

Я. В. Ившин, Л. Р. Джанбекова, Р. Н. Войцеховская

РОЛЬ СОПУТСТВУЮЩИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОЛИМЕРНУЮ ОСНОВУ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУЛЬФИДНОГО СЛОЯ

Ключевые слова: металлизация пластмасс, химическое травление, формирование сульфидного слоя.

Исследовали процесс металлизации пластмасс с использованием сульфидного токопроводящего слоя. Показано, что проводимость сульфидного слоя существенно зависит от предшествующей операции травления поверхности и протекания сопутствующей реакции образования сульфида меди (I).

Keywords: metallizing plastic, chemical etching, the formation of the sulfide layer.

Investigated the metallization of plastics using sulfide conductive layer. The conductivity of the sulfide layer is substantially dependent on the previous etching operation, and the concomitant reaction formation flow of sulfide copper (I).

Процесс нанесения гальванических покрытий на диэлектрики включает следующие основные операции.

- подготовка (модификация) исходной поверхности с целью увеличения её химической активности;
- получения токопроводящего слоя;
- электрохимическое катодное осаждение металлических слоёв (медь, никель, хром).

Способы модификации поверхности полимеров полностью определяются её состоянием, строением и могут включать механическую обработку, обезжиривание, набухание в органических растворителях, травление в различных растворах. Органические полимеры (пластмассы) чаще всего обрабатывают окислителями, например в растворах, содержащих оксокомплексы хрома (VI). Неорганические полимеры (керамика, стекло) обычно обрабатывают в растворах щелочей или фтористоводородной кислоты. Известно, что адгезионная способность поверхности, обусловлена, в основном, тем или иным способом её подготовки и почти одинакова при нанесении клеёв, металлических, лакокрасочных или иных покрытий [1].

Получение токопроводящего слоя на поверхности диэлектриков может достигаться различными методами: химическим осаждением меди или никеля, нанесением лакокрасочных покрытий, содержащих дисперсный металлический порошок, осаждением полупроводниковых оксидных или халькогенидных слоёв. Традиционная классическая схема гальванической металлизации предусматривает стадии сенсibilизации, активации в растворах, содержащих соли палладия, химическое осаждение никеля или меди [2]. Эта схема обладает рядом существенных недостатков, связанных с применением дорогих и дефицитных солей палладия и компонентов растворов химического восстановления металлов. Чаще всего эти растворы обладают низкой стабильностью, что кроме технологических трудностей создаёт и определённые экологические проблемы, обусловленные частыми сливами отработанных растворов вследствие замены без регенерации.

Большой практический и теоретический интерес представляет свободный от указанных выше недостатков способ гальванического нанесения

металлических покрытий на диэлектрики, минуя стадию химического восстановления металла. Практическое применение нашли токопроводящие полупроводниковые слои на основе сульфидов меди [3].

Технология формирования токопроводящих сульфидных слоёв включает последовательную обработку полимеров в растворах сорбции (например, аммиакатные комплексы меди) и сульфидирования с промежуточными промывками. Растворы обладают хорошей стабильностью, промывные воды практически не содержат ионов тяжёлых металлов, поскольку уносимый из ванны сорбции аммиакат меди при его попадании в ванну промывки и большом разбавлении подвергается практически полному гидролизу, в результате чего в осадок выпадают гидроксоисоединения меди. Более того, раствор сульфидирования может самостоятельно использоваться для обезвреживания сточных вод, поскольку сульфиды меди и других тяжёлых металлов практически не растворимы не только в воде, но и в разбавленных растворах кислот не очень больших концентраций [4].

В работе исследовали процесс осаждения гальванических покрытий на пластмассы с использованием токопроводящего сульфидного слоя. Покрытие наносили на образцы размером 50×30×3 мм, которые обезжиривали в щелочном растворе, промывали в тёплой проточной воде, травлили в растворе серной кислоты, насыщенном бихроматом калия и промывали в проточной холодной воде. После предварительной подготовки образцы погружали в раствор сорбции на 30 с, промывали в горячей воде (65-75°C) в течении 15 с, опускали в раствор сульфидирования на 20 с и промывали в холодной воде.

На начальном этапе работы разрабатывали метод оценки химической активности раствора для травления поверхности пластмасс путем измерения окислительно - восстановительного потенциала системы хром (VI) - хром (III), реализующегося на платиновом электроде. Исследования показали, что потенциал платинового электрода практически линейно возрастает с температурой раствора и убывает с уменьшением концентрации серной кислоты и оксокомплексов хрома (VI). В дальнейшем окислительную активность раствора травления контролировали разработанным потенциометрическим методом.

Раствор сорбции готовили смешиванием 0.4 моль/л сульфата меди (II) и необходимого для образования растворимых аммиакатных комплексов количества водного раствора аммиака до достижения $pH=9.4\dots 9.6$. Известно, что слой сульфида меди обладает лучшей проводимостью, если кроме сульфида меди (II) он содержит сульфид меди (I), т.е. состав слоя может быть выражен формулой $Cu_{1+x}S$. Для поддержания в растворе постоянной концентрации комплексных ионов меди (I) (около 2% от общего количества меди в растворе), в него погружали металлические медные пластинки в расчете 0.5 dm^2 площади ее поверхности на 1 dm^3 объема электролита. В качестве раствора сульфидирования использовали раствор сульфида натрия с концентрацией 1 моль/л или раствор полисульфидов натрия (усредненного состава Na_2S_4) с концентрацией около $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Операции сорбции и сульфидирования циклически повторяли заданное количество раз, после чего образцы высушивали горячим воздухом.

Важной характеристикой сульфидного слоя является его проводимость. Наши исследования и литературные данные свидетельствуют, что обычно сопротивление слоя, обеспечивающего последующее успешное нанесение на него гальванического покрытия, должно быть не более величины порядка 10^3 Ом на сантиметр. Необходимо отметить, что проводимость слоя симбатна с его оптической плотностью или визуально наблюдаемой степенью почернения поверхности пластмассы белого цвета [5]. В связи с этим исследовали влияние предварительной подготовки на проводимость сульфидного слоя. Сопротивление сульфидного слоя, нанесенного на поверхность полипропилена, полиэтилена низкого давления и ударопрочного полистирола, измеряли с помощью мультиметра ВР-11А при расстоянии между двумя металлическими контактами равном 1 см, измерения повторялись 5-7 раз, результаты усреднялись.

При использовании свежеприготовленного раствора сорбции, не содержащего комплексов меди (I), проводимость сульфидного слоя невелика, она растет с числом циклов обработки в ваннах сорбции и сульфидирования крайне медленно, и для достижения приемлемой величины проводимости слоя (порядка 10^3 Ом на сантиметр) требуется провести несколько десятков циклов.

При использовании электролита сорбции, в котором достаточно длительное время находились пластины металлической меди и образовалось достаточное количество комплексов меди (I), проводимость сульфидного слоя растет с числом циклов обработки в ваннах сорбции и сульфидирования достаточно быстро; при этом зависимость величины логарифма сопротивления от числа циклов обработки практически линейна (рис.1).

Последнее, по всей видимости, связано с тем, что дальнейшее травление полимера уже не приводит к образованию новых центров адсорбционного взаимодействия комплексов меди с поверхностью.

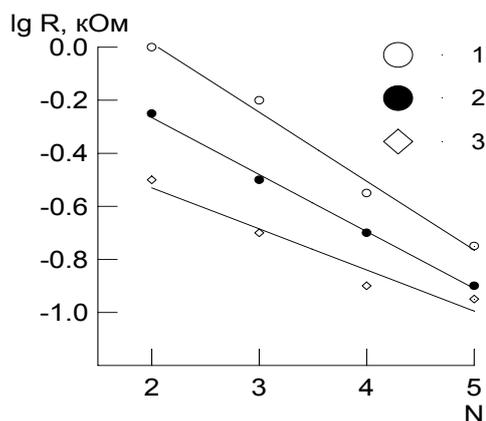


Рис. 1 - Зависимость сопротивления сульфидного слоя от числа циклов обработки полипропилена (1), ударопрочного полистирола (2,3). Режим предшествующего травления: 1-85% H_2SO_4 + $K_2Cr_2O_7$ (насыщ.), 30 мин., 90°C; 2-32% H_2SO_4 + $K_2Cr_2O_7$ (насыщ.), 15 мин., 21°C, затем обработка в эмульсии ксилола 3 мин.; 3-32% H_2SO_4 + $K_2Cr_2O_7$ (насыщ.), 15 мин., 65°C

Проводимость получаемого слоя существенно зависит также от свойств поверхности полимера, обусловленных его природой и характером предварительной подготовки. С увеличением продолжительности травления сопротивление слоя сначала резко убывает, но начиная с некоторого момента времени меняется мало (рис.2).

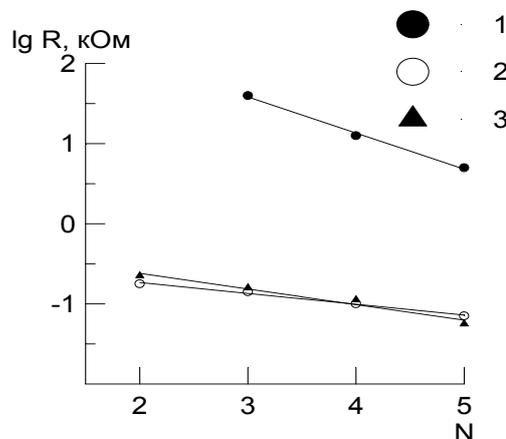


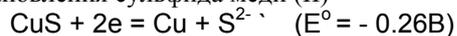
Рис. 2 - Зависимость сопротивления сульфидного слоя от числа циклов обработки полиэтилена. Продолжительность предшествующего травления в растворе 85% H_2SO_4 + $K_2Cr_2O_7$ (насыщ.) при температуре 85°C (мин): 1-10., 2-20., 3-30

Целенаправленным изменением условий предварительной подготовки поверхности полимера, например, активности травящего раствора, можно достичь практически близких значений проводимости сульфидного слоя на различных пластмассах. Так, травление полиэтилена в насыщенном бихроматом калия 85%-ном растворе серной кислоты при температуре 85°C и полипропилена - при 90°C в течении 30 минут даёт результаты, близкие к полученным для полистирола, травлённого в 32%-ном растворе серной кислоты при 65°C в течении 15 минут. Аналогичные значения проводимости сульфид-

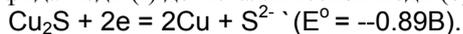
ного слоя получены и при травлении полистирола при комнатной температуре, но с последующей его обработкой в эмульсии ксилола (рис.2).

Таким образом, при формировании токопроводящих сульфидных слоев на поверхности органических диэлектриков (пластмасс), проводимость сульфидного слоя существенно зависит от предшествующей операции травления поверхности.

Рассмотрим, как влияют на процесс электроосаждения металлических покрытий на токопроводящий сульфидный слой сопутствующие реакции восстановления сульфида меди (II)



и сульфида меди (I) до металлической меди (0)



В подтверждение того, что процессу электровосстановления никеля предшествует реакция катодного восстановления компонентов токопроводящего сульфидного слоя, служит факт, что в электролите никелирования металлизация идет успешно, а в кислом сульфатном электролите меднения получить металлический осадок на токопроводящем сульфидном слое не удается, поскольку не достигается потенциал восстановления сульфидов меди.

В работе С.С.Кругликова и Р.Г.Головчанской [6] показано, что на поляризационных кривых, снятых на поверхности сульфидного слоя в электролите никелирования, при потенциале -0.5...-0.4 В наблюдается пик тока, существование которого свидетельствует о том, что процессу электровосстановления никеля предшествует реакция катодного восстановления компонентов токопроводящего сульфидного слоя. При исследовании процесса восстановления токопроводящего слоя из сульфида меди в растворе хлорида калия на потенциодинамических кривых также регистрируются пики тока при потенциале -0.8...-1.0 В. При этом зависимость величины тока пика от логарифма скорости развертки потенциала является линейной, что

свидетельствует о твердофазном характере протекающих электрохимических реакций. [7,8].

Таким образом, на основе наших исследований и анализе литературных данных показано, что при формировании токопроводящих сульфидных слоев на поверхности диэлектриков, проводимость слоя, состоящего в основном из сульфида меди (II), существенно зависит от протекания сопутствующей реакции образования сульфида меди (I). Хотя доля последнего в слое относительно мала, но при электроосаждении металлических покрытий на токопроводящий сульфидный слой на начальном этапе решающую роль играет сопутствующая реакция восстановления сульфидов меди до металлической меди.

Литература

1. Корюкин А.В. Металлополимерное покрытие полимеров.-М.:Химия, 1983.-240с.
2. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. -Л.:Химия, 1985.-144с.
3. Ставнищев И.И. Покрытия из сульфидов металлов //Пластические массы. -1986.№1.-С.63-66.
4. Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов.-М.:Металлургия,1980.-196с.
5. Раудене Д.В. Модифицирование полистирольных пленок сульфид-ными покрытиями //Тр. АН Лит. ССР. Сер.Б.-1971.-Т.3(66).-С.19-27.
6. Головчанская Р.Г., Кругликов С.С. Химическая и электрохимическая металлизация диэлектриков //Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. -М.:ВИНИТИ АН СССР,1987.-Т.25.-С.79-143.
7. Ившин Я.В., Кайдриков Р.А., Зильберг А.И. Влияние предварительной подготовки поверхности спиц для остеосинтеза на качество гальванических биосовместимых покрытий с алмазной фазой. //Вестник КГТУ, 2012, №15, с.46-48.
8. Ившин Я.В., Угрюмов О.В., Кайдриков Р.А., Иванов В.А. Исследование коррозионно-электрохимического поведения стали в модельных средах с ингибиторами коррозии: Вестник КГТУ.- 2006.- №3.-С.140-145.

© **Я. В. Ившин** – д-р хим. наук, проф. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, ivshin@kstu.ru; **Л. Р. Жанбекова** - д-р техн. наук, зав. лаб. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, ganbekova@yandex.ru; **Р. Н. Войцеховская** - зам. генерального директора ООО «Научно-производственная фирма «Мединструмент», г.Казань.