

В. С. Моравський¹, І. З. Дзяман¹, Н. М. Баран¹, А. М. Кучеренко¹, Л. Дулебова²

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас,

²Технічний університет Кошице (Словаччина)

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ АКТИВАЦІЇ ПОРОШКОПОДІБНОГО ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ

© Моравський В. С., Дзяман І. З., Баран Н. М., Кучеренко А. М., Дулебова Л., 2017

Наведено результати експериментальних досліджень особливостей механічної активації порошкоподібного суспензійного полівінілхлориду цинком. Розроблено методику дослідження ефективності механічної активації порошкоподібної полімерної сировини дрібнодисперсними металами. Досліджено вплив співвідношення порошкоподібного полівінілхлориду і дрібнодисперсного цинку, часу обробки суміші, а також ступеня завантаження кульового млина на ефективність активації полімерної поверхні. Встановлено оптимальний час обробки порошкоподібного полівінілхлориду у кульовому млині під час активації дрібнодисперсним цинком.

Ключові слова: активація, полівінілхлорид, цинк, кульовий млин, полімерні композити.

W. S. Moravskiy, I. Z. Dziaman, N. M. Baran, A. M. Kucherenko, L. Dulebova

ACTIVATION EFFICIENCY STUDY OF POWDERED POLYVINYL CHLORIDE

© Moravskiy W. I., Dziaman I. Z., Baran N. M., Kucherenko A. M., Dulebova L., 2017

The results of experimental studies of features of powdered PVC mechanically activated by zinc are presented. The method of efficiency research of mechanical activation of powdered polymers by finely dispersed metals was developed. The effect of the ratio of powdered PVC and finely dispersed zinc, processing time of the mix and degree of loading of ball mill on the efficiency of activation of polymer surface was investigated. The optimal processing time of powdered PVC in a ball mill during activation of finely dispersed zinc was established.

Key words: activation, PVC, zinc, ball mill, polymer composites.

Постановка проблеми. Аналіз тенденцій розвитку перспективних матеріалів і технологій вказує на широке використання полімерних композитів, особливий інтерес серед яких становлять електропровідні металонаповнені полімерні матеріали [1, 2]. Широкому практичному використанню таких матеріалів сприяє притаманний їм комплекс цінних властивостей [3]. У найпростішому випадку електропровідний металонаповнений полімерний композит складається з дрібнодисперсних металевих частинок, які рівномірно розподілені у полімерній матриці. Основним недоліком такої системи є те, що за низької концентрації металевих частинок вони залишаються ізольованими одна від одної і не роблять внеску у провідність системи, за подальшого збільшення

концентрації наповнювача різко погіршуються механічні властивості системи. Отже, створення полімерних композитів, що поєднують добрі електричні і механічні властивості, є складним завданням і зумовлюють великий практичний інтерес.

Одним з ефективних методів виконання поставленого завдання є розроблення нових технологічних рішень одержання металонаповнених полімерних композитів з використанням простої технології активації полімерної поверхні.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Створення металонаповнених композиційних матеріалів з високими технологічними і експлуатаційними властивостями вимагає розроблення альтернативних технологічних вирішень їх отримання. Основним недоліком традиційних технологій одержання металонаповнених композитів є істотне зниження їх механічних властивостей, а також високі значення концентрацій досягнення порогу перколяції [4]. Запропонована нова технологія одержання металонаповнених полімерних композитів за допомогою металізації вихідної полімерної сировини з її подальшою переробкою стандартними методами безпосередньо у виробі [5, 6]. Внаслідок цього істотно полегшується процес суміщення компонентів і забезпечується рівномірний розподіл металевого наповнювача у полімерній матриці. Ця технологія належить до вискоелективних, ресурсощадних технологічних процесів і характеризується скороченим виробничим циклом.

До недоліків існуючої класичної технології металізації можна зарахувати велику кількість попередніх операцій підготовки поверхні полімеру з метою надання їй каталітичної активності [7] перед осадженням металу у розчинах хімічного відновлення. Уникнути багатостадійний процес хімічної активації поверхні можна за допомогою технології механічної активації, одночасно обробляючи у кульовому млині полімерний матеріал з порошкоподібним металом-активатором. Така обробка забезпечує надання поверхні полімеру каталітичної активності, необхідної для формування основного шару металу у розчинах хімічного відновлення.

Ефективність методу механічної активації визначається, як мінімум, двома факторами: скороченням кількості технологічних операцій і зменшенням кількості дорогих та шкідливих хімічних реагентів.

Мета роботи – розробити методіку і дослідити ефективність механічної активації поверхні порошкоподібного суспензійного полівінілхлориду дрібнодисперсним цинком у кульовому млині.

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів. Активацію полімерної поверхні проводили у лабораторному кульовому млині об'ємом 4 л з керамічними циліндричними мелючими тілами, швидкість обертання – 100 об/хв. У млин завантажували суспензійний ПВХ та порошок цинку марки ПЦ-2. Під час обертання млина відбувається закріплення металу активатора на полімерній поверхні. Кількість ПВХ, завантаженого у млин, становила 50 г, цинку 3–15 г, маса мелючих тіл становила 1,5 кг.

Використання порошкоподібних полімерів ставить складне завдання дослідження процесу активації полімерної сировини. Оскільки і полімер, і метал-активатор – це порошкоподібні продукти (рис. 1), незрозумілим є те, чи в процесі обробки у кульовому млині відбувається закріплення частинок металу на полімерній поверхні (активація), чи утворюється механічна суміш компонентів.

Утворення механічної суміші під час обробки у млині є неприйнятним, оскільки у цьому випадку під час подальшого осадження металу у розчинах хімічного відновлення відбуватиметься не на полімерній поверхні, що нівелює усі переваги запропонованої технології.

Дослідження ефективності активації порошкоподібних полімерів проводили з використанням установки, яка забезпечує можливість переведення активованого порошку полімеру у псевдозріджений стан з одночасним впливом вібрації. Необхідність одночасного використання вібрації і псевдозрідження пояснюється ущільненням шару порошкоподібного полімеру під дією вібрації, що перешкоджає розділенню системи на окремі фракції за густиною. Переведення досліджуваної суміші у псевдозріджений стан забезпечує необхідну рухливість компонентів, що сприяє швидкому і максимально повному розділенню системи за густиною.

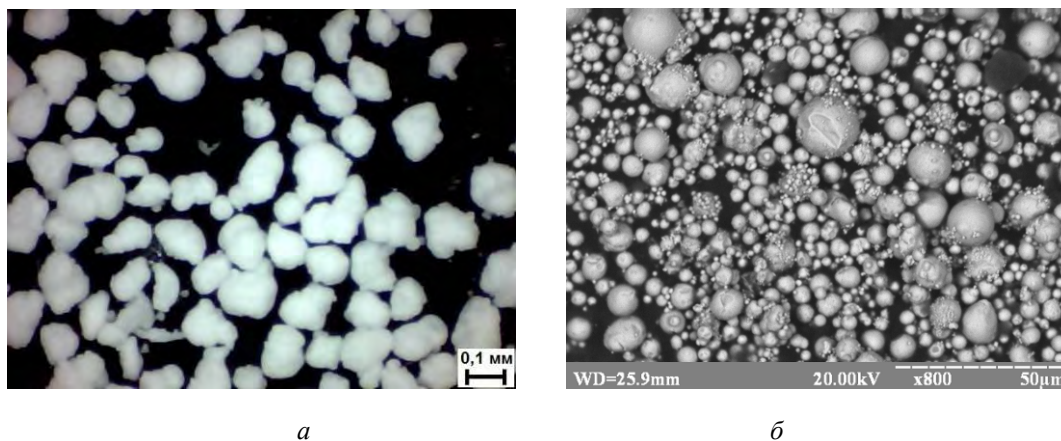


Рис. 1. Мікрофотографії суспензійного ПВХ (а) і порошку цинку (б)

Використання тільки псевдозрідження для розділення системи за густиною також є мало ефективним через наявність значних циркуляційних потоків, які внаслідок малих розмірів частинок металу сприяють змішуванню окремих фракцій. Швидкість потоку повітря, що пропускається через шар полімеру, має перешкоджати ущільненню і забезпечувати необхідну рухливість компонентів системи (полімер, метал, полімер з металом) для можливості їх розділення під дією вібрації і не спричиняти значної циркуляції у шарі, що приводить до вирівнювання за густиною по висоті шару матеріалу.

Конструкція установки забезпечує можливість після обробки суміші вивантаження окремих фракцій, які розділені по висоті циліндра за густиною. Після вивантаження визначався відсотковий вміст металу у кожній фракції. Для цього фракцію активованого полімеру зважували з точністю до 0,00005 г, обробляли 50 % азотною кислотою і після фільтрування, промивання та висушування до постійної маси знову зважували.

Ефективність активації оцінювали за різницею відсоткового вмісту металу у верхній фракції (X_B) і у нижній (X_H): $E = X_B / X_H$:

$$X_{B(H)} = \frac{m_\phi - m_T}{m_\phi} \cdot 100,$$

де m_ϕ – маса фракції активованого полімеру; m_T – маса фракції після травлення, промивання і висушування.

З метою встановлення ефективності активації порошкоподібної полімерної сировини були проведені дослідження активації порошку суспензійного полівінілхлориду з різною кількістю дрібнодисперсного цинку (рис. 2).

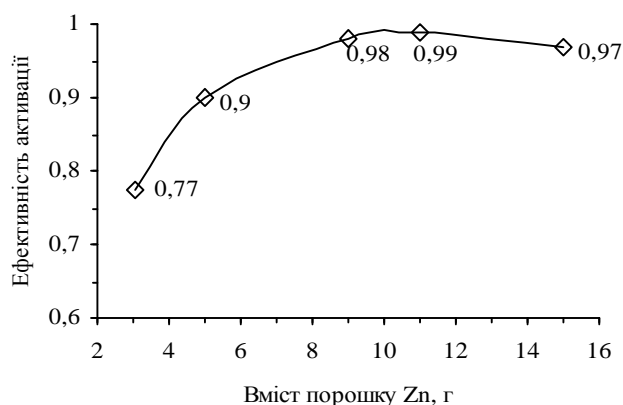


Рис. 2. Залежність ефективності активації від вмісту дрібнодисперсного цинку у суміші з порошкоподібним ПВХ. Час обробки у кульовому млині – 2 год

Одержані результати свідчать, що ефективність активації зростає із збільшенням кількості цинку у суміші. Таку особливість, очевидно, можна пояснити тим, що за низьких кількостей цинку, його недостатньо для рівномірної активації усього полівінілхлориду. Залишається певна кількість чистого полімеру, яка є нез'язаною з частинками цинку. За збільшення вмісту цинку у композиції частка такого неактивованого ПВХ знижується, що приводить до зростання ефективності активації.

Підтвердженням активації полімерної поверхні порошком цинку можуть бути мікроскопічні дослідження, проведені з використанням скануючого електронного мікроскопа у режимі контрасту по середньому атомному номеру (рис. 3) і детектування спектра характеристичного рентгенівського випромінювання областей, що відповідають найвищому атомному номеру (рис. 4) показали присутність на поверхні полівінілхлориду частинок цинку.

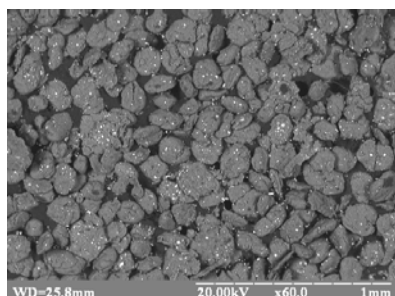


Рис. 3. Мікрофотографії поверхні активованого цинком суспензійного ПВХ одержані у режимі контрасту по середньому атомному номеру.

Час обробки у кульовому млині – 2 год, вміст цинку – 5 г

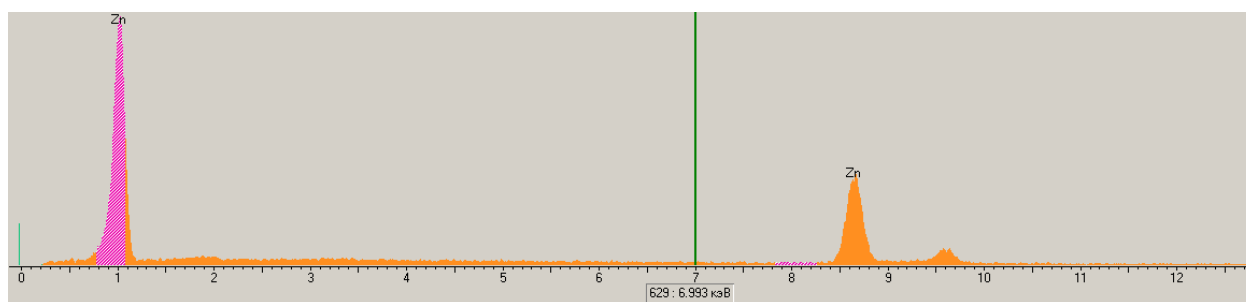
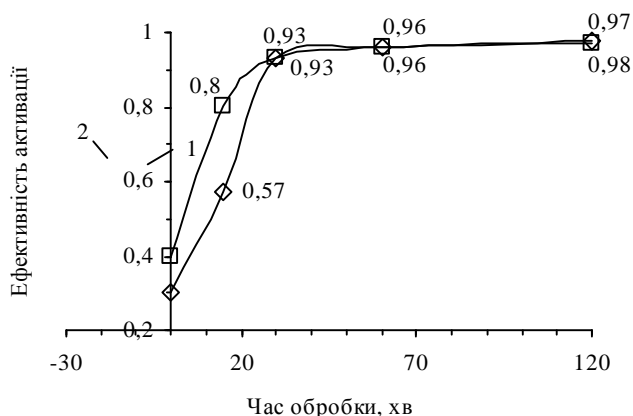


Рис. 4. Спектр характеристичного рентгенівського випромінювання області поверхні, що відповідає найвищому атомному номеру суспензійного полівінілхлориду, одержаної після обробки у кульовому млині в присутності 5 г порошку цинку

Для встановлення оптимального часу обробки суміші у кульовому млині були використані суміші 50 г ПВХ з 9 і 15 г Zn (рис. 5).

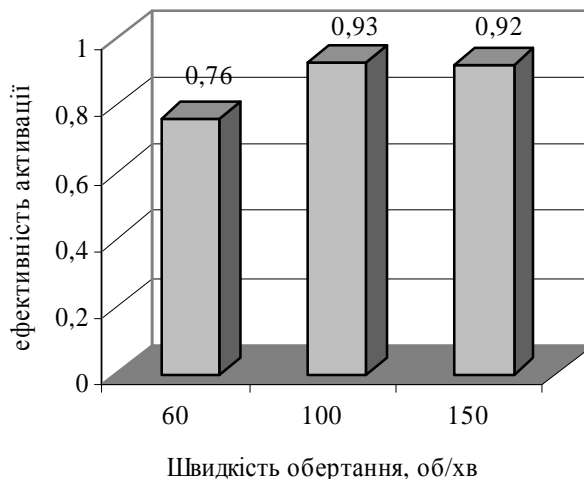
Рис. 5. Залежність ефективності активації від часу обробки у кульовому млині суміші 50 г ПВХ з 9 г Zn (1) і 15 г Zn (2)



Проведені дослідження показали, що оптимальний час обробки суміш у кульовому млині становить близько 30 хв і не залежить від вмісту цинку. Подальше збільшення часу обробки незначно позначається на зростанні ефективності активації.

З метою можливості інтенсифікації процесу активації суспензійного ПВХ були проведені дослідження з різною швидкістю обертання кульового млина (рис. 6), а також збільшеним завантаженням мелючих куль та суміші полімеру з металом-активатором (таблиця).

Рис. 6. Вплив швидкості обертання кульового млина на ефективність активації суміші 50 г ПВХ і 9 г Zn. Час обробки 30 хв



Як показали результати досліджень, швидкість обертання кульового млина найбільше впливає на ефективність активації в інтервалі швидкостей 60–100 об/хв і подальше збільшення швидкості обертання фактично не позначається на ефективності активації.

Вплив завантаження кульового млина на ефективність активації (тривалість обробки 30 хв; швидкість 100 об./хв)

№ з/п	Маса ПВХ, г	Маса Zn, г	Маса куль, кг	Ефективність активації
1	50	9	1,5	0,93
2	100	18	1,5	0,95
3	50	9	2,2	0,96

У разі збільшення ступеня завантаженості кульового млина як мелючими кулями, так і вихідною сумішшю, ефективність активації дещо зростає. Крім того, необхідно враховувати, що за більшого ступеня завантаженості млина сумішшю полімеру з металом зростає ефективність використання обладнання і зменшуються енергетичні затрати.

Висновки. Результати досліджень підтверджують, що у процесі механічної активації у кульовому млині суспензійного полівінілхлориду дрібнодисперсним цинком відбувається міцна взаємодія між поверхнею полімеру і металом-активатором. Така взаємодія є необхідною умовою для проведення подальшої стадії металізації і одержання металонаповнених полімерних композитів з високими експлуатаційними показниками. Ефективність активації значною мірою визначається швидкістю, ступенем завантаженості та співвідношенням компонентів, що дає змогу встановити оптимальні параметри проведення процесу.

Робота виконана в межах теми ДБ/НПК (номер держ. реєстрації 0116U004410).

1. *Leblanc, J. L. Filled Polymers: Science and Industrial Applications / J. L. Leblanc. – CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010. – 428 p.* 2. *Los P. Metal-polymer composites for electromagnetic interference shielding applications / P. Los, A. Lukomska, R. Jeziorska // Polimery. – 2016. – № 10(61). – P. 663–669.* 3. *Delmonte, J. Metal/polymer composites / J. Delmonte. – Springer, 2013. – 264 p.* 4. *Luyt A.S. Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low-density and linear low-density polyethylene composites / A. S. Luyt, J. A. Molefi, H. Krump // Polymer Degradation and Stability. – 2006. – No. 91(7). – P. 1629–1636.* 5. *Моравський В. С. Металізація полівінілхлоридного пластику хімічним відновленням у розчинах / В. С. Моравський, І. А. Тимків, П. Т. Боднарчук // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2016. – № 841. – С. 405–409.* 6. *Filled polymeric compositional materials / Moravskyi V., Tymkiv I., Bodnarchuk P., Dulebova L., Suberlyak O. // W: Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. – Vol. 4. – Red: Sikora Janusz, Greškovič František. – Lublin: Politechnika Lubelska, 2016. – P. 19–30.* 7. *ГОСТ 9.313-89. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические на пластмассах. Общие требования и технологические операции. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1990. – 57 с.*