

(19)



(10) **LT 2015 105 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2015 105**

(51) Int. Cl. (2017.01): **C23C 18/00**

(22) Paraiškos padavimo data: **2015-12-18**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2017-06-26**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(71) Pareiškėjas:

VTI FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS, Savanorių pr. 231, LT-02300 Vilnius, LT

(72) Išradėjas:

Leonas NARUŠKEVIČIUS, LT
Mark HYMAN, CA

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Milda TUMKEVIČIENĖ, Patentinių paslaugų centras, UAB, J. Basanavičiaus g. 11/1, LT-03108 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Plastikų paviršiaus adhezinio paruošimo prieš metalizavimą būdas

(57) Referatas:

Išradimas priskiriamas prie plastikų paviršiaus adhezinio paruošimo prieš jų metalizavimą cheminiu arba elektrocheminiu būdu ir gali būti naudojamas pramonės srityse, kur reikalingos dekoratyvinės arba funkcinės metalų dangos ant plastikinių paviršių. Siūlomo išradimo tikslas yra kokybiškas plastiko paviršiaus paruošimas prieš jo metalizavimą. Tikslas pasiekiamas tuo, kad plastiką prieš ėsdinimą išlaiko 5-15 min. 50-70 °C šarminiame permanganatiniame tirpale, turinčiame 1-3 M NaOH ir 0,1-0,5 M permanganato jonų, o į ėsdinimo rūgštinį permanganatinį tirpalą papildomai įveda 0,5-8,0 M vario nitrato ir ėsdinimą atlieka kambario temperatūroje 5-60 min.

PLASTIKŲ PAVIRŠIAUS ADHEZINIO PARUOŠIMO PRIEŠ METALIZAVIMĄ BŪDAS

Išradimas priskiriamas prie plastikų paviršiaus adhezinio paruošimo prieš jų metalizavimą cheminiu arba elektrocheminiu būdu ir gali būti naudojamas pramonės srityse, kur reikalingos dekoratyvinės arba funkcinės metalų dangos ant plastikinių paviršių.

Tradicinį plastikų paviršiaus paruošimo prieš jų metalizavimą būdą sudaro ėsdinimas tirpalu, kurio sudėtyje yra permanganato arba kitų mangano jonų, kurie ir yra ėsdintojas-oksidatorius. Permanganatą kaip oksidatorių dažniausiai siūlo naudoti rūgštinėje terpėje, nes tik šiuo atveju akrilonitrilbutadienstirolo kopolimerų (ABS), ABS mišinių su polikarbonatu (PC/ABS), polieterimidų (PEI) ir polietereterketonų (PEEK) paviršiai ėsdinimo metu chemiškai modifikuojami tokiomis funkcinėmis grupėmis, kurios leidžia gauti gerą metalo dangų sukibimą su minėtais plastikais (US3647699A, 1970m.; US20040096584A1, 2003m.; WO2005094394A2, 2005m.; US20090176022A1, 2006m.; US20110140035A1, 2007m.; US9023228B2, 2008m.; EP2825689A1, 2013m.).

Visų šių būdų bendras trūkumas yra tai, kad permanganato jonai yra gana ribotai stabilūs rūgštinėje terpėje, ypač jeigu terpėje yra stiprių (sieros, azoto, chloro) neorganinių rūgščių. Netgi fosforo rūgšties koncentracija tirpale nerekomenduojama aukštesnė, negu 45 tūrio% lyginant su likusia dalimi – vandeniu (US20050199587A1, 2004m.; WO2005094394A2, 2005m.). Tačiau kai ėsdintojas turi tik fosforo rūgštį ir jos koncentracija neviršija 50 tūrio%, permanganato jonų oksidacinės savybės, esant kambario temperatūrai, per silpnos daugeliui plastikų, tame tarpe paminėtiems aukščiau. Todėl ėsdintoją priversti tinkamai dirbti galima tik pakeliant jo temperatūrą bent jau iki 50-60°C. Pakėlus ėsdintojo temperatūrą, žymiai sumažėja permanganato jonų stabilumas (pagreitėja jų skilimo, atpalaiduojant deguonį, reakcija), todėl

permanganato jonų koncentracija greitai mažėja iki neleistinų ribų ir, nepaisant ėsdintojo aukštesnės temperatūros, jis tampa nebepajėgus tinkamu laipsniu chemiškai modifikuoti plastiko paviršiaus (US20050199587A1, 2004m.; US9023228B2, 2008m.).

Taip pat žinomas būdas kaip, naudojant stipriai rūgštinę terpę, stabilizuoti permanganato jonus (WO2014124773A2, 2014m.). Šis būdas pagrįstas tuo, kad pakankamai koncentruota sieros rūgštis su permanganato jonais sudaro stiprų kompleksinį junginį. Tačiau aukštos koncentracijos sieros rūgštis chemiškai intensyviai reaguoja su daugeliu plastikų, ypač PEEK, suardydama plastiko paviršiaus struktūrą. Taigi, minėtomis sąlygomis gauti gerą dangos sukibimą su plastikų neįmanoma. Be to, koncentruotoje sieros rūgštyje permanganato jonai linkę sudaryti netirpų Mn_2O_7 , kuris lieka ėsdintojo paviršiuje. Mn_2O_7 yra labai stiprus oksidatorius, kuris kontakte su organiniais junginiais gali juos savaime uždegti ar net sukelti sprogimą.

Artimiausias siūlomam išradimui yra plastikų paviršiaus paruošimo būdas, apimantis paviršiaus ėsdinimą permanganato jonais fosforo rūgšties tirpale, į kurio sudėtį dar įeina azoto rūgštis (US20090176022A1, 2006m.). Azoto rūgštis padidina šio ėsdintojo efektyvumą ir leidžia gauti gerus metalo dangos sukibimus su plastikų ėsdinant kambario temperatūroje. Tačiau net ir tokiomis sąlygomis azoto rūgštis, būdama stipri neorganinė rūgštis, žymiai pagreitina savaiminį permanganato jonų skilimą ir todėl ėsdintojo stabilumo problema lieka neišspręsta.

Siūlomo išradimo tikslas yra kokybiškas plastikų paviršiaus adhezinis paruošimas prieš jų metalizavimą.

Tikslas pasiekiamas tuo, kad plastiką prieš ėsdinimą išlaiko 5-15 min 50-70° C šarminiame permanganatiniame tirpale, turinčiame 1-3 M NaOH ir 0,1–0,5 M permanganato jonų, o į ėsdinimo rūgštinį permanganatinį tirpalą papildomai

jveda 0,5-8,0 M vario nitrato ir ėsdinimą atlieka kambario temperatūroje 5-60 min.

Šarminis permanganatinis tirpalas yra visiškai stabilus 60°C ir aukštesnėje temperatūroje ir todėl gali būti ilgą laiką eksploatuojamas nekoreguojant. Eksperimentų rezultatai rodo, kad išankstinis plastikų ABS arba PC/ABS išlaikymas šarminiame permanganatiniame tirpale gaunamų metalo dangų adheziją su plastikų padidina iki 50 %. Tų pačių plastikų išlaikymas tirpale ilgiau negu 5 min, arba tirpalo temperatūros padidėjimas virš 60°C, arba tirpalo komponentų koncentracijų padidėjimas virš aukščiau nurodytų, dangų adhezijos su plastikais papildomai nepagerina, tačiau ir žymus šių parametrų sumažėjimas adheziją gali įtakoti neigiamai. Pavyzdžiui, sumažinus NaOH koncentraciją tirpale iki 0,01 M rezultatas yra toks, kad išlaikymas tirpale adhezijos nepadidina.

Išlaikius plastiką šarminiame permanganato tirpale, jį ištraukia, nuplauna ir pamerkia į kambario temperatūros rūgštų permanganatinį ėsdintoją, susidedantį iš fosforo rūgšties (1-6 M), šarminio metalo permanganato (0,1-0,5 M) ir vario nitrato (0,5-8,0 M), likęs – vanduo. Plastiką rūgščiame permanganatiniame ėsdinimo tirpale išlaikomas nuo 5 iki 60 min. Geriausias išlaikymo laikas priklauso nuo plastiko prigimties. ABS ir PC/ABS plastikams pakanka 5-20 min, tuo tarpu PEI arba PEEK yra ėsdinami žymiai ilgiau. Ėsdinimo tirpalas neturi stiprių neorganinių rūgščių, todėl net ir tuo atveju, jei ėsdinimo laikas viršija rekomenduojamą, perėsdinimo pavojaus nėra. Po ėsdinimo plastiką nuplauna vandeniu ir po to padengia pirmuoju metalo (paprastai Ni) sluoksniu cheminiu (autokatalizė) arba elektrocheminiu (elektrai laidūs pasluoksniai) būdais.

Vario nitratas yra unikalus priedas rūgščiam permanganatiniam ėsdintojui fosforo rūgšties pagrindu tuo, kad jokie bandymai vario arba nitrato jonus pakeisti po vieną ar abu iš karto kitais nedavė tokių pat adhezijos rezultatų.

Vario nitratas tiek padidina kambario temperatūros ėsdintojo efektyvumą, kad pastarasis netgi gali būti naudojamas be išankstinio išlaikymo šarminiame permanganatiniame tirpale. Šiuo atveju gauna kiek mažesnes dangų adhezijos reikšmes, lyginant su tomis, kurios būtų gautos taikant išankstinį išlaikymą šarminiame permanganatiniame tirpale. Ištirpinus ėsdinimo tirpale didesnį $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ kiekį galima netgi gerokai sumažinti fosforo rūgšties koncentraciją, tirpalui išliekant pakankamai efektyviu plastikų ėsdinimui. Kuo didesnė $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ koncentracija tirpale, tuo mažesnė jame gali būti H_3PO_4 koncentracija, o tuo pačiu didesnis permanganato jonų stabilumas tirpale.

PAVYZDŽIAI

Plastikus ABS, PC/ABS, PEI (su stiklo pluošto užpildu), PEEK (su anglies pluošto užpildu), turinčius bent 1×4 cm lygų plotą, išlaiko 5 min. 60°C temperatūros šarminiame permanganatiniame tirpale, susidedančiame iš 1 M NaOH, 0,4 M KMnO_4 , likęs – vanduo. Toliau plastikus nuplauna čiaupo vandeniu (jeigu buvo išlaikyti šarminiame permanganatiniame tirpale) ir pamerkia 5-60 min. į kambario temperatūros rūgštinį permanganatinį ėsdintoją, susidedantį iš 2-6 M H_3PO_4 , 0-8,0 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 0,2-0,5 M KMnO_4 , likęs – vanduo. Po ėsdinimo plastikus 5 min. aktyvuoja kambario temperatūros 0,2 M koncentracijos CoSO_4 tirpale, kurio pH apie 6,0, nuplauna vandeniu ir po to pamerkia į 0,5 min. kambario temperatūros 0,2 M Na_2S tirpalą. Po to plastikus vėl plauna vandeniu ir toliau kambario temperatūroje, Watso vonioje standartinėmis sąlygomis padengia elektrocheminiu būdu 1-2 mkm storio Ni sluoksniu. Arba po ėsdinimo plastikus aktyvuoja 1-2 min. kambario temperatūros tirpale, turinčiame 0,001 M PdCl_2 ir 0,3 ml/l HCl, po to plauna vandeniu ir išlaiko 5 min. 50°C temperatūros 0,2 M NaHPO_2 tirpale. Po to plastikus dengia cheminiu būdu (autokatalizė) 15 min 35°C temperatūros cheminio nikeliavimo tirpale, turinčiame (M): NiSO_4 – 0,1; Na citrato – 0,1; Na hipofosfito – 0,2; NH_3 – iki tirpalo pH 8,8. Tam, kad galima būtų išmatuoti cheminiu ar elektrocheminiu būdu nusodintos Ni dangos sukibimą su plastikų, Ni dangą toliau storina vario sluoksniu iki bendro 50 mkm storio, varį

nusodinant elektrocheminiu būdu tirpale (M): CuSO_4 – 1,5; H_2SO_4 – 2,0; likęs – H_2O . Ni dangos sukibimo su plastikų įvertinimui matuoja jėgą, reikalingą atplėšti nuo lygios plastiko dalies 1 cm pločio dangos juostelę stačiu kampu.

Plastikų adhezinio paruošimo sąlygas ir priklausomai nuo to gautus Ni dangos sukibimo su plastikais dydžius pateikia lentelėje. Išankstinio ABS išlaikymo šarminiame permanganatiniame tirpale ir vario nitrato pridėjimo į rūgštinį permanganatinį ėsdintoją efektą dangos adhezijai matome palygindami 1, 2, 4 pavyzdžius. 3 pavyzdys rodo, kad minimali 0,5 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ koncentracija ėsdinimo tirpale nors ir mažiau efektyvi, bet vis dėlto padeda gauti praktiniams tikslams pakankamą dangos sukibimą su ABS. Palyginę 2 ir 5 pavyzdžius, galime įsitikinti, kad Ni dangos adhezija nepriklauso nuo Ni dangos gavimo būdo. 5 ir 6 pavyzdžiai liudija, kad žymiai padidinus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ koncentraciją, ėsdinimo tirpalo efektyvumas smarkiai išauga netgi jame esant mažesnei H_3PO_4 koncentracijai. Lygindami 6 ir 7 pavyzdžius pastebime teigiamą išlaikymo ėsdinimo tirpale laiko įtaką Ni dangos sukibimui su ABS. Tokie patys dėsningumai būdingi ir PC/ABS plastikui (8-12 pavyzdžiai). PEI bei PEEK plastikų atvejais (13-19 pavyzdžiai) išankstinis išlaikymas šarminiame permanganatiniame tirpale adhezijos reikšmių, skirtingai negu ABS ir PC/ABS atvejais, nepadidina, todėl nereikalingas. Tačiau Ni dangos ant PEEK adhezijų dydžiai labai priklauso nuo to, ar į ėsdinimo tirpalo sudėtį įeina $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ir kiek šios druskos ištirpinta ėsdinimo tirpale (17–19 pavyzdžiai).

Lentelē

Pav. Nr.	Plastikas	Šarminis permanganat inis tirpalas <i>Panaudotas (+) Nepanaudo tas (-)</i>	Rūgštus permanganat inis ēsdintojas (M):			Ēsdinimo laikas, min.	Pirmasis Ni sluoksnis: <i>cheminis (ch) Elektroche minis (e-ch)</i>	Adhe zija, kN/m
			H ₃ PO ₄	Cu(NO ₃) ₂	KMnO ₄			
1	ABS	-	6	0	0,2	10	ch	0
2	ABS	+	6	2	0,2	10	ch	1,5
3	ABS	+	6	0,5	0,2	10	ch	0,5
4	ABS	-	6	2	0,2	10	ch	1,0
5	ABS	+	6	2	0,2	10	e-ch	1,5
6	ABS	+	2	7	0,2	10	e-ch	1,8
7	ABS	+	2	7	0,2	5	e-ch	1,4
8	PC/ABS	-	6	2	0,2	15	e-ch	0,4
9	PC/ABS	+	6	2	0,2	15	e-ch	0,6
10	PC/ABS	+	2	7	0,2	15	e-ch	0,7
11	PC/ABS	+	6	0	0,2	15	e-ch	0
12	PC/ABS	+	2	7	0,2	5	e-ch	0,5
13	PEI	-	2	8	0,5	60	e-ch	0,8
14	PEI	+	2	8	0,5	60	e-ch	0,8
15	PEI	-	2	8	0,5	10	e-ch	0,2
16	PEEK	+	2	8	0,5	60	ch	2,4
17	PEEK	-	2	8	0,5	60	e-ch	2,4
18	PEEK	-	6	0	0,5	60	e-ch	0
19	PEEK	-	6	1	0,5	60	e-ch	0,6

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

Plastikų paviršiaus adhezinio paruošimo prieš metalizavimą būdas, apimantis jų ėsdinimą rūgščiame permanganatiniame tirpale, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad plastiką prieš ėsdinimą išlaiko 5-15 min 50° -70° C šarminiame permanganatiniame tirpale, turinčiame 1-3 M NaOH ir 0,1 – 0,5 M permanganato jonų, o į ėsdinimo rūgštinį permanganatinį tirpalą papildomai iveda 0.5-8,0 M vario nitrato ir ėsdinimą atlieka kambario temperatūroje 5-60