

І. А. Тимків, В. С. Моравський, І. В. Качмарчик, О. В. Суберляк
Національний університет “Львівська політехніка”,
Кафедра хімічної технології переробки пластмас

ТЕХНОЛОГІЇ МЕТАЛІЗАЦІЇ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНОГО ПЛАСТИКУ ТА ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛОВМІСНИХ КОМПОЗИТІВ ІЗ ПІДВИЩЕНИМИ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

© Тимків І. А., Моравський В. С., Качмарчик І. В., Суберляк О. В., 2015

Розроблено технологію металізації полівінілхлоридного пластикату та одержано металовмісні полівінілхлоридні композити. Досліджено фізико-механічні, теплофізичні та електричні властивості, а також вплив вмісту металу в композиції на експлуатаційні властивості. Досліджено структуру металевого наповнювача і металовмісних композитів з використанням рентгеноструктурного аналізу та електронної мікроскопії. Оптимальне поєднання полімеру і металевого наповнювача для досягнення високих експлуатаційних характеристик вимагає врахування об'ємного співвідношення полімер-металевий наповнювач, природи металу, форми і характеру розподілу його частинок і взаємодії на границі розподілу полімер-метал. Металізовані пластмаси стійкіші до корозії, ніж металеві деталі з таким самим покриттям.

Ключові слова: металізація композиту, полівінілхлорид, фізико-механічні властивості.

Metallization technology of polyvinyl chloride and metal-PVC composites was developed. Mechanical, thermal and electrical properties, and the impact of the metal content in the composition of the performance properties were studied. A study of the structure of metal and metal-filler composites using X-ray diffraction and electron microscopy was carried out. The optimum combination of polymer and metallic filler to achieve high performance requires consideration of the volume ratio of polymer-metallic filler, metal nature, shape and nature of the distribution of its particles and interactions at the border of distribution of polymer and metal. The metallized plastics are more resistant to corrosion than metal parts with the same coverage.

Key words: metallization composite, PVC, physical and mechanical properties.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Металовмісні полімерні композити займають особливе місце серед продукції в технології переробки пластмас. Перші систематичні дослідження металонаповнених полімерних систем почалися доволі давно, але і досі залишається багато питань, що потребують розв'язання. Для створення металовмісних композитів було запропоновано метод введення металу в полімерну матрицю металізацією поверхні вихідного полімеру з подальшим одержанням виробів звичайними методами переробки полімерів. Таке поєднання має на меті отримати полімерний композиційний матеріал з провідністю, що наближається до провідності металу, але фізико-механічні властивості і методи переробки залишаються характерними для полімерів [1].

Пластмасові вироби після металізації, як правило, стають жорсткішими, а їх механічна міцність збільшується. Металізовані пластмаси стійкіші до корозії, ніж металеві деталі з таким самим покриттям. Велика корозійна стійкість металізованих пластмас пояснюється тим, що пластмаса не бере участі в утворенні гальванічних мікропар.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Металонаповнені полімери одержують різноманітними методами, зокрема:

1. Механічними, коли покриття формується попередньо і тільки після цього кріпиться до полімерної поверхні, яка покривається;

2. Фізичними, коли метал спочатку перетворюють на пару або рідину, яка наноситься на полімерну поверхню, де він знову перетворюється на твердий метал, утворюючи компактне покриття;

3. Хімічними (хіміко-електролітичні), коли провідний шар на полімері утворюється під час хімічної реакції, а потім на нього хімічно або гальванічно осаджують метал [5, 6].

У промисловості поширені три способи металізації: напилення рідкого металу, вакуумне напилення, хіміко-електролітична металізація (ХЕМ).

Перший спосіб, який полягає в нанесенні розплавленого металу дією стиснутого повітря, отримав обмежене застосування через велику нерівномірність покриття, доволі грубу поверхню металевого шару, слабкого з'єднання напиленого металу з поверхнею. Спосіб вакуумної металізації полягає в конденсації парів металу на поверхні, що покривається в вакуумних установках. Хіміко-електролітична металізація здійснюється обробкою пластмасових деталей у розчинах, з яких хімічно отримують струмопровідний шар. ХЕМ характеризується можливістю отримання більшого асортименту покриттів за видом і товщиною, не вимагає для проведення складного обладнання, забезпечує отримання рівномірних за товщиною покриттів і добре їх зчеплення з основою [4, 5].

Мета роботи. Метою роботи було одержання металовмісних композитів на основі полівінілхлориду із підвищеними фізико-механічними характеристиками.

Результати дослідження та їх обговорення. Осаджували мідь на полімерній поверхні (гранули ПВХ) у нестабілізованих розчинах хімічного міднення за кімнатної температури. Розчини осадження перемішували магнітною мішалкою. Металізовані полімерні гранули використовували для дослідження реологічних властивостей матеріалу та для одержання стандартних зразків методом лиття під тиском. Для хімічного міднення було використано такий склад розчину:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г/л 12

Трилон Б, г/л 25

NaOH, г/л 8–10

Формалін (40 %-ний), мл/л 25

Швидкість осадження міді на гранулах полівінілхлоридного пластикату оцінювали за приростом маси. Встановлено, що в початковий момент часу (рН=12) швидкість осадження міді на активовані полівінілхлоридні гранули становить 1,8 г/год.

З метою встановлення впливу кількості металу на фізико-механічні властивості металовмісних композитів було виконано дослідження зі встановлення впливу складу композиту на його міцнісні характеристики [7]. Стандартні зразки для випробувань виготовляли методом лиття під тиском в холодну форму. Температура за зонами матеріального циліндра становила 150, 170, 185 °С. Температура форми – 20 °С, час витримки на охолодження 15–20 с.

Фізико-механічні властивості металовмісних композитів оцінювали на основі кривих розтягування, одержаних за одноосного розтягування (рис. 1).

Як бачимо, вихідний полівінілхлоридний пластикат є типовим еластомером, для яких характерна велика висока еластичність (зворотні деформації за невеликих напружень). Перехід від малих деформацій до великих приводить до того, що міцність під час розтягування в загальному випадку не відображає міцності еластомерів під час експлуатації. Основною причиною цього є зміна структури еластомеру під час деформації, розвиток молекулярної орієнтації, яка відіграє певну роль у міцнісних властивостях еластомерів, а також зміну частки енергії, що витрачається на в'язко-пружну деформацію і власне руйнування. Присутність металу не впливає на вигляд кривих розтягування, однак має певний вплив на значення міцності під час розривання і особливо на відносне видовження (таблиця).

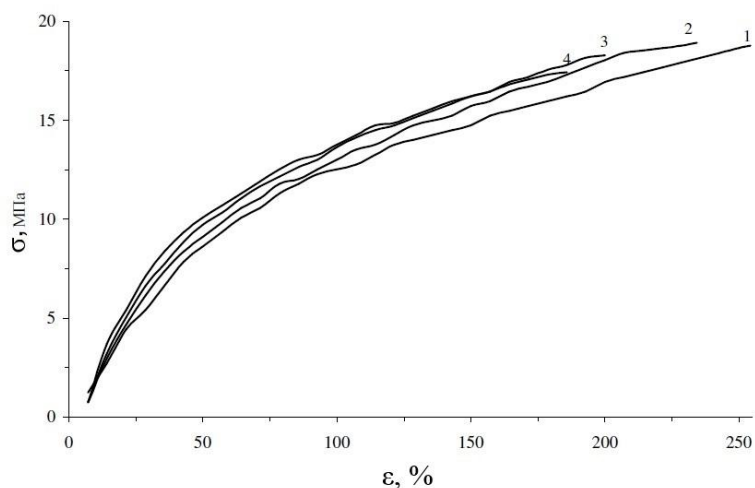


Рис. 1. Криві розтягування металовмісних композитів:
Вміст міді, % мас.: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 3, 4 – 5

Фізико–механічні властивості металонаповнених полівінілхлоридних композитів

№ з/п	Вміст міді, % мас.	$\sigma_{\text{р}}$, МПа	$\epsilon_{\text{р}}$, %
1	0	18,8	255
2	1	18,9	234
3	3	18,2	200
4	5	17,5	186

$\sigma_{\text{р}}$ – міцність при розриванні, $\epsilon_{\text{р}}$ – відносне видовження.

За вмісту міді в композиті 1–3 % мас. міцність при розриванні залишається практично незмінною, водночас відносне видовження зменшується і за вмісту 3 % мас. становить 200 %. Для композиції з 5 % мас. міді поряд зі зменшенням значення відносного видовження також знижується і міцність під час розривання.

Такі залежності міцності під час розривання і відносного видовження під час розтягування від вмісту металу в композиті можна пояснити зростанням гетерогенності системи, що насамперед впливає на відносне видовження [5]. Але незначні зміни фізико-механічних властивостей під впливом методу свідчить про рівномірність його розподілу в об'ємі полімерної матриці.

Досліджено вплив кількості міді на твердість металонаповнених композитів, результати подано на рис. 2. Як бачимо, вплив кількості металу на твердість композитів проявляється у її поступовому зростанні у випадку збільшення кількості металу. Таку особливість можна пояснити загальним збільшенням в композиції компонента з більшою твердістю (міді) [6].

Термомеханічний аналіз металовмісних полівінілхлоридних композитів дає змогу пояснити міжмолекулярні взаємодії між компонентами системи та вплив додатків на структуру композиційного матеріалу. Результати термомеханічного аналізу наведено на рис. 3.

Введення у вихідний пластикат міді в області низьких температур практично не впливає на еластичність композиції. Загалом металевий наповнювач зміщує температуру склування в область вищих температур, що пояснюється зростанням в композиції інертного, високотемпературного компонента [5].

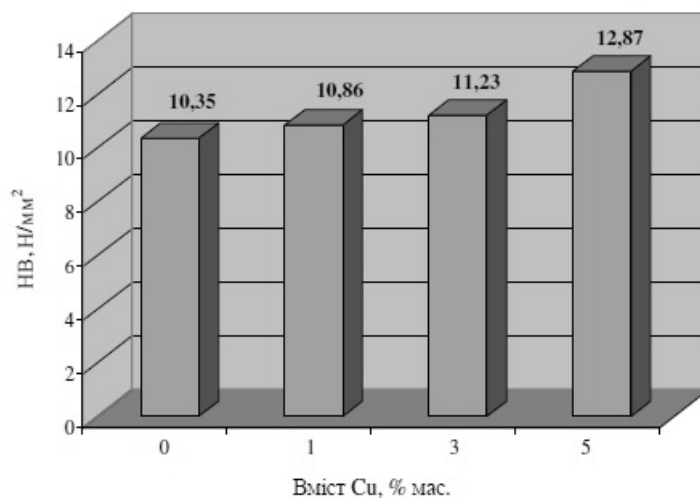


Рис. 2. Залежність твердості за Брінеллем металовмісних полівінілхлоридних композитів від вмісту міді

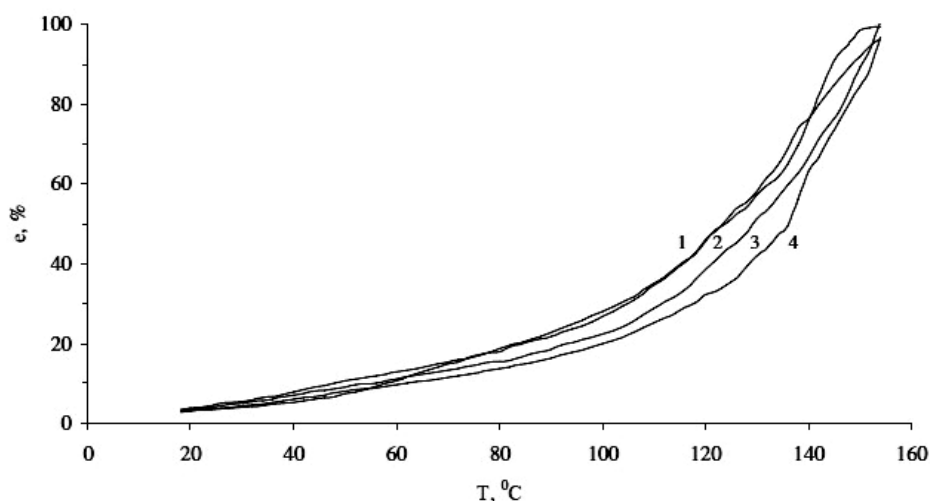


Рис. 3. Термомеханічні криві металовмісних полівінілхлоридних композитів. Вміст міді, % мас.: 1- 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5

Висновки. Дослідженнями встановлено, що металізовані методом ХЕМ пластмаси, які одержано активуванням термопластичної полімерної поверхні, характеризуються рівномірним розподілом металевого наповнювача в полімерній матриці і високими фізико-механічними властивостями. Металізація гранул вихідної сировини не впливає на умови її переробки методом лиття під тиском.

1. Шалкаускас М., Ваишялис А. Химическая металлизация пластмасс. – Л.: Химия, 1972. – 168 с. 2. Джек Е. МакКаски. Изучение механизмов сцепления металла с пластмассой // Мир гальваники. – 2007. – № 2. – С. 17–22. 3. Вансовская К. М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом. – М.: Машиностроение, 1985. – 103 с. 4. Стекольников Ю. А., Стекольников Н. М. Физико-химические процессы в технологии машиностроения. – Елецк: Издательство Елецкого государственного университета, 2008. – 131 с. 5. Ильчева Т. Л. Физико-

химические закономерности активирования поверхности диэлектрических материалов перед металлизацией: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Екатеринбург, 1995. – 24 с. 6. Капица М. Активация поверхности диэлектрика / Технологии в электронной промышленности. – 2005. – № 5. – С. 22–25. 7. Шалкаускас М., Ваишялис А. Химическая металлизация пластмасс. – Л.: Химия, 1985. – 144 с. 8. Andreatta A., Heeger A. J., Smith P. Electrically conductive polyblend fibres of polyaniline and poly-(p-phenylene terephthalamide). Polym. Commun., Vol. 31, №7, 1990, P. 275–278.

УДК 541.64

О. М'ягkota, А. Рябцева, Н. Мітіна, М. Карабін, Н. Кречик, О. Заіченко
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ТЕРМОЧУТЛИВІ ПОЛІМЕРИ БЛОЧНОЇ ТА ГРЕБЕНЕПОДІБНОЇ БУДОВИ НА ОСНОВІ ОЛІГОПЕРОКСИДНИХ ПРЕКУРСОРІВ- МАКРОІНІЦІАТОРІВ

© М'ягkota О., Рябцева А., Мітіна Н., Карабін М., Кречик Н., Заіченко О., 2015

Радикальною полімеризацією, ініційованою кінцевими або бічними пероксидовмісними фрагментами полімерних макроініціаторів, було синтезовано низку нових термочутливих блок- та гребенеподібних кополімерів на основі N-ізопропілакриламідy. Встановлено взаємозв'язки між природою та складом вихідної мономерної суміші з кінетичними особливостями полімеризації та колоїдно-хімічними характеристиками отриманих полімерів. Структуру всіх полімерів було підтверджено методами ІЧ- та ¹H-ЯМР спектроскопії.

Ключові слова: макроініціатори, термочутливі полімери, поверхнево-активні полімери, нижня критична температура розчинності

A series of novel heat-sensitive block and comb-like N-isopropylacrylamide copolymers were synthesized via radical polymerization initiated by terminal or side peroxide-containing fragments of polymeric macroinitiators. The correlation between the nature and the mixing formula of the initial monomer mixtures and kinetic peculiarities of polymerization as well as colloidal-chemical properties of the obtained polymers has been revealed. The structure of all polymers has been confirmed via IR- and ¹H-NMR spectroscopy.

Key words: macroinitiators, heat-sensitive polymers, polymeric surfactants, lower critical solution temperature

Постановка проблеми та її зв'язок із важливими науковими завданнями. Біосумісні поверхнево-активні полімери лінійної, блочної і гребенеподібної структур набувають все більшого значення як носії для цільової доставки ліків і нуклеїнових кислот. Поєднання неіонних і поліелектролітних ланцюгів в молекулі функціональних поверхнево-активних полімерів визначає їх здатність до зв'язування і вивільнення біоактивних речовин і формування нанорозмірних систем у воді [1]. Особливо цікавими є нещодавно досліджені полімерні носії, здатні до вивільнення ліків завдяки рН чутливості та чутливості до температури середовища в організмі.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Використання так званих “розумних” (англ. “smart”) полімерів відкриває абсолютно нові функціональні можливості давно відомих матеріалів і