

(19)



(10) **LT 2016 084 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2016 084**

(51) Int. Cl. (2018.01): **C23C 18/00**

(22) Paraiškos padavimo data: **2016-07-18**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2018-02-12**

(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:

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

(72) Išradėjas:

Leonas NARUŠKEVIČIUS, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

—

(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 plastikų paviršiaus paruošimas prieš jų metalizavimą. Tikslas pasiekiamas tuo, kad plastiką po ėsdinimo kambario temperatūros rūgščiame permanganatiniame tirpale, susidedančiame iš fosforo rūgšties, šarminio metalo permanganato, vario nitrato ir vandens, išlaiko 1-5 min. 50-70 °C temperatūros šarminiame permanganato jonų tirpale, turinčiame 1-3 M NaOH ir 0,1-0,5 M permanganato jonų, o rūgštus permanganatinis tirpalas papildomai turi 0,01-0,05 M sidabro nitrato.

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 reikalingas dekoratyvinės arba funkcinės metalų dangos antplastikinių paviršių.

Šiuolaikinį tradicinį plastikų paviršiaus adhezinio 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, 2003; 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 procentai, lyginant su likusia dalimi – vandeniu (US20050199587A1, 2004m.; WO2005094394A2, 2005m.). Tačiau kai ėsdintojas turi tik fosforo rūgštį ir jos koncentracija neviršija 50 tūrio procentų, 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.).

Artimiausias siūlomam išradimui yra plastikų adhezinio paruošimo būdas, apimantis plastiko paviršiaus ėsdinimą permanganato jonais fosforo rūgšties tirpale, į kurio sudėtį dar įeina vario nitratas, o plastiką prieš ėsdinimą išlaiko karštame šarminiame permanganato jonų tirpale (LT2015105, 2015m.) Šiame pasiūlyme rūgštaus permanganatinio ėsdintojo oksidacinės savybės sustiprinamos ne pakeliant ėsdintojo temperatūrą, o papildomai įvedant į jo sudėtį 0,5-8,0 M vario nitrato, kuris ėsdintojo stabilumo laike nesumažina. Dėka to, kad plastikas prieš ėsdinimą išlaikomas karštame šarminiame permanganato jonų tirpale, dangų adhezija papildomai išauga iki 50 %.

Tačiau, rūgščiame permanganatiniame ėsdinimo tirpale su laiku kaupiantis plastikų ėsdinimo produktams, tame tarpe žemesnio negu 7 valentingumo mangano jonams, ėsdintojo efektyvumas, o kartu ir pasiekiamos dangų adhezijų reikšmės drastiškai sumažėja iki nebepriimtinių dydžių.

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

Tikslas pasiekiamas tuo, kad plastiką po ėsdinimo rūgščiame permanganato jonų tirpale, susidedančiame iš 1-6 M fosforo rūgšties, 0,1-0,5 M šarminio metalo permanganato, 0,5-8,0 M vario nitrato ir likusio - vandens, išlaiko 1-5 min. 50-70 °C temperatūros šarminiame permanganato jonų tirpale, turinčiame 1-3 M NaOH ir 0,1-0,5 M šarminio metalo permanganato, o rūgštus permanganato jonų tirpalas papildomai turi 0,01-0,05 M sidabro nitrato.

Eksperimentų rezultatai rodo, kad ėsdinimo tirpale dėl išsieikvojimo permanganato jonų koncentracijai sumažėjus dvigubai, gaunamų dangų adhezija vidutiniškai sumažėja net 4-8 kartus tuo atveju, jeigu išlaikymą šarminiame permanganatiniame tirpale atlieka prieš ėsdinimą ir adhezijos sumažėjimas sudaro tik 10-30 %, tuo atveju, jeigu išlaikymą šarminiame permanganatiniame tirpale atlieka po ėsdinimo. Rūgštaus permanganatinio ėsdintojo su vario nitratu efektyvumas padidėja, jeigu į jį papildomai įveda sidabro nitrato. Sidabro nitratas gali būti ypač aktualus tuo atveju, jeigu permanganato jonų koncentracija ėsdinimo tirpale žymiai sumažėjusi dėl išsieikvojimo (žemiau 0,1 M), o ėsdinimo produktų koncentracijos - atitinkamai padidėjusios.

Plastikus rūgščiame kambario temperatūros permanganatiniame ėsdinimo tirpale išlaiko (ėsdina) 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 plastikus ėsdina 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 išlaiko 1-5 min. 50-70 °C šarminiame permanganato jonų tirpale, turinčiame 1-3 M NaOH ir 0,1-0,5 M permanganato jonų. Tuo atveju jei išlaikymo laikas mažesnis, nei 1 min., arba tirpalo temperatūra mažesnė nei 50 °C - teigiamo išlaikymo efekto adhezijai gali nebūti, arba jis nebus maksimalus. Jeigu išlaikymo laikas arba tirpalo temperatūra viršija rekomenduojamą - papildomo adhezijos padidėjimo nėra ir todėl toks viršijimas nėra prasmingas. Kai kuriems plastikams, pvz. PEI arba PEEK, išlaikymas šarminiame permanganatiniame tirpale teigiamos įtakos dangų adhezijai neturi ir todėl jo neatlieka.

PAVYZDŽIAI

Plastikus ABS, PC/ABS, PEI (su stiklo pluošto užpildu), PEEK (su anglies pluošto užpildu), turinčius bent 1 x 4 cm lygų plotą, pamerkia 2 min., arba to nedaro, į 60 °C temperatūros šarminį permanganatinį tirpalą, susidedantį iš 1 M NaOH ir 0,1 M KMnO_4 , likęs - vanduo. Po to plastikus nuplauna čiaupo vandeniu ir ėsdina kambario temperatūros rūgštiniame permanganatiniame tirpale, susidedančiame iš 5 M H_3PO_4 , 0,1 M KMnO_4 , 5 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ir 0-0,02 M AgNO_3 , likęs - vanduo. Ėsdinimui naudoja dvejopos būsenos tirpalus: šviežiai pagamintus arba jau anksčiau naudotus, kuriuose KMnO_4 koncentracija, lyginant su šviežiai pagaminto, yra dėl išsieikvojimo 2 kartus mažesnė, tai yra ne 0,1 M, bet 0,05 M. Permanganato jonų koncentraciją ėsdinimo tirpale nustato standartine analize titruojant žinomos koncentracijos oksalo rūgšties tirpalu. Po ėsdinimo plastikus nuplauna čiaupo vandeniu ir pamerkia, arba to nedaro, į 60 °C temperatūros šarminį permanganatinį tirpalą, susidedantį iš 1 M NaOH ir 0,1 M KMnO_4 , likęs - vanduo. Tirpale plastikus išlaiko 2 min. ir po to nuplauna čiaupo vandeniu. Po to plastikus aktyvuoja 1 - 2 min. kambario temperatūros tirpale, turinčiame 0,001 M PdCl_2 ir 0,3 ml/L HCl, nuplauna čiaupo 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 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 - vanduo. Ni dangos sukibimo su plastikų įvertinimui matuoja jėgą, reikalingą atplėšti nuo lygios plastiko dalies 1cm pločio dangos juostelę stačiu kampu. Plastikų adhezinio paruošimo sąlygas ir priklausomai nuo to gautus Ni dangos sukibimo su plastikais dydžius pateikia lentelėje. 1 ir 2 pavyzdžiai rodo, kad ėsdinimo tirpale permanganato jonų koncentracijai dėl išsieikvojimo sumažėjus dvigubai, dangos adhezija su ABS plastikų sumažėja net 5 kartus. Tačiau, pakeitus išlaikymą šarminame permanganatiniame tirpale prieš ėsdinimą į tokį pat išlaikymą, bet po ėsdinimo, ABS plastikui, ėsdinant naudotame tirpale, gauname 0,9 kN/m adhezijos prieaugį (2 ir 3 pavyzdžiai). Papildomai įvedus į naudotą ėsdintoją 0,01M AgNO_3 , pasiekiamo papildomą 0,3 kN/m adhezijos prieaugį (2 ir 4 pavyzdžiai). Įvedus į ėsdinimo tirpalą nepakankamą AgNO_3 kiekį (0,005M), adhezijos prieaugis mažesnis (5 pavyzdys). PC/ABS plastiko atveju galioja tie patys dėsningumai: išlaikymą šarminiame permanganatiniame tirpale prieš ėsdinimą pakeitus į tokį pat išlaikymą po ėsdinimo turime 0,4 kN/m adhezijos prieaugį (6 ir 7 pavyzdžiai), o įvedus į naudotą ėsdintoją 0,02M AgNO_3 adhezijos prieaugis yra 0,1 kN/m (7 ir 8 pavyzdžiai). PEI ir PEEK plastikų atvejais išlaikymas po ėsdinimo šarminiame permanganatiniame tirpale adhezijos reikšmių nepadidina (9 ir 10, 12 ir 13 pavyzdžiai) todėl jį naudoti netikslinga, tačiau AgNO_3 įvedimas į naudotą ėsdintoją padidina dangų adheziją su PEI (10, 11 pavyzdžiai) ir ypač su PEEK (13, 14 pavyzdžiai).

Lentelė

Pav. Nr.	Plastikas	Šarminiame permanganatiname tirpale išlaikyta 2 min prieš ar po ėsdinimo	Rūgštinis permanganatinis ėsdintojas (M): H_3PO_4 - 5, $KMnO_4$ - 0,1, $Cu(NO_3)_2$ - 5		Ag NO_3 koncentracija ėsdinimo tirpale, M	Ėsdinimo laikas, min.	Adhezija, KN/m
			šviežiai paruoštas	senas, su 2x mažesne likutine $KMnO_4$ koncentracija			
1.	ABS	prieš	+		0	10	1,5
2.	ABS	prieš		+	0	10	0,3
3.	ABS	po		+	0	10	1,2
4.	ABS	po		+	0,01	10	1,5
5.	ABS	po		+	0,005	10	1,3
6.	PC/ABS	prieš		+	0	15	0,2
7.	PC/ABS	po		+	0	15	0,6
8.	PC/ABS	po		+	0,02	15	0,7
9.	PEI	po		+	0	60	0,8
10.	PEI	-		+	0	60	0,8
11.	PEI	-		+	0,02	60	1,0
12.	PEEK	po		+	0	60	0,1
13.	PEEK	-		+	0	60	0,1
14.	PEEK	-		+	0,02	60	1,2

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

Plastikų paviršiaus adhezinio paruošimo prieš metalizavimą būdas, apimantis jų išankstinį išlaikymą 50-70°C temperatūros šarminiame permanganato jonų tirpale, turinčiame 1 - 3 M NaOH ir 0,1 - 0,5M permanganato jonų ir po to sekantį ęsdinimą kambario temperatūros rūgščiame permanganato jonų tirpale, susidedančiame iš fosforo rūgšties, šarminio metalo permanganato, vario nitrato ir vandens, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad plastiką šarminiame permanganato jonų tirpale išlaiko po ęsdinimo rūgščiame permanganato jonų tirpale, o pastarasis papildomai turi 0,01 - 0,05M sidabro nitrato.