраті стабільності розчинів: відновлення міді починається навіть за відсутності активованої полімерної поверхні з високою швидкістю. Проте в даних умовах ефективність процесу є низькою, про що свідчить синій колір розчину після закінчення металізації.

Дослідження впливу зміни концентрації формальдегіду на кінетику відновлення міді показало, що зростання концентрації формальдегіду позначається на зростанні кількості міді, яка відновлюється в результаті взаємодії з ним. У випадку низьких концентрацій луку така особливість є мало помітною і зростає при збільшенні рН розчину. За вмісту луку 562,5 ммоль/л кількість міді, що відновлюється в результаті взаємодії з формальдегідом, складає 45 % при 1,98 моль/л формальдегіду проти 17 % при 0,37 моль/л. Ця закономірність зберігається і при збільшенні концентрації сульфату міді, що позначається також на зростанні кількості міді, відновленої формальдегідом (60 % при 1,98 моль/л формальдегіду проти 39 % при 0,37 моль/л).

6. Обговорення результатів досліджень впливу концентрації компонентів розчинів хімічної металізації на процес відновлення міді

Розглянуті особливості відновлення міді в залежності від концентрації трилону Б можна пояснити тим фактом, що певна частина іонів міді перебуває у вигляді нерозчинного гідроксиду і не приймає участі в реакції відновлення, що позначається на зниженні швидкості. При цьому необхідно відзначити досить високий об'єм виділеного водню, що свідчить про значний вклад реакції відновлення міді за участю формальдегіду. В цих умовах відновлюється 1,4-1,5 г/л міді, що, при теоретично можливій кількості відновленої міді на рівні 3,05 г/л, складає близько 49 %.

Також високому відсотку проходження реакції відновлення міді за участю формальдегіду сприяє низька стабільність розчинів хімічного відновлення при малих концентраціях комплексоутворювача. В цих умовах можливе проходження реакції відновлення міді в об'ємі розчину, а не лише на активованій полімерній поверхні за участю цинку.

За концентрації трилону Б 47,01 ммоль/л, швидкість відновлення міді і кількість водню, яка відновлюється в результаті взаємодії з формальдегідом, є найвищими. Зростання швидкості реакції відновлення міді в даному випадку можна пояснити зниженням кількості нерозчинного гідроксиду міді, оскільки мольна концентрація комплексоутворювача практично є рівною концентрації

CuSO_4 . Однак високий відсоток відновленої міді за реакцією з формальдегідом (53,4 %) вказує на нестабільність розчину і утворення оптимальних умов для відновлення міді в об'ємі розчину. В цих умовах в розчині усе ще присутній гідроксид міді, що поряд з високою концентрацією іонів міді, приводить до збільшення кількості відновленої міді за реакцією з формальдегідом.

Наступне зростання кількості трилону Б в розчинах хімічної металізації позначається на збереженні високої швидкості відновлення міді і зниженні кількості міді, що відновлюється в результаті реакції за участю формальдегіду. Високу швидкість реакції відновлення міді можна пояснити повним зв'язуванням іонів міді в комплекс з трилоном Б і відсутністю нерозчинного гідроксиду міді, тобто в цих умовах утворюються істинні розчини. Також утворення істинних розчинів сприяє більш глибокому проходженню реакції відновлення міді на полімерній поверхні за участю цинку. За концентрації трилону Б в розчині хімічної металізації 67,16 ммоль/л частка міді, відновленої за участю формальдегіду, знижується до 39 %.

Аналіз мікрофотографій металізованого у колоїдному розчині полівінілхлориду показав значну кількість мідних агломератів, які утворились в об'ємі розчину. Можна запропонувати наступний механізм утворення агломератів: нерозчинні частинки гідроксиду міді, що присутні в колоїдному розчині хімічного міднення, можуть виступати центрами початку відновлення міді в об'ємі розчину. Відновлення міді на таких центрах можливе лише в результаті взаємодії з формальдегідом, що підтверджується значною кількістю виділеного водню.

Необхідно також відмітити, що на спектрі характеристичного рентгенівського випромінювання мідненого полівінілхлориду відсутні піки, що відповідають кисню. Таке явище було відмічено і іншими дослідниками і пояснюється використанням як комплексоутворювача трилону Б, який відповідає за відсутність пасивації міді [28].

Вплив концентрації CuSO_4 в розчинах хімічної металізації на процес відновлення міді на активованій поверхні полівінілхлориду можна пояснити (як і у попередніх випадках) втратою стабільності розчинів і відновленням значної кількості міді в об'ємі розчину. На що додатково вказує і відсутність зменшення кількості відновленої міді в результаті взаємодії з формальдегідом при збільшенні вмісту металу – активатора, що має місце при використанні істинних розчинів [27].

При аналізі кількості відновленої міді формальдегідом від концентрації сульфату міді також необхідно відмітити, що у випадку вищих концентрацій луку і істинних розчинів (концентрація CuSO_4 48–60 ммоль/л) механізм відновлення міді є іншим. Менші об'єми виділеного водню (відповідно менша кількість відновленої міді формальдегідом) вказують на те, що в цих умовах більша частина міді відновлюється в результаті взаємодії з цинком. Проходженню цієї реакції, очевидно, сприяють вищі значення рН розчинів.

Закономірності впливу концентрації формальдегіду на кінетику відновлення міді можна пояснити зростанням концентрації формальдегіду, що сприяє проходженню реакції за його участі. Також необхідно відзначити, що дана осо-

бливість стає більш помітною лише при вищих значеннях рН розчинів. Ймовірно, в даному випадку високі значення рН сприяють проходженню реакції відновлення міді за участю формальдегіду, чого не має місце в розчинах з низькою концентрацією луку.

Інформація про вплив концентраційних чинників на процес металізації порошкоподібного полівінілхлориду є необхідною умовою для одержання металовмісної полімерної сировини, яку можна використати для створення високотехнологічних металонаповнених композитів. Логічним продовженням даних досліджень буде встановлення залежності властивостей кінцевих металонаповнених полімерних композитів від технологічних, в тому числі і концентраційних, параметрів їх одержання. Така інформація дозволить розробити високоефективну технологію одержання металонаповнених полімерних композитів, властивості яких можна буде регулювати на стадії проектування.

7. Висновки

1. Досліджено вплив концентраційних чинників на закономірності відновлення міді в розчинах хімічної металізації на механічно активованому порошкоподібному полівінілхлориді. Встановлено, що основною умовою для оптимізації складів розчинів хімічної металізації є забезпечення формування мідного покриття на активованій полімерній поверхні, а не в об'ємі розчину. Показано, що одержання якісної металізованої полімерної сировини можливе лише в істинних розчинах хімічної металізації. Збільшення концентрації компонентів розчинів хімічної металізації позначається на втраті стабільності розчинів і утворенні малоефективних колоїдних розчинів. Концентрація компонентів розчину хімічної металізації, що гарантує одержання якісної металізованої полімерної сировини, є наступною (ммоль/л): $\text{CuSO}_4 \approx 100$; $\text{NaOH} \approx 560$; трилону-Б ≈ 140 і формальдегіду ≈ 370 .

2. Встановлено, що у випадку утворення істинних розчинів кількість міді, яка відновлюється в результаті взаємодії з формальдегідом, є незначною і основна частина міді відновлюється в результаті обмінної реакції з цинком. Умовою існування істинних розчинів є вища мольна концентрація трилону Б у порівнянні з мольною концентрацією CuSO_4 . В цих умовах відбувається повне зв'язування іонів міді в комплекс з трилоном Б. Показано, що зростання концентрації трилону Б з 47,01 ммоль/л до 67,16 ммоль/л позначається на зниженні кількості міді, відновленої за участю формальдегіду з 53,4 % до 39 %.

3. Оптимальними можуть вважатись склади розчинів хімічної металізації, які забезпечують відновлення міді на активованій полімерній поверхні з високою швидкістю і ефективністю. Кількість металу на металізованій полімерній поверхні можна контролювати зміною концентрації реагентів в розчинах хімічної металізації, що дозволяє одержати металізований порошкоподібний полівінілхлорид, придатний для створення металонаповнених композитів. Встановлено, що граничною концентрацією CuSO_4 в розчині хімічної металізації є 190 ммоль/л, і її наступне збільшення є недоцільним.

Подяка

Робота виконана в межах проекту ДБ/НПК “Створення технології одержання конструкційних дисперсно наповнених полімерних (нано)композитів” (номер державної реєстрації 0116U004410) і в рамках Національної стипендіальної програми Словацької Республіки для проведення наукових досліджень в Словаччині.

Література

1. Моравський В. С. Металізація полівінілхлоридного пластикату хімічним відновленням в розчинах // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2016. № 841. С. 405–409.
2. Features of the production of metal-filled composites by metallization of polymeric raw materials / Moravskyi V. S., Dziaman I. Z., Suberliak S. A., Grytsenko O. M., Kuznetsova M. Y. // 2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP). doi: 10.1109/nap.2017.8190265
3. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications / Chen H., Ginzburg V. V., Yang J., Yang Y., Liu W., Huang Y. et. al. // Progress in Polymer Science. 2016. Vol. 59. P. 41–85. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2016.03.001
4. Bishay I. K., Abd-El-Messieh S. L., Mansour S. H. Electrical, mechanical and thermal properties of polyvinyl chloride composites filled with aluminum powder // Materials & Design. 2011. Vol. 32, Issue 1. P. 62–68. doi: 10.1016/j.matdes.2010.06.035
5. Xue Q. The influence of particle shape and size on electric conductivity of metal–polymer composites // European Polymer Journal. 2004. Vol. 40, Issue 2. P. 323–327. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2003.10.011
6. Controlled accommodation of metal nanostructures within the matrices of polymer architectures through solution-based synthetic strategies / Li H., John J. V., Byeon S. J., Heo M. S., Sung J. H., Kim K.-H., Kim I. // Progress in Polymer Science. 2014. Vol. 39, Issue 11. P. 1878–1907. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2014.07.005
7. Nikzad M., Masood S. H., Sbarski I. Thermo-mechanical properties of a highly filled polymeric composites for Fused Deposition Modeling // Materials & Design. 2011. Vol. 32, Issue 6. P. 3448–3456. doi: 10.1016/j.matdes.2011.01.056
8. Luyt A. S., Molefi J. A., Krump H. Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low-density and linear low-density polyethylene composites // Polymer Degradation and Stability. 2006. Vol. 91, Issue 7. P. 1629–1636. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.014
9. Experimental study on the thermal and mechanical properties of MWCNT/polymer and Cu/polymer composites / Park H. J., Badakhsh A., Im I. T., Kim M.-S., Park C. W. // Applied Thermal Engineering. 2016. Vol. 107. P. 907–917. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.07.053

10. Conductive polymer composites with segregated structures / Pang H., Xu L., Yan D.-X., Li Z.-M. // *Progress in Polymer Science*. 2014. Vol. 39, Issue 11. P. 1908–1933. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2014.07.007
11. Дослідження кінетичних закономірностей хімічного осадження нікелю / Гриценко О. М., Суберляк О. В., Моравський В. С., Гайдук А. В. // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2016. Т. 1, № 6 (79). С. 26–31. doi: 10.15587/1729-4061.2016.59506
12. Sorption Capable Film Coatings with Variable Conductivity / Grytsenko O., Spišák E., Dulebová L., Moravskii V., Suberlyak O. // *Materials Science Forum*. 2015. Vol. 818. P. 97–100. doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.818.97
13. Tekce H. S., Kumlutas D., Tavman I. H. Effect of Particle Shape on Thermal Conductivity of Copper Reinforced Polymer Composites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2007. Vol. 26, Issue 1. P. 113–121. doi: 10.1177/0731684407072522
14. Biswas S., Kar G. P., Bose S. Engineering nanostructured polymer blends with controlled nanoparticle location for excellent microwave absorption: a compartmentalized approach // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7, Issue 26. P. 11334–11351. doi: 10.1039/c5nr01785h
15. Preparation and Study of Electromagnetic Interference Shielding Materials Comprised of Ni-Co Coated on Web-Like Biocarbon Nanofibers via Electroless Deposition / Huang X., Dai B., Ren Y., Xu J., Zhu P. // *Journal of Nanomaterials*. 2015. P. 1–7. doi: 10.1155/2015/320306
16. Gargama H., Thakur A. K., Chaturvedi S. K. Polyvinylidene fluoride/nickel composite materials for charge storing, electromagnetic interference absorption, and shielding applications // *Journal of Applied Physics*. 2015. Vol. 117, Issue 22. P. 224903. doi: 10.1063/1.4922411
17. Joseph N., Thomas Sebastian M. Electromagnetic interference shielding nature of PVDF-carbonyl iron composites // *Materials Letters*. 2013. Vol. 90. P. 64–67. doi: 10.1016/j.matlet.2012.09.014
18. Effect of silver incorporation into PVDF-barium titanate composites for EMI shielding applications / Joseph N., Singh S. K., Sirugudu R. K., Murthy V. R. K., Ananthakumar S., Sebastian M. T. // *Materials Research Bulletin*. 2013. Vol. 48, Issue 4. P. 1681–1687. doi: 10.1016/j.materresbull.2012.11.115
19. Bhattacharya S. K. *Metal-Filled Polymers: Properties and Applications*. New York, Basel, 1986. 376 p.
20. Delmonte J. *Metal Polymer Composites*. Springer, Boston, MA, 1990. 250 p. doi: 10.1007/978-1-4684-1446-2
21. Tunneling and percolation in metal-insulator composite materials / Toker D., Azulay D., Shimoni N., Balberg I., Millo O. // *Physical Review B*. 2003. Vol. 68, Issue 4. doi: 10.1103/physrevb.68.041403
22. Highly anisotropic Cu oblate ellipsoids incorporated polymer composites with excellent performance for broadband electromagnetic interference shielding / Lee S. H., Yu S., Shahzad F., Hong J. P., Kim W. N., Park C. et. al. // *Composites Science and Technology*. 2017. Vol. 144. P. 57–62. doi: 10.1016/j.compscitech.2017.03.016

23. Al-Saleh M. H., Gelves G. A., Sundararaj U. Copper nanowire/polystyrene nanocomposites: Lower percolation threshold and higher EMI shielding // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011. Vol. 42, Issue 1. P. 92–97. doi: 10.1016/j.compositesa.2010.10.003
24. Lightweight nanofibrous EMI shielding nanowebs prepared by electrospinning and metallization / Kim H.-R., Fujimori K., Kim B.-S., Kim I.-S. // *Composites Science and Technology*. 2012. Vol. 72, Issue 11. P. 1233–1239. doi: 10.1016/j.compscitech.2012.04.009
25. Arranz-Andrés J., Pérez E., Cerrada M. L. Hybrids based on poly(vinylidene fluoride) and Cu nanoparticles: Characterization and EMI shielding // *European Polymer Journal*. 2012. Vol. 48, Issue 7. P. 1160–1168. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2012.04.006
26. Lightweight nanocomposites based on poly(vinylidene fluoride) and Al nanoparticles: Structural, thermal and mechanical characterization and EMI shielding capability / Arranz-Andrés J., Pulido-González N., Fonseca C., Pérez E., Cerrada M. L. // *Materials Chemistry and Physics*. 2013. Vol. 142, Issue 2-3. P. 469–478. doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.06.038
27. Research into kinetic patterns of chemical metallization of powder-like polyvinylchloride / Moravskiy V., Dziaman I., Suberliak S., Kuznetsova M., Tsimbalista T., Dulebova L. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 4, Issue 12 (88). P. 50–57. doi: 10.15587/1729-4061.2017.108462
28. Шалкаускас М. Химическая металлизация пластмасс. Ленинград, 1985. 144 с.