

ШИФР: «ГРАНУЛА»

ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ
МЕТАЛІЗОВАНИХ ГРАНУЛ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ

Зміст

Вступ.....	3
1. Металовмісні полімерні композити	4
2. Розроблення технології металізації гранул полівінілхлоридного пластикату .	5
3. Розроблення принципової технологічної схеми металізації гранульованої полімерної сировини.....	18
4. Технологічні та експлуатаційні властивості металонаповнених полівінілхлоридних композитів.....	19
Висновки	25
Література	26

Вступ

Протягом останніх років кількість наукових робіт, присвячених дослідженню металонаповнених полімерних композитів, стрімко зростає, що викликано можливістю одержати нові матеріали з комплексом необхідних технологічних і експлуатаційних властивостей. Такі металонаповнені полімерні композити мають значний потенціал практичного використання, оскільки вони характеризуються задовільними провідністю і механічними властивостями та високопродуктивними методами переробки, які є типовими для галузі переробки полімерів. Використання металевих наповнювачів дозволяє отримати електропровідні матеріали, які можна використовувати як електроди, клеми, захисні покриття від електромагнітного випромінювання, теплоакумуючі матеріали і т.д.

Металовмісні композити представляють собою полімерну матрицю (з термопластичного або термореактивного полімеру), яка містить певну кількість металевого наповнювача у вигляді дисперсного порошку, лусок, рублених або суцільних волокон, тощо. 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 розділу полімер - метал.

Традиційні методи одержання металовмісних композитів вимагають використання високоефективного змішуючого обладнання, тому пошук шляхів створення нових методів введення в полімерну матрицю металевих наповнювачів є актуальним.

1. Металовмісні полімерні композити

Значне зацікавлення сучасної промисловості у використанні полімерних композиційних матеріалів викликано цілим комплексом цінних властивостей, які характеризують дані матеріали. В багатьох випадках вони є реальною альтернативою традиційних матеріалів, наприклад при виготовленні виробів конструкційного призначення [1, 2], а також на їх основі можуть бути одержані нові матеріали спеціального призначення [3, 4].

Широкому впровадженню полімерних композиційних матеріалів в різних галузях науки і техніки також сприяє той факт, що технологія їх одержання має практично необмежені можливості змінювати їх властивості. Поєднанням властивостей якими володіють полімерна матриця і наповнювач можна забезпечити одержання нових матеріалів з комплексом необхідних властивостей, а також прогнозувати ці властивості на стадії одержання матеріалу [5, 6].

При створенні полімерних композиційних матеріалів спеціального призначення перспективним є використання високо тонажних термопластів в якості полімерної матриці і металевих наповнювачів. Таке поєднання дозволяє одержувати матеріали з необхідними експлуатаційними, фізико-механічними і фізико-хімічними властивостями, а також порівняно низькою вартістю. Крім цього, ще більшого зниження вартості, а най головніше вирішенню ряду гострих екологічних і соціально-економічних проблем сприятиме використання в якості полімерної сировини відпрацьованих виробів і відходів, що також дозволить розширити сфери їх можливої утилізації і вторинного використання у вигляді високотехнологічних металонаповнених полімерних композитів [7].

Металнаповнені полімерні композити можуть використовуватись в якості антифрикційних, теплопровідних, антистатичних і екрануючих матеріалів [8, 9]. Виступати як основа для створення вискоефективних теплоакумуючих систем, в яких за рахунок теплоти фазового переходу можна накопичити значну кількість теплоти і зменшити недолік звичайних матеріалів з фазовим переходом – низьку теплопровідність [10-12]. Перспективними в цьому плані є

високо кристалічні і високо тонажні полімери такі як поліетилен, поліпропілен, поліамід, поліетилентерефталат і т.д.

В найпростішому випадку металонаповнений полімерний композит складається з металевих частинок, які рівномірно розподілені в полімерній матриці [13]. Основним недоліком такої системи є те, що при низькій концентрації наповнювача вони залишаються ізольованими одна від одної і не вносять вкладу в провідність системи. При наступному збільшенні концентрації різко погіршуються механічні властивості системи [14]. Таким чином, створення полімерних композитів, що поєднують в собі хороші провідні (електро і тепло) та механічні властивості є складною задачею і представляє значний практичний інтерес.

Одержання металонаповнених композиційних матеріалів з високими технологічними і експлуатаційними властивостями вимагає розроблення альтернативних технологічних рішень їх одержання.

2. Розроблення технології металізації гранул полівінілхлоридного пластикату

Для одержання металовмісних композитів в даній роботі запропоновано технологію введення металевого наповнювача в полімерну матрицю шляхом металізації поверхні вихідної полімерної сировини. Основним завданням було розробити високоефективну технологію металізації поверхні, яка б відрізнялась простотою і універсальністю.

Перевірка класичної технології металізації полімерів для можливості одержання металізованого полівінілхлоридного пластикату показала її низьку ефективність. Крім того класична технологія металізації полімерів відзначається багато стадійністю і включає в себе стадії обезжирення поверхні, її травлення, сенсibiliзації, активування і власне стадію осадження металу [15].

Металізація полівінілхлоридного пластикату з використанням класичної технологією відбувалась за схемою представленою на рис. 1.

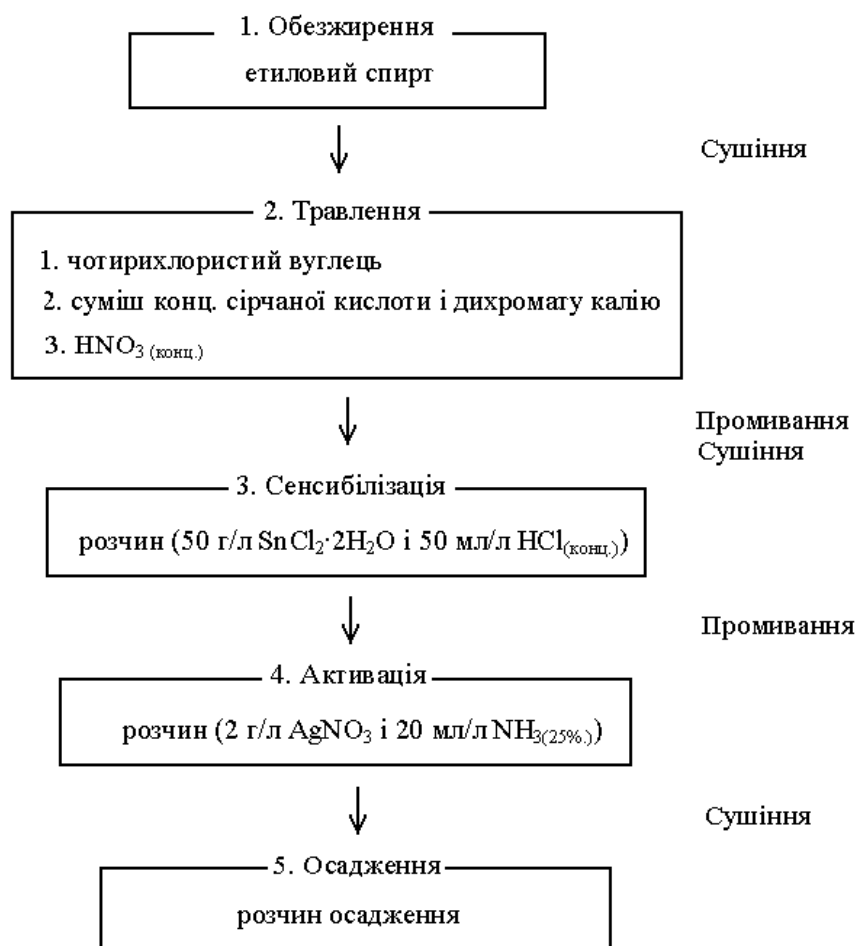


Рис. 1. Схема металізації гранул полівінілхлоридного пластикату за класичною технологією

Згідно цієї схеми на першій стадії проводилось обезжирювання поверхні гранул полівінілхлоридного (ПВХ) пластикату етиловим спиртом при перемішуванні на протязі 30 хв. Після висушування обезжиренні гранули пластикату піддавали травленню в чотирихлористому вуглеці або хромовій суміші, час травлення в CCl_4 становив 30 хв, в хромовій суміші – 10 хв. Після промивання дистильованою водою і сушіння протравленні гранули обробляли в розчинні сенсibilізації (кислий розчин хлориду олова) при перемішуванні на протязі 2 хв.

Гранули пластикату після розчинну сенсibilізації відразу промивались гарячою дистильованою водою. В результаті такого промивання сорбовані на поверхні сполуки олова гідролізуються з утворенням малорозчинних продуктів $\text{Sn}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5}$. Наступною стадією є активація, яка полягає в обробці

сенсibilізованої поверхні розчином каталітично активного металу, в нашому випадку було використано амiачний розчин нітрату срібла. Час перебування гранул пластикату в розчині активування складав 5 хв. Після сенсibilізації і активації поверхні гранули пластикату знову висушувались, що згідно рекомендацій одержаних під час проведення літературного огляду, підвищує міцність зчеплення металу з полімером.

Завершальною стадією була металізація активованих гранул полівінілхлоридного пластикату в розчині осадження. Як розчин осадження було використано трилоний розчин сульфату міді [15].

Одержані результати металізації за класичною технологією у випадку використання в якості травильного агента чотирехлористого вуглецю показали, що в даному випадку не вдається надати поверхні пластикату каталітичних властивостей і осадження міді відбувається лише на незначних ділянках (рис. 2).



Рис. 2. Фотографії гранул ПВХ пластикату після металізації за класичною технологією.

Травильний агент - чотирехлористий вуглець

Кращі результати металізації гранул ПВХ пластикату були одержані при використанні в якості травильного агента хромової суміші (рис. 3). Використання хромової суміші дозволяє сформувати мідне покриття на значній

поверхні гранули, хоча швидкість осадження міді, як і випадку CCl_4 , залишається низькою.



Рис. 3. Фотографії гранул ПВХ пластикату після металізації за класичною технологією.

Травильний агент – хромова суміш

Схожі результати металізації ПВХ пластикату, як і у випадку хромової суміші, були одержані і при використанні в якості 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 в 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 хорошої змочуваності поверхні розчинами осадження. В класичній технології металізації за надання гідрофільності поверхні відповідає стадія сенсibiliзації з наступним промиванням в результаті якого на поверхні утворюються гідроксиди олова. Додатки, які містяться в полівінілхлоридному пластикаті знижують ефективність стадії сенсibiliзації в результаті чого поверхня є малоактивною і гідрофобною.

Таким чином, на основі одержаних результатів, встановлена непридатність класичної технології металізації для формування на полівінілхлоридному пластикаті мідного покриття і наступного одержання металовмісних композитів.

Крім того класична технологія металізації відзначається необхідністю використання дорогоцінних металів є багатостадійною і вимагає багаторазового промивання та сушіння матеріалу.

З метою здешевлення та підвищення універсальності процесу металізації в даній роботі було запропоновано новий спосіб надання поверхні пластикату каталітичних властивостей. Активація поверхні полівінілхлоридного пластикату відбувається в результаті обробки гранул пластикату в кульовому млині порошком активного металу (по відношенню до Cu), в даному випадку Zn, з наступним промиванням водою. Така спільна обробка в кульовому млині дозволяє одержати поверхню насичену частинками каталітично активного металу, які міцно закріплені на поверхні пластикату (рис. 4).

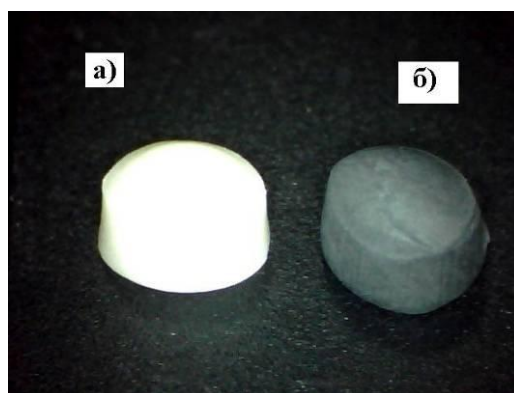
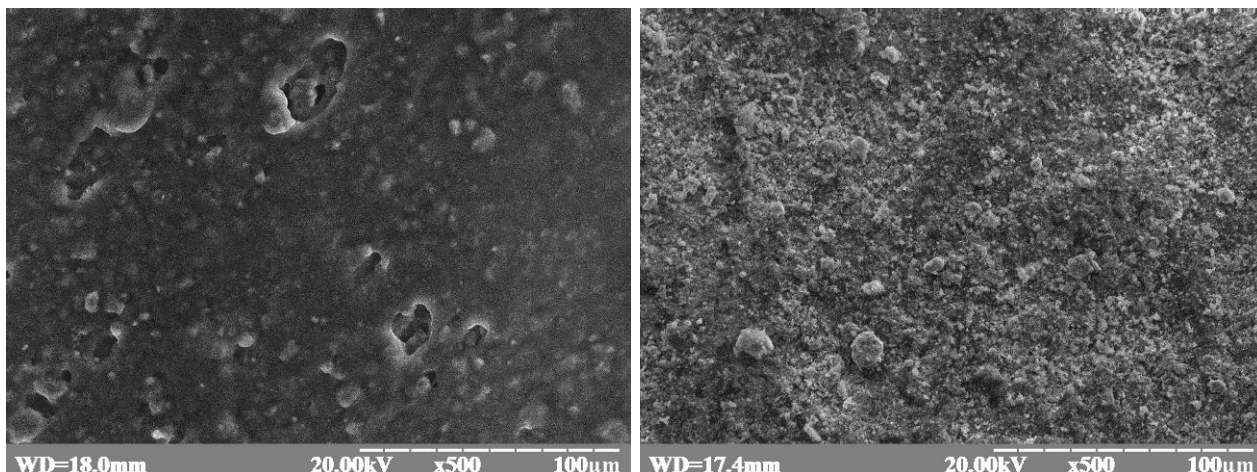


Рис. 4. Фотографії вихідних гранул ПВХ пластикату (а) і після обробки в кульовому млині в присутності порошку цинку (б)

Проведенні мікроскопічні дослідження з використанням растрового електронного мікроскопу (рис. 5-6) підтверджують присутність на поверхні полівінілхлоридного пластикату частинок цинку.



(a)

(б)

Рис. 5. Мікрофотографії поверхні вихідних гранул ПВХ пластикату (а) і поверхні одержаної після обробки в кульовому млині в присутності порошку цинку (б)

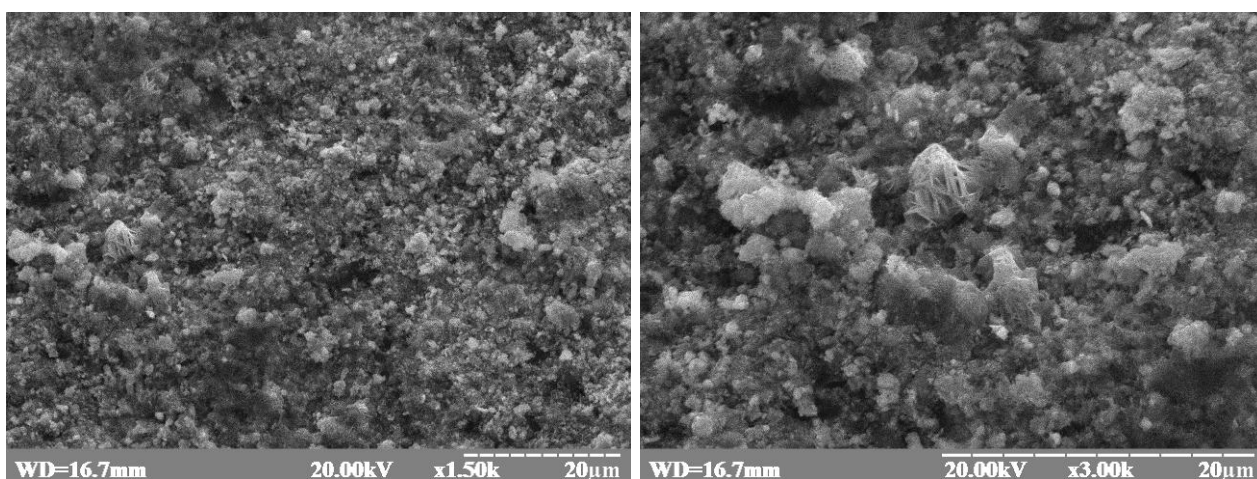


Рис. 6. Мікрофотографії поверхні гранул ПВХ пластикату одержаної після обробки в кульовому млині в присутності порошку цинку

Дослідження проведені на растровому електронному мікроскопі в режимі контрасту по середньому атомному номеру (рис. 7) і детектуванні спектру характеристичного рентгенівського випромінювання (рис. 8) дозволили ідентифікувати склад поверхні полівінілхлоридного пластикату після обробки в кульовому млині.

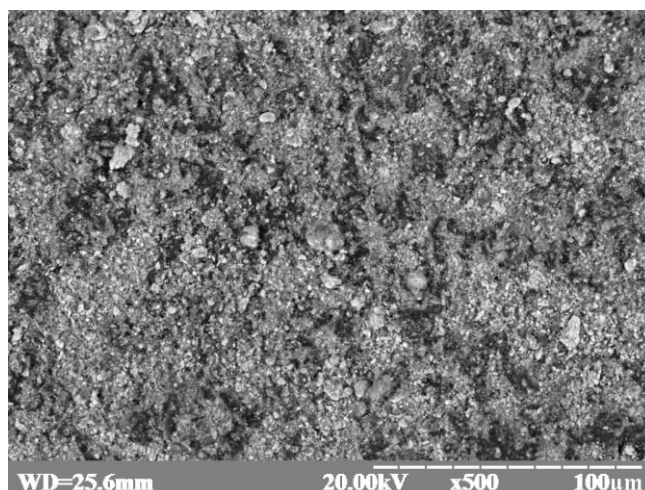


Рис. 7. Мікрофотографії поверхні гранул ПВХ пластикату одержанні в режимі контрасту по середньому атомному номеру

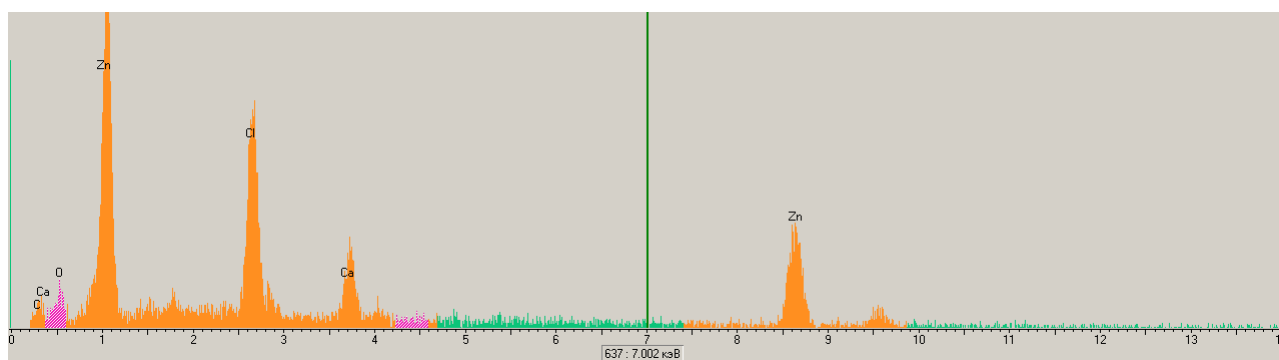


Рис. 8. Спектр характеристичного рентгенівського випромінювання поверхні гранул ПВХ пластикату одержаної після обробки в кульовому млині в присутності порошку цинку

На мікрофотографіях виконаних в режимі контрасту по середньому атомному номеру на поверхні полівінілхлоридного пластикату в значній кількості присутній цинк (світлі області), поряд з цим є області з меншим вмістом цинку (темні) хоча їх площа є незначною. Підтвердженням цього є спектр характеристичного рентгенівського випромінювання поверхні (рис. 8) на якому присутні окрім піків цинку, піки хлору, кисню, кальцію, вуглецю, які належать елементам вихідної полівінілхлоридної композиції.

Кількісно вміст закріпленого на поверхні цинку оцінювали за приростом маси полівінілхлоридного пластикату після обробки в кульовому млині в

присутності порошку цинку, промиванні водою і висушуванні. Встановлено, що вміст цинку становить не більше 0,4-0,6 % мас. Паралельно було проведено дослідження з встановлення можливої втрати маси полівінілхлоридним пластиком під час обробки в кульовому млині (без порошку цинку). Одержані результати показують, що тривала обробка пластику в кульовому млині (4 год.) не викликає втрати маси пластику.

Таким чином, використана технологія активації поверхні полівінілхлоридного пластику є значно простішою, не вимагає використання небезпечних і дорогих речовин та дозволяє значно скоротити тривалість підготовчих стадій металізації.

Наступним етапом було дослідження процесу міднення активованого полівінілхлоридного пластику в розчинах осадження. Для хімічного міднення було використано розчин осадження наступного складу:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г/л	12
Трилон Б, г/л	25
NaOH , г/л	8-10
Формалін (40%-ний), мл/л	25

Швидкість осадження міді на активованих гранулах полівінілхлоридного пластику (рис. 9 а) оцінювали за приростом маси 100 г полівінілхлоридного пластику. Встановлено, що в початковий момент часу ($\text{pH}=12$) швидкість осадження міді на активовані полівінілхлоридні гранули становить 1,8 г/год.

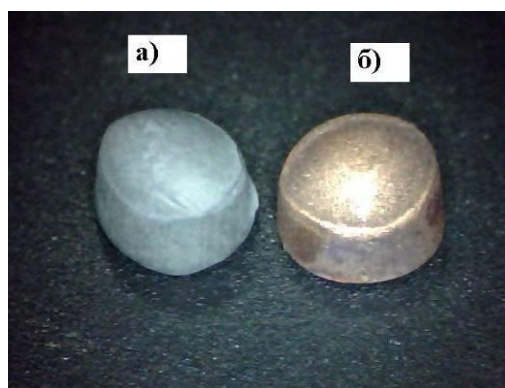


Рис. 9. Фотографії гранул ПВХ пластику після обробки в кульовому млині в присутності порошку цинку (а) і після металізації (б)

Закономірності відновлення іонів міді формальдегідом мають значну залежність швидкості осадження міді від рН середовища, а також зміну самого рН середовища в ході реакції [15]. Таким чином, проведення досліджень з зміни рН розчинів в процесі осадження міді і впливу рН на швидкість осадження є необхідними. Зміна рН розчину осадження в процесі хімічного міднення гранул ПВХ пластикату показана на рис. 10.

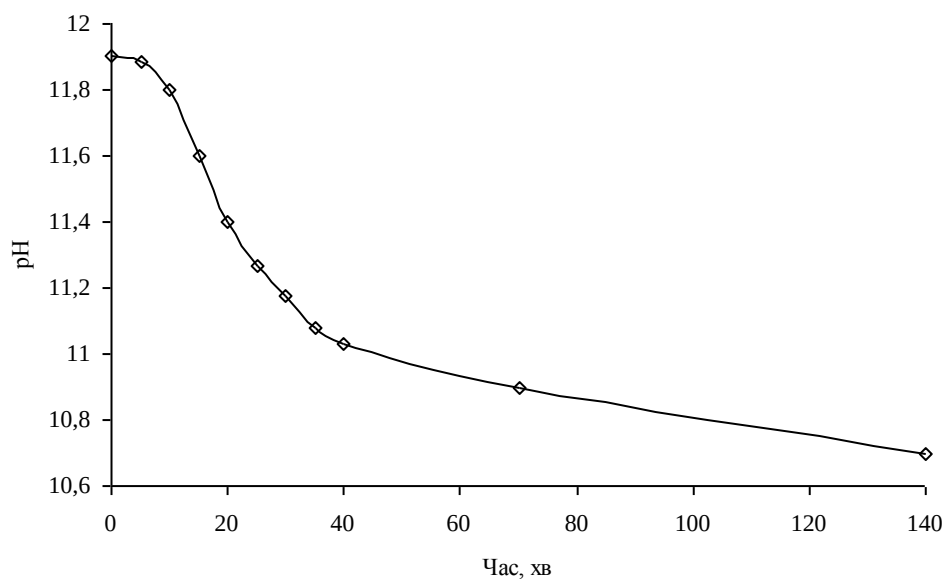


Рис. 10. Зміна рН розчину осадження в процесі хімічного міднення.

Маса завантаження пластикату 100 г/л

В процесі хімічного міднення рН розчину зменшується, що пояснюється витратою лугу в реакції відновлення міді, яке відбувається по реакції:



таким чином на 1 моль відновленої міді витрачається 4 молі лугу.

Залежність швидкості осадження міді від рН розчину показана на рис. 11.

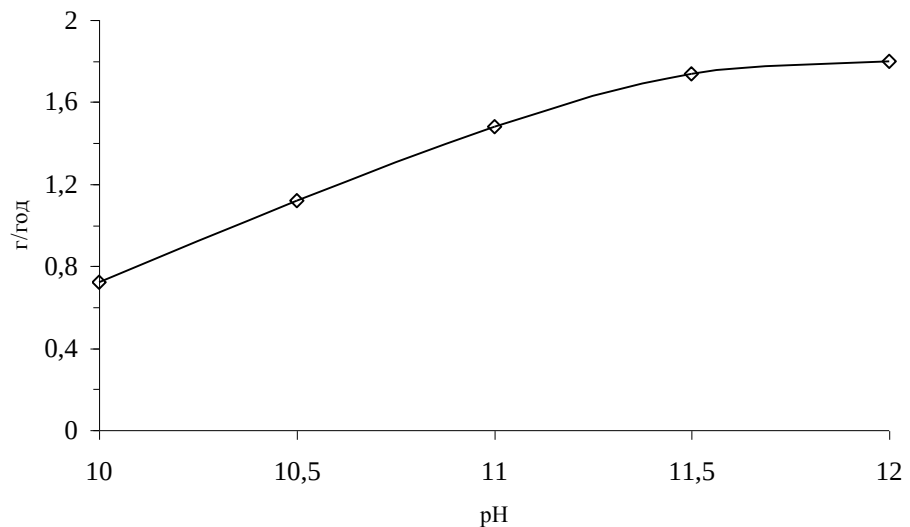


Рис. 11. Залежність швидкості осадження міді від рН розчину
Маса завантаження пластикату 100 г/л

Швидкість хімічного міднення суттєво залежить від рН розчину осадження. Так до $\text{pH} \approx 11,5$ швидкість міднення залишається високою (1,7-1,8 г/100 г пластикату), зниження рН розчину нижче 11,5 приводить до значного сповільнення швидкості осадження міді, яка при $\text{pH}=10$ зменшується у 2,5 рази. Таку залежність швидкості осадження від рН розчину можна пояснити зниженням відновних властивостей формальдегіду з підвищенням кислотності розчину [15].

Отже, проведені дослідження з впливу рН середовища на швидкість осадження міді і зміни рН розчину осадження в процесі хімічного міднення дозволяють проводити процес металізації полівінілхлоридного пластикату в контрольованих умовах з високою швидкістю.

Дослідження металізованої поверхні полівінілхлоридного пластикату методом електронної мікроскопії показало, що поверхня рівномірно покрита шаром міді (рис. 12-13).

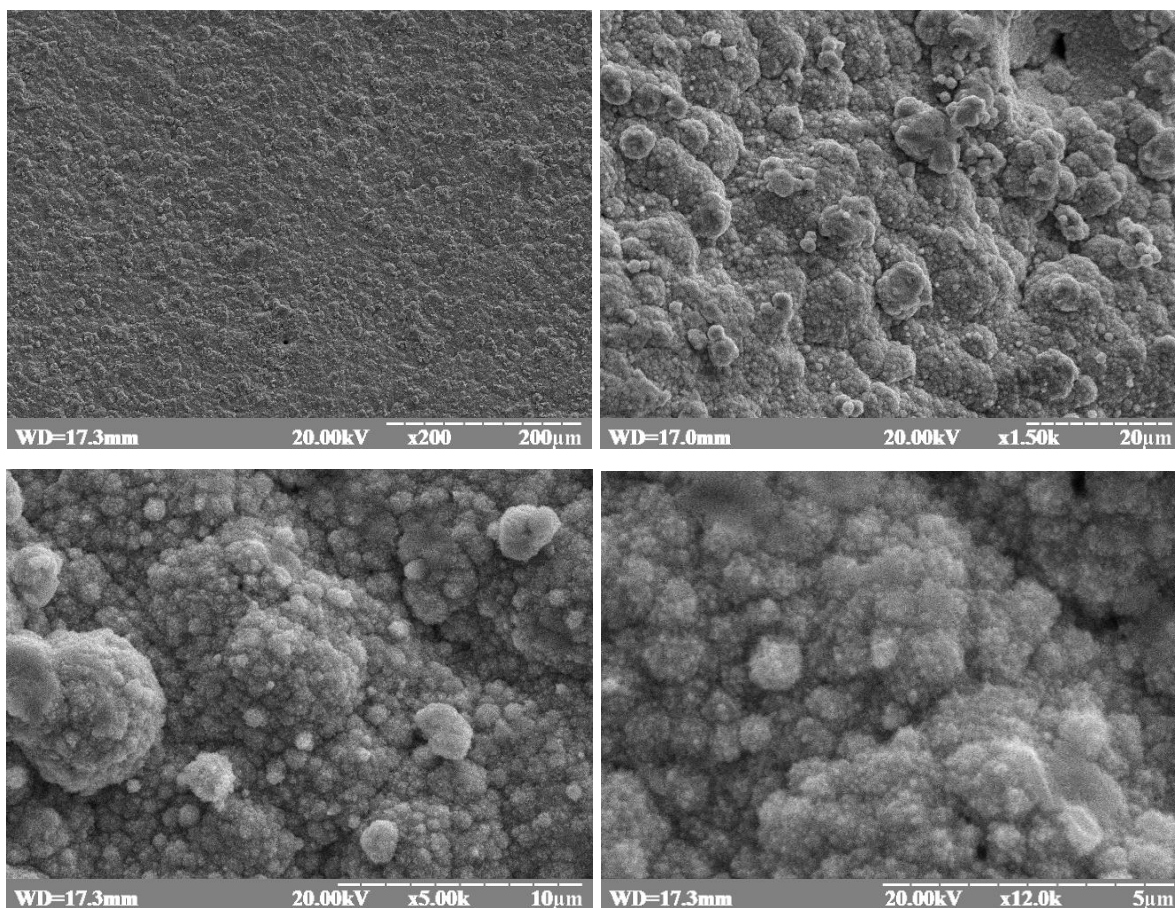


Рис. 12. Мікрофотографії поверхні мідненого ПВХ пластикату

Результати дослідження металізованої поверхні полівінілхлоридного пластикату в режимі контрасту (рис. 13) показують, що мідь під час осадження з розчину утворює суцільне, щільне покриття на поверхні полімеру. Підтвердженням цього є вигляд спектру характеристичного рентгенівського випромінювання (рис. 14) металізованої поверхні.

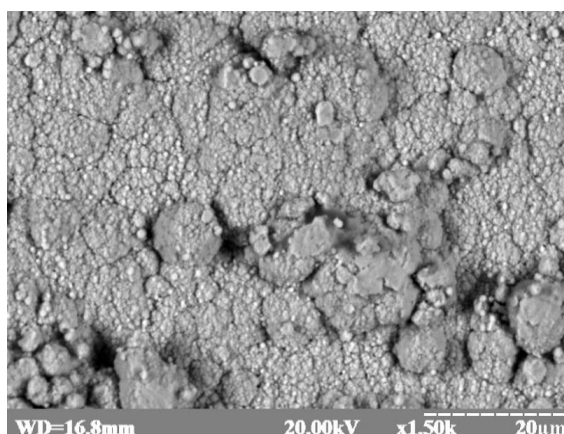


Рис. 13. Мікрофотографії поверхні мідненого ПВХ пластикату одержанні в режимі контрасту по середньому атомному номеру

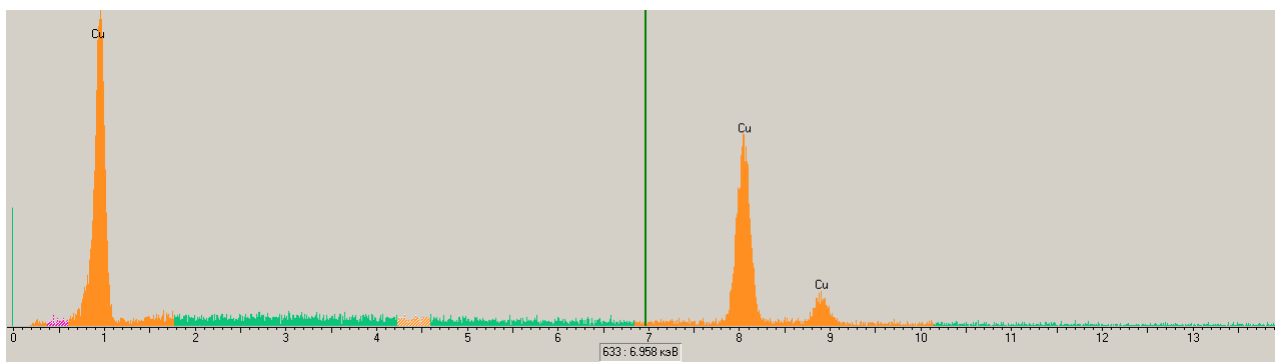


Рис. 14. Спектр характеристичного рентгенівського випромінювання мідненого полівінілхлоридного пластикату

При ідентифікованні складу металізованої поверхні на спектрі присутні лише характеристичні лінії міді, що підтверджує суцільність сформованого покриття (відсутні лінії елементів, що входять в склад початкової ПВХ композиції), а також відсутність в покритті оксидів міді.

Для дослідження фазового складу сформованого мідного покриття було проведено його рентгеноструктурний аналіз (рис. 15).

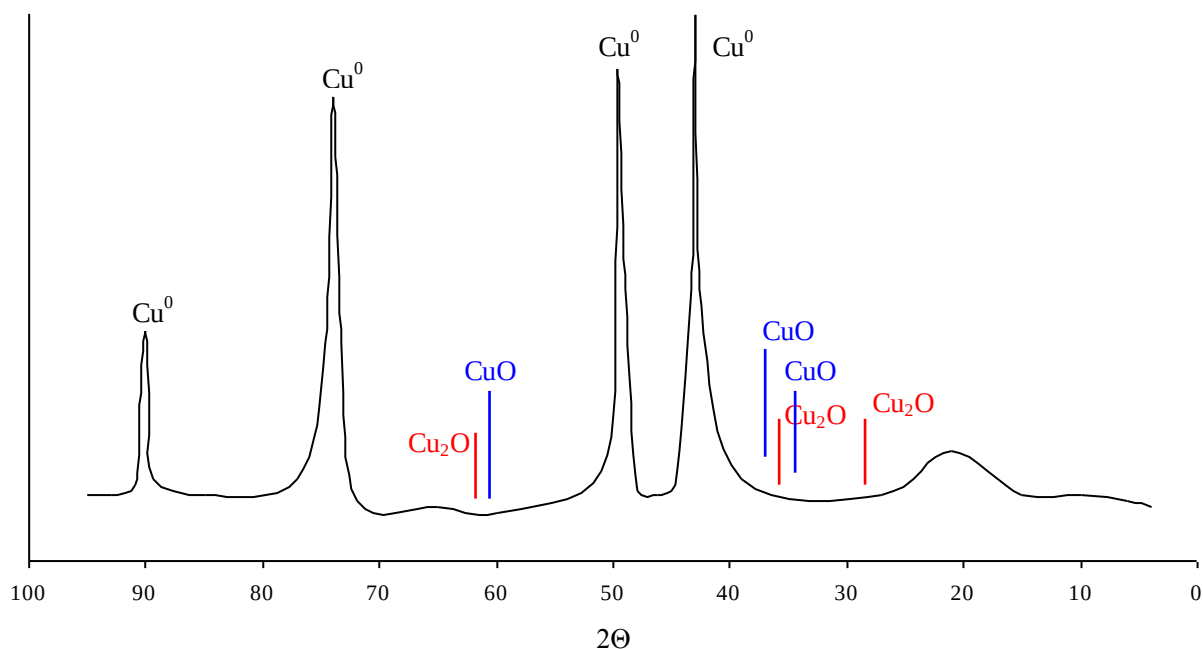


Рис. 15. Рентгенограма мідного покриття одержаного хімічним відновленням

На рентгенограмі мідного покриття присутні лише піки, що відповідають

металічній міді (43° , 50° , 74° , 91°) і відсутні піки, що відповідають CuO (35° , 38° , 61°) і Cu_2O (29° , 36° , 61°). Таку особливість можна пояснити відсутністю пасивації міді в трилонових розчина металізації, що було відмічено і іншими дослідниками [15].

З метою встановлення можливості використання розробленої технології для металізації інших типів полімерів були проведені дослідження з металізації поліаміду і поліетилену (рис. 16). Активацію поверхні і хімічне осадження міді проводили за вище описаною методикою. Одержані результати дозволяють стверджувати що розроблена технологія активування може бути застосована практично для будь-яких полімерів, єдиною умовою є достатня ударна в'язкість матеріалу, що забезпечує можливість обробки полімеру в кульовому млині.



Рис. 16. Фотографії металізованих гранул поліаміду (а) і поліетилену (б)

Таким чином, розроблена технологія активації полімерної поверхні з наступною її металізацією дозволяє:

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

Проведені кінетичні дослідження відновлення міді на гранульованій полімерній сировинні дозволяють 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, а значить і впливати на їх властивості.

3. Розроблення принципової технологічної схеми металізації гранульованої полімерної сировини

На основі проведених в даній роботі досліджень можна запропонувати наступну технологічну схему одержання металонаповнених композитів на основі гранул ПВХ пластикату (рис. 17), яка може бути реалізована за безперервною схемою.

Схемою передбачено промивання гранул після їх активації для видалення надлишкових кількостей активатора, які слабо закріплені на полімерній поверхні. Таке видалення необхідне з метою недопущення відриву частинок активатор від полімерної поверхні і їх переходу в розчин хімічної металізації. Перехід частинок активатора в розчин хімічної металізації сприятиме утворенню металу наповнювача не на полімерній поверхні, а в об'ємі розчину, тим самим знижуючи ефективність процесу. Крім того, промивання активованої полімерної поверхні буде дещо зменшувати індукційний період реакції відновлення викликаний необхідністю змочування активованої поверхні розчином хімічної металізації, який має місце при внесенні висушених активованих гранул в розчин металізації.

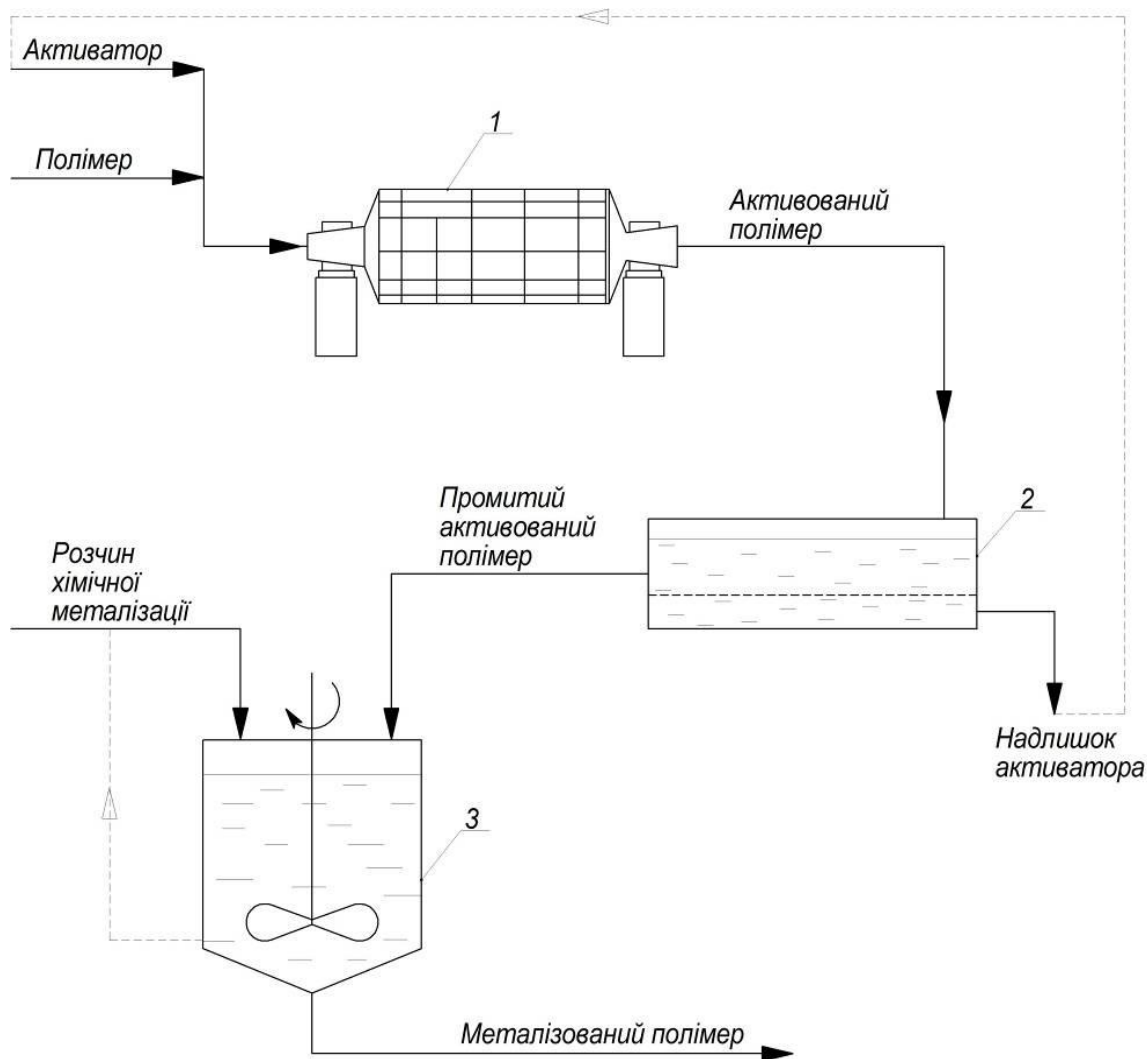


Рис. 17. Принципова технологічна схема металізації гранул ПВХ пластикату: 1 – кульовий млин, 2 – ванна для промивання, 3 – реактор хімічної металізації

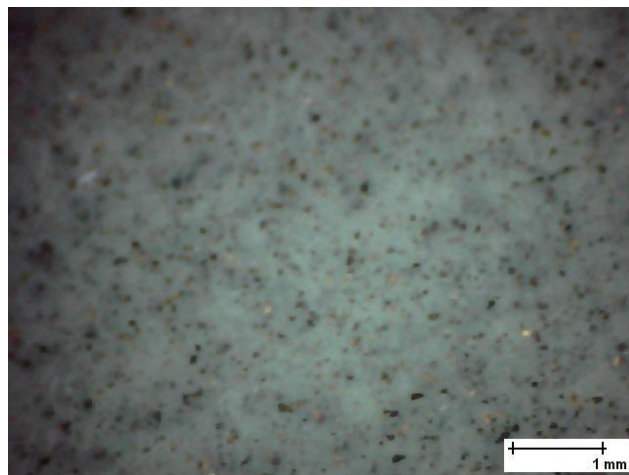
4. Технологічні та експлуатаційні властивості металонаповнених полівінілхлоридних композитів

В процесі розроблення нових композиційних матеріалів необхідно знати вплив доданків на технологічні та експлуатаційні властивості одержаних композиційних матеріалів з метою вибору, як раціональних режимів переробки, так і визначення можливих сфер та умов експлуатації розроблених матеріалів.

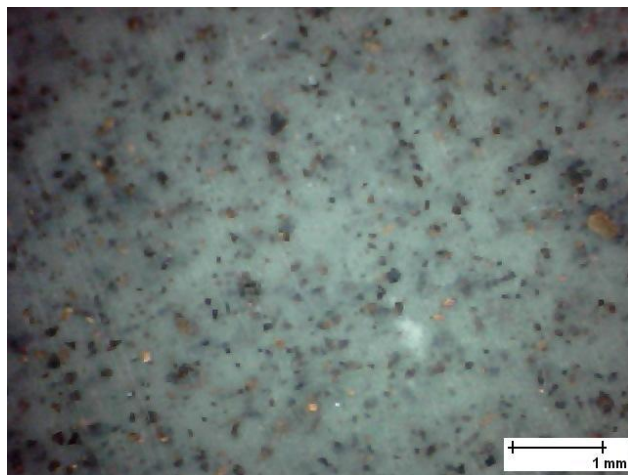
Металонаповнений композит одержували безпосередньо в процесі формування виробів на литтєвій машині шляхом переробки одержаних

металізованих гранул полівінілхлоридного пластикату. Вміст металу в кінцевому композиті визначався вмістом металу на гранулах після металізації.

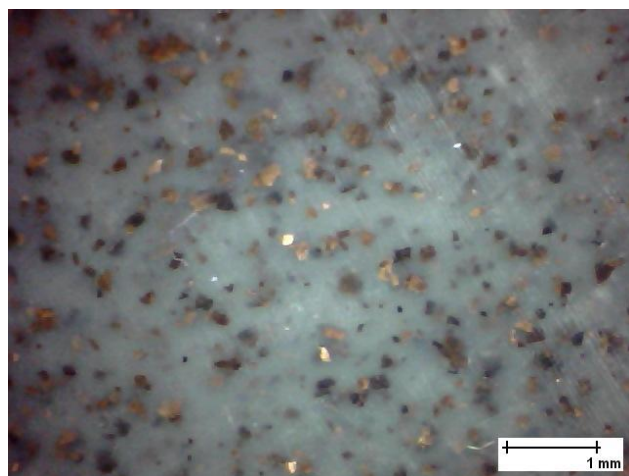
Мікрофотографії металонаповнених полівінілхлоридних композитів з різним вмістом міді показані на рис. 18.



а)



б)



в)

Рис. 18. Мікрофотографії металонаповнених ПВХ композитів:

а – 1 % мас. міді

б – 3 % мас. міді

в – 5 % мас. міді

Одержані металокомпозити відзначаються рівномірним розподілом міді в полімерній матриці. Розмір частинок міді в полімерній матриці зростає із збільшенням її вмісту в полімері, що можна пояснити різною товщиною сформованого мідного покриття на полімерній поверхні. Оскільки розмір вихідних гранул полімеру був однаковим для введення більшої кількості металу в полімерну композицію на поверхні гранули необхідно сформувати більш товсте покриття, яке має більшу міцність і в меншій мірі буде подрібнюватись під час переробки на литтєвій машині.

Для галузі переробки полімерних матеріалів характерним є використання високопродуктивних методів переробки таких як: екструзія і лиття під тиском. Основою даних методів переробки є переведення полімеру у в'язкотекучий стан (розтоп), формування виробу пропусканням розтопу через формуюче оснащення або заповнення розтопом формотвірних частин обладнання з наступним охолодженням і фіксацією форми. Однією з найважливіших стадій даних процесів, яка визначає якість одержаних виробів, є проходження або заповнення розтопом полімеру формотвірних частин оснащення. Тому розуміння сутності реологічних властивостей композиційних матеріалів дуже важливе для встановлення оптимальних умов переробки та вибору оснащення і обладнання, контролю механічних і фізичних властивостей виробів.

Оскільки металонаповненні композити переробляються при температурах, які є набагато нижчими за температуру плавлення міді, металевий наповнювач буде утворювати окрему тверду фазу, яка буде перешкоджати течії полімеру і підвищувати його в'язкість. Також в'язкість розтопу буде підвищуватись внаслідок руйнування і подрібнення частинок металу на що витрачається частина енергії течії. Також, під час течії, в системі можливі зіткнення окремих частинок металу і втрати енергії на їх взаємне тертя, що також підвищуватиме в'язкість системи. З підвищенням вмісту металу в композиції вплив цих факторів буде збільшуватись і в'язкість матеріалу повинна зростати.

В даній роботі в'язкісні властивості одержаних металонаповнених полівінілхлоридних композитів оцінювали за значенням показника текучості розтопу. На рис. 19 наведена залежність показника текучості розтопу металонаповнених полівінілхлоридних композитів від вмісту металу. Умови визначення показника текучості розтопу наступні: температура - 190°C, навантаження – 5 кг, час термостатування – 5 хв.

Показник текучості розтопу металонаповнених композитів закономірно знижується із збільшення вмісту металу. Такий характер впливу металевого наповнювача на в'язкість композиції добре узгоджується з вище наведеними припущеннями.

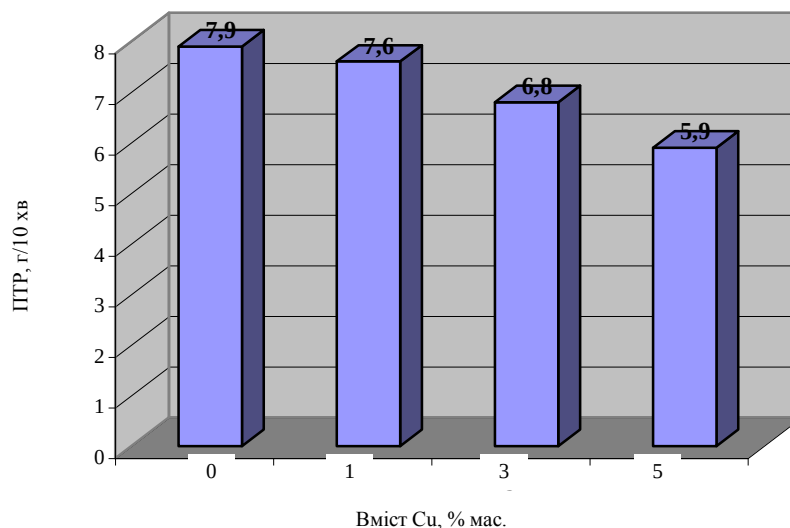


Рис. 19. Залежність показника текучості розтопу металонаповнених полівінілхлоридних композитів від вмісту металу

З метою встановлення впливу кількості металу на фізико-механічні властивості металовмісних композитів були проведені дослідження з встановлення їх міцнісних характеристик. Стандартні зразки для проведення випробувань виготовляли методом лиття під тиском в холодну форму.

Фізико-механічні властивості металовмісних композитів оцінювали по кривих розтягування одержаних при одноосному розтягуванні (табл. 1).

Таблиця 1

Фізико–механічні властивості металонаповнених полівінілхлоридних композитів

№ з/п	Вміст міді, % мас.	σ_p , МПа	ε_p , %
1	0	18,8	255
2	1	18,9	234
3	3	18,2	200
4	5	17,5	186

σ_p – міцність при розриванні, ε_p – відносне видовження.

При вмісті міді в композиті 1-3 % мас. міцність при розриванні залишається практично незміною, в цей же час відносне видовження зменшується і при вмісті 3 % мас. складає 200 %. Для композиції з 5% мас. міді поряд з зменшенням значення відносного видовження, також знижується і міцність при розриванні. Такі залежності міцності при розриванні і відносного видовження від вмісту металу в композиті можна пояснити зростанням гетерогенності системи, що в першу чергу впливає на відносне видовження.

Вплив кількості міді на твердість металонаповнених композитів показаний на рис. 20. Кількість металу на твердість композитів проявляється у її поступовому зростанні при збільшенні кількості металу, що можна пояснити загальним збільшенням в композиції компоненту з більшою твердістю (міді).

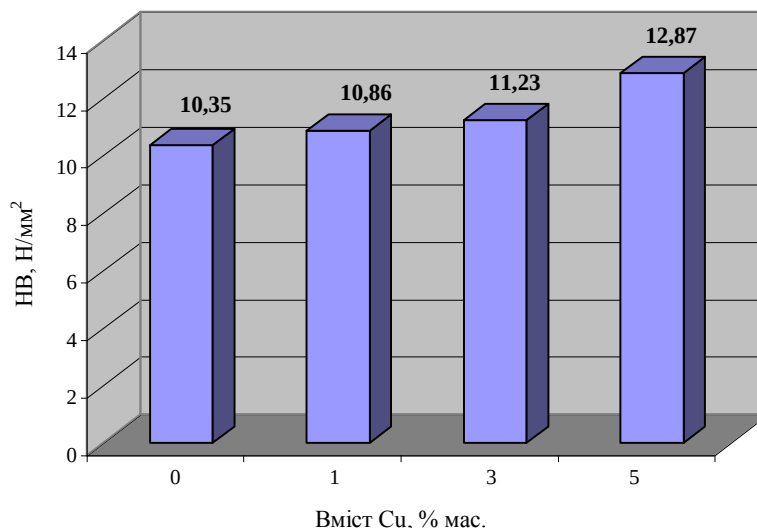


Рис. 20. Залежність твердості за Брінеллем металовмісних полівінілхлоридних композитів від вмісту міді

Інформація про теплофізичні властивості полімерів є необхідною для вибору параметрів їх переробки у виробі, які пов'язані з використанням нагріву, тобто переводу полімеру з одного фізичного стану в інший. Інформація про теплофізичні характеристики полімерів і матеріалів на їх основі також необхідна для розрахунку теплових балансів процесів переробки у виробі. Крім того, термомеханічний аналіз дозволяє в деякій мірі пояснити міжмолекулярні

взаємодії між компонентами системи та вплив додатків на структуру композиційного матеріалу. Результати термомеханічного аналізу металовмісних полівінілхлоридних композитів наведені на рис. 21.

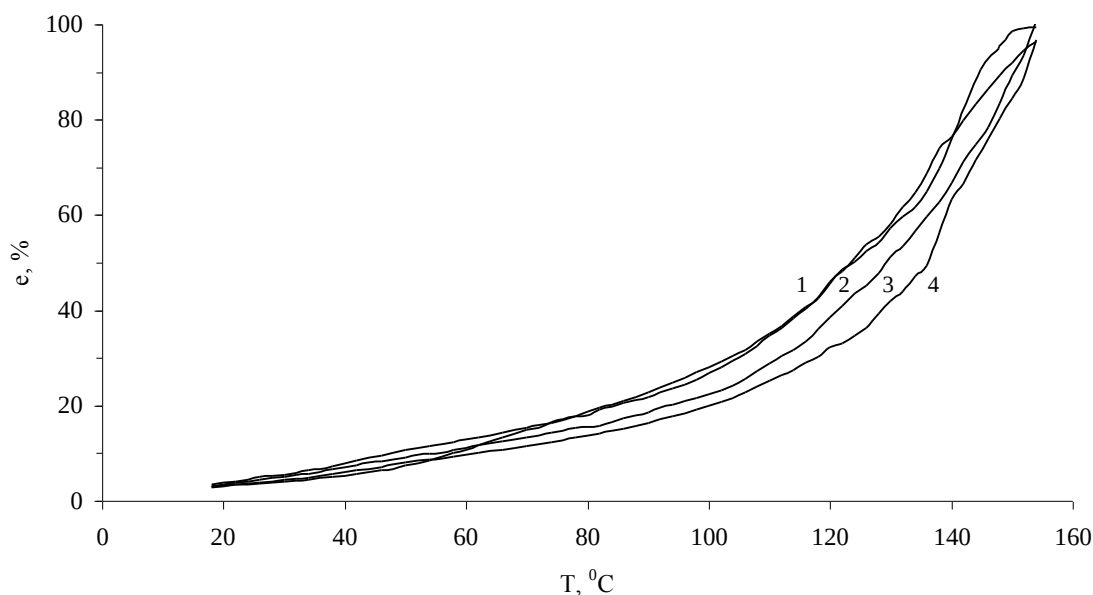


Рис. 21. Термомеханічні криві металовмісних полівінілхлоридних композитів.

Вміст міді, % мас.: 1- 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5

Аналіз одержаних термомеханічних кривих не дозволяє встановити границі фазових переходів. Вихідний полівінілхлоридний пластикат і одержані на його основі металовмісні композити є типовими еластомерами для яких характерні високі зворотні деформації в області кімнатних температур. Необхідно відмітити, що введення у вихідний пластикат міді в області низьких температур практично не впливає на еластичність композиції. В загальному металевий наповнювач зміщує термомеханічні криві в область вищих температур, що пояснюється зростанням в композиції інертного при температурах дослідження компоненту.

Висновки

Розробили ефективну технологію металізації поверхні гранул полівінілхлоридного пластикату, яка відрізняється простотою та універсальністю.

Перевірили класичну технологію металізації полімерів для одержання металізованого полівінілхлоридного пластикату, яка показала низьку ефективність, крім того відзначається багатостадійністю і використанням дорогих і агресивних реагентів.

Було запропоновано новий підхід до надання поверхні гранул ПВХ пластикату каталітичних властивостей для здешевлення та підвищення універсальності процесу металізації. Активація поверхні відбувається в результаті обробки гранул в кульовому млині порошком активного металу з наступним промиванням водою, що дозволяє одержати поверхню насичену частинками каталітично активного металу, які міцно закріплені на поверхні пластикату. Проведенні дослідження, підтверджують присутність на поверхні пластикату частинок цинку, а також дозволили ідентифікувати склад поверхні полівінілхлоридного пластикату після обробки в кульовому млині. Використана технологія активації поверхні є значно простішою, не вимагає використання небезпечних і дорогих речовин та дозволяє значно скоротити тривалість підготовчих стадій металізації.

Дослідили процес міднення активованих гранул ПВХ пластикату в розчинах осадження. Дослідження металізованої поверхні полівінілхлоридного пластикату показало, що поверхня рівномірно покрита шаром міді.

Введення металу в полімерну матрицю у вигляді сформованого на полімерній поверхні металевого покриття дозволяє одержати металовмісні полімерні композиційні матеріали, які характеризуються рівномірним розподілом металевго наповнювача в полімерній матриці і високими експлуатаційними властивостями.

Література

1. Zharin, D.E.; Selivanov, O.Yu.; Gumerov, A.F. Constructional Metal-Filled Polymer Composites. *Inter. Pol. Sci. and Tech.* **2003**, *30*(4), 37-38.
2. Chen, H., Ginzburg, V. V., Yang, J., Yang, Y., Liu, W., Huang, Y., Du, L.; Chen, B. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications. *Prog. in Polym. Sci.* **2016**, *59*, 41–85.
3. Haq, M.; Gang, Z. Ionic polymer–metal composite applications. *Emerg. Mater. Resear.* **2016**, *5*(1), 153–164.
4. Kaur, G.; Adhikari, R.; Cass, P.; Bown, M.; Gunatillake, P. Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications. *RSC Advances*. **2015**, *5*(47), 37553–37567.
5. Khatri, B.; Lappe, K.; Noetzel, D.; Pursche, K.; Hanemann, T. A 3D-Printable Polymer-Metal Soft-Magnetic Functional Composite-Development and Characterization. *Materials* **2018**, *11*, 189.
6. Yaman, K.; Taga, O. Thermal and Electrical Conductivity of Unsaturated Polyester Resin Filled with Copper Filler Composites. *Intern. J. Polym. Sci.* **2018**, *8190190*, 1–10.
7. Ighalo, J.O.; Adeniyi, A.G. Utilization of Recycled Polystyrene and Aluminum Wastes in the Development of Conductive Plastic Composites: Evaluation of Electrical Properties. In *Handbook of Environmental Materials Management*; Hussain, C., Eds.; Springer, Cham, 2020; pp. 1-9.
8. Ji, K.; Xu, Y.; Zhang, J.; Chen, J.; Dai, Z.. Foamed-metal-reinforced composites: Tribological behavior of foamed copper filled with epoxy-matrix polymer. *Materials Design* **2014**, *61*, 109–116.
9. Misiura, A.I.; Mamunya, Y.P.; Kulish, M.P. Metal-Filled Epoxy Composites: Mechanical Properties and Electrical/Thermal Conductivity. *J. Macrom. Sci. B* **2019**, *59*(2), 121-136.
10. Zeng, J.L.; Sun, L.X.; Xu, F.; Tan, Z.C.; Zhang, Z.H.; Zhang, J.; Zhang, T. Study of a PCM based energy storage system containing Ag nanoparticles. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *87*, 371–375.

11. Zayed, M.E.; Zhao, J.; Li, W.; Elsheikh, A.H.; Elbanna, A.M.; Jing, L.; Geweda, A.E. Recent progress in phase change materials storage containers: Geometries, design considerations and heat transfer improvement methods. *J. Energy Storage* **2020**, *30*, 101341.
12. Navarro, L.; Barreneche, C.; Castell, A.; Redpath, D.A.G.; Griffiths, P.W.; Cabeza, L.F. High density polyethylene spheres with PCM for domestic hot water applications: Water tank and laboratory scale study. *J. Energy Storage* **2017**, *13*, 262-267.
13. Garnier, B.; Agoudjil, B.; Boudenne, A. Metallic Particle-Filled Polymer Microcomposites. In *Polymer Composites*, 1st ed.; Thomas, S., Joseph, K., Malhotra, S. K., Goda, K., Sreekala, M. S., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, New Jersey, 2012; pp. 575–612.
14. Osman, A.F.; Mariatti, M. Properties of Aluminum Filled Polypropylene Composites. *Polym. Polym. Comp.* **2006**, *14*(6), 623-634.
15. Shalkauskas, M.; Vashkylis, A. *Chemical metallization of plastics*. Leningrad: Khimiya, 1985 (in Russian).