

CHANGE OF EMULSION DEVELOPER VISCOSITY IN PROCESS OF PHOTOPOLYMER FLEXOGRAPHIC PRINTING FORMS WASHOUT.

In the process of under taken research was determined the variable viscosity of emulsion developer applied to a number of defferent photopolimeric compositions and the change of emulsion solution dispersity depending on the concentration of PPM in the solution.

Стаття надійшла 14.03.11

УДК 655.224.261.5

Т. В. Таран, Н. З. Лоїк

Українська академія друкарства

ВПЛИВ ПРИРОДИ ЛІГАНДІВ НА КІНЕТИКУ ПРОЦЕСУ ХІМІЧНОГО МІДНЕННЯ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОСАДІВ

Досліджено вплив природи лігандів і концентрації компонентів розчину хімічного міднення діелектриків на кінетику процесу та властивості осадженої мідної плівки.

Електрохімія, хімічне міднення, ліганди, комплекси

Більшість відомих розчинів хімічного міднення в умовах стабільності забезпечує порівняно невелику швидкість осадження металу — 2–5 мкм/год. Як видно, є межі швидкості каталітичної реакції відновлення при відсутності реакції в об'ємі розчину, і ці межі неоднакові для різних систем «йон металу — відновник». Проте ще не всі можливості вибіркового підвищення швидкості каталітичного процесу шляхом підбору лігандів використано на практиці. При експлуатації розчинів хімічного міднення реальна зацікавленість існує й щодо концентрації компонентів розчинів для тривалого їх використання.

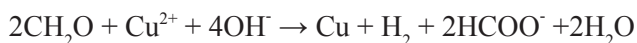
Метою нашої роботи є дослідження впливу природи лігандів і концентрації компонентів розчинів хімічного міднення на кінетику процесу хімічної металізації, товщину та якість покриття, електропровідність хімічно осаджених плівок й адгезію покриття до основи.

Для дослідження впливу природи лігандів на кінетику процесу хімічного міднення діелектриків використовували гліцерин (1,2,3-триоксипропан), сегнетову сіль (тартрат калій-натрій), трилон Б (Na_2EDTA). Ліганди зв'язують $\text{Cu}(\text{II})$ у комплекси й утримують їх у лужних розчинах: гліцерин — $\text{CuC}_3\text{H}_5\text{O}_3^{2-}$ ($pK=12,4$), тартрат-йон $\text{CuT}(\text{OH})_2^{2-}$ ($pK=19,1$), трилон Б — CuEDTA^{2-} ($pK=18,8$). Змінною була також концентрація відновника — формаліну (37%-ного розчину формальдегіду) та $\text{Cu}(\text{II})$.

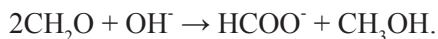
Ліганди не тільки підвищують розчинність солей міді в лужному середовищі, але й значно впливають на сам процес відновлення йонів міді. Від природи донорів лігандів залежать також фізичні властивості мідного покриття.

Вивчаючи графіки залежності швидкості процесу хімічного міднення від концентрації Cu(II) і CH_2O в гліцеринових, тартратних і трилонатних розчинах, можна дійти висновку, що кінетика процесу змінюється як залежно від концентрації компонентів, так і від природи лігандів. Так, у присутності гліцерину в якості ліганда (рис. 1,а; $\tau=3$ хв) швидкість міднення досить висока в перші хвилини процесу осадження міді; унаслідок наявності мало-стійкого гліцератного комплексу період індукції мінімальний, поява рожевого шару міді відбувається буквально через декілька секунд. При збільшенні тривалості процесу швидкість зменшується, зростає тенденція утворення пасивних плівок на поверхні осаду, поверхня міді втрачає свої каталітичні властивості і поступово пасивується. У результаті швидкість процесу хімічного осадження міді знижується, а через 2–3 хв зовсім припиняється на поверхні зразка, одночасно відбуваються інтенсивне виділення водню і відновлення Cu_2O в об'ємі розчину.

Як видно, однією з причин зниження швидкості процесу хімічного міднення є недостатня концентрація відновника. За рівнянням реакції хімічного міднення



для відновлення 1 моля Cu(II) треба 2 моля CH_2O . Проте практичне використання CH_2O в розчинах міднення значніше, оскільки в лужних розчинах CH_2O бере участь у реакції Канніццаро:



Ця реакція не каталізується металевою міддю, тому протікає, як видно, незалежно від реакції хімічного міднення. Відомо, що на реакцію дисмутації формальдегіду витрачається в 3–15 разів більше, ніж на реакцію відновлення міді.

З літературних джерел відомо, що найраціональнішими слід вважати розчини, в яких на 1 молів Cu(II) припадає 3–6 молів CH_2O . Але при складанні рецептур слід враховувати й інші чинники, як, наприклад, стабільність розчину, що дуже залежить від концентрації відновника.

Набагато стабільніші розчини з тартратом і Na_2EDTA . У трилонатних розчинах (рис. 1,в) швидкість міднення значно вища, ніж у тартратних (рис. 1,б). У розчинах з трилоном Б не спостерігається пасивування поверхні. Уже при концентрації CuSO_4 8 г/л і CH_2O 20 мл/л швидкість складає 2 мкм за 15 хвилин. У більш концентрованих розчинах швидкість зменшується за рахунок відновлення міді в об'ємі розчину.

Уже невеликі добавки трилону Б у тартратний розчин підвищували швидкість міднення. Це можна пояснити більшою стійкістю комплексу Cu(II) з трилоном Б і відновленням міді в суміші лігандів переважно з цього комплексу.

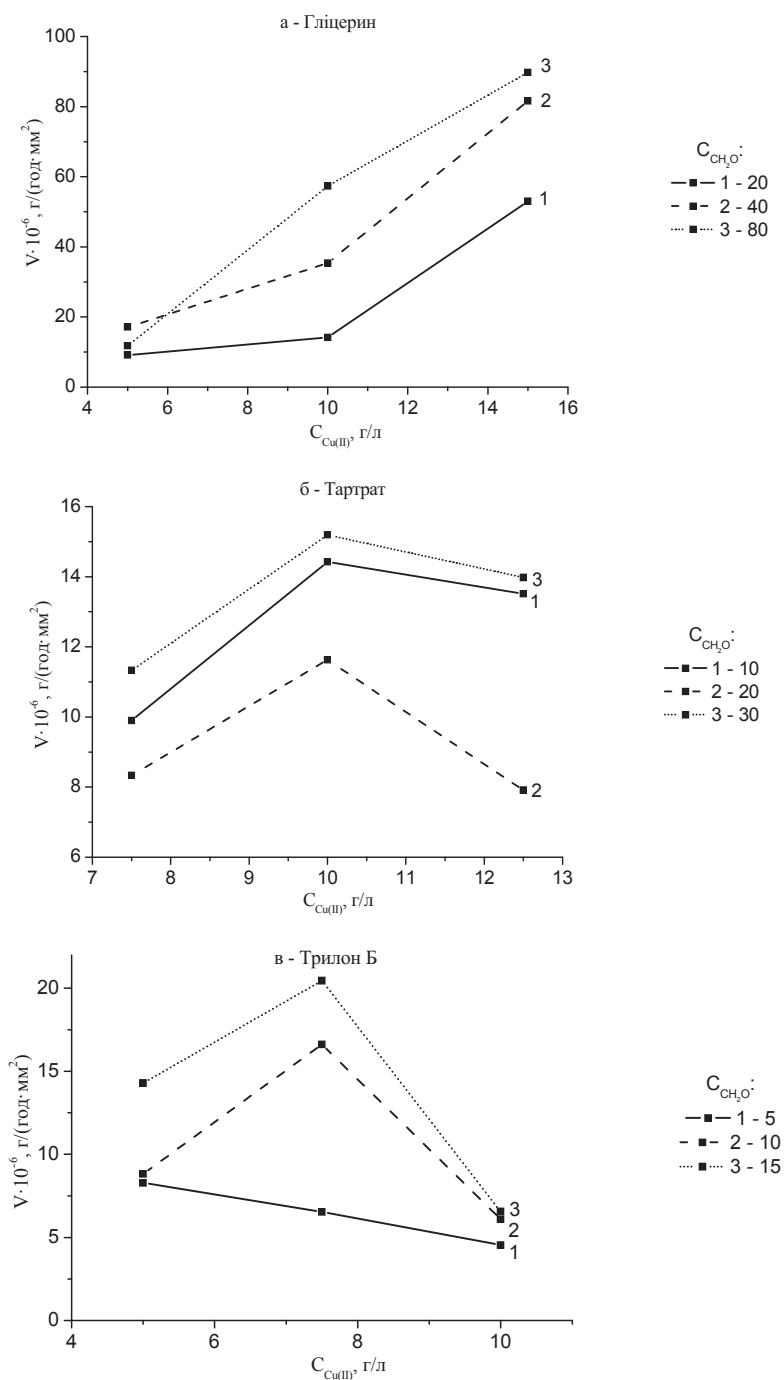


Рис. 1. Залежність швидкості хімічного міднення від концентрації Cu^{2+} (г/л) при різних $C_{\text{CH}_2\text{O}}$ (мл/л) у розчинах: а — гліцериновому; б — тартратному; в — трилонатному

Оскільки від природи ліганда залежить шорсткість поверхні, яка є необхідною умовою отримання високої адгезії металевого покриття до пластмаси, досліджували адгезію покриття до гладенької і шорсткої поверхонь вініласту. Адгезія — один з важливих показників, що визначає практичне застосування металізованих пластмас; від неї залежать й інші властивості металізованих пластмас, зокрема, тепло- та зносостійкість. На хімічно мідньому вініласті адгезія мідного шару до підкладки була вищою на шорсткій поверхні. Разом з тим помічено, що мідь, осаджена при великих швидкостях процесу, міцніше зчеплена з поверхнею, ніж при малих. Адгезія осадів міді, отриманих з більш концентрованих розчинів хімічного міднення, знижується на гладкій поверхні і має тенденцію до збільшення на шорсткій. Усі ці залежності можна пояснити товщиною осаду. При великій швидкості осадження утворюються більш грубі осади. При цьому відбувається інтенсивне виділення водню, що спричиняє здуття і відрив у цих місцях плівки осаду. Даний процес настає досить швидко на гладкій поверхні в гліцеринових і тарtratних розчинах. Найкраща адгезія і на шорсткій і на гладенькій поверхні осадів, отриманих з трилонатних розчинів.

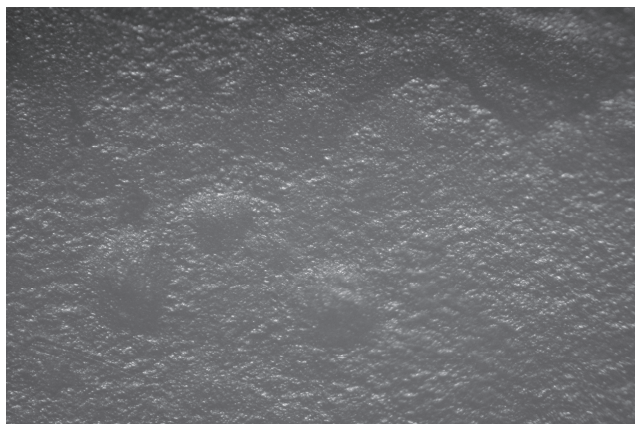
Якісним показником хімічно осадженого металевого покриття є його електропровідність. Вимірювання електричних характеристик хімічно осаджених мідних плівок для рекомендації їх як критерію якості являє собою складне завдання, тому що плівки мають різну щільність, товщину, домішки і значну кількість дрібних шпар.

Виявлено також, що електричний опір плівок міді, отриманих з більш концентрованих розчинів, зменшується. Цю залежність підтверджують дані, одержані з тарtratних і трилонатних розчинів як на гладкій, так і на шорсткій поверхнях. У трилонатних розчинах залежність проявилася при більш високих концентраціях міді і формаліну. Плівки, отримані з мало концентрованих тарtratних розчинів, мали високу електропровідність.

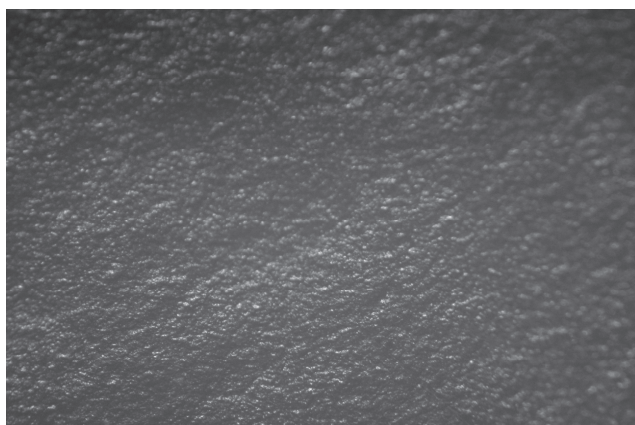
У гліцеринових розчинах на шорсткій поверхні опір знижувався, а на гладкій — підвищувався внаслідок дуже інтенсивного осадження міді а, відповідно, виділення водню, у результаті чого утворилися дірчасті осади зі значними включеннями оксидів. При постійній концентрації CH_2O та підвищенні концентрації Cu^{2+} електричний опір змінюється за експоненціальним законом.

При вивченні мікрофотографій поверхні мідної плівки (рис. 2) було визначено однорідну кристалічну структуру плівок міді, отриманих при невисоких концентраціях компонентів. Темні розводи коричневих і фіолетових відтінків могли представляти тільки незначну кількість включень інших фаз — таких, як закиси або окиси міді, утворені унаслідок контакту поверхні з киснем навколишнього середовища.

У розчинах з найвищою концентрацією компонентів і на гладких поверхнях починалося інтенсивне виділення міді і водню, який проникав у кристалічну решітку осаду, внаслідок чого його плівка відривалася і покриття розтріскувалося.



а



б



в

Рис. 2. Мікрофотографії поверхні хімічно осадженої міді з розчинів: а) гліцеринових; б) тартратних; в) трилонатних. Тривалість осадження — 5 хв.

Отже, для практичного застосування розчинів хімічного міднення най-оптимальнішими слід вважати в їхньому складі ліганди: тартрат і трилон Б. Гліцеринові розчини раніше були широко вживаними, але останнім часом через порівняно низьку стабільність їх використовують рідко. Зважаючи на високу початкову швидкість міднення, гліцератні розчини можуть бути придатні для одноразового використання при мідненні дрібних деталей в умовах великого завантаження. Їх можна замінити тартратними і трилоновими; оптимальна концентрація компонентів у тартратному розчині складає: Cu^{2+} — 20 г/л і CH_2O — 15 г/л; у трилоновому: Cu^{2+} — 15 г/л і CH_2O — 10 г/л. Осади міді, отримані з цих розчинів, забезпечують високі адгезію до поверхні та електропровідність, що важливо при використанні їх як струмопровідного шару для потреб гальванотехніки.

1. Беленький М. А. Нанесение металлических покрытий на пластмассы / М. А. Беленький, А. Ф. Иванов. — М.: Химия, 2000. — 168 с. 2. Кондрашов Э. К. и др. Покрытия для полимерных материалов / [Э. К. Кондрашов и др.] — М.: Химия, 2005. — 288 с. 3. Найдич Ю. В. Металлизация диэлектриков / Ю. В. Найдич. — Л.: Машиностроение, 2004. — 80 с. 4. Шалкаускас М. Химическая металлизация пластмасс / М. Шалкаускас, А. Вашкялис. — Л.: Химия, 1988 — 144 с.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЛИГАНДОВ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСАДКОВ

Исследовано влияние природы лигандов и концентрации компонентов раствора химического меднения диэлектриков на кинетику процесса и свойства осажденной медной пленки.

INFLUENCE OF NATURE LIGANDIV ON KINETICS OF PROCESS OF CHEMICAL MIDNENNYA AND FIZIKO-MECHANICAL PROPERTIES OF FALLOUTS

The impact of nature of ligand and concentration of components of solution of the chemical copperplating of dielectric process and the properties of copper tape deposition.

Стаття надійшла 14.01.11

УДК 655.3.026

Н. М. Цуца, М. С. Антоник, О. Ю. Цуца

Українська академія друкарства

ЛАКУВАННЯ: ТЕХНОЛОГІЇ ТА МАТЕРІАЛИ

Викладено відомості про сучасні технології лакування, матеріали та основні чинники, які впливають на якість лакування поліграфічної продукції.

Лакування, матеріали, обладнання