

Б.С. Серикбаева*, М.С. Сатаев, Ш.Т. Кошкарбаева, Н.К. СарыпбековаМ. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті,
160012, Қазақстан Республикасы, Шымкент қ., Тауке хан даң., 5

*e-mail: sbagdash@bk.ru

ПОЛИЭТИЛЕНДІ МЕТАЛДАНДЫРУ ҮШІН ФОТОХИМИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕРДІ ҚОЛДАНУ

Аңдатпа: Соңғы елу жылда техникада полимерлерді металдандыру процесі кеңінен қолданылуда. Полимерлерді металдандыру – метал қабаты астында полимер кемшіліктерін жасыра отырып, жаңа функциональды материал алу. Полимердің бірқатар кемшіліктерін жақсартып, полимергеде және металға да тән емес басқа мүмкіндіктері бар жаңа материал алынады. Жаңа мүмкіндіктеріне байланысты металдандарылған полимерлерді көптеген салаларда (автомобиль, энергетика, электроника, теңіз, авиация, ғарыш, және т.б. күнделікті тұрмыста) қолданылады.

Бұл мақалада полимерлердің дисперсті метал бөлшектерінің пайда болуына әкелетін мыс кіші тобының элементтері қосылыстарының ерітінділерінің жұқа сорбциялық қабықшаларындағы фотохимиялық процестері зерттелді. $AuCl_3$ ерітіндісіне салынған және күн сәулесінің әсеріне ұшыраған полимерлерде элементтік алтынның дисперсті бөлшектері пайда болатыны көрсетілген. Бұл жағдайда кез келген химиялық тотықсыздандырғыштың қолдану қажеттілігі жоғалады. $AgNO_3$, $CuBr_2$ ерітінділерімен суланған полимерлерде күн сәулесінің әсерінен сәйкесінше күміс және мыс моноқосылыстары түзіледі. Бұл процестер полимердің соңғы молекулаларының қатысуымен жүреді, сонымен қатар химиялық тотықсыздандырғыштарды қажет етпейді. Сонымен қатар, мыс галогенидтерін аскорбин қышқылының қатысуымен фотохимиялық реакция арқылы элементтік мыс бөлшектеріне айналдыруға болатыны анықталды. Күн сәулесінің көмегімен фотохимиялық белсендіруді қолдана отырып, полимерлерді металдандыру мысалдары келтірілген.

Түйін сөздер: полиэтилен, беттік фото белсендіру, дисперсті бөлшектер, полимерлерді металдандыру.

Кіріспе

Металданған полимерлерді электр техникада және электроникада, автомобиль және машина жасау өндірісінде, ортехника және компьютердің бөлшек бұйымдарын жасауда, және тағы басқа салаларда кеңінен қолданылады [1]. Металдандыру арқасында полимердің кейбір қасиеттері, мысалы жеңіл салмақ, конструкциялық икемділігі және төмен өндіріс шығыны, металдарға тән жоғары электр өткізгіштік, қаттылық сияқты қасиеттерді қосу арқылы байытылады. Заманауи өндірістерде коррозияға төзімді, жеңіл бұйымдарға деген сұраныс күн санап артуда. Металданған полимерден жасалған бұйымдар металдан жасалған бұйымдарға қарағанда 4-9 есе аз [2]. Полимерлердің көптеген түрлерін соның ішінде полиэтиленді де металдауға болады.

Полимерлерді металдандырудың ең қолжетімді және қолайлы тәсілі ерітінділердегі химиялық металдандыру болып табылады. Химиялық металдандыру алдында полимерлердің бетін белсендірудің әр түрлі тәсілдері бар. Метал қабатының сапасына тікелей әсер ететін негізгі қадамның бірі болып табылатын белсендіру әдісі полимер бетін каталитикалық атомдармен жабу. Біз білетін классикалық және жалпы қабылданған белсендіру әдісі катализатор палладий кластерін қолдана отырып, полимерді екі валентті қалайы хлориді және палладий хлориді бар ерітіндіге батыру арқылы сенсбилизациялап белсендіру әдісі [3]. Бірақ бұл әдістің бірқатар кемшіліктері: 1) қалайының жоғары улылығы; 2) қолданылатын ерітінділердің жанама реакциялар әсерінен тұрақсыздығы; 3) гальваникалық қаптаманың адгезиясының бұзылуы сияқты көптеген мәселелері коммерцияландыру кезінде маңызды мәселелер болып табылады. Соңғы жылдары палладий құны өсті, бұл химиялық металдандыру әдісінің құнына әсер етеді. Сондықтан полимерлерді металдандыру құнын төмендету үшін полимер бетін палладисіз белсендіру әдісі өте маңызды болуда.

Қымбат палладий қосылыстарын қолданбайтын полимер бетін белсендіру үшін мыс (немесе никель) иондарының тотықсыздануына негізделген бірқатар әдіс ұсынылған.

Қымбат палладий қосылыстарын пайдаланбай диэлектриктердің бетін белсендіру үшін мыс (немесе никель) иондарының тотықсыздануына негізделген бірқатар әдістер ұсынылған [4,5]. Сұйық фазалық тотықсыздандырғыштар ретінде бұл әдістерде мыс сульфаты мен диметиламиноборан, натрий цитраты мен натрий гипофосфаты қолдану ұсынылған. Дегенмен белсендіргіш ретінде ұсынылған ерітінділер күрделі құрамға ие және процестері көп сатылы.

Келесі әдісте полимерді [6] белсендіру үшін құрамында бір валентті мыс хлориді, тұз қышқылы, диметилформамид, смола-анионит АСД-4-5п, аминопропилтриэтоксисилан АГМ-9 бар ерітінді қолданылады, сонымен қатар белсендірілген полимерді 40°C температурада 5 минут, содан 90°C температурада 5 минут екі сатылы кептіру ұсынылады.

Мыстың тұндыруын лазермен индукцияланған химиялық сұйық фазалық тұндыру [7,8] арқылы қол жеткізілгені хабарланады. Бұл әдісте Cu (0) әр түрлі лазерлік сәулелену көмегімен полимер бетінде қалыптастырылады, содан кейін Cu электрохимиялық тұндырылады.

Әдебиеттерде никельмен де белсендіру [9] туралы айтылады. Бірақ ол қымбат жабдықты және күрделі сатыларды қажет етеді.

Полимер микросфераларының бетіне мыс, күміс және алтын нанобөлшектерін тұндыру фотохимиялық әдіспен [10,11] жүзеге асырылған. Алайда металдардың нанобөлшектерін сорбциялау орталықтарының функцияларын орындай отырып, полимерлердің микросфераларының беттері соңғысын тұрақты дисперсиялар түрінде алу мүмкіндігін қамтамасыз ететіні атап өтілді. Дегенмен, метал қаптамаларын алу үшін осы процестің қолдану мүмкіндіктері қарастырылмаған. Бұл мақалада полимер бетінің белсенділігін арттыру үшін палладий қосылыстарын қолданбайтын бетті белсендірудің қарапайым және тиімді әдісін ұсынамыз.

Эксперимент әдісі

Зерттеу үшін төмен қысымды полиэтиленнен (маркасы ПНД 273-83 «ПолимерИнвест» Ресей) жасалған пластиналар қолданылды. Фотохимиялық процестердің барысын визуалды бақылауды қамтамасыз ету үшін үлгілер ашық түсті материалдар таңдалды. Полиэтилен пластиналарын бетін өңдеу үшін ацетонмен майсыздандырылды және 65°C температурада CrO_3 – 700 г/л; H_2SO_4 -800 г/л ерітіндісінде 3-5 минутта өңделді. Бұл ерітінділерде полиэтилен пластинасын өңдеген кезде полиэтилен пластинасының бетінде кедір бұдыр пайда болады [12].

Фотохимиялық зерттеулер ғылыми зертханалық бөлмеде жүргізілді. Терезе әйнектеріне енетін күн сәулесінің ағынының тығыздығы SM 206-Solar күн сәулесінің өлшегішімен анықталды және көрсеткіші 800-1000 Вт/м² құрады [13]. Полимер бетінде сорбциялық қабат түзілуі үшін полимер үлгіні тиісті тұз ерітінділеріне бірнеше минутқа батыру арқылы ылғалдандырылды. Осы орайда фотохимиялық реакциялар үшін келесі суда еритін тұздар қолданылды: AuCl_3 , AgNO_3 , CuBr_2 (химиялық таза 99,9% СИБПРОЕКТ Ресей).

Қабықшалардың құрылымы мен құрамын зерттеу JSM-6490-LV растрлық электронды микроскопында жүргізілді. Құрылғы ондаған нанометрлік бөлшектердің электронды бейнесін, элементтердің құрамын және қабықшаның беткі қабаттарындағы элементтердің пайызын алуға мүмкіндік береді.

Белсендірілген полимер бетіне электрөткізгіш қабықша жағу үшін электролиттегі химиялық мыстау және гальваникалық никелдеу процестері үшін де жарамдылығы сыналды (г/л) [12]:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ – 12;

Трилон Б – 25;

NaOH – рН 12-ге дейін;

HCOH – 25 мл.

Температура 18-25°C.

Гальваникалық мыстау күкірт қышқыл электролитте жүргізілді (г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ – 60;

H_2SO_4 – 100;

Температура 20-40

Ток тығыздығы, А/дм² 0,5-1,0

Эксперименттік нәтижелер

Алтын бөлшектерін қолдану арқылы фотохимиялық белсендіру

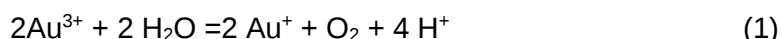
Алтын ең қымбат металдардың бірі болғанымен, оның қосылыстарын диэлектрлік материалдардың бетін белсендіру үшін қолданудың кейбір жағдайларлы техникалық әдебиеттерде келтірілген [14]. Сонымен, жұмыста полимер бетін тікелей белсендіру үшін каталитикалық белсенді қышқыл (иондық) алтын ерітінділерін қолдану мүмкіндігі көрсетілген. Осы орайда алтынның ерітінділерінен фотохимиялық тотықсыздануын қолдану, оны жүзеге асырудың қарапайымдылығына және химиялық тотықсыздандырғыштың қажеттілігінің болмауына байланысты қызығушылық тудыруда.

Алтын қабықшаларын қолдану бойынша эксперименттер жүргізу үшін полиэтилен үлгісін 10 г/л AuCl_3 ерітіндісіне 2-3 минутқа батырылды.

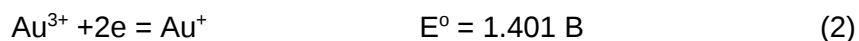
Толық көптіру кезінде үлгінің бетінде әр түрлі тотықсыздандырғыш тұз ерітінділері көмегімен алынған элементтік алтынға тән қара түсті қабықша пайда болды.

Алтын қабықшасының түзілу механизмі келесідей түсіндіріледі.

AuCl_3 сулы ерітіндісінен тұратын сорбциялық қабатта келесі тепе-теңдік орын алады [15]:



Термодинамикалық тұрғыдан су молекулаларының үш валентті алтынмен тотығуы мүмкін, себебі реакцияның стандартты потенциалы



Стандартты реакция потенциалына қарағанда оң



Сорбциялық қабат құрғаған сайын AuCl_3 концентрациясының жоғарылауы байқалады, содан үш валентті алтынның тотықтырғыш қабілетін күшейтеді. Сонда осы ортада ерімейтін моновалентті алтынның пайда болуына әкелетін 1-реакцияның пайда болу мүмкіндігі жеңілдейді. Бұл реакция күн сәулесімен ынталандырылуы мүмкін, өйткені қараңғыда бұл реакция жүрмейді немесе өте баяу жүреді.

Сонымен қатар, 1 реакцияның жүруіне сорбциялық қабаттың кристалдану орталықтары болып табылатын қатты фазалы бетпен жанасуы ықпал етуі тиіс, бұл AuCl қатты фазалы қабатының пайда болуын жеңілдетеді.

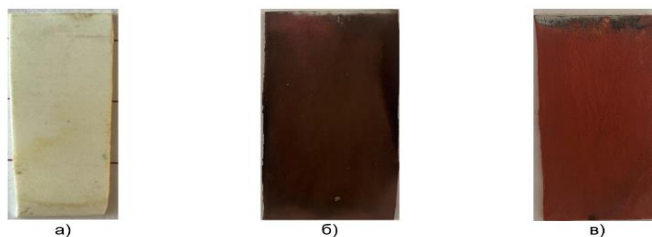
Моновалентті алтын хлориді жартылай өткізгіштік қасиетке ие, сондықтан жарықтың әсерінен фотохимиялық реакция жүруі мүмкін болады.



Сонда жалпы реакция келесідей болады:



Алынған алтын бөлшектерінің фотохимиялық қабықшасының химиялық металдандыруға жарамдылығы полимерді металдандыру бойынша зертханалық тәжірибелермен тексерілді. 1 суретте полиэтилен үлгісі алтынмен белсендірілген (1а), содан кейін химиялық мыс қаптамасымен қапталды (1б). Алынған қаптама қара түсті болды, себебі алынған химиялық мыс алтынның аморфты құрылымын жалғастыратынын көрсетеді. Бірақ сонымен бірге электр өткізгіштігі жоғары, ары қарай гальваникалық мыспен (1в) қаптауға мүмкіндік береді.



1 сурет – а) Алтын бөлшектерімен белсендірілген б) химиялық және в) гальваникалық мыстаудан кейінгі полиэтилен

Күміс бөлшектерін қолдану арқылы фотохимиялық белсендіру

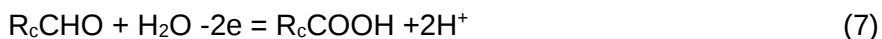
Күміс химиялық мыстауда оңай тотықсызданатын метал – катализаторына жатады, сондықтан белсендіру үшін әртүрлі палладисіз құрамда жиі қолданылады. Осыған орай күміс нитратының полиэтиленнің кедір-бұдырланған өнімдерімен әрекеттесу процесі элементтік күміс түзу үшін пайдалы.

Күн сәулесінің электромагниттік толқындар әсеріне ұшыраған кезде келесі реакциялар жүреді.

Күміс иондарының тотықсыздануы



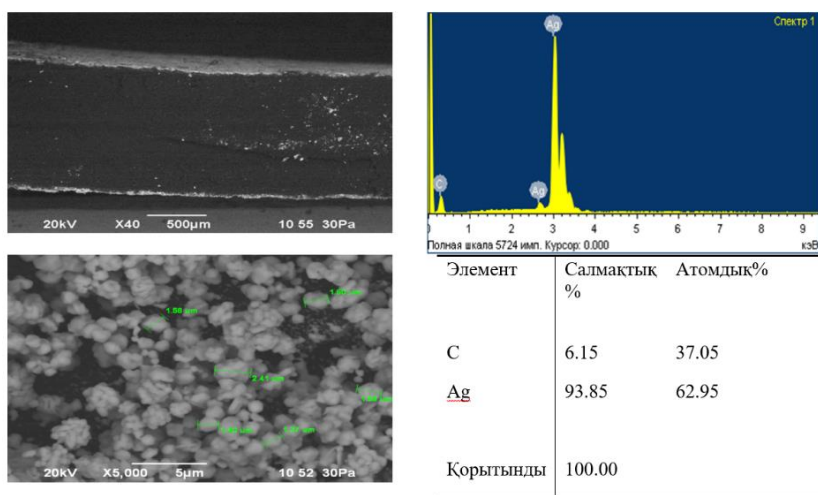
Альдегид тобының тотығу реакциясын ашық таутомер түрінде келесі теңдеу арқылы көрсетуге болады.



Мұндағы R_c полиэтиленнің тотығуға ұшырамаған бөлігі
Онда жалпы реакция келесідей болады

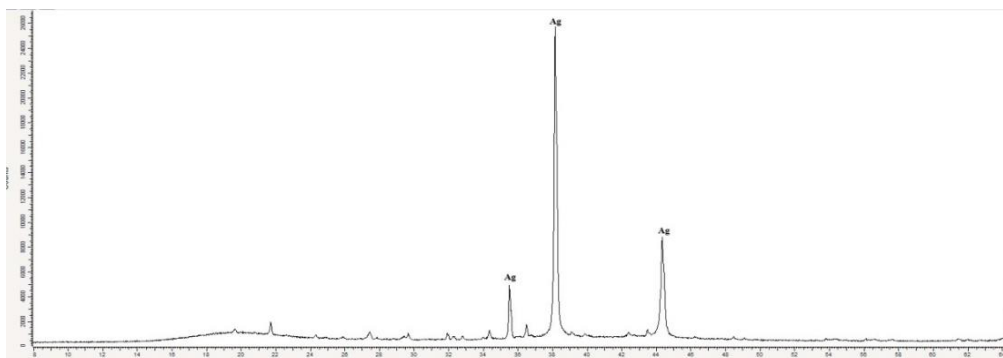


Мұндай күміс қабықшасының пайда болуын SEM суреттерінен де көруге болады (2-сурет).



2 сурет – Күміс қабықшасының элементтік және бүйір бөлігі

Күміс қабықшасының пайда болуы 3-суретте үлгі бетінің рентгенді фазалық талдау деректерімен де расталады, мұнда бастапқы полимерді құрайтын элементтердің шыңдарынан басқа метал күмістің шыңдары пайда болады.



3 сурет – Полиэтилен бетінің рентгенофазалық талдау

Мыс бөлшектерін қолдану арқылы фотохимиялық белсендіру

Зерттеулер дихлоридпен салыстырғанда жоғары тотығу потенциалы бар мыс дибромидін қолдану арқылы жүргізілді (сәйкесінше 0,66В және 0,55В).

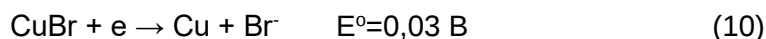
Алдымен CuBr_2 ерітіндісімен суланған полиэтилен бетінде күн сәулесінің әсерінен келесі процестер жүреді:

- полиэтиленнің беткі қабатындағы ерітіндіден судың булануы мыс бромидінің концентрациясының жоғарылауына әкеледі;
- екі бромды мыстың полиэтиленмен әрекеттесуі бір бромды мыс (жарыққа сезімтал бинарлы жартылай өткізгіш) түзеді;
- бетіндегі сулы қабаттың толық кебуі элементтік мыс және мыс дибромиді түзіле отырып, фото ыдырауына әкеледі.

Жалпы реакция келесідей болады

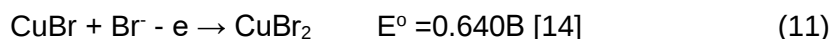


Бір валентті мыс бромиді жарыққа сезімтал бинарлы жартылай өткізгіш болып табылады, сондықтан күн сәулесінің электромагниттік сәулелерінің фотондарына ұшыраған кезде электрондардың бір бөлігі өткізгіштік аймаққа өтіп, бір валентті тотықсыздандыру қабілетіне ие болады.



мұндағы E° – берілген жүйенің стандартты тепе теңдік потенциалы

осыдан кейін жартылай өткізгіште бос орындар қалады, олар үшін тек CuBr ғана электронды донор бола алады (бұл жүйеде басқа электрон көздері жоқ).



Бұл жағдайда фотохимиялық реакция жүреді.



Сонымен бірге CuBr_2 беткі қабық құрғаған кезде, кристалданады және белсенділігін жоғалтады, бұл 12 реакцияның жүруіне ықпал ететін қосымша фактор болып табылады.

Бұл жағдайда пайда болған мыс бөлшектері қабықшаға әр түрлі тотықсыздандырғыштардың көмегімен тұз ерітінділерінен алынған металдарға тән қара түс береді.

Осылайша, күн сәулесі мыс бромидінің беткі қабатына әсер еткенде, мыс және CuBr_2 бөлшектерінен тұратын қабықшалар пайда болады. Бұл жүйе су болмаған кезде ғана тұрақты болады, себебі судың қатысуымен кері реакция термодинамикалық түрде жүреді.



Бұл жағдайда полимерді сулы ерітінділермен одан әрі өңдеуге мүмкіндік бермейді. CuBr_2 түзілуі 12 реакцияның жүруімен байланысты, сондықтан реакциялық ортаға бір бромды мысқа қарағанда донорлық қабілеті жоғары реагент қосу қажет. біздің тәжірибелеріміз көрсеткендей, мұндай тотықсыздандырғыш – бұл дегидроаскорбин қышқылына дейін тотығатын аскорбин қышқылы.

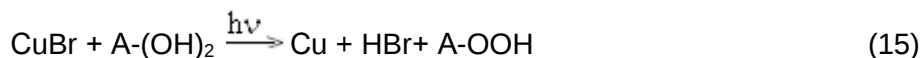
Аскорбин қышқылы – дегидроаскорбин қышқылы жүйесінің тотығу-тотықсыздану потенциалы рН 0-ден 7-ге дейін жоғарылағанда -0,329В-тан -0,057В-қа дейін өзгереді. Сонымен қатар, бұл жүйе электрохимиялық инертті болып табылады және тотығу-тотықсыздану қасиеттерін көрсету үшін «электрод катализаторларын» қосу керек. Шынында да, эксперименттер CuBr_2 -100г/л, $\text{A}-(\text{OH})_2$ -100 г/л ерітіндісімен суланған және қараңғыда кептірілген полиэтиленде химиялық өзгерудің іздері көрінбейді. Сонымен қатар, осы үлгілерді күн сәулесінің әсерімен кептіргенде металдың дисперсті бөлшектеріне тән қара түсті қабықшамен қапталады. Сонымен бірге егер үлгі бетінде жеке аймақты шайбамен күн сәулесінен қорғасақ онда сол қолғалған аймақта өзгеріссіз қалады. Демек күн сәулесінен

аскорбин қышқылы белсендіріліп, $\text{CuBr} \rightarrow \text{Cu}$ өтуіне ықпал етеді. Сонда реакция 11 реакцияның орнына жүреді.



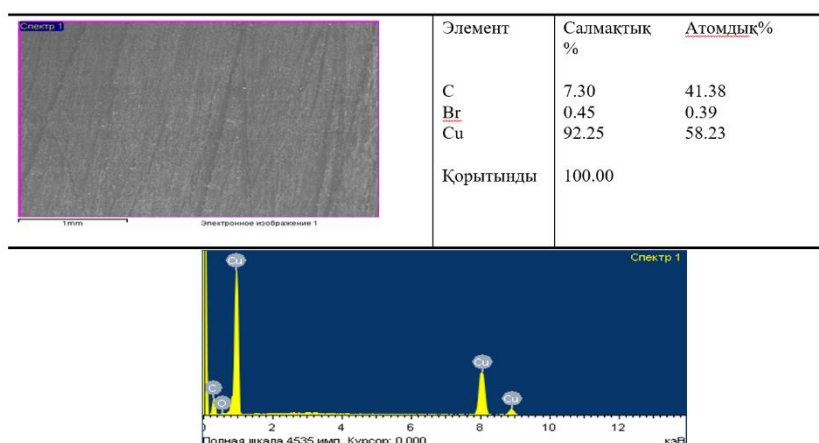
Мұндағы А аскорбин қышқылының өзгермейтін бөлігі.

Ал жалпы фотохимиялық реакция келесідей болады:



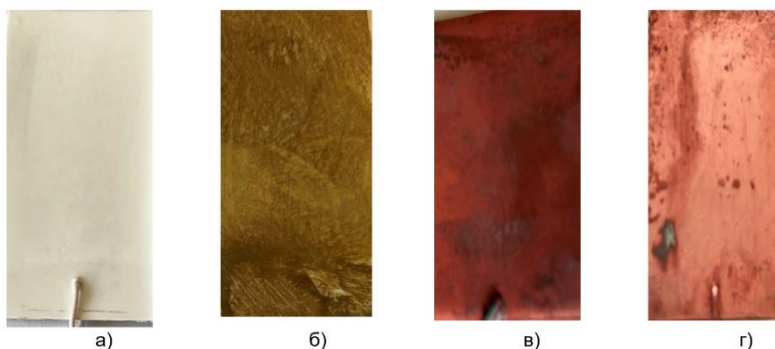
$\text{A}(\text{OH})_2$ және A-OON жуу барысында жуылып кетеді. Демек, $\text{A}(\text{OH})_2$ CuBr_2 түзілуіне жол бермей, полимер бетінде элементтік мыс бөлшектері бар қабықшаның сақталып қалуына ықпал етеді.

Осылайша, полиэтилен бетінде элементтік мыс бар қабықша қалады. Бұл қабықшаны химиялық мыс активаторы ретінде пайдалануға болады.



4 Сурет – Мыс бромиді мен аскорбин қышқылының ерітінділерін қолдана отырып, фотоактивациядан кейінгі полиэтилен үлгісінің SEM кескіні, спектрлері және элементтік құрамы

SEM суретінде метал бөлшектеріне тән бөліктер бар екендігі айқын көрінеді. Элементтік құрам қабықшаның беткі қабатындағы бром мөлшерінен мыс мөлшері едәуір көп екенін көрсетуде. Демек, мыстың негізгі бөлігі элемент түрінде және мыс бромидінің құрамында аз ғана бөлігі орналасқан.



5 Сурет – Әр түрлі операциядан кейін полиэтилен үлгілерінің фотосуреттері
Белгілеулер: а) бастапқы үлгі б) фотохимиялық белсендіруден кейін
в) химиялық мыстаудан кейін г) гальваникалық мыстаудан кейінгі полиэтилен

Қорытындылар

Ерітінділердің сорбциялық қабықшасының жұқа қабаттарында процесті жүргізу күн сәулесінің электромагниттік толқындарының полимердің бетіне енуіне ықпал етеді, оның жеке

компоненттерінің фотототығуын тудырады. Мұндай компоненттер полиэтиленді кедір бұдырландыру процестерінде пайда болатын қанықпаған қосылыстар болуы мүмкін. Мыс топшасы қосылыстарының тотығу қабілеті $Cu < Ag < Au$ қатарымен артады, бұл олардың стандартты потенциалдарының мәндеріне сәйкес келеді.

Бұл жағдайда алтынды тотықсыздандыру кез келген химиялық тотықсыздандырғыштардың қатысуынсыз жүруі мүмкін. Күмістің тотықсыздануы тотықсыздану қасиеттері бар полимер молекулаларының қатысуымен жүруі мүмкін. Бұл жағдайда екі валентті мыс жарыққа сезімтал бинарлы жартылай өткізгіш болып табылатын қатты фазалы моновалентті мыс галогенидін құрайды. Осы орайда аскорбин қышқылымен қосымша фотохимиялық өңдеуден кейін бірвалентті мыс галогениді де элементтік мыс түзеді. Осы процестерде алынған металдардың беттік бөлшектері полимер бетін белсендіреді және полимердің металдандыруына мүмкіндік береді.

Әдебиеттер тізімі

1. LCA to evaluate the environmental impact for chemical pre-treatment in plastics metallization / R. Vidal et al // J. Polym. Environ. – 2017. – Vol. 25. – P. 961-972.
2. Влияние состава активизирующих растворов на качество металлического покрытия АБС-пластика / С.С. Попова и др. // Вестник СГТУ. – 2012. – № 1(67). – P. 86-91.
3. Synthesis of new chitosan derivatives and combination with biodegradable polymer / Y. Omura et al // Polym Adv Technol. – 2003. – 14. – P. 35-9.
4. Zengnian Sh. Environment-friendly Pd free surface activation technics for ABS surface / Zengnian Shu, Xu Wang // Applied Surface Science. – 2012. – 258. – P. 5328-5331.
5. Xuejiao T. A new palladium-free surface activation process for Ni electroless plating on ABS plastic / Xuejiao Tang et al // Materials Letters. – 2009. – 63. – P. 840-842.
6. Пат. RU2588918C1, МПК C23C 18/30(2006.01), H05K 3/18(2006.01). Способ беспалладиевой активации поверхности пластика / Финаенов А.И., Закирова С.М., Ракметулина Л.А., Краснов В.В., Неверная О.Г.; заявитель и патентообладатель ФГБОУВПО «Саратовский гос. тех. ун-т им. Гагарина Ю.А.»; заявл. 03.12.14; опубл. 10.07.16, Бюл. № 19. – 6 с.
7. Laser-assisted metal deposition from liquid-phase precursors on polymers / K. Kordás et al // Applied Surface Science. – 2001. – № 172. – P. 178-189.
8. Wang X.C. Laser induced copper electroless plating on polyimide with Q-switch Nd:YAG laser / X.C. Wang, H.Y. Zheng, G.C. Lim // Applied Surface Science. – 2002. – № 200. – P. 165-171.
9. Charbonnier M. Surf Coat Technol. / M. Charbonnier, M. Romand, Y. Goepfert – 2006. – № 200. – P. 5028-5036.
10. Бойцова Т. Методы получения наночастичных металлов / Т. Бойцова, Е. Волкова // Соросовский журнал. – 2005. – № 9. – С. 1-6.
11. Sirotinkin, Investigation of the processes of photochemical formation of silver nanoparticles in elastomeric films / E. Isaeva et al // Journal of General Chemistry. – 2006. – № 76. – P. 723-729.
12. Гамбург Ю.Д. «Гальванические покрытия». Справочник по применению / Ю.Д. Гамбург. – М., Техносфера, 2006. – 215 с.
13. Melnikov V. Renewable sources of energy. Teaching materials for people making decisions in Central Asian region / V. Melnikov // UNESCO. – 2011. – 225. Available at: <http://www.unesco.org/almaty>.
14. Капица М. Активация мощности диэлектрика. Технологии в электронной промышленности. / М. Капица. – 2005. – № 5. – С. 22-25.
15. Applying metal coatings to dielectric materials by photochemical processes / Sh. Koshkarbaeva et al // Int. J. Chem. React. Eng. – 2022. – P. 1-7.

References

1. LCA to evaluate the environmental impact for chemical pre-treatment in plastics metallization / R. Vidal et al // J. Polym. Environ. – 2017. – Vol. 25. – P. 961-972. (In English).
2. Vliyanie sostava aktiviruyushchikh rastvorov na kachestvo metallichesкого pokrytiya ABS-plastika / S.S. Popova i dr. // Vestnik SGTU. – 2012. – № 1(67). – P. 86-91. (In Russian).

3. Synthesis of new chitosan derivatives and combination with biodegradable polymer / Y. Omura et al // Polym Adv Technol. – 2003. – 14. – R. 35-9. (In English).
4. Zengnian Sh. Environment-friendly Pd free surface activation technics for ABS surface / Zengnian Shu, Xu Wang // Applied Surface Science. – 2012. – 258. – R. 5328-5331. (In English).
5. Xuejiao T. A new palladium-free surface activation process for Ni electroless plating on ABS plastic / Xuejiao Tang et al // Materials Letters. – 2009. – 63. – R. 840-842. (In English).
6. Pat. RU2588918C1, MPK C23C 18/30(2006.01), H05K 3/18(2006.01). Sposob bespalladiovoi aktivatsii poverkhnosti plastika / Finaenov A.I., Zakirova S.M., Rakmetulina L.A., Krasnov V.V., Nevernaya O.G.; zayavitel' i patentoobladatel' FGBOUVPO «Saratovskii gos. tekhn. univ-t im. Gagarina YU.A.»; zayavl. 03.12.14; opubl.10.07.16, Byul. № 19. – 6 s. (In Russian).
7. Laser-assisted metal deposition from liquid-phase precursors on polymers / K. Kordás et al // Applied Surface Science. – 2001. – № 172. – R. 178-189. (In English).
8. Wang X.C. Laser induced copper electroless plating on polyimide with Q-switch Nd:YAG laser / X.C. Wang, H.Y. Zheng, G.C. Lim // Applied Surface Science. – 2002. – № 200. – R. 165-171. (In English).
9. Charbonnier M. Surf Coat Technol. / M. Charbonnier, M. Romand, Y. Goepfert – 2006. – № 200. – R. 5028-5036. (In English).
10. Boitsova T. Metody polucheniya nanochastichnykh metallov / T. Boitsova, E. Volkova // Sorosovskii zhurnal. – 2005. – № 9. – S. 1-6. (In Russian).
11. Sirotinkin, Investigation of the processes of photochemical formation of silver nanoparticles in elastomeric films / E. Isaeva et al // Journal of General Chemistry. – 2006. – № 76. – R. 723-729. (In English).
12. Gamburg YU.D. «Gal'vanicheskie pokrytiYA». Spravochnik po primeneniyu / YU.D. Gamburg. – M., Tekhnosfera, 2006. – 215 s. (In Russian).
13. Melnikov V. Renewable sources of energy. Teaching materials for people making decisions in Central Asian region / V. Melnikov // UNESCO. – 2011. – 225. Available at: <http://www.unesco.org/almaty>. (In English).
14. Kapitsa M. Aktivatsiya moshchnosti dielektrika. Tekhnologii v ehlektronnoi promyshlennosti. / M. Kapitsa. – 2005. – № 5. – S. 22-25. (In Russian).
15. Applying metal coatings to dielectric materials by photochemical processes / Sh. Koshkarbaeva et al // Int. J. Chem. React. Eng. – 2022. – R. 1-7. (In English).

Б.С. Серикбаева*, М.С. Сатаев, Ш.Т. Кошкарбаева, Н.К. Сарыпбекова

Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова,
160012, Республика Казахстан, г. Шымкент, пр. Тауке хана, 5

*e-mail: sbagdash@bk.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

В последние пятьдесят лет процесс металлизации полимеров получил широкое распространение в технике. Металлизация полимеров заключается в получении нового функционального материала, скрывающего дефекты полимера под слоем металла. Улучшив ряд недостатков полимера, получен новый материал с другими особенностями, не свойственными полимеру и металлу. Благодаря новым свойствам металлизированные полимеры находят применение во многих областях (автомобилестроение, энергетика, электроника, морская, авиационная, космическая и др. в повседневной жизни).

В данной статье изучены фотохимические процессы в тонких сорбционных пленках растворов соединений элементов подгруппы меди, приводящие к образованию дисперсных металлических частиц полимеров. Показано, что дисперсные частицы элементарного золота образуются в полимерах, помещенных в раствор AuCl_3 и подвергнутых воздействию солнечного света. В этом случае отпадает необходимость использовать какой-либо химический восстановитель. Моносоединения серебра и меди образуются соответственно под действием солнечного света в полимерах, смоченных растворами AgNO_3 , CuBr_2 . Эти процессы происходят при участии последних молекул полимера, а также не требуют химических окислителей. Кроме того, было обнаружено, что галогениды меди можно превращать в частицы элементарной меди путем фотохимической реакции в присутствии аскорбиновой кислоты. Приведены примеры металлизации полимеров с использованием фотохимической активации солнечным светом.

ПОЛИЭТИЛЕНДИ МЕТАЛДАНДЫРУ ҮШІН ФОТОХИМИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕРДІ ҚОЛДАНУ

In the last fifty years, the process of metallization of polymers has become widespread in technology. Metallization of polymers involves obtaining a new functional material that hides polymer defects under a metal layer. Having improved a number of disadvantages of the polymer, a new material was obtained with other features not characteristic of polymer and metal. Thanks to their new properties, metallized polymers are used in many areas (automotive, energy, electronics, marine, aviation, space, etc. in everyday life).

This article studies photochemical processes in thin sorption films of solutions of compounds of elements of the copper subgroup, leading to the formation of dispersed metal particles of polymers. It has been shown that dispersed particles of elemental gold are formed in polymers placed in an AuCl_3 solution and exposed to sunlight. In this case, there is no need to use any chemical reducing agent. Silver and copper mono connections are formed, respectively, under the influence of sunlight in polymers wetted with solutions of AgNO_3 , CuBr_2 . These processes occur with the participation of the last polymer molecules and do not require chemical oxidizing agents. In addition, it was discovered that copper halides can be converted into elemental copper particles by a photochemical reaction in the presence of ascorbic acid. Examples of metallization of polymers using photochemical activation by sunlight are given.

Авторлар туралы мәліметтер

Багдагуль Садуахасовна Серикбаева* – «Бейорганикалық және мұнай-химия өнеркәсіптерінің технологиясы» кафедрасының PhD докторанты, Шымкент қаласының М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті; e-mail: sbagdash@bk.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-4408-7967>.

Малик Свамбаевич Сатаев – т.ғ.д., «Бейорганикалық және мұнай-химия өнеркәсіптерінің технологиясы» кафедрасының профессоры, Шымкент қаласының М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті; e-mail: malik_1943@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3456-7083>.

Шайзада Тортаевна Кошкарбаева – т.ғ.к., «Бейорганикалық және мұнай-химия өнеркәсіптерінің технологиясы» кафедрасының доценті, Шымкент қаласының М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті; e-mail: shayzada-1968@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8753-3245>.

Нурсулу Кошеновна Сарыпбекова – х.ғ.к., «Химия және фармацевтикалық инженерия» кафедрасы доценті, Шымкент қаласының М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті; e-mail: Nurislam_kar@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1200-3244>.

Сведения об авторах

Багдагуль Садуахасовна Серикбаева* – докторант кафедры «Технология неорганических и нефтехимических производств», Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова г. Шымкент; e-mail: sbagdash@bk.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-4408-7967>.

Малик Свамбаевич Сатаев – к.т.н., профессор кафедры «Технология неорганических и нефтехимических производств», г. Шымкент. Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова; e-mail: malik_1943@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3456-7083>.

Шайзада Тортаевна Кошкарбаева – к.т.н., доцент кафедры «Технология неорганических и нефтехимических производств», М. Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова г. Шымкент; e-mail: shayzada-1968@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8753-3245>.

Нурсулу Кошеновна Сарыпбекова – к.х.н., доцент кафедры «Химия и фармацевтическая инженерия», Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова г. Шымкент; e-mail: Nurislam_kar@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1200-3244>.

Information about the authors

Bagdagul Saduekhasovna Serikbaeva* – doctoral student of the Department of «Technology of Inorganic and Petrochemical Production», M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent; e-mail: sbagdash@bk.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-4408-7967>.

Malik Svambayevich Sataev – candidate of technical sciences, professor of the department of «Technology of inorganic and petrochemical production», M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent; e-mail: malik_1943@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3456-7083>.

Shayzada Tortaevna Koshkarbaeva – candidate of technical sciences, associate professor of the department «Technology of inorganic and petrochemical production», M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent; e-mail: shayzada-1968@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8753-3245>.

Nursulu Koshenovna Sarypbekova – PhD, Associate Professor of the Department of «Chemistry and Pharmaceutical Engineering», M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent; e-mail: Nurislam_kar@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1200-3244>.

Редакцияға енуі 25.01.2024

Өңдеуден кейін түсуі 16.03.2024

Жариялауға қабылданды 07.04.2024

DOI: 10.53360/2788-7995-2024-2(14)-66

MPHTI: 61.31.41



С.Т. Тлеуова, А.С.Тлеуов, Д.Т. Пазылова*, Н.Т. Сагиндикова, Ж.А. Туришбеков

Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова,
160012, Республика Казахстан, г. Шымкент, пр. Тауке хана, 5

*e-mail: danapazyl@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА АГЛОМЕРАЦИИ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕФТЯНОГО КОКСА

Аннотация: В статье приведены результаты физико-химических и термодинамических исследований использования нефтяного кокса, полученного из отходов нефтепереработки, для использования в агломерации фосфатного сырья в качестве топлива.

С использованием метода тонкослойной хроматографии и ИК-спектроскопии определены группы органических соединений в составе тяжелых отходов, используемых для медленного коксования нефтяного кокса. Полученные результаты анализа тяжелых нефтяных отходов показали высокое содержание сильных ароматических групп 35,1-54,1%, смоляных групп 12,0-25,7%, парафиновых групп 3,0-41,4%. Все эти показатели свидетельствуют о пригодности тяжелых нефтяных отходов для получения нефтяного кокса.

С использованием растрового электронного микроскопа JSM-6490LV идентифицирован поэлементный состав и микроструктура полученного нефтяного кокса, который содержит С-78,56%, Те-4,05%, Al-12,14%, Si-1,18%.

Приведены результаты термодинамических исследований реакций, характерных агломерационному обжигу рабочей смеси состава фосфорит – фосфато-кремнистый сланец – нефтекокс, выполнены с использованием программного комплекса HSC-5.1 Chemistry разработанного Outokumpu Research Oy. Результаты расчета изменения энергии Гиббса от температуры реакций декарбонизации свидетельствуют о термодинамической вероятности протекания всех исследуемых реакций в высокотемпературной области. Причем вероятность протекания реакций 5,6 возможна только выше 1200К. Термодинамическое моделирование декарбонизации рабочих систем $\text{CaCO}_3 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{O}_2$ и $\text{CaCO}_3 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5\text{O} - \text{O}_2$ выполнены в температурном интервале 500-1500К и давлениях 0,1-0,01МПа, характерные для агломерационного процесса с использованием программного комплекса «Астра-4».

Результаты графических зависимостей равновесного распределения основных компонентов кальция и углерода в зависимости от температуры и давления носят однопиковый характер. Причем по мере уменьшения давления возможность образования CaO и CO_2 на 100К перемещается в низкотемпературную область.

Ключевые слова: агломерация, нефтяной кокс, термодинамика, коксование, пиролиз, фосфато-кремнистый сланец, энергия Гиббса, газовая фаза.

Введение

На предприятиях фосфорной промышленности для получения желтого фосфора используются кусковые фосфориты размером более 8мм. Мелкие фракции менее 8 мм, образующиеся в процессе добычи фосфатного сырья и подготовки кусковой руды к