

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Химиялық және биологиялық технологиялар институты

Химиялық және биотехнологиялық инженерия кафедрасы

УДК:66.10167

Сәулімбай М.Ә.

### МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

«Полимераналогиялық түрлендірулер көмегімен полимерлі талшықтарды  
модификациялау»

7M07109- «Көмірсутек қосылыстарының химиялық инженериясы»  
мамандығы

Ғылыми жетекші

PhD, ассоц. профессор

\_\_\_\_\_  \_\_\_\_\_ С.З.

Наурызова

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 ж.

Алматы 2021

Пікір беруші

Химия ғылымдарының

кондидаты, доцент

\_\_\_\_\_  \_\_\_\_\_ Р.К. Ашкеева

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 ж.

### ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

Кафедра меңгерушісі

PhD, ассоц. профессор

\_\_\_\_\_  \_\_\_\_\_ Х.С.Рафикова

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 ж.

Норма бақылау

Лектор

\_\_\_\_\_  \_\_\_\_\_ М.Е. Нұрсұлтанов

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 ж.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Химиялық және биологиялық технологиялар институты

Химиялық және биотехнологиялық инженерия кафедрасы

7М07109- Көмірсутек қосылыстарының химиялық инженериясы

**БЕКІТЕМІН**

Кафедра меңгерушісі

PhD, ассоц. профессор

 \_\_\_\_\_ Х.С.Рафикова

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019ж.

**Магистрлік диссертацияны орындауға**

**ТАПСЫРМА**

Білім алушы Сәулімбай Мөлдір

Тақырыбы «Полимераналогиялық түрлендірулер көмегімен полимерлі талшықтарды модификациялау»

Университет Ректорының 2019 жылғы «14» қараша №353-б бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі 2021 ж «22» маусым

Магистерлік диссертацияның бастапқы берілістері

Магистерлік диссертацияда қарастырылатын мәселелер тізімі

а) Талшықты полипропиленді белсендірусіз түрлендіруді зерттеу; \_\_\_\_\_

ә) Талшықты полипропиленді химиялық белсендіру арқылы түрлендіру; \_\_\_\_\_

б) Зерттеу жұмысын керекті мономерлерді дайындау; \_\_\_\_\_

- Мономер ретінде акрил қышқылының әртүрлі ерітіндісінде еке егу;

г) Беттік модификацияланған полимер талшықтарының қасиеттерін зерттеу;

- ИҚ -спектрлерін анықтау;
- Жұғу қабілетін талдау;
- Рентген-фазалық анықтау;
- Химиялық металдануын анықтау;

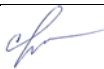
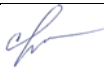
Ұсынылатын негізгі әдебиет 42 атау

Магистрлік диссертацияны дайындау

**КЕСТЕСІ**

| Бөлімдер атауы,<br>қарастырылатын<br>мәселелер тізімі                      | Ғылыми жетекші мен<br>кеңесшілерге көрсету<br>мерзімдері | Ескерту |
|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------|
| Полимерлер және оларды<br>модификациялау туралы әдеби<br>деректерді талдау |                                                          |         |
| Тәжірибелік бөлім. Жұмыс<br>тақырыбы бойынша тәжірибелік<br>зерттеулер     |                                                          |         |
| Магистрлік диссертацияны<br>қорытындылау                                   |                                                          |         |

Магистрлік диссертация бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының  
аяқталған жұмысқа қойған **қолтаңбалары**

| Бөлімдер атауы    | Кеңесшілер, аты, әкесінің аты,<br>тегі (ғылыми дәрежесі, атағы) | Қол қойылған<br>күні | Қолы                                                                                  |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Әдеби шолу        | PhD, ассоц. Профессор<br>Наурызова С.З.                         |                      |  |
| Тәжірибелік бөлім | PhD, ассоц. Профессор<br>Наурызова С.З.                         |                      |  |
| Норма бақылау     | Лектор<br>М.Е. Нұрсұлтанов                                      | 17.06.2021г.         |  |

Ғылыми жетекші \_\_\_\_\_  \_\_\_\_\_ С.З. Наурызова

Тапсырманы орындауға алған білім алушы \_\_\_\_\_  \_\_\_\_\_ М.Ә.Сәулімбай

Күні « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 ж.

## РЕФЕРАТ

Жұмыс 48 бет, 8 сурет, 3 кесте, 2 диаграмма, 42 әдеби деректерден тұрады.

### ПОЛИМЕРАНАЛОГИЯЛЫҚ ТҮРЛЕНДІРУЛЕР КӨМЕГІМЕН ПОЛИМЕРЛІ ТАЛШЫҚТАРДЫ МОДИФИКАЦИЯЛАУ

*Зерттеу немесе зерттемелер нысаны:* Зерттеу нысаны ретінде алынған зат – талшықты полипропилен. Мономерлер: акрил қышқылының 10%, 20%, 30%, 40%-дық сулы ерітінділері. Малейн қышқылдарының 20 %, 25 %, 30 %,-дық сулы ерітінділері. Металдау реагенттері : мыс сульфаты.

*Жұмыстың мақсаты:* Талшықты полипропиленге әртүрлі әдіспен екпе егу және модификациялау арқылы олардың қасиеттерін өзгерту. Сонымен қатар полимердің беттік егілу мөлшерін әртүрлі әдіспен анықтау болып табылады. Полимерлерді өңдеудің жаңа процестерін құру ұйымдық тұрғыдан күрделі және көбінесе экономикалық тұрғыдан мүмкін емес. Сондықтан қолданыстағы полимерлердің қасиеттерін өзгертудің жеке әдістері жиі қолданылады.

*Зерттеу жұмысының әдістері немесе әдістемесі:* Модификациялау талшықты полимерді белсендірусіз ДАК инициатор қатысында, аргон газы үрлеу арқылы 60°C температура шарттарында жасалды және ары қарай мыс сульфатының ерітіндісінде 0,5-2 сағат аралығында , 20-25 °C температурада өңделді.

*Зерттеу нәтижелері және олардың жаңалығы:* Әр түрлі физикалық-химиялық әдістермен беттік модификациядан кейінгі талшықты ПП үлбірлері зерттелді: ПП талшығының ИҚ сәулеленуі ,жұғу бұрышы , металдануы анықталды.

## РЕФЕРАТ

Проект содержит 48 стр, 8 рисунков, 4 таблиц, 2 диаграммы и 42 источников.

### МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН С ПОМОЩЬЮ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ

*Объекты исследования или разработки:* Объект исследования - волокнистый полипропилен. Мономеры: акриловая кислота 10%, 20%, 30%, 40% водные растворы. Малеиновая кислота 20%, 25%, 30% водные растворы. Реагенты для металлизации: сульфат меди.

*Цель работы:* Прививка волокнистого полипропилена с различными методами. Также определить поверхностное поглощение полимера различными способами. Создание новых процессов переработки полимеров является организационно сложным и зачастую экономически нецелесообразным. Поэтому часто используются отдельные методы изменения свойств существующих полимеров.

*Методы или методология проведения работы:* Без активации полимера, в присутствии инициатора ДАК, получаем через продувки аргона при температуре 60 °С и далее подвергали обработке в растворе медного купороса в течение 0,5-2 ч при температуре 20-25 °С.

*Результаты работы и их новизна:* Исследовали привитого волокнистого полипропилена с различными физико-химическими методами : установлено ИК-излучение , угол передачи , металлизация волокна ПП.

## REPORT

Project 48 p., 8 figures, 3 tables, 2 diagram and 45 sources.

### MODIFICATION OF POLYMER FIBERS BY POLYMERANALOGICAL TRANSFORMATIONS

*Objects of research or development:* Object of research - fibrous polypropylene. Monomers: acrylic acid 10%, 20%, 30%, 40% aqueous solutions. Maleic acid 20%, 25%, 30% aqueous solutions. Metallization reagents: copper sulfate.

*The aim of the work:* Grafting fibrous polypropylene with various methods. Also determine the surface absorption of the polymer in various ways. The creation of new polymer processing processes is organizationally complex and often economically impractical. Therefore, separate methods for changing the properties of existing polymers are often used.

*Methods or methodology of work:* Without activation of the polymer, in the presence of the initiator DAK, obtained through purging of argon at a temperature of 60 ° C and then subjected to treatment in a solution of copper sulfate for 0.5-2 hours at a temperature of 20-25 °C.

*The results of the work and their novelty:* Investigated grafted fibrous polypropylene with various physico-chemical method : the IR radiation ,the transmission angle , and the metallization of the PP fiber are established.

## МАЗМҰНДАМА

|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>КІРІСПЕ</b>                                                                     | 9  |
| <b>1 Әдебиеттік шолу</b>                                                           | 10 |
| 1.1 Талшықты полимер өндірісі                                                      | 10 |
| 1.2 Полимерлік материалдарға екпе егу                                              | 12 |
| 1.3 Полимерлік металдау енгізу әдістерінің бөлінуі                                 | 13 |
| 1.4 Полимерлердің модификациясы реакциясының жүру ерекшеліктері                    | 16 |
| 1.5 Полимерді химиялық және физикалық модификациялаудың негізгі әдістері           | 17 |
| 1.6 Радиационды-химиялық модификация технологиясы                                  | 20 |
| 1.7 Радиационды беттік егу полимеризациясы                                         | 21 |
| 1.8 Полимерді металдандырудың мақсаты                                              | 22 |
| 1.9 Полимердің бетін металлизацияға дайындау                                       | 23 |
| 1.10 Химиялық жолмен күміс және мыс жалату                                         | 28 |
| <b>2. Тәжірибелік бөлім</b>                                                        | 30 |
| 2.1 Бастапқы заттар мен еріткіштер                                                 | 30 |
| 2.2 Ерітінділер (10%-ды, 20%-ды, 30%-ды, 40%-ды акрилді қышқыл) әзірлеу әдістемесі | 31 |
| 2.3 Талшықты полипропиленді белсендірусіз модификациялау                           | 31 |
| 2.4 ИҚ-спектроскопиямен зерттеу әдістемесі                                         | 32 |
| 2.5 Жұғу бұрышы және оны анықтау әдістемесі                                        | 32 |
| 2.6 Рентгенді дифрактометр талдамасын жасау әдістемесі                             | 33 |
| 2.7 Химиялық металдандыру                                                          | 33 |
| 2.8 Полимер үлгілерінің құрамын X-Ray анализаторында анықтау                       | 34 |
| 2.9 Рентгенофлуоресценттік талдау                                                  | 35 |
| <b>3. Тәжірибе нәтижелері және оларды талқылау</b>                                 | 36 |
| 3.1 Беттік модифицирленген үлгілерді ИҚ-спектроскопия әдісімен зерттеу нәтижелері  | 36 |
| 3.2 Беттік модифицирленген үлгілердің жұғу бұрышы нәтижелері                       | 39 |
| 3.3 Белсендірусіз алынған талшықты ПП-нің егілу дәрежесін анықтау.                 | 42 |
| 3.4 Модификацияланған үлгілердің металдануын зерттеу                               | 43 |
| <b>ҚОРЫТЫНДЫ</b>                                                                   | 45 |
| <b>АНЫҚТАМАЛАР</b>                                                                 | 46 |
| <b>БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТПАЛАР</b>                                                | 46 |
| <b>ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР</b>                                                      | 47 |

## КІРІСПЕ

Қазіргі таңда полимерлердің беттік қабатын модификациялау қарқынды дамып келе жатқан бағыт болып табылады. Беттік қабатын өзгерту кезінде физикалық-химиялық қасиетінің өзгермеуі материалға жаңа пайдалы қасиеттер алып келеді.

Әдетте, модификациялау, полимердің беткі реакциялық функционалдық топтардың алдын-ала белсендірілуінің қалыптасуымен талап етеді. Олар әртүрлі биологиялық немесе химиялық белсенді қосылыстардың «егуіне» реакциялық орталықтар ретінде пайдаланылады.

**Тақырыптың өзектілігі.** Жұмыстың өзектілігі полиолефиннен жасалған материалдардың гидрополярлығын жақсарту. Сонымен қатар талшықты полипропилен полимерінің әртүрлі әдіспен беттік егілу мөлшерін анықтау болып табылады. Мұндай полимерлік жүйелер теориялық жағынан да практикалық жағынан да қызығушылық тудырады. Себебі, полимер беттік қабатына егу арқылы-қаттылық, шыдамдылық, төзімділік қасиеттерге ие болады .

Полимер модификациясы – полимердің химика-физикалық қасиетін қалаған бағытта кең ауқымда өзгертуге мүмкіндік беретін әмбебап әдіс. Қазіргі таңда полимер модификациясы зертханалар мен өндірістерде жаңа бір қасиеттерге ие бола алатын көп көлемді полимер өндірісінің негізгі бағыттардың бірі [10].

**Жұмыстың мақсаты.** Плазмалық және радиациялық өңдеу арқылы талшықты полимердің беткі модификациясын жүргізудің оңтайлы жағдайларын анықтау, белсендірілген бетке әртүрлі функционалды топтарды егу әдістерін талдау, модификацияланған талшықты полимердің қасиеттерін зерттеу

**Жұмыстың практикалық маңызы.** Материалдардың физика-химиялық әрекеттесуі беттік қабаты арқылы жүзеге асырылады және беткі қабаттың табиғаты көптеген өндірістік процестерде шешуші мәнге ие. Осыған байланысты талшықты полимердің беттік модификациясы пайдалану қасиеттерінің жақсартылған кешені бар материалдарды алуға мүмкіндік береді. Беттік модификацияны беттің химиялық қасиеттерін бағытты өзгерту үшін қолдануға болады.



## **1 Әдебиеттік шолу**

### **1.1 Талшықты полимер өндірісі**

Химиялық талшықтар өндірісі соңғы жылдары өте қарқынды дамып келеді. Бес жыл ішінде (1958-1963 жж.) химиялық талшықтардың әлемдік өндірісі 63,5% - ға ұлғайды және 1963 жылы 4404 мың тоннаны құрады. 1964 жылы Химиялық талшықтар өндірісінің көлемі 5576 мың тоннаны құрады, ал 1965 жылы 6341 мың тоннаны, оның ішінде синтетикалық талшықтарды өндіру 2343 мың тоннаны құрады. Алайда синтетикалық талшықтар өндірісінің өсу қарқыны жасанды талшықтар өндірісінің өсу қарқынынан едәуір асып түседі. Мәселен, 1958-1965 жылдар кезеңінде жасанды талшықтар өндірісі 1,35 есе, ал синтетикалық талшықтар өндірісі 3,2 есе өсті. Кейбір елдерде соңғы жылдары синтетикалық талшықтар өндірісінің жыл сайынғы өсуі 20-25 болды, әсіресе бұл сала АҚШ, Жапония, Англия және Германияда қарқынды дамып келеді. 1964 жылдың өзінде АҚШ - та синтетикалық талшықтар өндірісі химиялық талшықтардың жалпы өндірісінің 49,5% - ын, Японияда - 38% - ды, Англияда - 34,8% - ды, ГФР-да - 32% - ды құрады. Жетекші капиталистік елдердегі Химиялық талшықтар өндірісінің көлемі 1964 жылы кестеде көрсетілген. 1. КСРО - да химиялық талшықтар өндірісі әсіресе КОКП Орталық Комитетінің мамыр пленумынан кейін тез дами бастады (1958). Жеті жыл ішінде (1958-1965 жж.) Химиялық талшықтар өндірісінің көлемі 2,5 есе өсті, оның ішінде синтетикалық талшықтар 6 есе өсті және 1965 жылы 407,8 мың тоннаны құрады. Химиялық талшықтардың орташа жылдық өсу қарқыны 13,6%, ал синтетикалық талшықтар - 29,5% құрайды. Техникалық мақсаттар үшін химиялық талшықтардың үнемі өсіп келе жатқанын атап өткен жөн, техникалық талшықтың негізгі тұтынушысы шина өнеркәсібі болып табылады. Синтетикалық талшықтар балық аулау торларын, әртүрлі минералды - техникалық бұйымдарды өндіру үшін, сүзгі және оқшаулау материалдары ретінде, жұмыс киімдерін, техникалық маталарды, бұралған бұйымдарды және т.б. өндіру үшін сәтті қолданылады. Химиялық талшықтарды, ион алмастырғыш маталар мен бактерицидтік қасиеттері бар талшықтарды, жанбайтын және ыстыққа төзімді талшықтарды және т.б. қолдана отырып арматураланған пластмассалар алуға көп көңіл бөлінеді.

Қол жетімді шикізат негізінде (мономерлер мен полимерлер) талшықтардың жаңа түрлерін алуға мүмкіндік беретін полимерлер мен талшықтарды түрлендірудің физикалық, химиялық және термо - механикалық әдістері ең перспективалы болып табылады. Полимерді өңдеу процесінде жұқа физикалық құрылымды реттеу жоғары беріктігі бар вискоза сымының, полинозды талшықтың, жоғары беріктігі бар мыс - аммиакты және ацетатты талшықтардың пайда болуына әкелді. Қалыптау процесінде жасалған құрылым синтетикалық талшықтардың (полипропилен, капрон және т.б.) қасиеттеріне де үлкен әсер етеді. Полимерлердің қоспаларынан немесе "қорытпаларынан" талшықтар алу талшықтардың қасиеттерін өзгертудің перспективалық физикалық әдістерінің біріне жатады. Полимерлер мен талшықтарды

модификациялаудың химиялық әдістеріне егілген полимерлеу, блокполимеризация, сондай - ақ сополимеризация әдістері жатады. Сополимерлер технологиялық практикада бұрыннан бері қолданылып келеді. Соңғы жылдары блок - және әсіресе егілген сополимерлердің синтезіне көп көңіл бөліне бастады, бұл әдіс ерекше қасиеттері бар (жанбайтын, ион алмасатын, бактерицидті және т.б.) шашты алу үшін қолданылады. Модификацияның термо-механикалық әдістері термопластикалық полимерлерден алынған талшықтарды термиялық және механикалық өңдеуге негізделген, осылайша жасалған жоғары серпімді (эластик түрі) және жоғары көлемді жіптер - бұл тоқыма өнеркәсібінде кең тұтынылатын әртүрлі тауарларды алу үшін қолданылатын шикізаттың жаңа түрі. Жаңа жергілікті полимерлерді синтездеу және талшықтар алу үшін қарқынды зерттеулер жүргізілуде. Әсіресе ыстыққа төзімді талшықтарға үлкен қажеттілік бар. Көптеген жаңа талшық түзетін полимерлердің аз ғана бөлігі синтетикалық талшықтарды өндіру үшін практикалық қолдануды табады. Соңғы жылдары пайда болған синтетикалық талшықтардың перспективті түрлеріне ыстыққа төзімді НТ-1 полиамидті талшықтар, спандекс талшықтары және полипропилен талшықтары деген атпен белгілі сокоэластикалық резеңке тәрізді талшықтар жатады. Бұл талшықтар тәжірибелі және жартылай өнеркәсіптік мас - штабтарда шығарылады. Полиолефин талшықтарының өндірісі қолайлы техникалық-экономикалық алғышарттарға ие, осы талшықтарды өндіру үшін шикізат базасы (этилен, пропилен) шектеусіз.. Синтетикалық талшықтардың ішінде полипропилен талшығы ең берік болуы керек. Полиолефин талшықтарын жасау үшін жоғары, орташа және төмен қысымды полиэтилен, изотактикалық полипропилен, этилен мен пропилен сополимерлері, поли - 4 - метил-пентилен-1, изотактикалық полистирол берілуі мүмкін. Алада, жартылай өнеркәсіптік ауқымда тек полиэтилен және полипропилен талшығы өндіріледі. Басқа полиолефиндер үшін талшықты алудың негізгі мүмкіндігі көрсетілген, бірақ бұл полимерлерді практикалық қолданудың орындылығы әлі анық емес, кейбір жағдайларда нәтиже беретін мономерлердің бағасы салыстырмалы түрде жоғары, ал сәйкес полимерлерден алынған талшықтар пропилен талшығынан айтарлықтай артықшылық бермейді, ал басқа жағдайларда сапалы талшықтар алынады. Полиолефин талшықтарын алу үшін бастапқы шикізат төмен және жоғары қысымды полиэтилен және изотактикалық полипропилен болып табылады, қысқа мерзім ішінде көптеген елдерде изотактикалық полипропилен және желілік полиэтилен өндірісі игерілді .

Қазіргі уақытта көптеген елдерде полиолефин талшықтарын алудың технологиялық процесін одан әрі жетілдіру бойынша ғылыми-зерттеу жұмыстары жүргізілуде, талшықтың жаңа түрін техникалық мақсаттар үшін және кең тұтыну дөңірін жасау үшін ұтымды пайдалану жолдары анықталды. Бұл полиолефин талшықтарының ірі өнеркәсіптік өндірісін құру үшін қажетті шарт

## 1.2 Полимерлік материалдарға екпе егу

Қазіргі таңда полимерлік материалдарды қолдану жаңа құрылымдарды жасау мүмкіндігін қамтамасыз ете отырып, салмағы, эксплуатационды және транспорттық шығыны аз, сапасы мен сырт көрінісі жақсарған жаңа құрылымды сан алуан бұйымдарды жасауға мүмкіндік беріп отыр. Тек, мұндай материалдардың ішінде жеке полимерлер үлесі көп емес. Бұл полимерлерді нақты бір бағытта қолдану үшін олардың қасиеттерінің әмбебаптылығының аздығымен түсіндіріледі. Мәселені шешуде жаңа материалдарды өнеркәсіптік өндіруді игеру аздық етеді, ол үшін бар көптоннажды полимерлердің оптималды комбинациясын іздестіру қажет.

Полимерлер өте құнды қасиеттердің жиынтығына ие: жоғары диэлектрлік сипаттамалары, кең температура диапазонында, химиялық төзімділігі, айтарлықтай ыстыққа төзімділік және көбіне аязға төзімділігі, төмен салмақты және т.б. [1].

Соңғы жылдары полимерлі материалдар танымалдылықтың жаңа серпінін бастан кешуде. Олар барлық салаларда қолданылады: химия, автомобиль, электр, медициналық, тамақ, ауыл шаруашылығы.

Полимерлерді модификациялаудың әртүрлі әдістерінің арасында тәжірибеде болашағы зор және фундаменталды аспектерде қызықтысы – олардың бетін өңдеу болып тұр. Полимерлік материалдардың және олардан алынған бұйымдардың бетін модифицирлеу – қарқынды дамып келе жатқан көп салалы ғылыми бағыт. Оның негізгі нысаны – аса белгілі полимерлер негізінде физико-химиялық және эксплуатационды қасиеттері жақсарған басқа қасиеттерге ие болу үшін беттік және ауыспалы қабаттардың трансформациясы болып табылады.

Полимерлерді түрлендіру және тұрақтандыру міндеттері тығыз өрілуі мүмкін, себебі модификация нәтижесінде неғұрлым тұрақты полимерлер алынуы мүмкін. Осылайша, жаңа сапаны алу немесе полимердің жағымсыз сапасын жою үшін полимерлер қасиеттерінің өзгеруін модификациялау деп атауға болады. Модификация физикалық және химиялық болуы мүмкін. Біріншісі полимерлердің физикалық құрылымын бағытталған өзгерту жолымен жүзеге асырылады, екіншісі макромолекулалардағы түрлі функционалдық топтар немесе белсенді орталықтар бойынша химиялық реакция жүргізумен байланысты. Алайда, барлық жағдайларда модификация полимерлердің химиялық, физикалық және механикалық қасиеттерінің өзгеруіне әкеледі. Осы қасиеттердің тығыз байланысы, біз білеміз, табиғаттағы, техника мен тұрмыстағы полимердің құнды қасиеттерін анықтайды [8].

Химиялық модификацияны полимерлер қасиеттерінің бағытталған өзгеруі ретінде макромолекулалардың құрамына басқа табиғаттағы фрагменттердің аз мөлшерін енгізумен анықталады. Физикалық немесе құрылымдық, модификация-бұл полимерлердің физикалық (ең алдымен механикалық) қасиеттерінің бағытталған өзгеруі, физикалық әсерлердің әсерінен олардың молекулалық үстіндегі құрылымын өзгертумен жүзеге асырылады. Физикалық модификация кезінде молекулалардың химиялық

құрылымы химиялық құрылымға қарағанда өзгермейді. Аралас жағдайлар да болуы мүмкін, өйткені полимерлерде химиялық реакциялар нәтижесінде олардың физикалық құрылымы өзгереді. Полимерлердің химиялық реакциялары полимерлі макромолекуланың төмен молекулалы қосылыстарымен өзара әрекеттесуін, бір макромолекуланың ішіндегі функционалдық топтардың өзара әрекеттесуін, бір-бірімен екі макромолекуланың өзара әрекеттесуін, макромолекуланың анағұрлым ұсақ түзілімдерге бұзылуын қамтиды. Полимерлік молекулалардың белгілі бір түрін жасау физика-механикалық қасиеттерді модификациялаудың барлық мәселелерін шешпейді. Полимерге одан әрі әсер ету процесінде алынған құрылымды сақтау маңызды. Мұнда полимерлердің құрылымдық-химиялық модификациясының принципі пайдалы болуы мүмкін. Себебі, макромолекулалармен химиялық реакцияларды жүзеге асыру кезінде, мысалы, полимерапалогиялық өзгерулер, молекулаішілік және молекулааралық реакциялар кезінде, осы полимердің химиялық құрылысының өзгеруімен қатар, оның молекулаларының конфигурациясы, конформациялық характеристикалар, сондай-ақ тиісті молекула үстіндегі түзілімдердің түрі мен өлшемі де өзгереді. Соңғы параметрлерге полимердің химиялық құрылысының өзгеруі ғана емес, сонымен қатар, макромолекулаларда қандай жаңа топтар немесе байланыстар пайда болғанына қарамастан, химиялық жүйеленбеушіліктің жай ғана дәрежесі әсер ететіні белгілі болды [15].

Осылайша, полимерлердің химиялық модификациясы кезіндегі қасиеттерінің байқалатын өзгерістері химиялық және физикалық параметрлер кешенінің өзгеру салдары болып табылады.

### **1.3 Полимерлік материалдарды модификациялау әдістерінің классификациясы**

Ары қарай беттік металдауға ұшырайтын полимерлік материалдардың модификациясы беттегі және шекаралы қабаттардағы полярлы топтардың бағытталуына негізделеді. Бұл полимердің дымқылданғыштық, адгезиялық, фрикционды және электрлік қасиеттеріне, биосәйкестілік сияқты басқа да қасиеттеріне біршама әсер етеді. Осыған байланысты, өзінде термопласт пен терморезистенттік қасиеттерін біріктіретін үш өлшемді лабильді полимерлер қызығушылық танытуда. Мұндай құрылымды түйіндер көміртек-көміртек және ковалентті байланыстардың болуынан түзілгендігінен деп түсіндіріледі.

Қайтымды кеңістіктік құрылымды полимер мономерлерінің классикалық мысалы — олефиндердің қанықпаған және моно- немесе дикарбонды қышқылдарымен (акрил, метакрил, малеин, фумарлы және т.б.) сополимерлері болады. Мұнда қышқыл топтардың бөліктері элементтердің периодты кестесінің I және II топ металл иондарымен бейтараптандырылған [9].

Кеңістіктік тор түйіндерінің лабильділігі олардың молекула үстілік құрылымдарының микрогетерогендік қасиеттеріне, нақтырақ айтқанда полиолефин матрицасында полярлы металды микрооблыстық кластерлердің

болуына байланысты. Кластердегі кеңістіктік құрылымдардың түйіндері ковалентті табиғатқа ие емес, балқыған күйдегі иономерлер тұтқыр аққыштығынан оларды термопласттарға тән барлық мүмкін әдістермен өңдеуге мүмкін болуына байланысты.

Тігілген сополимерлер синтезі бастапқы өнеркәсіптік-өндірістік көп тоннажды полимерлер, жиірек полипропилен және қолжетімді мономер, акрил қышқылының негізінде жүзеге асырылуы мүмкін.

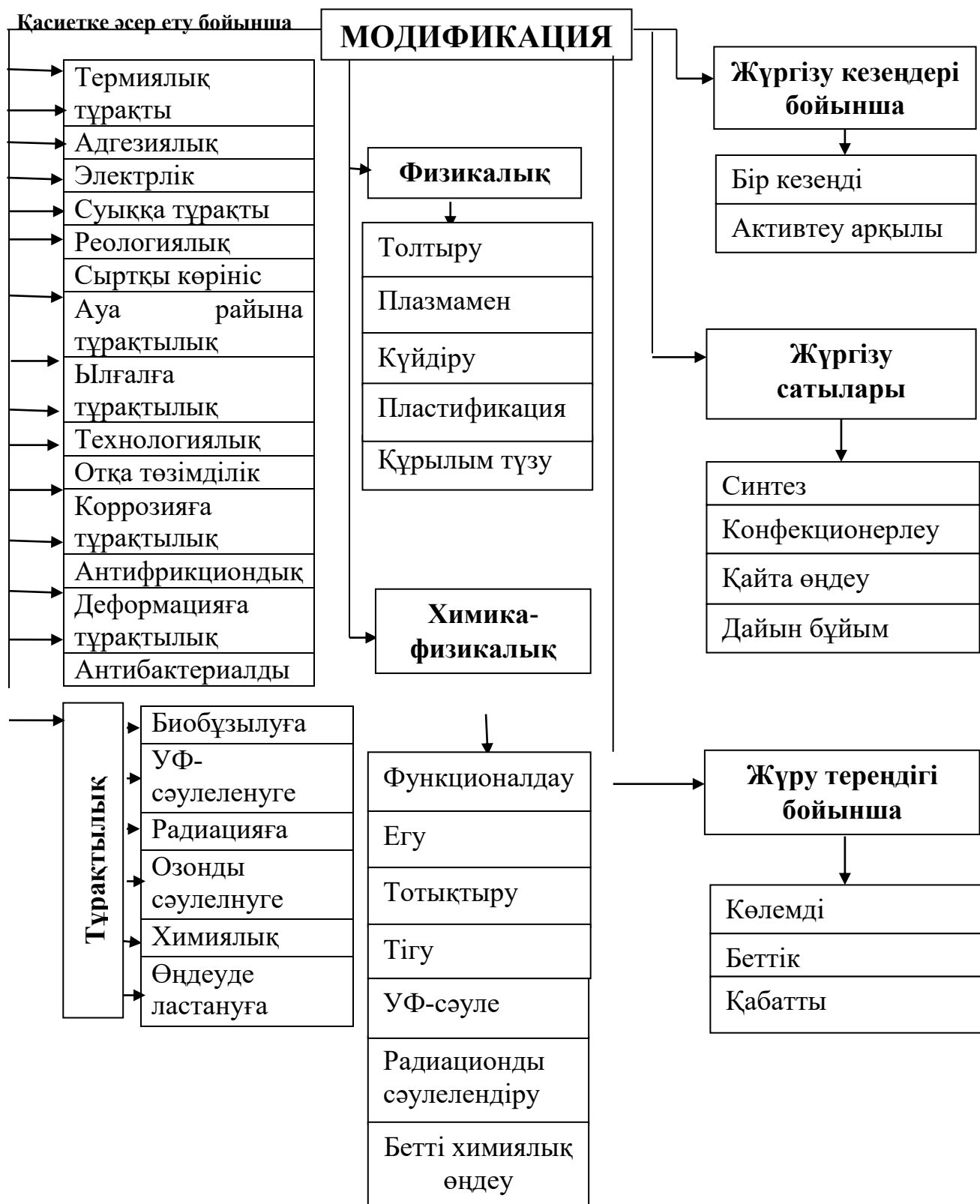
Полипропиленге аз мөлшерде болса да  $\alpha$ ,  $\beta$  – қанықпаған карбон қышқылдарын және олардың эфирлерін келесі тігу агенттерін енгізе отырып егу әдістері әзірленген. Аралық тігу агенттері бастапқы полимерде қосымша торлардың, негізінен сутектік байланыстардың түзілуінен тізбек аралық байланысты мықтылайды [18]. Егу инициаторларын (органикалық қостотықтар) полиэтилен гранулаларына оның балқу температурасынан төмен температурада мономермен бірге енгізеді. Егу полимеризациясы үрдісі енгізілген қостотықтардың термиялық ыдырау нәтижесіндегі өнімдерімен иницирленіп, композицияны бұйымға өңдеу кезінде полиэтиленнің балқу температурасынан сәл жоғары темепартурада 50-70 °C жүзеге асырылады. Мономерлер ретінде акрил және метакрил қышқылдарымен қатар метакрил қышқылдарының эфирлері де қолданылады. Ұсынылған модифицирлеу үрдістері тікелей полиэтиленді экструзионды қондырғымен өндіру өнеркәсіптерінде жүзеге асырылғаны өте маңызды.

Полимерлік материалдардың қолдану аясын кеңейтетін түрлі бағыттағы сополимерлер мен модифицирленген полимерлер кең қолданыс табуда. Әйтсе де, полимерлеу әдісімен алынатын полимерлер үлесі де артуда.

Коршактың анықтамасы бойынша полимерлердің химиялық модификациясы бастапқы полимердің физикалық немесе химиялық әсердің нәтижесінде өзгеріске ұшырап, нәтижесінде химиялық құлымы басқа бір жаңа полимерге айналуы. Осыған сәйкес, мономерлердің сополимеризациясы полимерлердің химиялық модификациясы үрдісіне жатқызуға келмейді [20].

Мәлімделгендей, әсер ету тәсілдеріне байланысты полимерлерді модификациялау әдістерін химиялық және физикалық деп бөледі. Мұндай жалпы қабылданған классификация шартты түрде ғана. Себебі, полимерлердегі химиялық және физикалық үрдістер әрдайым бір-бірімен байланысты және өзара келісілген. Дегенмен де, бұлай бөлу тиімді және модификацияның кезектілігін сонымен қатар басқа да өзгерістерін анықтайтын негізгі және біріншілік актілерін айқындап көрсетеді. Химиялық модификация әрқашанда физикалық болып табылады, сондықтан да, оны физика-химиялық деп атау лайықты. Бірақ, физикалық әдістерді (температура, жүктеме, сәулелендіру және т.с.с.) қолдану нәтижесінде де полимерде құрылымдық физикалық әрі химиялық айналулар болады. Соңғысы физикалық және химиялық факторлардың (әсересе ауа оттегісі) бірге әсер ету нәтижесінде барынша мүмкін. Тек бір ғана химиялық реагенттің әсер етуінен тәжірибелік тұрғыда жүрмейді [11, 12].

Полимер модификациясының барлық танымал әдістерін мәнді белгілеріне байланысты жүйелендіре отырып, классификациялау 1 – кестеде келтірілген [12].



1 – кесте - Полимерді модифицирлеу әдістерінің классификациясы

Полимерлердің модификациясы жоғары молекулалық қосылыстарды синтездеу жолдарының бірі болып табылады, ол полимерлеу және поликонденсациямен қатар бұрыннан полимерлер алу үшін қолданылады. Егер полимерлеу және поликонденсация реакциялары мономерлерді полимерлерге айналдыруға негізделген процестер болса, онда үшінші жол - модификация-бұл бір полимерлерді басқаларына айналдыруға негізделген процесс.

#### **1.4 Полимерлердің модификациясы реакциясының жүру ерекшеліктері**

Полимерлерді модификациялау процестеріне тән ерекшеліктері әдетте, пайда болмайды және жанама реакциялармен сүйемелденеді реакциялардың барлығы, бұл процесс барысында және оның нәтижелеріне айтарлықтай әсер етеді. Мұның себебі полимерлерді модификациялаудың әртүрлі реакцияларында көрінетін бірқатар физикалық және химиялық факторлардың әсері болып табылады. Мұндай факторлардың қатарына реагенттер мен катализаторлар табиғатының, температура полимерлерінің қартаюы мен кристалдылығының, еріткіш табиғатының және басқаларының әсері жатады. Сондықтан, реакция нәтижесінде өз құрылысы бойынша әртүрлі макромолекулалардың қоспасы пайда болады, олардың әрқайсысы әртүрлі комбинациялардағы түрлі буындарды қамтиды. Нәтижесінде алынған полимер химиялық біртекті емес, яғни әр түрлі.

Демек, полимерлік тізбектегі реакциялар төмен молекулалық қосылыстардың ұқсас реакцияларына қарағанда анағұрлым күрделі заңдылықтарға бағынады. Бұл жерде реагенттердің бір немесе екеуінің де макромолекулярлы табиғатымен анықталатын бірқатар ерекше әсерлердің реакция топтарының құрылысы ғана емес, маңызды рөл атқаратындығымен түсіндіріледі. Осы әсерлердің арасында тізбектің ең маңызды әсері, көрші топтың әсері, конфигурациялық, конформациялық, электростатикалық және молекула үсті әсерлерді бөліп алу қабылданған.

Радиациялық технологияны өнеркәсіптік енгізу жақында басталды. Көптеген елдердің өнеркәсібіндегі радиациялық процестерді іске асыру бағдарламаларында елеулі өзгерістер атом энергиясын бейбіт мақсатта пайдалану жөніндегі Халықаралық конференциядан (Еенева, 1964) кейін ғана байқалды, бұл атом энергиясын бейбіт мақсатта пайдалану жөніндегі IV Халықаралық конференция материалдарымен (Женева, 1971) расталады. Қазіргі уақытта әлемде 10 маңызды бағыт бойынша 40-тан астам радиациялық процестер іске асырылды немесе өнеркәсіпте іске асырудың әртүрлі сатыларынан тұрады: радиациялық-химиялық синтез, теломиризация, полимерлеу, графтсополимерлеу, ағаш пен металдағы полимерлік жабындарды тесу, ағаш-пластмасса және бетон-полимерлік композициялар өндірісі, полиолефиндерді түрлендіру, медициналық бұйымдарды радиациялық стерилизациялау және бірқатар басқа да процестер.

Қазіргі уақытта әлемнің радиациялық технологиялық өндірісінің жиынтық радиациялық қуаты шамамен 1МВт құрайды, ал қондырғылар саны 0-ге жақын, әрі электрондардың үдеткіштері қуаты бойынша радиоизотоптық көздердің үстінен басым болады. Бұл іске асырылған радиоциондық процестердің көпшілігі сіңірілген дозаның едәуір қуаттылығында жұқа қабаттарда (жұқа полиолефинді бұйымдарды тігу, жамылғылардың қатаюы, мономерлерді ұлпаларға егу және т. б.) өтеді және бұл жағдайда электрондардың үдеткіштерін қолдану артықшылығы бар.

Полимерлерді модификациялаудың кейбір реакцияларының мысалдары олардың химиялық табиғатын өзгертудің және олардың негізінде жаңа қасиеттері бар материалдарды жасаудың кең мүмкіндіктерін көрсетеді. Қаныққан және қанықпаған көмірсутекті полимерлердің галогендеу мысалында олардың макромолекулаларының құрылымы және негізгі физикалық және механикалық қасиеттері қалай айтарлықтай өзгередіні көрсетілген. Негізгі тізбектегі қос байланысы бар полимерлер макромолекулалар қосылу реакцияларына қабілетті, бұл гидрирлеу, эпексидиялау және төмен молекулалы полярлық қосылыстармен химиялық модификация реакцияларында кеңінен қолданылады.

### **1.5 Полимерді физикалық және химиялық модификациялаудың негізгі әдістері**

Полимерлік материалдарды және олардың бұйымдарын модификациялаудың физикалық әдістерінің келесі түрлерін бөліп көрсетеді [17]:

- термиялық әсер ету;
- түрлерін сәулелелендіру;
- вакуумды компрессионды өңдеу;
- деформалау;
- электромагнитті өріс әсері.

Полимерлерге әсерлердің көптеген түрлерін материалдарды өңдеуде қолданылатын физикалық өріс толқындарының энергиясы мен ұзындығына байланысты классифицирлеуге болады [17].

Полимерлер мен олардан алынатын бұйымдардың физикалық модификация әдістері зерттелгендігінің әр түрлілігімен және өзгешеліктерімен ерекшелінеді. Термоөңдеу, диффузионды тұрақтандыру сияқты модификацияның кейбір әдістеріне жеке монографиялар мен шолулар арналған. Лазерлі сәулелендіру, қопарылғыш импульсті жүктемемен әсер ету сияқты басқа да әдістер салыстырмалы түрде жаңадан анықталып, зерттелуде.

Құрылымды модификацияны жүргізу кезінде болатын негізгі мәселелер қатарына полимерлерді жоғарғы температура және әртүрлі қысым кезінде ұзағырақ ұсату кезіндегі үрдістің энергиялық шығынын айтуға болады. Механикалық әсер ету арқылы қалыптасып үлгерген материалдың молекула үстіндегі құрылымның қайта құрылымына өнімді өңдеу үшін жаңа бір өңдеу



сатысын енгізу керектігі. Мысалы: илемдеу және еріткіштің булануын реттеу үшін қосымша реагенттерді қолдану немесе полимерді полимер ерітіндісінен тұндыру.

Түрлі полимерлер мен эластомерлік бұйымдардың беттік қабатына жүргізілетін физикалық модификация материалдың әртүрлі қасиеттерін жақсартуға бағытталуы мүмкін. Мысалдар ретінде, СКЭП және ПХП негізіндегі резина беттерін УФ-сәулемен және ион ағынымен өңдеуді келтіруге болады [19]. Осындай өңдеу кезінде беттің қалыңдық қабатында оттеққұрамдас топтардың пайда болатыны және эластомердің бастапқы тегіс беті кедір-бұдырланатыны көрсетілген.

Эластомер үлгісі арқылы өтетін қатты сәулелендіру кезінде белсенді ингредиенттердің жоқтығынан бос радикалдар түзіледі. Бұл жағдайда эластомердің алдын-ала желімденуі қажет етілмесе, тігу материалдың физикалық жағдайын нашарлатуына алып келеді. Сондықтан, тек бетте тігу реакцияларын жүргізу үшін сәулеленудің аз қарқындылығын қолдану керек, сол кезде материалдың физикалық қасиеті олай өзгермейді. Остер [15] бұл қағидаларды түрлі полимер-мономер қосылысына қолданып көрді.

Изопрен және неопрен негізіндегі резина бұйымдары 0,5-30 Мрад дозалы ү-сәулеленуден кейін өзінің эксплуатационды қасиеттерін арттырады [22]. Радиационды модификацияланған бұйымдардың ассортименті сан алуан.

Полимерлі материалдардың қасиеттерін модификациялаудың тиімді бағыттарының бірі – бықсыған разряд плазмасында өңдеу. Бықсыған разряд плазмасының физикалық әсері бетте екі бірдей процеске жағдай жасауы мүмкін – эластомердің молекулалық массасының азаюымен жүретін байланыстардың үзілуі және тігілу. Өңдеу жағдайларына байланысты осының бірі жүзеге асады [23].

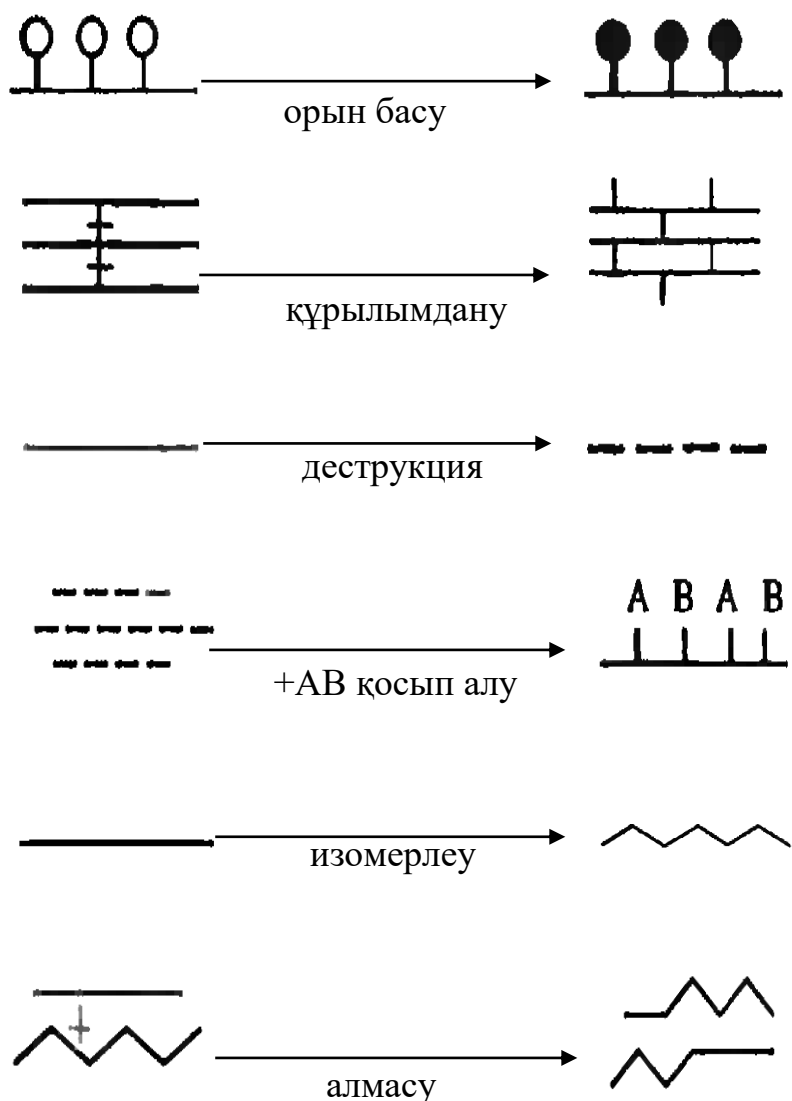
Эластомерлер плазманың УФ-сәулеленуі әсеріне құрылымданады. Полимер құрылымын ЭПР әдісімен зерттеу – полимерде плазмалық өңдеу әсерінен бос радикалдардың түзілетіні дәлелденген. Бықсыған разрядты плазманың эластомерге плазматүзуші газ ретінде аргонмен немесе оттеқпен полимерге әсері тұрақты парамагнитті орталықтардың түзілетіні байқалған. Осы орталықтар эластомерлердің металға адгезиясын арттыратыны болжамдалған. Бықсыған разряд (оттеқ құрамды плазма) әсерінен эластомерлердегі гидроксилді топтардың пайда болуы жұмыста баяндалған [25].

Полимерлерді химиялық модификациялаудың негізгі ерекшелігі толығынан жүзеге аспайды және қосымша реакциялардың жүруімен болады, ол өз кезегінде үрдістің жүру жолына және оның нәтижесіне кәдімгідей әсер етеді. Мұның себебі, полимерлерді модификациялау барысында түрлі физикалық және химиялық факторлардың әсер етуінен. Олардың мысалдары: реагенттер мен катализаторлар табиғаты, полимердің кристалдығы мен құрылымы, температура, полимердің күштелген-деформационды күйі және т.б..

Полимер мен оның бұйымының гетерофазалы реакциясы қызығушылық тудыруда, мұнда нәтижесінде тек беттік қабаттың табиғаты өзгеріп, қажетінше

түрлендіруге болатындығы. Полимерлі және модифицирленген материал қасиеттерін мақсатты бағытта оптималды сәйкестендіру мүмкін. Расыменде, материалдар бір-бірімен және сыртқы ортамен бет арқылы әсерлеседі, көп жағдайда нақты беттік қабаттар барлық материалдың қасиеті мен жайын, оның эксплуатациондық сипаттамаларын анықтайды. Беттік құрылымы мен құрамы сонымен қатар, осы бетте жүгізіліп жатқан түрлі физика-химиялық әрекеттердің қарқындылығы сыртқы атмосфералық, химиялық және басқа да әсерлерге қарсыласуына себепші болады [19].

Полимер модификациясы реакцияларын толықтай қарастыру үшін оларды 7 топқа бөліп қарастырған дұрыс [20]. Типті реакциялар 1 – суретте сұлба түрінде келтірілген.



1 – сурет - Модификация реакцияларын жүргізу нәтижесінде макромолекула құрылымының өзгеруі [20].

Гетерофазалы химиялық реакциялардың полимерлерде жүруі бірнеше факторлармен анықталады, компоненттердің реакцияға қабілеттілігінен басқа

полимерлердің физикалық құрылымы, реагенттен өтімділігі сияқтылары маңызды болып табылады. Гетерофазалы реакция кинетикасына молекула үстілік құрылымның айтарлықтай толық әсері кәдімгі үлбір мен талшық ретінде қолданылатын целлюлоза, полиэтилен-терафталат, полиэтилен сияқты тізбекті жоғарғы молекулалық қосылыстарға зерттелген [21, 23].

### **1.6 Радиационды-химиялық модификация технологиясы**

Заманауи радиационды химиялық технология бастысы келесі бағыттарда дамып келе жатыр [26]:

- материалдарды радиационды модификациялау (әсіресе полимерлерді);
- радиационды полимерлеу, соның ішінде радиационды қатыру және радиационды еге полимерлеу;
- радиационды деструкция (негізінен полимерлік материалдардың);
- экология;
- түрлі полимерлерді және олардың бұйымдарын олардың гемосәйкес (қанмен контактіге ұзақ түсетін) полимерлер, полимер сорбенттер, қан тамырлы протездер және т.с.с. алу үшін модифицирлеу;
- түрлі биологиялық белсенді заттарды (ферменттер, дәрілер және т.с.с.) полимерлі матрицаға радиационды полимеризацияны пайдалана отырып иммобильдеу үшін;
- дәрілік препараттардың полимер-тасымалдағышын радиационды-химиялық синтездеуде;
- механикалық берік гидрогельдер (биологиялық белсенді заттардың тасымалдағыштары, таңу материалдары, көз линзалары және т.с.с.) алу мақсатында полимерлерді радиационды тігу.

Полимердің қасиеттерін бағытты өзгерту мақсатында ионды сәулелендіру арқылы модификациялау жиірек қолданылады. Өйткені, полимердің жоғарғы молекулалық массасында оған аз мөлшердегі дозаның өзі біршама өзгерістерге алып келеді.

[27, 28] жұмыстың авторлары атап өткендей, радиационды-химиялық зерттеулердің әсері сонау бастапқы кезеңнен иондаушы сәулелерді қолдану арқылы полимер синтезі мен олардың қасиеттері мен құрылымын қажетті бағытта өзгертуге болатыны айтылған.

[28] жұмыстың зерттеулері бойынша энергияның басқа түрі, мысалы, жылулық энергия сапалырақ болады делінген. Зерттеушілердің айтуынша жылулық энергиясы затта молекула мен атомдардың айналмалы және тербелмелі дәрежелеріне тие отырып трансформацияланады. Бұл Максвеллдің «Құйрық» таралу заңы бойынша жоғарғы энергетикалық аймақта химиялық реакцияның жүруіне алып келеді. Сәулелену энергиясы «тиімдірек» және «жоғарғы ПӘК» арқылы реакцияға бейім иондар, бос радикалдар, қозған атомдар мен молекулалар генерирленіп, иницирленеді де химиялық реакцияның жүруі қосымша энергияны қажет етпейді. Сәулелену

энергиясының бұл ерекшелігі өндейтін материалды алмастыра отырып оның көлемде тиімді оқшаулану мүмкіндігімен шарттайды. Бұл оның бастапқы сәулелендіру көзінің салыстырмалы жоғарғы капиталды шығындарын растайды [28]. Әлем ғалымдары жасаған классикалық жұмыстардың негізінде тек ғылыми ойлау ғана дамыған жоқ, химиялық технологияның арнайы салалары жасалып, көптеген радиациялы-химиялық үрдістер өнеркәсіптік және тәжірибе жүзінде іске асырылған.

Әсіресе, радиационды-химиялық технологияның алдында электроэнергия мен химиялық өнімдерді алу үшін атомды реакторларды комплексті қолдану мәселесі шешілгеннен кейін келешегі зор болды.

### **1.7 Радиационды беттік егу полимеризациясы**

Радиационды беттік егу полимеризациясы – өте жақсы танымал полимерлерді (полиолефин, поливинилхлорид, полиамид және т.б.) модифицирлеу арқылы жаңа полимерлік материалдар алу әдісі болып табылады.

Радиационды егу полимеризациясы жайлы алғашқы жұмыстар мен патенттер 1950 жылдары пайда болған.

Қазіргі таңға дейін осы тақырыпқа байланысты әлемнің ғылыми зертханаларында және өнеркәсіптік компанияларында көптеген фундаменталды және қолданбалы зерттеулер орындалған [29-30].

Радиационды егу технологиясы келесі бағыттарда көбірек дамыған :

- полимерлі беттің гидрофобты-гидрофильді қасиеттерін реттеу;
- медицинада және биотехнологияда қолдану мақсатында полимерлерде модификациялау;
- полимерлі адсорбенттер мен каталитикалық активті орталықтарының тасымалдағыштарын алуда;
- полимерлі мембраналарды модифицирлеуде.

Полимерлерді модифицирлеу әдісінің артықшылықтары мен кемшіліктері соңғы 50 жылдың ішінде нақты әрі ұғынықты анықталды.

Жұмыстарда  $h$  полимерлік материалдарды беттік модификациялауда радиационды егу полимеризациясын қолданудың әлемдік тәжірибесі әдістің келесідей артықшылықтарын көрсетеді:

- кез-келген химиялық табиғаты бар полимерлерде сәулелендіру әсерінен полимерзацияның активті орталықтары пайда болуынан әдістің жоғары әмбебаптылығын;
- кез-келген конфигурациядағы және құрылымды (үлбірлер, талшықтар, ұнтақтар және т.с.с.) полимерлік бұйымдарды модифицирлеу мүмкіндігі;
- модифицирлеу үрдісін жеткілікті жоғары жылдамдықта жүргізуге мүмкіндік беретін, химиялық иницирлеуге қарағанда иницирлеу жылдамдығының жоғарылығы;

- үрдісті кең температура ауқымында жүргізе алу мүмкіндігі, мұндағы маңызды жағдайлардың бірі – егу үрдісін төмен температураларда жүргізе алу мүмкіндігі;

- қуаттылық мөлшерін өзгерте отырып полимеризация үрлісінің жылдамдығын реттеудің қарапайымдылығы;

- радиационды егу полимеризациясы инициаторларды қолдануды қажет етпейді, ол өз кезегінде өнімнің тазалығын қамтамасыз етеді. Кей жағдайларда (медициналық полимерлерде және т.б.) мұның маңызы өте зор.

Анықталғандай [26-33], радиационды егу полимерленуінің негізгі кемшілігі материалдарды модификациялау әдісі ретінде иондаушы сәулелену көзі ретінде кейбір ерекше сипаттамаларға ие  $^{60}\text{Co}$  изотоптарын және электронды жылдамдатқыштарды қолдану болып табылады. Әдетте сәулелену көзі  $^{60}\text{Co}$  болатын гамма-сәулелену жоғарғы енгіштік қасиеттеріне сәйкес конденсирленген үлкен көлемді үлгілі жүйелерді сонымен қатар контейнерлерге салынған заттарды да өңдеуде қолданады. Гамма-қондырғылардың кемшілігі – белгілі бір уақытта радиоактивті изотоптардың ыдырауынан сәулелену қуаттылығының төмендеуінде.

Электронды жылдамдатқыштардың негізгі ерекшелігі - экологиялық қауіпсіздігі. Өйткені, жылдамдатқыш тек жұмыс жағдайында ғана сәулеленеді. Мұндай сәулеленудің қуаттылығы тұрақты және әдеттегідей,  $\gamma$ -сәулелену сипаттамасына сәйкес шаманы он-жүз есе арттырады. Бірақтан да, жылдамдатылған электрондардың енгіштігі төмен, сондықтан да диапазоны қалыңдығына сәйкес болады.

Коммерциялық және экологиялық жағынан модифицирлеуді радиациялық егу полимеризациясы арқылы жүзеге асырудың тиімдірегі төмен және орта энергетикалық жылдамдатқыштарды пайдалану [28, 30].

Иондаушы сәулелену әсерімен жүргізілетін егу полимеризациясы полимерлі төсеніште пайда болатын активті орталықтардың (радикал немесе ион) арқасында іске асады. Радиациялы егу полимеризациясы тура немесе мономерлердің сұйық немесе газ фазасынан пост-эффект әдісімен жүргізуге болады [29-33]. Тура егу мономерге салынған полимерді сәулелендіру арқылы жүргізіледу.

Тура егу жоғарғы радиационды-химиялық шығумен сипатталады, оның негізгі кемшілігі гомополимеризацияның жүруі, ол өз кезегінде үрдіс тиімділігін төмендетеді.

Екінші әдіс, немесе алдын-ала сәулелендіру әдісі, төмен температурада инертті атмосферада полимерлі төсеніштің алдын-ала сәулелендіру. Мұндай тәсіл, гомополимеризацияның жүруін болдырмайды, алайда, біршама күрделірек және егудің аз шығынымен жүреді.

Үшінші – қостотықты-гидрототықты әдіс, полимерлі төсенішті ауадағы оттегі қатысымен сәулелендіруге негізделген, мұнда қыздыру кезінде мономер ыдырауынан қостотықты радикалдар немесе гидрокостотықты топтардың пайда болып, егуді иницирлейді.

Мономер-полимер жүйесінің күйіне байланысты егу полимеризациясының бірнеше түрін ажыратады [29-33]:

- полимер мен мономер бір ертікіште ерітілген (кейде еріткіш мономер ролін атқарады);
- мономер полимерде ерітілген;
- полимер сұйық мономерге немесе оның ерітіндісіне батырылған.

Авторлар [29-33], бастапқы екі тәсілдің радиационды егу полимеризациясының тура әдісін қолдануға арналғанын, ал қалғандары пост-эффект негізінде жүзеге асатындығын ескертеді.

Радиационды егу үрдісі кей дәрежеде төсеніш материалына, мономер табиғатына, реакционды қоспа құрамына және т.б. тәуелді.

Белгілі болғандай, радиационды егу полимерлі төсеніштегі иондаушы сәулеленуден пайда болған активті орталықтардың әсерінен жүзеге асады [31-34], сондықтан, материал табиғаты егілу дәрежесі мен үрдіс жылдамдығына кәдімгідей әсер етеді. Радиационды егу үшін кең қолданылатын материалдар – целлюлоза туындылары, мақта, резина, полиэтилен, полипропилен, тефлон (политетрафторэталат) және т.б.. Егу полимеризация үрдісінде полимерлі төсенішке мономердің сорбция-десорбция үрдістері маңызды роль атқарады. Жұмыстарда [35, 36] егу полимеризациясының диффузионды теориясы жетілдірілген. Үлгі ретінде көрсету аясында тігілген полимердің полимер матрицасында түзілетін диффузионды және «сатылы» профилінің құрылымдануын қамтамасыз ететін жағдайлар мен шарттар талданылып, талқыналыған.

Жұмыс авторлары [31] полимерлі төсеніш табиғаты радиационды егу үрдісіне кәдімгідей әсер ететінін атап айтқан:

- түрлі полимерлердің зерттеліп отырған мономерге қатысты сорбционды қабілеттілігі;
- материал қалыңдығы, үлбір қалың болған сайын егу дәрежесі де артады, бұл полимерлі материалдың тереңдігіне мономердің диффузиясы шартталған ;
- кристалдану дәрежесі, полимердің кристалдану дәрежесінің артуымен егу дәрежесінің төмендейтіні байқалады, өйткені, мономер молекуласының кристалды облыс ішіне диффузиясы қиындау [33];
- шынылану температурасы – Dargaville және авторлардың зерттеулері бойынша толық аморфты полимерлер үшін егу шынылану нүктесінен сәл жоғарулау температурада болатыны көрсетілген;
- макротізбектердің иілгіштігі, өзінің тізбектерінің иілгіштігінің арқасында мономер молекуласы материал ішіне оңай диффундирленіп, егу дәрежесі жоғарылайды [29];
- химиялық байланыстардың беріктілігі;
- тұрақтандырғыш қоспалардың және т.б. болуы.

Түрлі полимер беттеріне егілген, кең таралған мономерлер – стирол, акрил және метакрил қышқылы, N-винилпирролидин, винилпиридиндер, 2-гидроксиэтилметакрилат, акриламид және оның туындылары, акрилонитрил

және тағы басқалары. Олардың түрлі полимерлерге егілуі көптеген авторлармен зерттелген, алайда әдебиеттерде мономер табиғатының егу процестеріне әсерінің салыстырмалы деректер аса көп емес.

Ratzsh [34] жұмысында әр түрлі мономерлердің полиолефиндерге егілуі зерттелген. Авторлар барлық зерттелген жүйелерді екі топқа бөледі – белсенді емес мономер: винилтриметоксилан, винитриэтоксилан, этиленгликольдің моновинилді эфирі, аллилацетат, аллилтриметоксисилан, 1,2,4 – тривинилциклогексан, малеин ангидридi, диизопропилмалеинат, дибутилмалеинат. Ал белсенді мономерлер –  $\alpha$ -метилстирол, стриол, метакрил қышқылы. Бұл мономерлер жеңіл гомополимер түзеді. Бұл мономерлер үшін авторлар радиационды-химиялық егу шығымдарының мәні (G) анықтады. Бірінші топ мономерлері үшін 6,5-753 молекула/МэВ шамасында өзгереді, екіншісі – стирол мен метакрилат сәйкесінше 1254 және 1354 молекула/МэВ аралығында жетеді.

### **1.8 Полимерді металдандырудың мақсаты**

Полимерлік бөлшектер қазіргі заманғы техникада және тұрмыстық өнімдерде кеңінен қолданылады. Полимерлерді кеңінен қолдану, ең алдымен, кез-келген күрделі пішінді бөлікті жасаудың минималды күрделілігіне және бастапқы материалдардың төмен бағасына байланысты. Бөліктің мақсатына немесе оларға қойылатын талаптарға байланысты механикалық беріктігі, жылу тұрақтылығы, электрлік оқшаулау қасиеттері, сондай-ақ сәндік қасиеттері үшін әртүрлі полимерлі материалдар қолданылады.

Полимерлік бөлшектердің бірқатар жағымды қасиеттеріне қарамастан, олардың одан да кең қолданылуын шектейтін кемшіліктер бар. мұндай кемшіліктердің қатарына мыналар жатады:

- әлсіз тозуға төзімділік;
- нашар жылу өткізгіштік;
- жарық пен еріткіштерге жеткіліксіз төзімділік;
- бөлшектерді дәнекерлеу арқылы қосу мүмкін еместігі;
- электр өткізгіштіктің болмауы;
- газ тәрізді өнімдердің бөлінуі және біртіндеп қартаю;
- төмен сәндік қасиеттер.

Жоғарыда аталған барлық кемшіліктер полимерлік бөліктердің бетіне металл жабын қабатын қолданғаннан кейін жойылады. Жабын түрі бөліктің мақсатына байланысты таңдалады. Сонымен, сәндік мақсаттар үшін жабынның ең көп таралған түрі-мыс-никель-хромның үш қабатты жабыны, жақсы қамтамасыз ету үшін.

Электр өткізгіштік құрылғылардың пластикалық бөліктері күміс қабатымен жабылған. Полимер бөлшектерді металл бөлшектермен дәнекерлеу мүмкіндігін жасау үшін полимер бөлшектерге қалайы немесе оның қорытпалары қабатын свницамен жағады. Соңғы жылдары полимерді металдандыру өте кең және әртүрлі қолданысқа ие болды. бұйымдардың

декоративтік сапасын жақсарту үшін баптау тұтқалары, радиоқабылдағыштардың, магнитофондардың сыртқы бөлшектері, жеңіл автомобильдердің жекелеген бөлшектері, су өткізгіш арматуралар (крандар, душтар, штуцерлер және т.б.), сағат корпустары, автоқалам бөлшектері, түймелер, ас құралдары, текстиль өндірісінде және т. б. аспап жасауда электр немесе магниттік экрандар, конструкциялардың ток өткізетін элементтері, толқын өткізгіш құрылғылар, эмблемалар және т.б. болып табылатын бөлшектер металдандырылады

Дәл осы қосымшаларда полимерді металдандыру мүмкіндігі осы материалдар үшін жаңа пайдалануға есік ашты. Металдандыру-бұл полимер сияқты өткізгіш емес материалды өткізгіш қабат беру арқылы жүзеге асырылатын процесс. Металдандыру кезінде полимердің физикалық және механикалық қасиеттерін, мысалы, шағылысу, ыстыққа төзімділік, беріктік және т.б. жақсартуға немесе өзгертуге болады. Бұл бөліктің бір материалында металл мен полимердің қасиеттерін пайдалану мүмкіндігін арттырды. Нәтижесінде, талшықты полимерлер әр түрлі қажеттіліктерді қанағаттандыру үшін қолданылады: тігін өнеркәсібінде сонымен қатар ішкі және сыртқы қосымшаларда қолданылатын хромдалған автомобиль жабыны сияқты сәндік әрлеуден бастап, автомобиль бөлшектері (бақылау тақталары, шынтакшалар, желдеткіштер және т.б.), мысалы, электронды өнеркәсіптегі электромагниттік сәулеленуді бақылау.

Полимерлерді металдандыру әдетте сәндік немесе функционалды мақсаттар үшін жүзеге асырылады. Металлизацияның арқасында жеңіл салмақ, икемділік және өндірістің төмен құны сияқты полимердің ерекше қасиеттері металдарға тән қасиеттермен толықтырылады. оларға шағылысу, абразияға төзімділік, электр өткізгіштігі және түрлі сәндік әсерлер жатады. Полимерді металдандыру үшін қолданылатын процестер: вакуумды металдандыру немесе бу фазасынан тұндыру, жанама металдандыру және қаптау. Электролиттік жабу кезінде сулы ерітінділердегі металл иондары тотығу-тотықсыздану реакцияларының нәтижесінде плазма белсендірілген бетке тұндырылады.

## **1.9 Полимердің бетін металлизацияға дайындау**

### **1.8.1 Улау**

Химиялық-электролиттік металдандыруға дейін бетті дайындау механикалық немесе химиялық өңдеуден тұрады, ол қажетті адгезия беріктігін қамтамасыз ететін бетінің кедір-бұдырын жасау үшін, сонымен қатар бөлшектерді дайындау кезінде немесе оларды ауада сақтау нәтижесінде пайда болатын майлы қабықтарды кетіру үшін қолданылады.

Полимердің металдануының табыстылығы және металдандырылған бұйымның сапасы полимер бетінің дайындалуына байланысты. Өнеркәсіпте қолданылатын қарапайым және жиі қолданылатын әдістердің бірі - полимердің беткі қабатын модификациялау - химиялық реагенттермен өңдеу. Сенімді және қайталанатын нәтижелер алу үшін полимердің үстіңгі жағы өңдеуден бұрын



тазалануы керек. Ішінара, үлдірлер, майлы немесе басқа да ластануларды сілтілік ерітінділермен өңдеу жолымен бетінен алып тастауға болады, содан кейін сұйылтылған қышқылда бетті тазарту үшін органикалық еріткіштерді немесе сулы ерітінділерді де қолдануға болады. Бұл жағдайда өнімнің жоғарғы жағында ісіну немесе жұмсарту пайда болады, бұл модификация кезінде біркелкі өңдеуді қамтамасыз етеді және оны жүргізуді жеңілдетеді. Біркелкі емес салқындату нәтижесінде күрделі полимерлі өнімдерді алу процесінде көбінесе қалдық беттік кернеулер пайда болады, бұл қудалау кезінде біркелкі емес құрылымның пайда болуына әкеледі немесе оларды әлсіз қышқылдарда оптикалық немесе электронды микроскопирді қолдану арқылы табуға болады. Әр полимер үшін модификация кезінде тиісті өңдеу зауытын және өңдеудің оңтайлы жағдайларын таңдау керек, өйткені ерітіндінің жоғары концентрациясында, жоғары температурада полимердің өсуі, ісінуі және жойылуы тек бетінде ғана емес, көлемде де болып кетуі мүмкін.

Өңдеу уақыты бірнеше секундтан бірнеше күнге дейін созылуы мүмкін.

Өңдеу операциясы полимерлерді металдандыру процестерінде өте маңызды, өйткені ол берік бекітілген металл жабындарды алуға мүмкіндік береді. Улауды сәтті жүргізу үшін сіз полимердің табиғаты мен құрылымын, сондай-ақ оның уландырғышпен өзара әрекеттесу сипатын білуіңіз керек. полимердің түрі (оның табиғаты, құрылымы және, ең бастысы, беткі қасиеттері) мен улау құрамы мен улау режимі арасындағы байланысты түсіну өте маңызды.

Өңдеу процесін үш кезеңге бөлуге болады:

- бетті макротазарту (майсыздандыру) – бұйымдарды қайта өңдеу, сақтау және тасымалдау кезінде пайда болған майлы, майлы және басқа да ластануларды жою;

- жою, қажет болған жағдайда-термиялық бұзылуға ұшыраған пластмассаның беткі қабатын жою;

- беттік активтендіру-улау құралы пластмассаның құрылымына енеді, нәтижесінде пластмасса ериді немесе макромолекулалық тізбектің реактивті топтары мен улау ерітіндісі арасында немесе қоспаның кейбір қатты бөлшектері арасында химиялық реакциялар жүреді

Тереңдігі бойынша улауды келесі топтарға ажыратады:

- беттік (1 мкм тереңдікке дейін);
- терең (1 мкм астам тереңдікке);
- өнімнің бүкіл қалыңдығы бойынша

Уландырғыш ретінде органикалық заттарды, мысалы, еріткіштерді және бейорганикалық қосылыстарды, мысалы, қышқылдарды, сілтілерді қолдануға болады.

Өңдеу процесінде полимерде жаңа функционалды топтар құрылуы мүмкін, Яғни улау жүргізілген қабатта химиялық өзгерістер болады. Нәтижесінде полимер беті жаңа қасиеттерге ие болады, мысалы, оның сулануы өзгереді (әдетте, бетінің гидрофилизациясы жүреді), гигроскопия жоғарылайды, иондарды байланыстыру немесе алмасу мүмкіндігі пайда болады, электр өткізгіштік жақсарады, химиялық төзімділік өзгереді. Улауға ұшыраған бет

қоршаған ортаның әсеріне өте сезімтал, сондықтан оны кез-келген ластанудан қорғау керек (мысалы, саусақ іздері, ағынды су мен ауадан бөгде заттардың адсорбциясы).

Ең көп таралған әдістер сілтілердің, қышқылдардың және тотықтырғыштардың агрессивті ерітінділерінде қолданылады. Ерітіндінің құрамы, температурасы, улау ұзақтығы мен пластиктің табиғаты арасындағы байланыс өте күрделі. Сондықтан ерітіндінің оңтайлы параметрлері белгілі бір диэлектрик үшін оны алу әдісі мен әдісін ескере отырып эксперименталды түрде орнатылады.

Диэлектриктерді өңдеу үшін хром ангидридін немесе калий бихроматын қолданатын күшті тотықтырғышы бар күкірт қышқылының ерітінділері кеңінен қолданылады. Осы ерітінділерде стирол сополимерлерін өңдеу кезінде полибутадиеннің тотығуы және пластиктің беткі қабатына сульфогруппаның енгізілуі орын алады, нәтижесінде бетінде микроглубациялар пайда болады.

Өңдеу жағдайларына байланысты улау әртүрлі жолдармен жүреді: ішкі кернеусіз бөліктер көптеген жағдайларда тезірек және біркелкі уландырылады, ал ішкі кернеулер болған кезде бетінде жарықтар пайда болады.

Сұйық улау - полимерлі беттерді модификациялаудың ең көп қолданылатын әдісі. Органикалық еріткіштер, тотықтырғыш қышқылдар, негіздер немесе әртүрлі сұйық қоспалар улаушы реагент ретінде қолданылады. Әдетте сұйық уландырғыштар полимерлі беттерде кедір-бұдырлықты арттырады. Алайда, сұйық улау емдеуші полимер бетінің жалпы электронды күйін өзгерте алады, бұл топтардың қанықпауы мен полярлығын тудырады.

Плазмалық улау - синтетикалық органикалық полимерлерді беттік модификациялаудың тағы бір пайдалы әдісі. Полимер беттеріндегі аморфты аймақтар кристалды аймақтарға қарағанда плазмаға көбірек сезімтал, бұл екі фазаның әртүрлі сіңу жылдамдығына әкеледі. Механикалық ою, лазер сәулесін ою және иондық сәулені ою сияқты басқа да әдістер бар. Тәжірибе көрсеткендей, көптеген әсерлер нақты емес. Сонымен, мұндай өңдеудің сапалы нәтижелеріне асыл, оттегі және оттегі бар, көмірсутектер мен галогендер сияқты химиялық әр түрлі газдарды плазма түзуші ретінде пайдалану арқылы қол жеткізуге болады. Қазіргі кездегі білім бұл құбылыстарды түсіндіру үшін жеткіліксіз және түсіну іргелі зерттеулер саласында жатыр.

Фтор-, сутегі - және құрамында кремний бар газдар мен буларды қолдану бетінде жаңа полимерлі құрылымдардың, атап айтқанда, тефлон және кремний тәрізді құрылымдардың пайда болуына әкеледі. Алынған жабындардың қалыңдығы бірнеше микроннан олардың жүзден біріне дейін өзгеруі мүмкін. Беті гидрофобтыққа (құрамында фтор бар газдарда өңделген жағдайда) немесе гидрофильділікке ие болады, ал жаңадан пайда болған полимер тігудің жоғары деңгейіне ие. Модификацияланған биопротездер биожетімділіктің жоғарылауын алады, ал өнімділіктің шамалы төмендеуімен полимерлі мембраналар селективтілікті едәуір арттырады (бөлінетін компоненттердің өткізгіштігінің қатынасы). Осылайша, плазмалық өңдеу бастапқы қасиеттерін

сақтайтын, бірақ айтарлықтай тамаша беттік сипаттамалары бар жаңа полимерлі материалды алуға мүмкіндік береді.

### **1.10 Химиялық жолмен күміс және мыс жалату**

*Тазалау:* бұл процесс шаң, май және жұмсартқыш пішіндер сияқты қажетсіз материалдарды кетіру үшін пластмасса бетін тазарту үшін қолданылады.

*Өңдеу:* полимерді өңдеу-бұл олардың бетін органикалық немесе бейорганикалық заттармен химиялық өңдеу, онда құрылымы, кейде тіпті химиялық құрамы әр түрлі тереңдікке дейін өзгереді, беткі қабаттардың еруімен, төмен молекулалық реакция өнімдерінің пайда болуымен немесе қоспалардың еруімен және оларды полимерден шығарумен бірге жүреді. Химиялық полиердің беті беткі қабаттың ұлғаюын қамтитын бірнеше мақсаттарға жету үшін өңделеді, осылайша металл қабаттар арасында тығыз байланыс орнатуға көбірек мүмкіндік береді; бетіне механикалық түрде байланыса алатын активатор материалына арналған бекіту орындарын қамтамасыз етеді. Сонымен қатар, бетінде улау реагенттерін оңай сіңіретін гидрофильді аймақтар да дамиды деп саналады .

Полимерлі беттерді селективті өңдеу көптеген ғалымдар мен инженерлер үшін үлкен қызығушылық тудырады. Селективті өңдеудің кейбір негізгі мақсаттары: полимерлі беттердің кедір-бұдырлығын арттыру, беттік химиялық құрылымды өзгерту, бетіне қонатын төмен молекулалық қоспаларды ыдырату немесе еріту және беттік қалдық кернеулерді жою. Металлдалған полимердің адгезиясы мен беріктігі көбінесе полимер бетінің күйіне байланысты. Көптеген жағдайларда өңделген беттердің химиялық реактивтілігі 80% - ға артады, ал кейбір полимерлі беттер өңдеу кезінде гидрофобтан гидрофильді қасиетке айналуы мүмкін, бұл беткі қабаттарды қондыруды айтарлықтай жеңілдетеді.

*Бейтараптандыру.* Бұл кезең тотықтырғышты тотықсыздандырғышпен жоюға жауап береді, бұл олардың пластикалық бетіндегі металл қабатын химиялық тұндыру кезінде ингибируленуіне жол бермейді.

*Белсендіру.* Бұл кезеңде кондиционерленген бет активатормен немесе катализаторлармен байланысады. Катализатор бөлшектері кейіннен металды химиялық тұндырудың автокаталитикалық процесін бастау үшін өңдеу кезінде пайда болған беткі микропосттарда тұндырылады.

*Жылдамдату.* Бұл кезеңде катализатордың жұтылған бөлшектері оның белсенділігін арттыру үшін іске қосылады. Үдеткіш қышқыл немесе негізгі ерітінді болуы мүмкін, ол артық активаторды ерітеді және каталитикалық әсерге жол бермеу үшін оны бетінен алып тастайды.

*Химиялық тұндыру.* Бұл кезеңде активтендірілген полимер ерітіндіден өтеді, әдетте құрамында негізгі немесе қышқыл ортада металл тұздары болады. Жабынның химиялық қабаты активтендірілген бетке тотығу реакциясы арқылы түзіледі .

#### **1.9.1 Егуден және металдаудан кейінгі ПП талшықтарының қасиеттері**

Металдандырылған полимер бұйымдарының қасиеттері бастапқы полимердің қасиеттеріне, оны бұйымға қайта өңдеу тәсілі мен режиміне, металдандыру алдында бетін дайындауға, сондай-ақ металл жабынның құрамы мен қалыңдығына байланысты.

Полимердегі функционалдық металдау үшін металл қабатының қасиеттері өте маңызды, мысалы, металл табиғаты мен жабын құрылымымен анықталатын электр өткізгіштік, магниттік қасиеттері және басқалар.

Механикалық қасиеттері. Егілу және металдаудан кейінгі талшықтардың механикалық қасиеттерінің өзгеруі егілген полимердің саны мен табиғатына байланысты. Полипропилен талшығында ПАН, ПММА 20-25% - дан аспайтын мөлшерде болған кезде талшықтың беріктігі іс жүзінде өзгермейді, ал ПАҚ болған кезде талшықтың беріктігі айтарлықтай төмендейді. 30%-дан астам егілген полимердің құрамында талшықтың беріктігі күрт төмендейді. Модификацияланған полипропилен талшығының ұзаруы, егілетін полимердің табиғатына қарамастан өседі.

Қарастырылған мәліметтерден олардың салыстырмалы түрде үлкен құрамымен карбо - тізбекті толтырғыштарды егу нәтижесінде полипропилен талшығының кристалдануы және ориентация дәрежесінің төмендеуіне байланысты полипропилен талшығының негізгі механикалық көрсеткіштерінің төмендегені байқалады. Механикалық қасиеттердің өзгеру дәрежесі егілген компоненттің мөлшеріне байланысты.

Жылуға төзімділік. Полипропилен талшығының салыстырмалы түрде төмен жылу кедергісі бар, сондықтан егілген сополимерлерді синтездеу арқылы, кем дегенде, талшықтың осы жетіспеушілігін ішінара жою керек болды. Металдандырылған пластмассалардың жоғары температураға төзімділігі, әдетте, металданбаған полимерлерге қарағанда біршама жоғары.

Жарыққа төзімділік. Модификацияланған ПП талшығының жарыққа төзімділігі егілген полимердің табиғатына байланысты. Сонымен, ПАН, ПВА сияқты полимерлер қолданылған жағдайда жарыққа төзімділік артады, ал ПАҚ модификацияланған талшықтардың жарыққа төзімділігіне айтарлықтай әсер етпейді.

Модификацияланған талшықтардың боялуы. Полиолефин талшықтарының төмен гигроскопиялық қасиеттеріне және талшықтардың жоғары кристалдануына байланысты оларды бояу кезінде айтарлықтай қиындықтар туындайды. Полимерлерді модификациялау әдісімен талшықтардың бояғыштығын арттыруға болады. Ол үшін егілген полимерлерде негізгі немесе қышқыл бояғыштармен өзара әрекет ете алатын функционалды топтар болуы керек. Мұндай полимерлерге полиакрил қышқылы, полиакрилонитрил, полиметилвинилпиридин, полиакриламид, полиметилметакрилат және т.б. Қышқыл топтары бар екі мономердің егілуі негізгі және қышқыл бояғыштарға ұқсас модификацияланған талшықтарды алуға мүмкіндік береді. Жақсы боялатын талшықтар егілетін компоненттің

салыстырмалы түрде аз мөлшерін енгізу (талшық массасының 4-8%) кезінде алынады. Егілген компоненттің аз мөлшері салдарынан талшықтың механикалық қасиеттері аздап өзгереді.

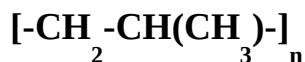
Бояудың жақсаруымен қатар, модификацияланған талшықтар күңгірт бетке ие болады, неғұрлым нәзік мойын, жағымсыз қасиеттері ішінара жойылады және т.б. Бояуды жақсартудың осы әдісін іс жүзінде жүзеге асырудың жолдары әлі анық емес. Ең қарапайым және перспективті әдіс - бұл талшықты алдын-ала белсендіруді қажет етпейтін егілген полимерлеу әдісі. Модификацияның радиациялық әдісін іс жүзінде қолдану үшін өнімділігі жоғары, жұмыс қауіпсіздігін қамтамасыз ететін аппаратураны құру талап етіледі.

Осыған сай Италияда салынып жатқан зауытта талшықты тотықтыру жолымен пероксид топтарын алдын ала енгізуге негізделген, модификацияланған полипропилен талшығын өндіру көзделеді.

## 2 Тәжірибелік бөлім

### 2.1 Бастапқы заттар мен еріткіштер

**Зерттеу нысаны** Зерттеу объектісі ретінде алынған объект - полипропилен (ПП) қалыңдығы 2 мм, ұзындығы – 2 см және тығыздығы – 930 кг/м<sup>3</sup>, ақ түсті, балқу температурасы  $t = 130^{\circ}\text{C}-160^{\circ}$ , шпагат зубр маркалы, салмақтары 0,25 – 0,5 гр аралығында.

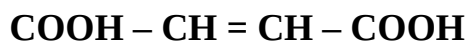


**мономерлер:** акрил қышқылының 10%, 20%, 30%, 40%-дық сулы ерітінділері.



$T_{\text{балқу}} = 13^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{қайн.}} = 141^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{тұтану}} = 68^{\circ}\text{C}$ ,  $n_d^{20} = 1.051 \text{ г/см}^3$ ,  $M_r = 72,06$  г/моль, өндірушісі – acros organics (бельгия) компаниясы, химиялық таза.

малеин қышқылдарының 20 %, 25 %, 30 %,-дық сулы ерітінділері.



$T_{\text{балқу}} = 135^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{ыдырау}} = 135^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{тұтану}} = 127^{\circ}\text{C}$ ,  $n_d^{20} = 1.59 \text{ г/см}^3$ ,  $M_r = 116,07$  г/моль, өндірушісі – aldrich chemistry (бельгия) компаниясы, химиялық таза.

### 2.2 Мономерлер (10%-ды, 20%-ды, 30%-ды, 40%- ды акрилді қышқыл) ерітінділерін әзірлеу әдістемесі

10%-ды, 20%-ды, 30%-ды, 40%-ды акрилді қышқылының ертінділері сәйкесінше концентрлі қышқылдарынан дайындалды.

оларды дайындау үшін 50 мл өлшеуіш колбасы алынды,

оған 4,9- 5 мл сәйкесінше қышқылдардың концентрлі ертінділері құйылып, белгіге дейін (шамамен 43,4-43,5 мл) дистелденген сумен толтырылды.

### 2.3 Талшықты полипропиленді белсендірусіз модификациялау

Белсендірусіз модификациялау барысында мономерлер мен қатар ДАК инициатор пайдаланылды. Яғни акрил және малеин қышқылдарының әр түрлі концентрациядағы ерітінділері алынды.

Беттік егілу малеин қышқылының қатысында берілген тәжірибеміз нәтижесінде гомополимеризацияға ұшырап, берілген керек нәтиже алынбады.

Полимерлеу 10%-ды, 20%-ды, 30%-ды, 40%-ды акрилді қышқылының ертінділерімен жүзеге асырылды. Реакциялық ертінді аргонмен жуылады, шыны жабындымен тығыз жабылады және 80 ° С температурада термостатикалық моншада бақыланады. Алдын ала көпіршіктен кейін сәулелендірілген полимерлердің үлгілері белгілі бір уақыт ішінде инокулят ертіндісіне орналастырылды. Процесстің жылдамдығын арттыру үшін инициатор пайдаланылды - FeSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O-ның 1% су ертіндісі.

Алынған егілген полимердің үлгілері алдымен жылы тазартылған сумен, содан кейін әлсіз NaOH ертіндісімен жуылып, қайтадан 800 градусқа температураға дейін құрғататын шкафта тұрды. Тұрақты сығылған гомополимерлерден және реакцияға түспеген артық мономерлерден тазарту мақсатында дисстелденген сумен мұқият жуылып, 0001 дәлдікпен аналитикалық баланста өлшенді.

Егілу дәрежесі ( $\alpha$ , %) формула бойынша анықталды

$$\alpha = \frac{m - m_0}{M_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

мұнда,  $m_0$  және  $m$  – талшықты полипропилен үлгілерінің егілуге дейін тиісінше кейін массасы, г.

Нәтижесінде алынған полимерлі бетке егілген карбоксил ( $S\text{-COOH}$ , ммоль/г) топтарының тығыздығы мына формула бойынша анықталды

$$S\text{-COOH} = \frac{(m - m_0) \cdot 1000}{m M_{AK}} \quad (2),$$

мұнда,  $M_{AK}$  – акрил қышқылының молекулалақ массасы  
Талшықты ПП егілу дәрежесі- 16 %

## 2.4 ИҚ-спектроскопиямен зерттеу әдістемесі

ИҚ-спектрлер PERKIN ELMER, АҚШ фирмасының ИҚ Фурье-спектрометрінде жазылды. Талдама 20 °С температурада, 450-ден 4000 см<sup>-1</sup> диапазонында, KBr кристалында жасалынды.

ИҚ-спектралды талдама әдісі заттың инфрақызыл спектрлерін жұту жазбасына негізделген. Инфрақызыл сәулелену аумағында заттың сәулені жұтуы молекуладағы атомдардың тербелісі әсерінен болады. Тербелістер велентті (тербелістің кіреберісінде атомдар ара-қашықтығы өзгереді) және деформационды (тербелмелі) болып келеді, мұнда байланыстар арасындағы бұрыштар өзгереді. Молекуладағы тербелмелі күйлер арасындағы өтпелілер квантталған, соның әсерінен ИҚ-аумағындағы жұту спектр формасында болады, мұнда әр бір тербеліске өзіне тән толқын ұзындығы болады. Әр бір тербелістің толқын ұзындығы құрамында қандай атомдар бар екенінен тәуелді де, қоршаған ортадан аз тәуелсіз.

Әрбір функционалды топ (C=O, O–H, CH<sub>2</sub> және т.б.) өзіне тән толқын ұзындығымен сипатталады (ИҚ-спектрдегі жолақтарға сәйкес) [13].

ИҚ-спектроскопия әдісі қосылыстағы нақты бір функционалды топтарды анықтауға мүмкіндік береді, сандық анықтамаса да, бір-бірімен байланысын анықтауға болады.

## 2.5 Жұғу бұрышы және оны анықтау әдістемесі

Талшықты полипропилен дүние жүзіндегі аса көп қолданыстағы полимер болып табылады. Бұл оның физика-механикалық және эксплуатациялық қасиеттерінің әдемі үйлесімімен сипатталады. Қазіргі таңда оның өндірісі жылына 27 млн. т. асады [14, 15].

Жұғу бұрышы  $\theta$  немесе  $\cos \theta$  беттің гидрофильділігінің (гидрофобтылықтың) сипаттамасы болып табылады. Жұғу – бұл физикалық беттік құбылыс, сұйықтық қатты денемен немесе басқа сұйықтық бір уақытта үш араласпайтын фазамен жанасуын атайды, оның бірі ауа болады.

Қатты дененің беттік керілуін  $\sigma$  анықтау қиын мәселе болып табылады. Бұл жағдайда  $\sigma$  тікелей анықтау әдісі өте жуықталған мәліметті береді, сондықтан  $\sigma_{\text{ж-с}}$  және  $\sigma_{\text{ж-г}}$  шамасын жанама әдістермен анықтайды [16].

Талшықты ПП беттік қабатын модификациялай отырып, адгезиялық қасиеті жоғары, яғни гидрофильді материал алуға болады.

Алынған үлгілердің жұғу бұрыштары «Тензиометр» (2 – сурет) аспабында қаралды.



2 – сурет - Танзиометр

## 2.6 Рентгенді дифрактометр талдамасын жасау әдістемесі

Рентгенді дифрактометр талдамасы X'Pert MPD PRO (PANalytical, Нидерланды) қондырғысында жасалды.

Бұл аппарат келесі талдамаларды жүргізу үшін арналған [27]:

- материалдардың фазалық құрамын сапалы талдау;



- фаза құрамының құрылымын санды рентгенді талдау;
- фазалық айналымдарды, ультра ұсақ түйіршікті, нанокұрылымды және аморфты материалдардың құрылымын зерттеу .

Құрылғы 1200°C температура диапазонында рентгенді шағылысулардың қарқындылығы мен бұрыштарын жоғары дәлдікпен өлшейді. PDF-2 дифракционды қабілеттілік негізі 130 мыңнан астам карточкадан (минералдар, органикалық және бейорганикалық, металдар, балқымалар және т.б.) тұрады және қоршаған орта нысандарының фазалық талдамасын жүзеге асырады.

Рентгенді дифрактометр иілімнің сырғанау бұрышында түсірілім жасауға мүмкіндік береді, бұл өте нәзік үлбірлерді зерттеуде қолданылады.

## 2.7 Химиялық металдандыру

Химиялық металдандырудың реттілігі:

- үлгіні зімпармен өңдеңіз, дистилденген сумен шайыңыз;
- 20% NaOH ерітіндісінде майсыздандыру;
- тазартылған суда шайыңыз, құрғатыңыз;
- үлгілердің өлшемдерін өлшеңіз және аналитикалық таразылармен өлшеңіз [56];
- қалайы хлоридінің қышқыл ерітіндісінде 1 минут өңдеңіз: (SnCl<sub>4</sub> (0,5%) – 100 мл + HCl (30%) – 0,4 мл);
- күміс нитратының ерітіндісінде белсендіру: (AgNO<sub>3</sub> (0,3 % – 50 мл + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (2 %) – 50 мл). Өңдеу уақыты-3 минут [34];
- мыс сульфатының ерітіндісіндегі мыс: (CuSO<sub>4</sub> (20 %) – 33,3 мл + глицерин (20 %) – 33,3 мл + NaOH (20 %) – 33,3 мл + формалин (40 %) – 0,8 мл). Өңдеу уақыты 0,5-2 сағат , температурасы- 20-25 °C;
- үлгілерді дистелденген суда шайыңыз, кептіріңіз және аналитикалық таразыларда өлшеу;

## 2.8 Полимер үлгілерінің құрамын X-Ray анализаторында анықтау

Үлгілердің беткі құрамын анықтау үшін металдандырылған пластмассалар X-Ray талдауынан өтті. Талдау 3-суретте көрсетілген INNOVA Systems X-Ray анализаторында жүргізілді [94].



### 3-сурет – INNOVIX SYSTEMS рентгенофлуоресценттік анализаторы

Қалыңдық өлшегіштер мен FISCHERSCOPE X-RAY сериялы анализаторлары жоғары дәлдіктегі материалдарды микроанализациялауға арналған. Рентген оптикасына байланысты 100 мкм немесе одан аз құрылымдарды талдауға болады. Тек жалпақ жалпақ үлгілерге жарамды.

Серияның барлық құрылғылары рентген сәулелеріне бағытталған поликапиллярлық оптикамен жабдықталған. Бұл диаметрі 10-дан 60 мкм-ге дейін өлшеу нүктесін жасайды. Жоғары қуатты бағытталған сәулелену өлшеу ұзақтығын қысқартады. Құрылғылар DIN ISO 3497 және ASTM B 568 стандарттарына сәйкес келеді.

#### 2.9 Рентгенофлуоресценттік талдау

Рентген-флуоресценттік талдаудың "ФОКУС-2" рентген-флуоресцентті спектрометрі қатты заттардағы, сусымалы материалдардағы, ұнтақтардағы, сұйықтықтардағы, үлгілердегі, пленкалардағы және сүзгі қағаздарындағы химиялық элементтердің элементтік құрамы мен концентрациясын анықтауға арналған. "ФОКУС-М2" рентгенофлуоресценттік микроанализатор-заттың құрамын талдағыш талданатын үлгінің (сынаманың) құрамындағы элементтердің Al (13) - дан U (92) - ға (ауада) дейінгі массалық концентрациясын анықтауға арналған. Үлгілер сұйық немесе қатты болуы мүмкін (ұнтақтар, пленкалар, аэрозоль сүзгілері және т.б. түрінде). Үлгілерге арналған камерада X-Y-Z осьтері бойынша сынаманы ауыстыруды механикалық құрылғыда қолмен жүзеге асырылады.

Талдау 4-суретте көрсетілген "ФОКУС-М2" рентгенофлуоресценттік спектрометр аспабында жүргізілді.



#### 4-сурет - "ФОКУС-M2" рентгенофлуоресценттік спектрометр

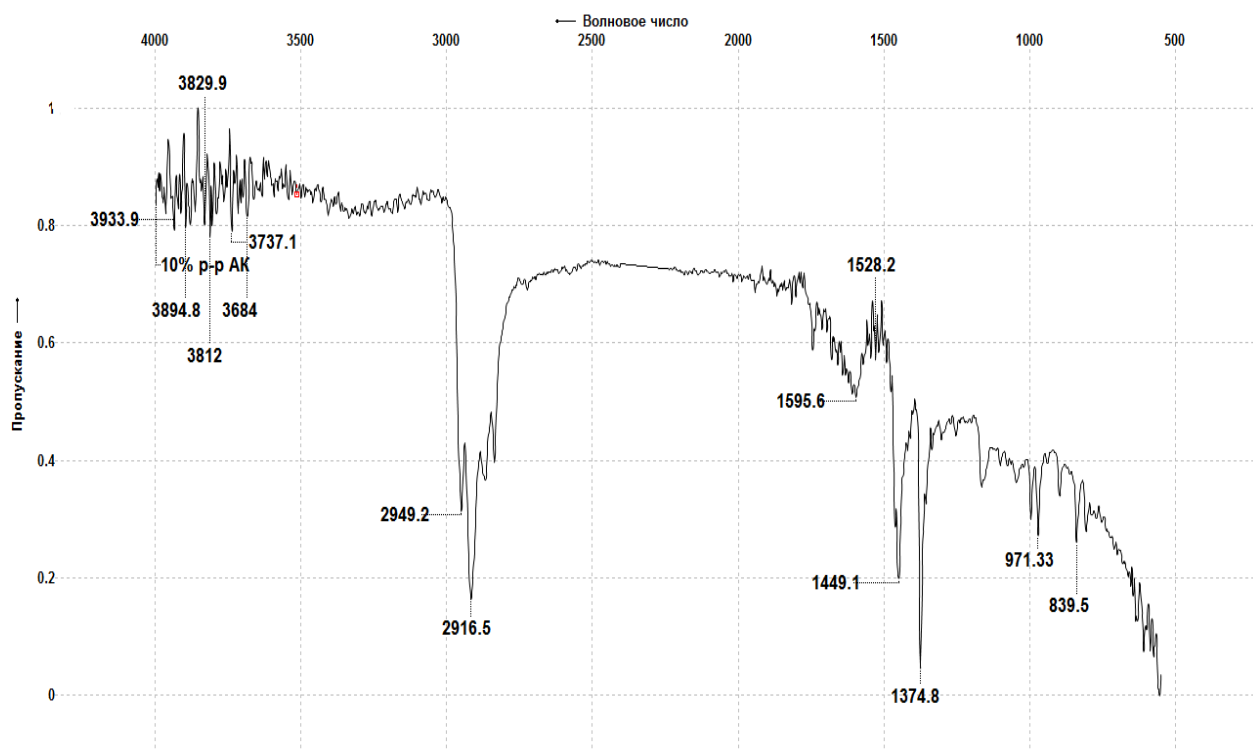
Деректер жиынтығынан және оларды өңдеуден алынған нәтижелерді анықталатын элементтердің шоғырлану мәндерінің кестесі түрінде алуға дейінгі талдау процесі автоматтандырылған және ЭЕМ көмегімен орындалады.

### 3 Тәжірибе нәтижелері және оларды талқылау

#### 3.1 Беттік модифицирленген үлбірлерді ИҚ-спектроскопия әдісімен зерттеу нәтижелері

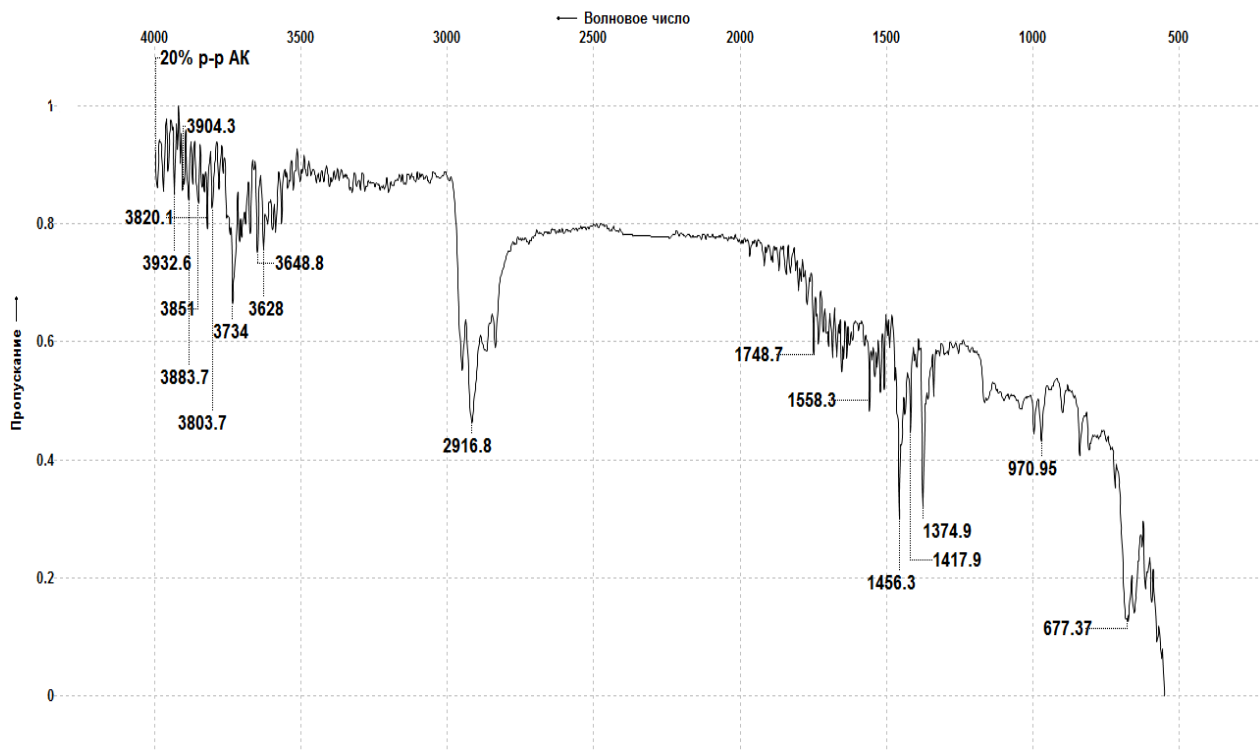
Алынған беттік тігілген сополимерлердің талдамасы ИҚ-спектроскопия әдісімен талданды.

Бастапқы таза модифицирленбеген талшықты ПП үлгісінің ИҚ-спектрлері 5 – суретте келтірілген. Әдебиет көздеріне сәйкес [11-13, 27] жұтылу сызықтары тиісінше сәйкестендірілді.

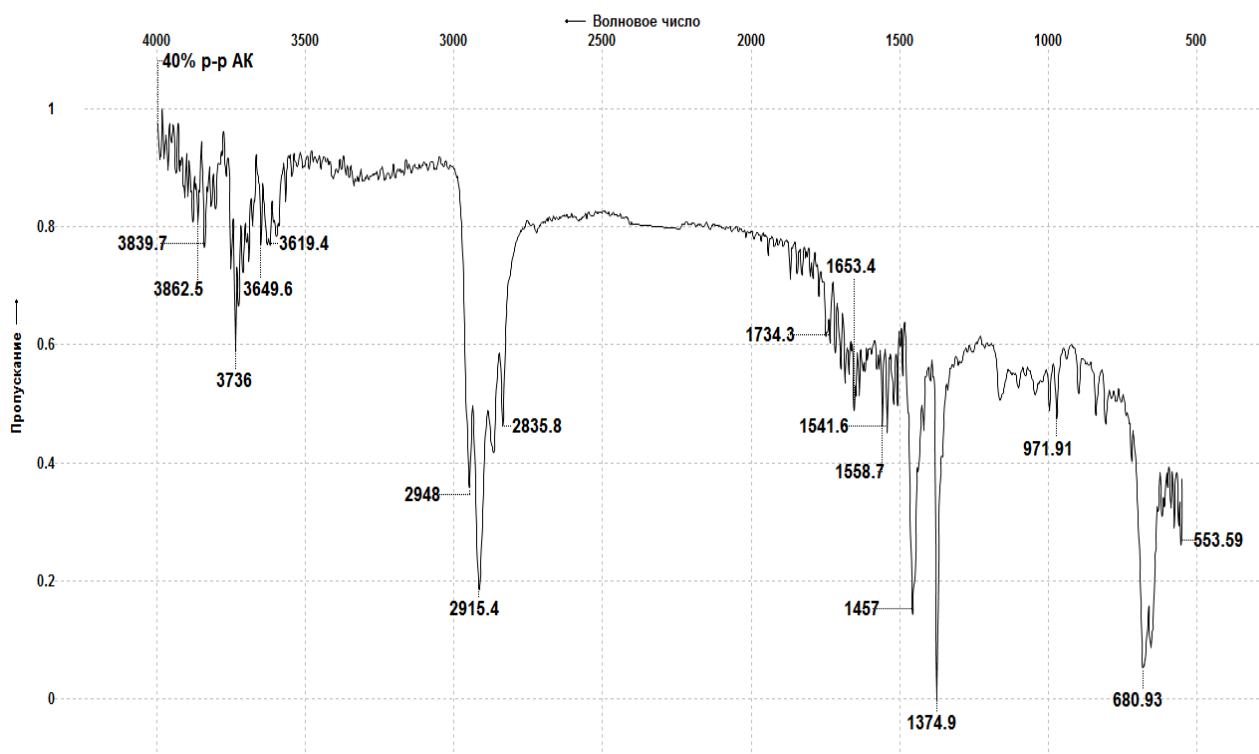


5– сурет – талшықты ПП таза үлгісінің ИҚ-спектрі

- $2848\text{ см}^{-1}$  аумағанда  $-\text{CH}_2$  және  $-\text{CH}_3$  топтарындағы C–H байланысының валентті тербелісінің сипаттамасы бар;
- көп мөлшерде алифаттық құрылымдардың болуы  $1463$  және  $1376\text{ см}^{-1}$  аумағындағы жұтылумен расталады;
- $1705\text{ см}^{-1}$  аумағындағы жұту қарқындылығы өте төмен C=O тобына тән, бұл оның біршама ескіруімен деп табылды [66];
- $718\text{ см}^{-1}$  аумағындағы жұту сызықтары  $-\text{CH}_2$  және  $-\text{CH}_3$  топтарындағы C–H фрагменттерінің бар екендігін растайды, орта қарқынды.



а)



в)

6 – сурет – талшықты ПП мен а) – 20 % - дық, в) – 40 % - дық акрил қышқылы беттік сополимерінің ИҚ-спектрі

талшықты мен 20 % - дық акрил қышқылының беттік сополимерінің ИҚ-спектрінде (6 а – сурет) әдебиет [11-13, 17] көздері бойынша ұқсас сызықтар анықталды:

- 2847 см<sup>-1</sup> аумағанда –CH<sub>2</sub> және –CH<sub>3</sub> топтарындағы С–Н байланысының валентті тербелісінің сипаттамасы бар;
- алифаттық құрылымдардың болуы 1463 және 1376 см<sup>-1</sup> аумағындағы жұтылумен расталады;
- 1730 см<sup>-1</sup> аумағында қарқынды С=О альдегид топтарының жұтылу сызықтары анықталды;
- 1171-1017 см<sup>-1</sup> аумақтарындағы жұтылу сызықтары сәйкесінше үшіншілік және біріншілік спирттегі С–О топтарының болуын сипаттайды;
- 718 см<sup>-1</sup> аумағындағы жұтылу сызықтары –CH<sub>2</sub> және –CH<sub>3</sub> топтарындағы С – Н байланыстарының фрагменттерінің орташа қарқында барлығын сипаттайды.

талшықты мен 40 % - дық акрил қышқылының беттік сополимерінің ИҚ-спектрінде (6в – сурет) әдебиет [11-13, 18] көздері бойынша ұқсас сызықтар анықталды:

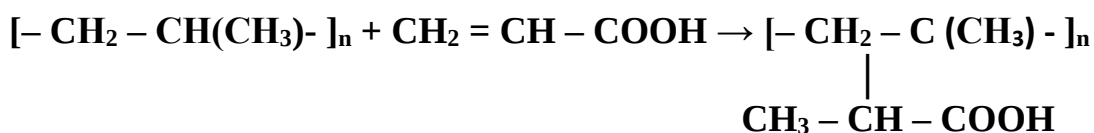
- 1716 см<sup>-1</sup> аумағында қанықпаған карбоксил қышқылының қарқынды жұтылу сызықтары анықталды;
- 1080 см<sup>-1</sup> аумағында екіншілік спирттің топтарының бар екенін көрсетеді;
- 661 см<sup>-1</sup> аумағында О–Н байланысының тербелісі тән [25].

ИҚ-спектрлерінің салыстырмалы талдамасы 1730-1716 см<sup>-1</sup> облыстарында қышқылдардың функционалды карбонды топтарының бар екені жоғарғы тығыздықты полиэтилен мен акрил қышқылы және жоғарғы тығыздықты полиэтилен мен метакрил қышқылының беттік егілген сополимерінде бар екені расталды.

Осылай, талшықты полипропиленнің үлбірінде радиациялы-беттік егілген карбоксилді қышқылдардың сополимерлерінде беттік тігілу модификация әсерінен жаңа карбонилді топтардың пайда болғаны расталады.

Егу үрдісін келесідей формулалармен өрнектесек болады: мономермен егілген жоғарғы тығыздықты полиэтилен макромолекуласының шамамен келтірілген түрі

#### 1. Мономер – акрил қышқылы

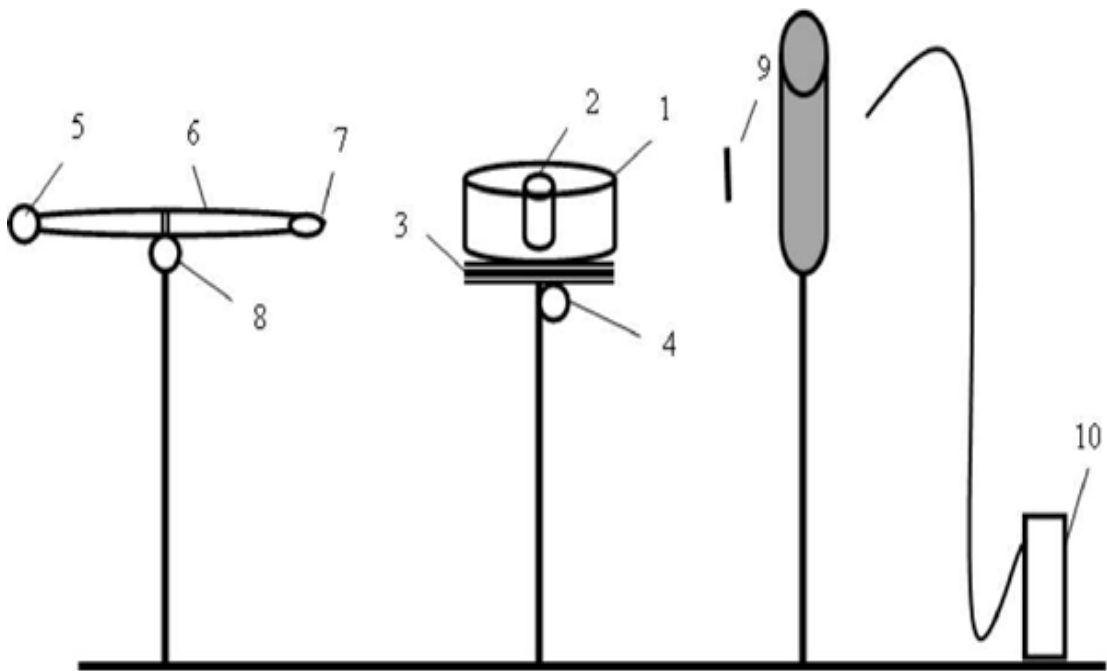


### 3.2 Беттік модифицирленген үлбірлердің жұғу бұрышы нәтижелері

Талшықты полипропиленге су жұқпайды, комнаталық температурада органикалық еріткіштерде және түрлі тұздардың, қышқылдардың сонымен қатар сілтілердің сулы ерітінділерінде ерімейді әрі төзімді.

Осылайша, жұғу бұрышын анықтау үшін тамшы биіктігін,  $h$  және оның базасының диаметрін өлшеу қажет.  $H$  және  $d$  тамшысының параметрлері негізгі түйіндер - катетометр, өлшеу жасушалы жасуша және зерттеліп жатқан бетінің және бетінің контрасттық бейнесін қамтамасыз ететін жарықтандырғыш құрылғы көмегімен өлшенеді.

Судың бұрышын өлшеуге арналған қондырғы 7 -суретте көрсетілген. Эксперименттік процедура келесідей .



7 -сурет - Жұғу бұрышын өлшеуге арналған схема

1 - жасушаның қақпағын өлшеу; 2 - өлшем ұяшығы; 3 - кесте ұстаушысы;  
4.8 - реттеу бұрандалары; 5 - мұқият микрометр; 6 - телескоп; 7 - объектив;  
9 - светулятор; 10 - кернеуді реттегіш

Өлшеуіш ұяшық 2 үстел ұстағышына орнатылады. Өлшеуіш ұяшықтағы 2 стендте тергеудегі мембрана және сәулелендіру шамын қосыңыз 9. Шам тек өлшеу ұзақтығына қосылуы керек. Бұранданы 8 бұрап, телескопты 7 линзаны шамамен зерттелген мембрананың деңгейінде орнатыңыз. Телескопты бұрандамен бұраңыз 8. Содан кейін, ұстаушыны 3 протягатордың фокустау бұрандасы 4-де алға және артқа жылжытып, бұрандамен 4 оңға және солға жылжытыңыз, окула микрометр 5-де пластина профилінің өткір кескініне қол жеткізіңіз. Содан кейін 20 мл құтыға құйыңыз сұйықтық деңгейі стендтің биіктігінің жартысына тең болуы үшін 2 ұяшықты өлшейді.

Микросыринге қолдана отырып, бұл сұйықтықтың ( $1 \text{ мм}^3$ ) мембрананың беткі жағына линзаға қаратып, ұяшыққа мұқият құлап тастаңыз. Олар

қақпақпен жабылған 4 бұрандасын пайдаланып, ұстағыш позициялары түптің түбіне және кескін контурларының ең айқын бейнесін алу үшін реттеледі [29].

Кескіннің контрасттығы жасушаның жарық деңгейіне байланысты екенін атап өткен жөн.  $n$  және  $d$  параметрлері бір градус микрометрімен 5 анықталады. Бұрыш көзілдірігі микрометрінің бұрылысының фокальды жазықтықта жылжымалы шкаласы бар, 10 бөлікке бөлінген, жылжымалы шкаласы бар. Микрометрдің бұрандасын барабан арқылы айналдыра отырып, шкаланы 360 градусқа бұруға болады. 4 бұрандасын пайдаланып, тамшы 0-10 аралығындағы көзге көрінетін жерде орналасқан етіп орналастырылады. Мембранаға тамшылардың суреттері төңкерілгеніне назар аударыңыз. 5 тамшысын микрометрдің бұрылысын айналдыру арқылы тамшы негізінің диаметрін өлшеп алу үшін, қозғалысты тігінен жылжытып, серіппелі тақтайшаның кескінімен (пластинаның бетіндегі интервалмен) біріктіріңіз. Тамшуаның сол және оң бұрыштарының шекаралары масштабтау бөлімдерінде,  $n_1$  және  $n_2$ -де көрсетілген, содан кейін  $d$  параметрі  $n_2 - n_1$  шекарасы бойынша есептеледі. Сол сияқты, шкаланы 90 градусқа бұрғаннан кейін тамшы биіктігін анықтаңыз [32].

Кестеден көрініп тұрғандай бастапқы модифицирленбеген талшықты ПП, аталған акрил мономерімен белсендірусіз модифицирленгеннен кейін жұғу бұрышы біршама төмендегені байқалады.

2– кесте - Радиационды беттік модифицирленген және модифицирленбеген талшықты ПП үлгілерінің жұғу бұрышы, °C

| Белсендірілмеген<br>үлгі         | +ДАК<br><br>+FeSO <sub>4</sub> ·(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, ° C |
|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Үлгілер                          |                                                                                                         |
| модифицирленбеген талшықты<br>ПП | 72                                                                                                      |
| талшықты ПП + - 10% (AK)         | 60                                                                                                      |
| талшықты ПП +20 % (AK)           | 52                                                                                                      |
| талшықты ПП+ 30 % (AK)           | 56                                                                                                      |
| талшықты ПП + 40 % (AK)          | 45                                                                                                      |

Талшықты ПП аса гидрофобты екені мәлім. Міне оны беттік модификация арқылы өзгертуге болатыны байқалып тұр. Соның ішінде акрил қышқылының беттік модифицирленген талшықты ПП үлгілерінің гидрофильділік қасиеттері жақсы екені көрінеді. Мұның себебі талшықты ПП бетінде гидрофильділікке белсенді топтардың пайда болуынан.

Талшықты ПП бетіне акрилді мономерлерді тігу полиэтилен бетін функционалдап, адгезионды қасиетін арттырады. Тәжірибені инертті ортада



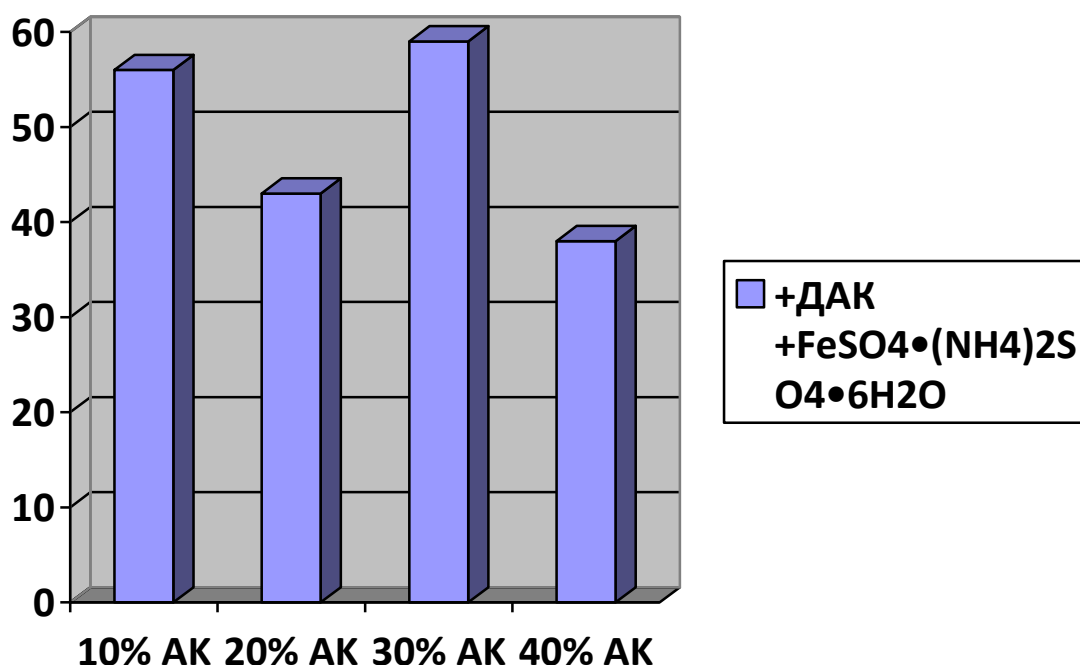
жүргізу ионды өңдеу нәтижесінде түзілген макрорадикалдардың акрилді туындыларының молекуларымен әсерлесуіне қажетті шарттар тудырады.

Келтірілген нәтижелер бойынша беттік модифицирленген талшықты ПП үлгілерінің үлбірлері модифицирленбеген үлбірлерге қарағанда гидрофильділігі жоғарылау екені көрініп тұр.

Адгезияға полимердің химиялық табиғатының әсерін полимер модификациясының түрлерін қолданғанда анықтауға болады. Радиационды модификацияны қолдану арқылы полимердің мықтылығын сақтай отырып, адгезиялық қасиетін өзгертуге болады [17].

Алынған нәтиже бойынша диаграмма құрастырылып, гидрофильділіктің өзгергенін осы диаграммадан көруге болады (1-диаграмма)

1– диаграмма - Үлбірлерді тензиометр көмегімен түсірілген жұғу бұрышының нәтижелері



мұнда, 0-60°C радиационды беттік модифицирленген және модифицирленген талшықты ПП үлгілерінің жұғу бұрышы, °C

### 3.3 Белсендірусіз алынған талшықты ПП-нің егілу дәрежесін анықтау

Реакциялық ерітінді аргонмен жуылады, шыны жабындымен тығыз жабылады және 80 ° C температурада термостатикалық моншада бақыланады. Алдын ала көпіршіктен кейін сәулелендірілген полимерлердің үлгілері белгілі

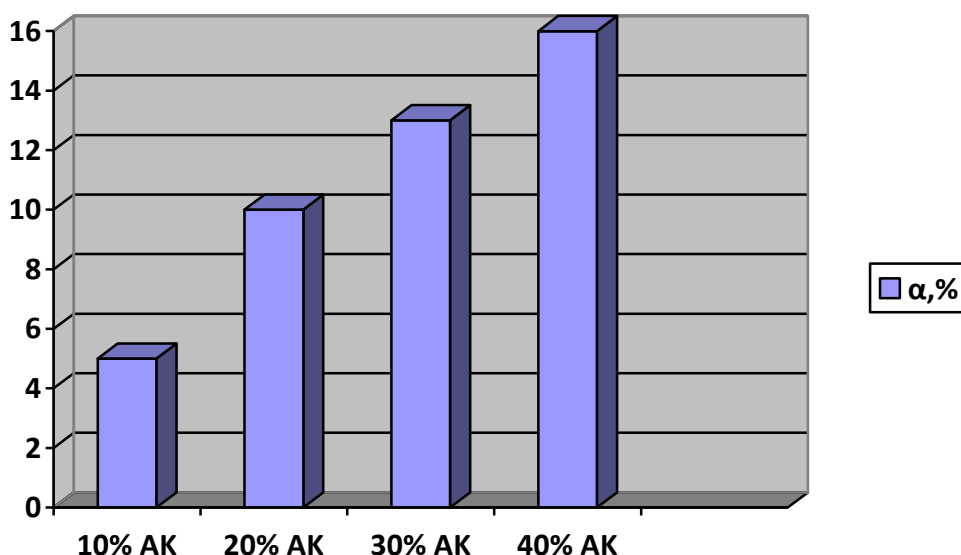
бір уақыт ішінде инокулят ерітіндісіне орналастырылды. Процесстің жылдамдығын арттыру үшін ДАК инициаторы пайдаланылды.

Полимерлі үлгілерге егілген 10%-ды, 20%-ды, 30%-ды, 40%-ды акрилді қышқылының нәтижелерін мына 3-кестеден көруге болады:

| Белсендірілмеген<br>үлгі         | Егілу дәрежесі ( $\alpha$ ,%) |
|----------------------------------|-------------------------------|
| Үлгілер                          |                               |
| модифицирленбеген талшықты<br>ПП | 0                             |
| талшықты ПП + - 10% (АК)         | 5                             |
| талшықты ПП +20 % (АК)           | 10                            |
| талшықты ПП+ 30 % (АК)           | 13                            |
| талшықты ПП + 40 % (АК)          | 16                            |

Үлгілерге егілген мономерлер арасында талшықты ПП егілу дәрежесі ең жоғары 40% -дық акрил қышқылы ерітіндісі - 16 %.

2– диаграмма – Акрил мономерінің қатысында егілген үлгілер нәтижелері.



Яғни, жоғарыда 2.3 бөлімдегі формула бойынша есептелініп, үлгілердің ең жоғары егілу дәрежесі анықталды.

Диаграммада. Көрініп тұрғандай бастапқы модифицирленбеген талшықты ПП, аталған акрил мономерімен белсендірусіз модифицирленгеннен кейін едәуір өзгеріс болғанын байқадық.

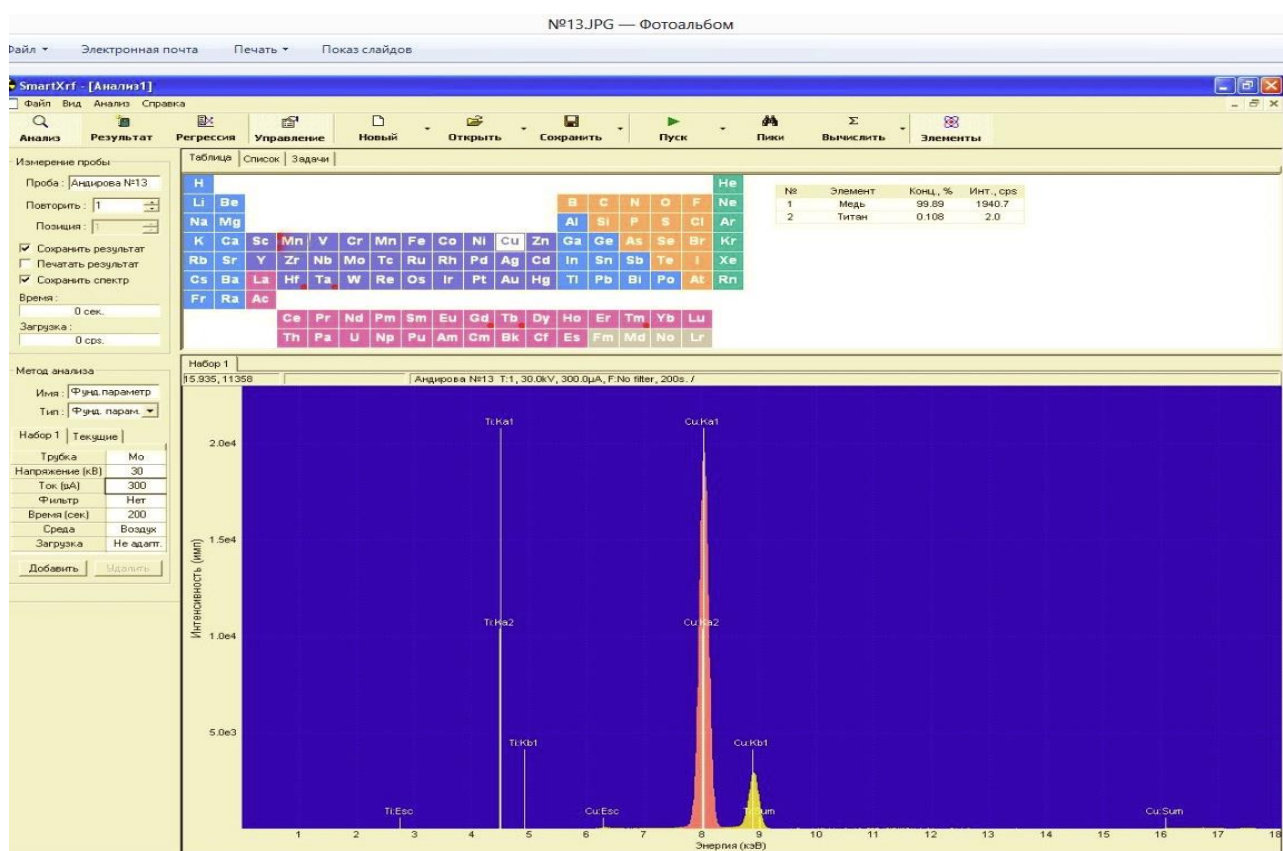
### 3.4 Модификацияланған үлгілердің металдануын зерттеу

Дәнекерленген полимерлер химиялық металдануға ұшырады. Металлизация зертханалық жағдайда химиялық әдіспен жүргізілді. Полярлық функционалды топтардың алдын-ала егілуі полимер бетінің гидрофильділігін арттырды. Полимер бетінің сулануын жақсарту нәтижесінде агрессивті реагенттермен өңдеу қажеттілігі алынып тасталады.

Зертханалық жағдайда полиэтилентерефталаттың стандартты химиялық мыс өндірісі жүргізілді.

X-Ray анализаторындағы металдалған тақталарды талдау бетіндегі мыс құрамын 96% екендігін көрсетті.

Полимерлі үлгілердің бетін металдандыру нәтижелері Innovix Systems рентген-флуоресцентті анализаторында анықталды, бұл 5-суретте көрсетілген.



8-сурет – модифицированный ПП-нің металдануынан кейінгі рентгенограммасы

## ҚОРЫТЫНДЫ

Қолданылған әдіс, талшықты белсендірусіз полипропиленді беттік егу арқылы полимеризациялау – беттік қасиеттері артқан полимерді алуға мүмкіндік берді.

ПЭТ-ны плазмалық өңдеу арқылы модификациялау, содан кейін полярлы функционалды топтарды егу химиялық әдіспен тиімді металдандыруды қамтамасыз етеді, жабында металл мөлшері жоғары және полимерлі субстратқа жабынның жеткілікті адгезиясы бар

Полимерлерді металдандыру қолданудың кең аясы бар функционалды жабындарды алуға мүмкіндік береді.

Жасалынған жұмыстар бойынша келесідей қорытындыларға келеміз:

- жұғу бұрышы азайғанынан гидрофильділігінің артқанын байқауға болады;

- активтеу жасамай модификациялау модификациялау тиімді болмағаны анықталды;

- талшықты полипропиленнің беттік қабаттарының негізгі физикалық-химиялық қасиеттері зерттелінді;

- талшықты полипропиленнің беті 20 % және 40 % акрил (АК) мономер ерітінділерімен бірге жылдам электрондар ағынымен өңдеу арқылы модификацияланды. Нәтижесінде талшықты полипропиленнің бетінде полярлық функционалды топтар пайда болуынан беттің гидрофильді қасиеті артты;

- модифицирленген талшықты полипропиленнің бетіне адгезиялық қасиеті күшейді;

- полярлы функционалды топтары бар мономерлердің радиационды егілуі полимер бетінің ылғалдануын арттырады, бұл жабында жоғары металл құрамы бар және полимер бетіне жеткілікті адгезиясы бар тиімді металдандыруға мүмкіндік береді;

- полимерлердің беткі қабатын өңдеуді және химиялық өңдеуді қамтамасыз ететін стандартты химиялық металдандыруды қолдану металл жабынының полимерлі негізге қажетті адгезиясын қамтамасыз етпейді, дегенмен бұл металдың жоғары пайызын береді;

- зерттеулер көрсеткендей, полимерлерді металдармен жабу полимердің гидрофобты сипатына байланысты бетті міндетті түрде дайындауды қажет етеді;

## АНЫҚТАМАЛАР

**Полимер модификациясы** – полимердің химика-физикалық қасиетін қалаған бағытта кең ауқымда өзгертуге мүмкіндік беретін әмбебап әдіс.

**Радиационды технология** - иондаушы сәуле қолданылатын құрылғыларды, әдіс-тәсіледерді қалыптастырып, зерттейді.

**Материалдарды радиационды модификациялау** – сәулелендіру нәтижесінде олардың қасиеттерін тиімді бағытта өзгерту.

**Адгезия (жабысу)** — денелердің жанасуынан болатын байланыс. Жабысу мықтылығымен өлшенеді.

## БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТПАЛАР

ПП – полипропилен

АҚ–акрил қышқылы

ПАҚ –полиакрил қышқылы

ИҚ–пектроскопия – инфра қызыл спектроскопия

РТ – радиационды тігу

РБТМ – радиационды беттік тігу модификациялы полимеризациясы

ПАН–полиакрилонитрил

ПММА–полиметилметакрилат

ПВА–поливинилацетат

## ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

- 1 Полиолефиновые волокна / А.А.Конкин, М.П. Зверев - М.: Химия, 1966. – 196 с.
- 2 Строение и свойства поверхности полимерных материалов/ В.И.Повстугар, В.И.Кодолов, С.С. Михайлова - М.: Химия, 1988. – 97 с.
- 3 И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. Методы исследования структуры и свойств полимеров. - М.: Учебные пособие, 2002. – 148 с.
- 4 Воробьев В. А., Андрианов Р. А. Технология полимеров . - М.: Химия, 1990. – 77 с.
- 5 Аржаков М.С. Химия и физика полимеров. – Л.:2020.- 38с.
- 6 Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров - М.: Химия, 2018. – 155с.
- 7 Глиздинская Л.В. Органические полимеры: методы получения, применение. - М.: Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, учебное пособие, 2019. – 17 с.
- 8 М.Л. Кербер. Технология переработки полимеров. - М.: Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 2017. – 259 с.
- 9 Говарикер В.Р., Н.В. Висванатхан, Дж.Шридхар Полимеры. - М.: Наука, 1990. – 266 с.
- 10 Г.М. Бартенев, Ю.В. Зеленев Физика и механика полимеров.. - М.: Учебное пособие для вузов, 1983. – 105 с.
- 11 Васильев В.В Полимерные композиции в горном деле. . –М.: Наука 1986. – 132с.
- 12 Фрейзер А.Г. Высокотермостойкие полимеры. –М.: Химия, Академическая и специальная литература, 1971. – 245с.
- 13 Виноградова С.В., Васнев В.А. Поликонденсационные процессы и полимеры – Томск, Химия и науки о материалах: - 2000 –С.104-110.
- 14 Платэ Н. А., Васильев А. Е. Физиологически активные полимеры. – М.:Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, 1986. –124с.
- 15 Г. Ли, Д. Стоффи, К. Невилл Новые линейные полимеры. - Л.: Химия, 1982. – 200 с.
- 16 Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. -1988. – 235с.
- 17 Е.Б. Свиридов, В.К. Дубовый Книга о полимерах. Свойства и применение, история и сегодняшний день материалов на основе высокомолекулярных соединений – Л.: Химия, 2015. – 368 с.
- 18 Шалкаускас М.И. Металлизация пластмасс. - М.: Знание, 1983. – 64 с.
- 19 Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов - 1998. - С.17-22
- 20 Коршак В.В. Успехи химии, -1980, -т.49, -№12, с.2286.
- 21 Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров -Л.: Химия, Учеб. пособие для хим. вузов, 1989 – 175 с.

- 22 Кательман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов. - 1980, - №3, - С.43-45.
- 23 Кочнев А.М., Галибеев С.С. Известия высших учебных заведений. Химия и Химическая технология. -2004. -Т.46(4), С.4.
- 24 Кортянович К.Х., Халимов А.В. Модификация дорожных битумов комбинированными добавками. Нефтегазовые и химические технологии // Тез. докл. III Всероссийской НПК. –Самара, -2005. – С.34.
- 25 СТ РК 1373-2005 «Битумы нефтяные дорожные вязкие». –Астана. –25 с.
- 26 Пат. 2405796. Россия. Адгезионная добавка для битумных и битумно-полимерных композиций / Гусев Ю.К., Юдин В.П., Блинов Е.В., Лозовенко Е.А.; опубл. 22.01.2006.
- 27 Каргин В.А. Радиационная химия полимеров. –М.: Наука, -1973. –456 с.
- 28 Фенкель Э.Э., Карпов В.Л., Берлянт С.М. Технология радиационного модифицирования полимеров. –М.: Энергоатомиздат, 1983. – 48 с.
- 29 Пикаев А.К. Радиационная химия и технология на рубеже веков. Современное состояние и перспективы развития // Химия высоких энергий. – 2001. –Е.35, №6. – С.403-426.
- 30 Кабанов В.Я., Кудрявцев Вал. Н. Модифицирование полимеров путем радиационной прививочной полимеризации (современное состояние, тенденция развития) // Химия высоких энергий. – 2003. – Т.37, №1. – С.3-7с
- 31 Compagnon P., J. Le Bras. Bull.Soc. Chim France, 11, 553 (1944).
- 32 Karlin R.B., Shakespear N.J. Am. Chem. Soc., 4, 767 (1944).
- 33.Кабанов В.Я., Фельдман В.И., Ершов Б.Г. и др. Радиационная химия полимеров // Химия высоких энергий, -2009, -Т. 43, №1. –С.5-21.
- 34 Кузина С.И., Ким И.П., Кирюхин Д.П., и др. Пострадиационная полимеризация тетрафторэтилена на минеральных подложках при низких температурах // Химия высоких энергий, - 2008, -Т.41, - №6. – С.476-484.
- 35 Garnet J.L., Jankiewicz S.V., Levot R., Sangster D.F. // Ibid. –1989. –V. 25. – P. 509.
- 36 Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров – М.: МГУП, 2008.- 316с.
- 37 Гуль В.Е., Дьяконова В.П. Физико-химические основы производства полимерных плёнок - М.: Наука, 1978 – 12-23с.
- 38 Калинин Т.В., Доброневская С.Г., Аврутина Э.А. Окрашивание полимерных материалов - Ленинград, Химия, 1985 – 78с.
- 39 Е.И. Агубекирович Модификация эпоксиэфиром полимерных композиционных материалов – М.: Химия, 2014 – 89с.
- 40 Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров – Л.: учебник для вузов, 2021 – 27с.
- 41 Андрианов К.А. Синтез и модификация полимеров – М.:Химия ,1976 – 144с.

42 В.Кулезнёв, Гуль В.Е. Структура и механические свойства полимеров  
– Л.:Химия ,1994 – 25-28с.