

«8D07160-Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесіне іздену үшін ұсынылған Серикбаева Багдагуль Садуехасовнаның «Мыс және құмісі бар қабықшаларды қолдана отырып термопластикалық полимерлердің бетін модификациялаутехнологиясын өзірлеу» тақырыбындағы диссертациялық жұмысының

АННОТАЦИЯСЫ

Көптеген өнеркәсіп салаларында әлемдік нарықта ең көп сұранысқа ие материалдардың бірі -полимерлерге негізделген материалдар болып табылады. Қазақстанда полимерлі материалдар едәуір көлемде өндіріледі, олардың ішіндегі ең көп тараптандары полипропилен мен полиэтилен. Бұл полимерлердің қолдану салалары олардың физика-химиялық сипаттамаларымен де, оларға жаңа функционалдық қасиеттер беру мүмкіндіктерімен де байланысты. Бұл полимер матрицасын металдандыру арқылы беттерді модификациялаудың жаңа әдістерін өзірлеу жолымен ең көп қолданылатын полимер материалдарын алуға мүмкіндік береді. Полимерлерді модификациялаудың осындағы процестерінің бірі, олардың бетінде металл қабықшасын алу болып табылады. Полимерлердің беттік қасиеттерін өзгерту арқылы модификациялаудың инновациялық технологиясын өндіріске енгізу экономикалық тиімді болып табылады.

Қазіргі Қазақстандық өнеркәсіпте полимерлер негізінде бірегей қасиеттері бар өнімдерді жасау үшін мамандандырылған технологияларды өзірлеу саласындағы зерттеулерге айтартылған сұраныс бар. Қазақстанның көмірсутек шикізатын кешенді қайта өндеудің негізгі міндеттерінің бірі ішкі және халықаралық нарықтарда жоғары сұранысқа ие түрлі полимерлі материалдарды өндіру болып табылады. Металдарды қолдана отырып полимерлердің бетін металдандыру композиттік материалдарды жасау үшін өзекті бола түсude. Себебі металл бұйымдарын металдандырылған полимерден жасалған бұйымдармен алмастыра отырып, біз металдарды ұтымды пайдаланамыз, оларды тек осындағы мөлшерде және олардың металл қасиеттері қажет болған жағдайда ғана қолданамыз.

Полимерлерді металдандыру функционалды қабық ретінде қызмет ететін металл қабатының астындағы полимерлердің кемшіліктерін жасырады. Бұл полимерге де, көлемді металға да тән емес жаңа қасиеттер береді. Мұндай функционалды қабық электрлік, термиялық және механикалық қасиеттерді, сондай-ақ беттің химиялық және фотохимиялық тозуға төзімділігін жақсартуға мүмкіндік береді, осылайша полимер бөлшектерінің беріктігі мен тұрақтылығын арттырады. Металдандырылған полимерлердің жаңа мүмкіндіктері, соның ішінде феноменологиялық, химиялық, механикалық және электрлік реакциялар әртүрлі салалардағы инновацияларды шабыттандыруды

Қазіргі уақытта әлемдік нарықта кеңінен қолданылатын металдандырылған полимерлерді алушың бірнеше әдісі белгілі. Өнеркәсіпте

химиялық-электролиттік металдандыру (ХЭМ) кең таралған. Металл қабықшаларын алуға мүмкіндік беретін химиялық металдандыру әдістері тиімді, металл қосылыстарынан тікелей энергия шығыны аз және көбінесе металдың шығыны аз болады. Алайда, экологиялық және экономикалық тұрғыдан полимерлерді металдандырудың жетекші әдісі болып табылатын химиялық металдандыру әдісін жетілдіру қажет.

Қазіргі уақытта ұсынылған балама әдістер қымбат тұратын арнайы жабдықты қажет етеді немесе тек диэлектрлік беттің жекелеген тұрлеріне жарамды. Химиялық-электролиттік металдандырудың негізгі процестерінің бірі-диэлектриктердің бетін белсендіру. Әдетте белсендіру үшін алдын-ала қалайы (II) хлоридінің ерітінділерімен сенсибилизация жүзеге асырылады. Бұл әдістің негізгі кемшіліктері - диэлектриктердің бетін қымбат палладий қосылыстарымен белсендіру және сенсибилизация мен активтендіру ерітінділерінің едәуір қөлемінде процестерді жүргізу. Жұмыс істеу барысында осы ерітінділерді қайта өңдеуде қындықтар туғызатын реакциялардың жанама өнімдері ерітінділерде жиналады. Сонымен қатар, қазіргі уақытта химиялық процестен кейін пайда болатын ағынды суларды тазарту кезінде экологиялық мәселелердің болуына байланысты химиялық мыстау процесі қолданылмайды. Себебі, құрамында мыстың тұздары, кешентүзгіштер және формальдегид бар химиялық мыстаудың технологиялық ерітінділері жоғары уыттылыққа ие. Ағынды суларды тазарту мыс иондарынан және кешентүзетін қосылыстардың органикалық қалдықтарынан түзілетін хелатталған қосылыстардың болуымен қындейдайды. Бұл қосылыстар ағынды сулардан металдардың бөлінуіне жол бермейді, бұл тазарту процесін қыннатады, сондыктan бұл процесс қымбатқа түседі. Бұған көптеген мемлекеттерде қабылданған қоршаған ортаны қорғау туралы заңнамалық актілер де ықпал етті.

Сондыктан, қымбат палладий қосылыстарын салыстырмалы түрде арзан мыс, күміс қосылыстарына ауыстыру және сенсибилизация кезеңін жою осы технологияның мақсаты болып табылады.

Бұрын полимерлі материалдарды алдын-ала дайындағаннан кейін фотохимиялық белсендіру процесі химиялық металдандыру кезінде жүргізілетіні көрсетілген.

Фотохимиялық тотықсыздану арқылы полимерлі материалдарды металдандыру процесінің жаңа инновациялық технологиясын әзірлеудің маңызы зор және өзекті.

Жұмыстың мақсаты – Мыс және күмісі бар қабықшаларды қолдана отырып термопластикалық полимерлердің бетін модификациялау технологиясын әзірлеу

Зерттеу міндеттері. Зерттеу мақсатына жету үшін келесі ғылыми мәселелердің шешімдері қарастырылды:

- полимерлі материалдардың беттік қабатын химиялық өңдеу арқылы қажетті кедір – бұдырлықтың оңтайлы жағдайларын әзірлеу;
- күн сәулесінің электромагниттік толқындарымен термопластикалық полимерлердің бетін белсендіру технологияларын әзірлеу;

- тікелей металдандыру арқылы полимерлердің белсендірілген бетіне гальваникалық қабатты өсіре алатын электр өткізгіш қабықша қалыптастыру;
- термопластикалық полимерлердің бетінде алынған металл қабықшалардың түзілу механизмін зерттеу және алынған металл қабықшасының физика-химиялық қасиеттерін анықтау;
- термопластикалық полимерлердің бетінде мыс және күміс қабықшасын алу барысында жүретін фотохимиялық процестің негізгі заңдылықтарын анықтау;
- металдандырылған материал алуға жарамды термопластикалық полимерлердің бетінде мыс - күміс қабықшасын алудың принципиалды технологиясын әзірлеу;
- металдандырылған полимерлерді алу процесінің негізгі параметрлерін математикалық оңтайландыру.

Зерттеу нысаны мен әдістері. Зерттеу нысаны термопластикалық полимерлер: полипропилен және төмен қысымды полиэтилен, мыс, күміс және алтын қабықшалары. Зерттеу әдістері: ИК-Фурье спектроскопия (Shimadzu JR Prestige-21), рентгенофазалық талдау (EDX-7000, "Shimadzu corporation" және D8ENDEAVOR «Bruker») энергодисперсиондық талдау қосымшасы бар электрондық микроскопия қондырғылары. Бастапқы үлгі және алынған қабықша бетінің кедір - бұдырлығын өлшеу үшін Профилометр Mitutoyo Surftest SJ – 310 құрылғысы қолданылды. Күміс қабықшасының электрохимиялық потенциалын өлшеуде электрохимиялық ұяшықтың электродтық потенциалдарын анықтауға арналған P-4 (Ресей) типті потенциостат құрылғысы қолданылды. Эксперименттік зерттеулердің нәтижелерін өндөу кезінде математикалық модельдеу және мәліметтерді статистикалық өндөу әдістері қолданылды.

Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар:

- термопластикалық полимерлерді металдандыру үшін бетті алдын ала дайындау процесінің оңтайлы параметрлері;
- мыс кіші тобының элементтері галогенидтер ерітінділерінің жұқа қабаттарындағы фотохимиялық процестерді зерттеу нәтижелері;
- фотохимиялық процестер нәтижесінде мыс бөлшектерінің каталитикалық қабатының түзілу механизмі;
- ұсынылған мыс, күміс және алтын қабықшаларын алу технологиясының физико-химиялық негіздері мен ерекшеліктері;
- полимер бетіндегі мыс, күміс және алтын қабықшасының күн сәулесінің электромагниттік толқындарына да, аскорбин қышқылының тотықсыздану қабілетінің әсеріне де байланысты фотохимиялық тотықсыздануын зерттеу нәтижелері;
- мыс және күміс қабықшасымен термопластикалық полимерді металдандыру технологиясы;

Зерттеудің негізгі нәтижелері:

- Жарық сәулесінің электромагниттік толқындарының әсер ету тиімділігін арттыратын жұқа сорбциялық қабаттарды пайдалану арқылы полимерлерді тікелей металдандыру технологиясы әзірленді;

- мыс кіші тобының металдарының поливалентті иондарының полимер бетін белсендіру процесіне оң әсері көрсетілді;

- аскорбин қышқылының қатысуымен мыс иондарының (Cu^{2+}) фотохимиялық тотықсыздану механизмі ұсынылды және негізделді;

- полимерлі материалдардың беткі қабатында фотохимиялық процестер мен поливалентті металл иондарының тотықсыздандырыштары көмегімен металл қабықшалары алынды;

- фотохимиялық және химиялық процестерді біріктіру арқылы жарық сәулесінің электромагниттік толқындарының әсерінен полимер бетінде өткізгіш қабықшалардың түзілу механизмі ұсынылды;

- аскорбин қышқылының қатысуымен жарық сәулесінің электромагниттік толқындарының әсерінен өткізгіш қабықшаларды алу әдісіне КР №36399 өнертабыс патент алынды;

- мыс және күміс қабықшасын қолдану арқылы полимерлі материалдарды модификациялаудың принципиалді сызбасы әзірленді .

- электр өткізгіш күміс қабықшасын алу процесінің негізгі параметрлерін математикалық модельдеу.

Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығының негіздемелері:

- полимердің беткі қабатын құрамында: $K_2Cr_2O_7$ – 6,5%, H_2SO_4 – 93,5% ерітіндісімен 15 минут химиялық өндеуден кейін полимердің беткі қабаты реакцияға белсенді екені дәлелденді;

- фотохимиялық әдіспен полимердің бетін мыс, күміс және алтын иондарымен белсендірудің онтайлы параметрлері анықталды: ерітінді концентрациялары $CuCl_2$ - 200 г/л, $AgNO_3$ – 10 г/л, $AuCl_3$ - 10 г/л, 20-30°C температурасында күн сәулесінің әсерімен 20-40 минут уақытта күн сәулесі ағынының тығыздығы 1000-1200 Вт/м², 600-800 Вт/м² және 700-820 В/м².

- полимер бетін тікелей металдандыру әдісі арқылы электр өткізгіш күміс қабықшасын алуын реагенттердің құрамы таңдалды және онтайлы параметрлері анықталды: ерітінді құрамы концентрациясы $AgNO_3$ -20 г/л, тотықсыздандырыш концентрациясы $C_6H_8O_6$ - 50 г/л, күн сәулесі ағының тығыздығы 700-1100 Вт/м² , уақыт – 10-20 минут, қаптама қалындығы 0,11-0.48 мкм;

- тотықсыздандырыш ретінде экологиялық таза аскорбин қышқылы ұсынылды және электрөткізгіш қабықшаның түзілу механизмі анықталды;

- күміс қабықшасы алынған Виккерс шкаласы (1490-1550HV) бойынша қатты полимерді гальваникалық өсіру үшін қолдануға болатындығын көрсетілді;

- полимерлі материалдарды тікелей алтындау үшін реагенттердің жаңа құрамы таңдалды және онтайлы параметрлері анықталды: ерітінді құрамы $AuCl_3$ – 20 г/л, тотықсыздандырыш концентрациясы $C_6H_8O_6$ - 40 г/л, күн сәулесі ағынының тығыздығы 800-1100 Вт/м², уақыт – 15-20 минут, қаптама қалындығы – 5-10 мкм.

Жоспарлы ғылыми-зерттеу жұмысымен байланысы.
Диссертациялық жұмыс М. Әуезов атындағы ОҚУ-нің «Бейорганикалық

заттардың химиялық технологиясы» кафедрасының 2021-2025 жж: Б-21-03-02 – «Минералды шикізат пен техногенді қалдықтар негізінде бейорганикалық өнімдерді, экологиялық таза тыңайтқыштар мен өсімдіктердің өсу стимуляторларын алудың жаңа перспективалы технологияларын дамыту және дәстүрлі технологияларын жетілдіру» тақырыбының, 4-бөлім «Диэлектрлі материалдарға функциональды қабықшаларды тұндырудың фотохимиялық және химиялық әдістері» бағытына сәйкес орындалды.

Диссертацияның ғылыми деректері заманауи зерттеу құралдары мен жабдықтарын қолдана отырып, эксперименттік жұмыстар мен физика-химиялық зерттеулер жүргізу нәтижесінде алынған нәтижелерге негізделген. Математикалық модельдеу және мәліметтерді өндөуге қатысты жұмыстар компьютерлік технологияларды қолдану арқылы орындалған.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты мен міндеттері мәселенің өзектілігі негізінде тұжырымдалған.

Жұмыстың теориялық және практикалық маңыздылығы полимер бетінде электр өткізгіш қабатын алудың экономикалық тиімді және аз сатылы технологиясы ұсынылғандығымен негізделген.

Ұсынылған технология бойынша алынған металдандырылған полимерді сынау нәтижелері бойынша сапалық көрсеткіштер бойынша металдандырылған қабықша қолданыстағы нормативтік құжаттардың (МеСТ) (Б қосымшасы) талаптарына сәйкес келеді, өнеркәсіптің әртүрлі салаларында пайдалануға жарамды.

Басылымдар. Барлық эксперименттік және аналитикалық жұмыстарды диссертация авторы орынады. Алынған нәтижелер бойынша физика-химиялық зерттеулер мен талдауды, есептеулер мен қорытындыларды және жарияланымдарды автор тікелей консультанттардың қатысуымен орынады. Диссертациялық жұмыстың орындалуы барысында зерттеу жұмыстарының нәтижелері мен тұжырымдамалары 9 ғылыми еңбектерде жарияланған, соның ішінде: «Scopus» дерекқорына кіретін Халықаралық ғылыми басылымдарда - 3 мақала, ГЖБССҚҚ ұсынылған журналдарда – 2 мақала, халықаралық және республикалық конференция жинақтарында - 3 мақала жарияланып, өнертабыс бойынша 1 патент алынған.

Докторанттың әрбір басылымды дайындауға қосқан жеке үлесі:

1. «Polymers» журналдағы «Photochemical Metallization: Advancements in Polypropylene Surface Treatment» мақалада әдеби деректерге шолу жасалынып және полимер бетінде электр өткізгіш қабықшаны алу бойынша эксперимент нәтижелері келтірілді.

2. «International Journal of Chemical Reactor Engineering, Article Online Publishing» журналдағы «Metal coatings to dielectric materials by photochemical processes» мақалада полимер бетін мыс, күміс иондарымен белсендіру бойынша жүргізілген эксперименттің нәтижелері келтірілген.

3. «Journal of Composites sciense» журналдағы «Studies of the Applicationof Electrically Conductive Composite Copper Films to Cotton Fabrics» мақалада фотохимиялық процесс арқылы диэлектриктердің бетінде

жартылай өткізгіш қабықшаны алу бойынша эксперименттердің нәтижелері келтірілген

4. «Шәкерім Университетіндегі ХАБАРШЫСЫ» журналдағы «Полиэтиленді металдандыру үшін фотохимиялық процестерді қолдану» мақалада эксперименттік мәліметтерді алу және талқылау жүргізді.

5. «Доклады НАН РК» журналдағы «Полимерлердің тікелей фотохимиялық күмістенуі» мақалада полимер бетінде тікелей металдандыру арқылы күміс қабықшаны алушың әдеби деректеріне шолу және талдау жүргізілді.

Автордың әр жарияланымды дайындауға қосқан үлесі диссертацияда және тиісті жарияланымдарда келтірілген.

Диссертация көлемі және құрылымы. Диссертация кіріспеден, төрт тараудан, қорытындыдан, әдебиеттер тізімінен және қосымшалардан тұрады. Жұмыс 138 бетте ұсынылған, 28 кесте, 75 сурет, 157 атаудан тұратын библиографиялық тізім бар.