

АННОТАЦИЯ

диссертационной работы Серикбаевой Багдагуль Садуехасовны на тему «Разработка технологии модифицирования поверхности термопластичных полимеров нанесением медь- и серебросодержащих пленок», представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по образовательной программе 8D07160-«Химическая технология неорганических веществ»

Одним из наиболее востребованных материалов на мировом рынке во многих отраслях промышленности являются материалы на основе полимеров. В Казахстане в значительных объемах производятся полимерные материалы, среди которых наиболее распространены полипропилен и полиэтилен. Области применения этих полимеров связаны как с их физико-химическими характеристиками, так и с возможностями придания им новых функциональных свойств. Это позволяет получить наиболее широко используемые полимерные материалы путем разработки новых методов модификации поверхностей металлизацией полимерной матрицы. Одним из таких процессов модификации полимеров является создание на их поверхности металлических пленок. Экономически выгодным является внедрение в производство инновационной технологии модификации путем изменения поверхностных свойств полимеров.

В Казахстане в настоящее время существует значительный спрос на исследования в области разработки специализированных технологий для создания продуктов с уникальными свойствами на основе полимеров. Одной из основных задач комплексной переработки углеводородного сырья Казахстана является производство различных полимерных материалов, пользующихся высоким спросом на внутреннем и международном рынках. Металлизация поверхности полимеров с использованием металлов (медь, серебро, золото) становится все более актуальной для изготовления композитных материалов. Это связано с тем, что, заменяя металлические изделия изделиями из металлизированного полимера, можно рационально использовать металлы, применяя их только в таких количествах и в тех случаях, когда необходимы их металлические свойства.

Металлизация полимеров скрывает недостатки полимеров под слоем металла, который служит функциональной оболочкой. Это придает новые свойства, которые не присущи ни полимеру, ни металлу. Такое покрытие позволяет улучшить электрические, термические и механические свойства, а также химическую и фотохимическую износостойкость поверхности, тем самым повышая прочность и стабильность покрытия. Новые возможности металлизированных полимеров, включая феноменологические, химические, механические и электрические реакции, вдохновили на инновации в различных областях.

В настоящее время известно несколько способов получения металлизированных полимеров, которые широко используются на мировом рынке. В промышленности получило распространение химико-

электролитическая металлизация (ХЭМ). Эффективны методы химической металлизации, которые позволяют получать металлические пленки, имеют небольшие прямые потери энергии из соединений металлов и часто имеют небольшие потери самого металла. Однако возникла необходимость усовершенствовать метод химической металлизации, который является ведущим методом металлизации полимеров с экологической и экономической точки зрения. Предлагаемые в настоящее время альтернативные методы требуют дорогостоящей специальной аппаратуры или пригодны только для отдельных типов диэлектрической поверхности. Одним из основных процессов при химико-электролитической металлизации является активация поверхности диэлектриков. Обычно для активации предварительно проводят сенсбилизацию растворами хлорида олова (II). Затем сенсбилизированную поверхность обрабатывают растворами соединений палладия. Основными недостатками этого метода являются использование для активирования поверхности диэлектриков соединений дорогостоящего палладия и проведение процессов в значительных объемах растворов сенсбилизации и активирования. В процессе работы в растворах накапливаются побочные продукты протекающих реакций, создающие проблемы при регенерации этих растворов. Кроме того, в настоящее время процесс химического меднения не используется из-за наличия экологических проблем при очистке сточных вод, образующихся после химического процесса. Это связано с тем, что технологические растворы химического меднения, содержащие соли меди, комплексообразователи и формальдегид, обладают высокой токсичностью. Очистка сточных вод осложняется тем, что в ней присутствуют хелатные соединения, которые образуются из ионов меди и органических остатков соединений комплексообразователя. Эти соединения препятствуют выделению металлов из сточных вод, что делает процесс их очистки очень трудоемким и, следовательно, дорогостоящим. Этому способствовали также законодательные акты по охране окружающей среды, принятые в большинстве государств.

Поэтому ставится цель замены дорогостоящих соединений палладия на относительно дешевые соединения меди, серебра и исключения стадии сенсбилизации в данной технологии.

Ранее было показано, что после предварительной подготовки полимерных материалов процесс фотохимической активации проводится при химической металлизации.

Важное и актуальное значение имеет разработка инновационной технологии процесса металлизации полимерных материалов фотохимическим восстановлением.

Целью исследования является разработка технологии модифицирования поверхности термопластичных полимеров нанесением медь - и серебросодержащих пленок.

Задачами исследования являются:

- разработка оптимальных условий придания поверхности необходимой шероховатости путем травления;

- разработка технологии активации поверхности термопластичных полимеров электромагнитными волнами солнечного света;
- нанесение электропроводящего слоя на активированную поверхность полимеров путем прямой металлизации для дальнейших гальванических наращиваний;
- исследование механизма образования металлических пленок, полученных на поверхности термопластичных полимеров, и определение физико-химических свойств полученной металлической пленки;
- установление основных закономерностей фотохимического процесса, применяемого для получения медной и серебряной пленки на поверхности термопластичных полимеров;
- разработка технологии получения медно-серебряной пленки на поверхности термопластичных полимеров, пригодных для получения металлизированного материала;
- математическая оптимизация основных параметров процесса получения металлизированных полимеров.

Объекты и методы исследований. Объектами исследования являются термопластичные полимеры: полипропилен и полиэтилен низкого давления, медные, серебряные и золотые пленки. Методы исследования: ИК-Фурье спектроскопия (Shimadzu JR Prestige-21), рентгенофазный анализ (EDX-7000, "Shimadzu corporation" и D8ENDEAVOR «Bruker») проводились с использованием устройств электронной микроскопии с применением энергодисперсионного анализа. Для измерения шероховатости исходного образца и полученной поверхности покрытий использовалось устройство Профилометра Mitutoyo SurfTest SJ - 310. Для измерения электрохимического потенциала серебряной пленки использовалось устройство потенциостата типа Р-4 (Россия) для определения электродных потенциалов электрохимической ячейки. Для обработки результатов экспериментальных исследований применялись методы математического моделирования и статистической обработки данных.

Основные положения, выносимые на защиту:

- оптимальные параметры процесса предварительной подготовки поверхности для металлизации термопластичных полимеров;
- результаты исследования фотохимических процессов в тонких слоях растворов галогенидов элементов подгруппы меди;
- механизм образования каталитического слоя частиц меди в результате фотохимических процессов;
- физико-химические основы и особенности предлагаемой технологии получения медных, серебряных и золотых пленок;
- результаты исследования фотохимического восстановления пленки меди, серебра и золота на поверхности полимера, обусловленные как электромагнитными волнами солнечного света, так и действием восстановительной способности аскорбиновой кислоты;
- технология металлизации термопластичного полимера медным и серебряным покрытиями.

Основные результаты исследования:

- разработана технология прямой металлизации полимеров путем использования тонких сорбционных слоев, повышающая эффективность воздействия электромагнитных волн светового излучения;
- показано положительное влияние ионов металлов подгруппы меди на процесс активации поверхности полимера;
- предложен и обоснован механизм фотохимического восстановления ионов меди (Cu^{2+}) в присутствии аскорбиновой кислоты;
- получены металлические пленки с помощью фотохимических процессов и восстановителей ионов поливалентных металлов в поверхностном слое полимерных материалов;
- на действующий метод получения токопроводящих пленок под действием электромагнитных волн светового излучения в присутствии аскорбиновой кислоты получен патент №36399 на изобретение РК;
- принципиальная схема модификации полимерных материалов с применением медной и серебряной пленок;
- математическое моделирование основных параметров процесса получения электропроводящей пленки серебра.

Обоснование новизны и значимости полученных результатов:

- доказано, что поверхность полимера реакционно-способна в процессе активации после травления поверхности полимера раствором состава: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 6,5% H_2SO_4 93,5% в течение 15 минут.
- установлены оптимальные условия активирования поверхности полимеров ионами меди, серебра и золота фотохимическим методом: концентрация раствора CuCl_2 - 200г/л, AgNO_3 - 10г/л, AuCl_3 - 10 г/л, экспонирование под лучами солнца при температуре 20-30⁰С в течение 20-40 минут, рекомендуемая плотность потока солнечного света составляет 1000-1200 Вт/м² 600-800 Вт/м² и 700-820 Вт/м².
- подобран состав реагентов и определены оптимальные параметры получения электропроводящей пленки серебра при применении метода прямой металлизации полимерной поверхности: раствор концентрации 20г/л AgNO_3 , восстановительная концентрация $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ - 50г/л, плотность потока солнечного света - 700-1100Вт/м², время - 10-20 минут; толщина покрытия - 0,11-0.48мкм;
- предложено использование в качестве восстановителя экологически безвредной аскорбиновой кислоты, и установлен механизм образования электропроводной пленки;
- показано, что серебряная пленка может быть использована для дальнейших гальванических наращиваний поверхности полимера с твердостью по шкале Виккерса (1490-1550HV);
- подобран новый состав реагентов и определены оптимальные параметры прямого золочения полимерных материалов: раствор состава AuCl_3 - 20г/л, восстановительная концентрация $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ - 40г/л, плотность потока солнечного света - 800-1100 Вт/м², время - 15-20минут, толщина покрытия - 5-10мкм;

Связь с планом научно-исследовательских работ. Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ кафедры «Химическая технология неорганических веществ» ЮКУ им. М. Ауэзова на 2021-2025 гг.: раздел Б-21-03-02 по теме «Разработка новых перспективных технологий и усовершенствование традиционных технологий получения неорганических продуктов, экологически безопасных удобрений и стимуляторов роста растений на основе минерального сырья и техногенных отходов», подраздел 4 «Фотохимические и химические методы нанесения функциональных пленок на диэлектрические материалы».

Научные данные диссертации основаны на результатах, полученных проведением экспериментальных работ и физико-химических исследований с применением современных исследовательских приборов и оборудования. Работа, связанная с математическим моделированием и обработкой данных, выполнена с использованием компьютерных технологий.

Цель и задачи диссертационной работы сформулированы исходя из актуальности данной проблемы.

Теоретическая и практическая значимость работы обоснованы тем, что предложена экономически эффективная и малостадийная технология получения электропроводного слоя на поверхности полимера.

По результатам испытаний металлизированного полимера, полученного по предложенной технологии, по качественным показателям металлизированная пленка соответствует требованиям действующих нормативных документов (ГОСТ) (приложение Б), пригодная для использования в различных отраслях промышленности.

Личный вклад докторанта в подготовку каждой публикации.

Вся экспериментальная и аналитическая работа выполнена автором диссертации. Физико-химические исследования и анализ, расчеты и обобщение результатов и публикации по полученным результатам выполнены непосредственно автором с участием консультантов. По теме диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе 3 статьи в международных научных изданиях, входящих в базу данных Scopus, 2 статьи в журналах, рекомендованных КОКСНВО МНВО РК, 3 статьи в сборниках международных и республиканских конференций и получен 1 патент РК на изобретение.

1. В статье «Photochemical Metallization: Advancements in Polypropylene Surface Treatment» в журнале «Polymers» была проведена подготовка обзора и приведены результаты эксперимента по получению электропроводящей пленки на поверхности полимера.

2. В статье «Metal coatings to dielectric materials by photochemical processes» в журнале «International Journal of Chemical Reactor Engineering, Article Online Publishing» приведены результаты проведенного эксперимента по активации полимерной поверхности ионами меди, серебра.

3. В статье «Studies of the Application of Electrically Conductive Composite Copper Films to Cotton Fabrics» в журнале «Journal of Composites science» приведены результаты экспериментов по получению

полупроводниковой пленки на поверхности диэлектриков фотохимическим процессом.

4. В статье «Прямое фотохимическое серебрение полимеров» в журнале «Доклады НАН РК» проведен обзор и анализ литературных данных получения серебряной пленки путем прямой металлизации на поверхности полимера.

5. В статье «Использование фотохимических процессов для металлизации полиэтилена» в журнале «Вестник университета Шакарима» приведены результаты исследования активации поверхности полиэтилена фотохимическим методом и обработка полученных данных.

Вклад автора в подготовку каждой публикации приведен в диссертации и соответствующих публикациях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа представлена на 138 страницах, содержит 28 таблиц, 75 рисунков, библиографический список из 157 наименований.