

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

УДК 678.5.03

На правах рукописи

НАУРЫЗОВА САУЛЕ ЗИНАГИЕВНА

**Модифицированные полимерные материалы многофункционального
назначения на основе углеводородного сырья**

6D073900 – Нефтехимия

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты

доктор химических наук,
проф. Елигбаева Г.Ж.

доктор PhD, проф. университета Кардифф
Прокопович П.
(Великобритания)

Республика Казахстан
Алматы, 2017

Содержание

Нормативные ссылки	4
Обозначения и сокращения	5
Введение	6
1 Анализ патентной и периодической литературы	
1.1 Поверхностная модификация полимеров	12
1.2 Радиационно-химический метод модификации	14
1.3 Плазмоинициированная прививка	19
1.4 Металлизация полимерных материалов	23
1.5 Нанесение композиционных покрытий на поверхность полимерных материалов	34
2 Экспериментальная часть	
2.1 Исходные материалы	39
2.2 Методика проведения радиационно-индуцированной прививочной модификации полимеров	40
2.2.1 Методика проведения радиационно-прививочной модификации полимера «прямым методом»	40
2.2.2 Методика проведения радиационно-прививочной модификации полимера методом предоблучения (пероксидный метод)	41
2.3 Метод ИК-спектроскопии	42
2.4 Метод рентгенофазового анализа	42
2.4 Метод рентгенофазового анализа	42
2.6 Методика плазменной активации поверхности полимеров и проведение пост-плазменной прививки мономеров	42
2.7 Метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК)	42
2.8 Методика получения токопроводящих пленок и композиционных покрытий на модифицированной поверхности полимеров	42
2.9 Методика исследования полученных металлизированных полимерных материалов	47
2.10 Методика проведения реакции разложения H_2O_2 в присутствии меди на подложке ПП	47
3 Результаты и их обсуждение	
3.1 Радиационно-индуцированная «прямым методом» прививочная модификация полимеров	49
3.1.1 Определение оптимальных условий проведения радиационной прививочной модификации полимеров «прямым методом»	49
3.1.2 Изучение структурных изменений в привитых полимерах в результате «прямой прививки»	51
3.1.3 Исследование смачиваемости исходных и модифицированных прямой прививкой полимеров	55
3.1.4 Исследование фазового состава полимеров, модифицированных радиационной прививкой «прямым методом»	57
3.2 Радиационно-прививочная модификация полимеров методом предоблучения (пероксидный метод)	59

3.2.1	Определение оптимальных условий проведения пост-радиационной прививочной модификации полимеров	60
3.2.2	Изучение структурных изменений в модифицированных пост-радиационной прививкой полимерах	61
3.2.3	Исследование смачиваемости модифицированных пост-радиационной прививкой полимеров	65
3.2.4	Исследование фазового состава модифицированных пост-радиационной прививкой полимеров	66
3.3	Поверхностное модифицирование полимеров с помощью неравновесной плазмы тлеющего разряда	71
3.3.1	Исследование поверхности плазма-активированных полимеров и проведение пост-плазменной прививки мономеров	71
3.3.2	Исследование смачиваемости поверхности плазма-активированных полимеров	75
3.3.3	Исследование ИК-спектров плазма-активированных полимеров	77
3.3.4	Исследование фазового состояния плазмоактивированных полимеров	83
3.4	Металлизация поверхностно-модифицированных полимерных материалов	84
3.4.1	Исследование металлизации полимеров, модифицированных прямой радиационной прививкой	84
3.4.2	Исследование металлизации полимеров, модифицированных пост-радиационной прививкой	88
3.4.3	Исследование металлизации плазма-активированных полимеров	88
3.5	Исследование физико-химических свойств медь-фосфорной пленки	94
3.6	Получение композиционных покрытий на подложке модифицированных полимерных материалов	96
3.7	Практическое приложение разработанных металлизированных полимерных материалов	105
3.7.1	Исследование эксплуатационных свойств разработанных металлизированных полимерных материалов	105
3.7.2	Исследование каталитической активности разработанных металлизированных полимерных материалов	109
	Заключение	113
	Список использованных источников	116
	Приложение А	

Нормативные ссылки

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты
ГОСТ 6.38-90 Унифицированные системы документации. Система организационно-распорядительной документации. Требования к оформлению документов.

ГОСТ 7.1-2003 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления.

ГОСТ 7.12-93 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ГОСТ 7.32-2001 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 7.9-95 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Реферат и аннотация. Общие требования.

ГОСТ 8.417-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.

ГОСТ 24621-91 (ISO 868-85) «Определение твёрдости при вдавливании с помощью дюрометра (твёрдость по Шору)».

ГОСТ 8.062—85 «Государственная система обеспечения единства измерений. Государственный специальный эталон и государственная поверочная схема для средств измерений твердости по шкалам Бринелля»

ГОСТ 25.601-80 «Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания плоских образцов на растяжение при нормальной, повышенной и пониженной температурах»

ТУ СТ ТОО «Компания Нефтехим LTD» 40486314-004-2014 Полипропилен гранулированный.

ГОСТ 20214-74 «Пластмассы электропроводящие. Метод определения удельного объемного электрического сопротивления при постоянном напряжении».

СН РК 3.05-01-2013 Строительные нормы Республики Казахстан. Магистральные трубопроводы.

Обозначения и сокращения

ПП- полипропилен (изотактический)

ПЭНД - полиэтилен низкого давления

ПЭТ - полиэтилентерефталат

АК- акриловая кислота

МАК – малеиновая кислота

мета-АК – метакриловая кислота

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

ИК НПВО - инфракрасная спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ГОСТ – государственный стандарт

Введение

Общая характеристика диссертационного исследования

Настоящая работа посвящена модификации выпускаемых нефтехимическими производствами полимеров с целью их дальнейшей металлизации для использования в качестве металлизированных нефтяных трубопроводов и как матрицы для нанесенных катализаторов нефтепереработки. Выполненные исследования значительно расширяют сферы практического применения полимерной продукции отечественной нефтехимической отрасли.

Актуальность исследования

В настоящее время нефтехимической отраслью Казахстана активно осваивается производство промышленных марок немодифицированных полимеров. Вместе с тем, такие материалы характеризуются низкими значениями поверхностной энергии, слабой адгезией к различным поверхностям, что значительно ограничивает сферы их применения [1, с.11].

Как известно, функциональные характеристики изделий определяются, прежде всего, структурой и свойствами поверхностных слоев. Физико-химические и химические взаимодействия материалов осуществляются через поверхность, и характер поверхностного слоя часто имеет решающее значение в таких процессах как катализ, адсорбция, фильтрация и др. [2].

Разработка новых способов поверхностного модифицирования дает возможность получить полимерные материалы широкого назначения, адгезионно-активные полимеры, ионообменные материалы, нанесенные катализаторы и другие материалы [3]. В этом отношении разработка и промышленное внедрение инновационных технологий по модифицированию базовых марок полимеров, позволяющее изменить поверхностные свойства материалов, представляется более выгодным и экономически оправданным.

Выполненные исследования согласуются с установкой на дальнейшее развитие нефтехимических производств, выраженное в описательной части дорожной карты по направлению «Новые материалы и технологии» поднаправлению «Комплексная переработка углеводородного сырья» [4]. Знание закономерностей модифицирования позволяет создавать композиции с заданными свойствами, которых не имеет исходный полимер.

В настоящее время в Казахстане востребованность исследований в области разработки технологий получения из полимеров продукции со специальными свойствами оценивается как высокая. По оценке специалистов [5], в перспективе ввод различных нефтехимических производств способствует формированию вертикально интегрированных комплексов от добычи и очистки нефти до создания производств и выпуска товарной нефтехимической продукции с высокой добавленной стоимостью. Главным результатом развития нефтехимического комплекса Казахстана должно стать получение товарной продукции в виде всевозможных пластикатов, имеющих большой спрос на внутреннем и внешнем рынках.

Модификация поверхности полимеров металлами представляет все возрастающий интерес для использования в качестве композиционного материала нефтегазового оборудования, где одним из важнейших элементов являются трубопроводы, объединяющие всю технологическую цепочку в единый производственный комплекс. Как известно, полимерные трубы, по сравнению с трубами из других материалов, стабильны в агрессивных средах.

Вместе с тем, при использовании полимерных труб требуется обеспечить противопожарную безопасность от зарядов статического электричества. Для решения этой проблемы необходимо увеличить проводимость самих материалов, что становится возможным при нанесении токопроводящего слоя на полимерную поверхность. Кроме того, необходимость металлизации обусловлена низкой проницаемостью полимеров, из которых изготавливают трубы. В этих условиях диффузия жидких углеводородов через стенку трубы может вызывать ее набухание и снижение прочности. Поэтому при прокладке нефтепроводов эффективны многослойные полиэтиленовые трубы с барьерными слоями из алюминия, предотвращающие диффузию углеводородов в окружающую среду [7].

Перспективы применения металлизированных полимерных труб для продления срока службы промысловых трубопроводов очевидны. Их применение позволит существенно снизить риск загрязнения окружающей среды, сэкономят денежные вложения на замене труб.

В этой связи следует упомянуть завод нефтехимического профиля компании Шеврон (г.Атырау) по производству полимерных труб, где выпускают металлизированную полимерную продукцию в виде слоев полимера и металла, соединенных адгезивом. Слой адгезива может вызвать понижение электропроводности, к тому же быстрее подвержен старению, в связи с этим более предпочтительной видится непосредственная металлизация полимерной поверхности.

Однако использование немодифицированных полимеров в этом качестве не обеспечивает требуемой адгезии металла к полимерной поверхности. Практическая пригодность металлизированных пластмасс определяется, в первую очередь, адгезией между металлом и полимерной матрицей.

Модификация полимеров, специально предназначенных для дальнейшей металлизации поверхности, призвана обеспечить размещение полярных функциональных групп в поверхностных слоях полимерных материалов. Это оказывает большое влияние на смачиваемость, адгезию, фрикционные и электрические свойства, биосовместимость и другие характеристики полимеров [8,с.47]. Поскольку все операции в процессе металлизации идут в водных растворах, основное условие для успешной работы – это хорошая смачиваемость образца. В технологии классической металлизации полимеров этого добиваются травлением исходных материалов агрессивными реагентами (концентрированная серная кислота, растворы бихроматов и т.д.), что сопровождается большим количеством промывных вод [6,с.140].

Поверхностная модификация полимерных материалов путем радиационной и плазменной обработки придает необходимую гидрофильность поверхности, позволяя избежать операции травления агрессивными реагентами.

Нанесение промежуточного токопроводящего слоя газофазным методом с образованием фосфида меди является эффективной альтернативой использованию дорогостоящего палладия, как это принято по стандартной технологии металлизации полимеров.

Цель и задачи исследования

Целью работы является разработка новых способов поверхностной модификации полимеров с целью их последующей металлизации и применения в качестве металлизированных полимерных труб для транспортировки нефтяной продукции, а также возможности использования их как матрицы для нанесенных катализаторов нефтепереработки.

В рамках настоящего исследования были поставлены и решены следующие задачи

- разработка оптимальных условий проведения поверхностной модификации полимерных материалов путем радиационной и плазменно-инициированной прививки виниловых мономеров, содержащих полярные функциональные группы;
- исследование надмолекулярной структуры, состава и физико-химических свойств модифицированных полимерных материалов современными инструментальными методами, такими как ИК - (НПВО) спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, СЭМ, ДСК и рентгено-флуоресцентный анализ;
- нанесение токопроводящего слоя на модифицированную поверхность полимеров с последующей химической и гальванической металлизацией;
- исследование механизма формирования композиционных покрытий, содержащих равномерно распределенные ультрадисперсные частицы, на полимерной основе, изучение структуры и свойств полученных покрытий;
- исследование эксплуатационных свойств и каталитической активности разработанных металлизированных полимерных материалов.

Объектами исследования являются промышленная марка изотактического полипропилена, получаемого на установке газо-фракционирования из пропан-пропиленовой фракции на предприятии ТОО «Компания Нефтехим LTD» (АО «Павлодарский нефтехимический завод»), полиэтилен низкого давления, полиэтилентерефталат.

Предметом исследования являются процессы радиационной и плазменно-инициированной прививки полярных функциональных групп, а также нанесения промежуточного токопроводящего слоя, совмещенного с одновременным напылением дисперсных частиц.

Научная новизна работы

- разработаны оптимальные условия проведения поверхностной модификации полимерных материалов путем радиационной и плазменно-

инициированной прививки полярных функциональных групп для последующей эффективной металлизации;

- предложен механизм формирования металлических покрытий, нанесенных газофазным методом, на предварительно гидрофилизированной полимерной основе;

- впервые получены композиционные покрытия, представляющие собой слой металла с включениями твердых частиц других материалов—корунда, карбидов, алмаза, введение которых способствует уменьшению разности коэффициентов теплового расширения пластмассы и металлического покрытия и придает покрытию высокую твердость и износостойкость;

- показано, что разработанный поверхностно-модифицированный полимерный материал может использоваться при изготовлении трубопроводов для транспортировки нефтепродуктов и в качестве полимера-носителя для приготовления нанесенных катализаторов в процессах нефтепереработки.

Научно-практическая значимость исследования

Разработаны оптимальные условия создания модифицированных полимерных материалов на основе промышленных марок полимеров путем радиационной и плазма-инициированной прививки на их поверхность виниловых мономеров с полярными функциональными группами с целью придания поверхности необходимую степень смачивания. Модифицированная таким образом поверхность полимера не требует проведения операций травления агрессивными химическими реагентами, предусмотренных классической технологией металлизации полимеров.

Для нанесения промежуточных токопроводящих пленок использовали газо-фазный метод с образованием фосфида меди, что позволяет избежать использования палладия, как это принято в рамках классической технологии металлизации полимеров.

Процесс нанесения медь-фосфорных пленок может быть совмещен с одновременным напылением инертных дисперсных частиц, придающих покрытию дополнительные функциональные свойства. На полученный токопроводящий слой может быть проведена далее химическая и гальваническая металлизация.

Применение разработанных модифицированных полимерных материалов, покрытых металлами, для изготовления трубопроводов является экологически оправданным и экономически выгодной альтернативой металлическим трубам, позволяет снизить материальные затраты, сократить сроки проведения работ, повысить надёжность и увеличить долговечность продукта.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что посредством предварительной гидрофизации поверхности полимерного материала придается способность к иммобилизации через комплексообразование, обеспечивающее стабилизацию за счет ассоциатов.

Особенностью работы является решение ориентированной на практику фундаментальной проблемы, связанной с формированием на полимерных поверхностях многофункциональных композиционных покрытий при

использовании в процессе обработки дисперсных частиц, а также в установлении взаимосвязи между составом, морфологическими особенностями, свойствами сформированных композиционных слоев.

Основные положения, выносимые на защиту

- результаты по разработке оптимальных условий получения модифицированных полимерных материалов путем радиационной и плазменно-инициированной прививки виниловых мономеров с полярными функциональными группами;
- результаты исследования надмолекулярной структуры, состава и физико-химических свойств модифицированных полимерных материалов современными инструментальными методами ИК-(НПВО)спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, СЭМ, рентгенофазового анализа, ДСК и рентгено-флуоресцентного анализа;
- механизм формирования токопроводящего слоя на модифицированной поверхности полимера и результаты изучения его свойств;
- механизм формирования дисперсно-упрочненного композиционного покрытия на полимерной подложке и результаты изучения свойств полученных покрытий;
- результаты исследования возможности применения новых модифицированных полимерных материалов, покрытых металлами, для изготовления трубопроводов нефтегазовой отрасли, а также в качестве полимерного носителя для катализаторов нефтепереработки.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на международных научных конференциях: международный симпозиум «Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической инженерии» (Алматы, Казахстан), международные Сатпаевские чтения «Роль и место молодых ученых в реализации новой экономической политики Казахстана» (Алматы, Казахстан), «Конкурентоспособность технической науки и образования» (Алматы, Казахстан), «Фараби Әлемі» атты студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық конференциясы (Алматы, Казахстан), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, Россия), международная научно-практическая конференция «Современный взгляд на будущее науки: приоритетные направления и инструменты развития» (Санкт-Петербург, Россия), третья всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, Республика Бурятия), 8-й Международный симпозиум IUPAC «Макро- и супрамолекулярная архитектура и материалы: многофункциональные материалы и структуры» (МАН-17) (Сочи, Россия).

Публикации

Основные результаты исследования изложены в 6 статьях в изданиях из перечня, утвержденных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Республики Казахстан, 1 инновационном патенте РК, 2 статьях в журналах,

входящих в базу данных «Scopus», 9 тезисах докладов на международных конференциях, в том числе 3 тезиса доклада в зарубежной стране.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 126 страницах компьютерного текста, состоит из введения, 3 разделов, заключения, списка использованной литературы из 167 наименований, содержит 54 рисунка, 17 таблиц и приложение в виде акта испытаний.

1 Анализ патентной и периодической литературы

1.1 Поверхностная модификация полимеров

На сегодняшний день продукция нефтехимической промышленности полипропилен и полиэтилен согласно маркетинговым исследованиям являются самыми востребованными базовыми полимерными материалами. Немаловажно, что эти полимеры представляют собой сырье для выпуска полимерной продукции на предприятиях этой категории. Это указывает на то, что нефтехимический сектор имеет высокую окупаемость и мультипликативный эффект на смежные отрасли. В связи с этим, со стороны государства регулируются условия для эффективной работы нефтехимических производств, имеющих полный цикл. Однако следует подчеркнуть, что речь идет о производстве базовых марок промышленных полиолефинов, в первую очередь, полиэтилена и полипропилена, и более дальней перспективе полиэтилентерефталата, стирола и некоторых других. Полиолефины, как известно, характеризуются низкой энергией поверхности, слабо выраженной адгезией к различным поверхностям, и это обстоятельство существенно сужает области их практического применения [1,с.10].

Между тем передовые технологии в области полимеров направлены на модифицирование, позволяющее на основе известных промышленных марок полимеров получить материалы с качественно новыми характеристиками поверхности, которые определяют во многих случаях эксплуатационные свойства изделия во многих областях техники. Структура поверхностных слоев играет немаловажную роль в каталитических процессах, а также определяет протекание адсорбции, фильтрации и других технических операций. На сегодняшний день известно большое разнообразие способов модифицирования, которому уделено внимание в ряде работ [9,10], что позволило получить полимерные материалы с улучшенной адгезией, ионообменные материалы, нанесенные катализаторы и другие материалы [3,с.120]. В этом отношении разработка и промышленное внедрение инновационных технологий по модифицированию базовых марок полимеров, позволяющее изменить поверхностные свойства материалов, представляется выгодным и экономически оправданным.

При нанесении разнородных материалов на поверхность создается композиционный наружный слой, который отвечает эксплуатационным требованиям прочного сцепления с основой, повышенную износостойкость, твердость, антикоррозионные свойства [11]. Для успешного применения новых композиционных покрытий необходимо совершенствование технологии их нанесения.

Как правило, при модифицировании решаются задачи улучшения функциональных свойств полимера за счет изменения его химической и надмолекулярной структуры, важная с экологической точки зрения переработка вторичных полимеров с целью восстановления их технологических характеристик.

Способы модификации полимеров классифицируют по различным критериям [12]:

- по характеру протекающих процессов [3,с.91] модификацию условно делят на физическую, приводящую к трансформации надмолекулярной структуры, и химическую, предусматривающей введение в состав исходного полимера различных функциональных групп;

- по числу стадий проведения модифицирование бывает одностадийное чаще всего, однако в ряде случаев целесообразнее двух-стадийное модифицирование с промежуточной активацией в виде галогенирования, сульфохлорирования, фосфонирования или окисления [1,с.12];

- по воздействию на функциональные свойства [1,с.13], такие как адгезия, химическая стойкость, термостабильность, электропроводность, морозостойкость, реология, стойкость к биоразрушению, УФ-облучению, радиационному облучению, внешний вид, влагостойкость, огнестойкость, антикоррозионные, антифрикционные свойства, и другие.

Однако следует отметить, что каждый из способов модифицирования направлен на регулирование лишь отдельных свойств с учетом специфики физико-химической сущности процессов, от которых они зависят [13].

Для модификации свойств полимеров довольно широкое распространение имеют методы прививочной полимеризации [3,с.92], различающиеся природой инициирования. При протекании прививочной полимеризации на поверхности появляются активные центры, которые иницируют развитие полимерной цепи. Активными центрами являются свободные радикалы или пероксиды, образующиеся при радиационном, плазменном воздействии или фотоиндуцировании.

Если прививка происходит к полимеру, прошедшему формование, то привитые фрагменты не участвуют в вытягивании и остаются неориентированными в аморфной фазе. Поэтому при высокой степени прививки наблюдается понижение механических свойств модифицированного полимера [14]. Привитые перед формовкой фрагменты должны быть термостойкими, поскольку последующее формование осуществляется из расплава полимера. Это говорит о том, что прививочную полимеризацию технологически выгодно проводить после формования [9].

К недостаткам метода прививочной полимеризации следует отнести тот факт, что сам процесс прививки, будучи трудно контролируемый, в результате дает плохо поддающуюся разделению смесь гомополимера и модифицированного полимера [15,с.39].

Радикальный механизм процесса прививочной полимеризации указывает на чувствительность процесса к присутствию примесей, что требует высокой степени чистоты исходного полимера, а также необходимость проведения процесса прививки в инертной среде [16,с.140]. Содержание стабилизаторов в составе исходных полимеров ингибирует прививку, поэтому обязательной является тщательная очистка полимера, в противном случае есть риск получения деструктурированной полимерной смеси.

По мнению специалистов [15,с.40] в перспективе возможно, что большинство полимеров, используемых в данное время в чистом виде, будет использоваться как модифицированные, в виде привитых полимеров. Это актуально уже сейчас для полихлорвинила и полистирола, которые активно применяют как привитые полимеры.

1.2 Радиационно-химический метод модификации

Важным способом модифицирования полимеров является радиационное облучение, которое дает возможность значительного изменения смачиваемости и адгезии полимеров к различным поверхностям [16,17]. Известно также о применении радиационного облучения при переработке смешанных полимерных отходов для улучшения совместимости [18].

Наибольшее распространение получила прививочная полимеризация по радикальному механизму [19], когда активными центрами являются свободные радикалы, образующиеся при обработке модифицируемого материала рентгеновскими лучами, γ -лучами, быстрыми электронами и нейтронами. Для проведения привитой полимеризации широко применяется радиационное облучение [20,21].

Радиационно-химический метод универсален, так как может быть использован для генерирования любых активных центров и получения для любых подложек желаемых комбинаций полимеров [21,с.3]. Радиационно-индуцированная прививочная полимеризация можно проводиться под воздействием потока высоко-энергетичных электронов [16,17,22,23].

Радиационные методы относятся к экологически безопасным технологиям [21,с.4]. Преимуществом применения электронных ускорителей является то, что излучение осуществляется только в рабочем состоянии ускорителя. Кроме того, мощность излучения, производимого потоком ускоренных электронов, является постоянной и ее можно регулировать параметрами работы ускорителя, величина мощности в десятки и сотни раз выше соответствующего показателя для γ -излучения [24,с.128]. При этом отмечается, что применение ускоренных электронов ограничивается толщиной облучаемых образцов, поскольку ускорители имеют невысокую проникающую способность.

Воздействие ионизирующего облучения приводит к следующим радиационно-химическим превращениям полимеров [16,с.130]:

- сшивка полимеров;
- деструкция;
- изменение числа и расположения двойных связей;

- окисление. В большинстве случаев все эти реакции протекают одновременно и независимо друг от друга. Карбоцепные полимеры преимущественно сшиваются, когда каждый атом углерода главной цепи связан, по крайней мере, с одним атомом водорода. В том случае, если атомы углерода в главной цепи связаны с радикалами или атомами других элементов, полимеры преимущественно деструктируются [20]. При облучении многих полимеров образуются ненасыщенные связи [22]. Однако, в тех случаях, когда

в исходном полимере уже присутствуют ненасыщенные связи, их концентрация при облучении может уменьшаться. В облученном полиэтилене образуются преимущественно транс-винильные связи [16,с.43]. Если полимеры облучать в присутствии кислорода, характер радиационно-химических превращений вследствие окисления продуктов радиолиза изменяется: присоединяясь к радикалам и по двойным связям, кислород препятствует сшиванию полимеров [21]. При окислении образуются неустойчивые перекисные группы, распад которых приводит к полимерам с кислородсодержащими концевыми или боковыми группами различного типа – гидроксильными, карбонильными и карбоксильными [22].

Методом парамагнитного резонанса установлено [24,25], что радиационно-химические процессы в полимерах протекают с участием свободных радикалов. В результате радиационно-химических превращений значительно изменяются структура и свойства полимеров. Так, кристаллические полимеры при облучении становятся аморфными. В полиэтилене степень кристалличности начинает уменьшаться при дозе 10 Мрад, при дозе 2000 Мрад полимер становится полностью аморфным [15].

При облучении в полимерах возникает наведенная проводимость, величина которой зависит от интенсивности излучения по корневому закону [16,с.43]. Ионизирующее излучение применяют также для получения привитых сополимеров [26-30].

К преимуществам метода радиационно-индуцированной прививочной полимеризации можно отнести тот факт, что генерированные активные центры размещаются равномерно; кроме того, нет посторонних примесей, а также такой метод прививки можно проводить на полимерном материале, прошедшем формование. При этом метод дает возможность изменять структуру исходного полимера за счет варьирования мощности излучения [19,31].

Известно, что радиационная обработка полимерных материалов используется для введения функциональных полярных групп, приводящее к изменению поверхностных свойств в виде улучшения смачиваемости и адгезии к различным поверхностям [32,33]. Сообщается [17], что при воздействии γ -облучением дозой до 500 кГр на поверхности полиэтилена высокой плотности и поликарбоната повышается шероховатость и адгезия полимеров к медной фольге, которое авторы объясняют тем, что при облучении происходит окисление поверхности.

При проведении радиационно-индуцированной прививки используются следующие методы [28]:

- прямой метод, при котором полимер и мономер (или предварительно пропитанный мономером полимер) облучаются совместно;
- предварительное облучение полимера с последующей прививкой мономера к облученному полимеру. Предоблучение можно проводить в атмосфере воздуха (пероксидный метод) или в инертной среде. Эффективность прививки на основе эффекта после-действия менее выражена по сравнению с

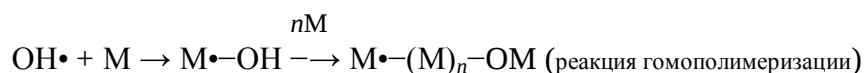
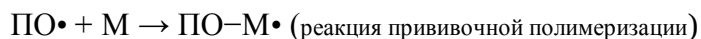
прямой прививкой. Однако прививка на основе постэффекта является более избирательной и преобладает образование привитого полимера.

При использовании прямого метода мономер может быть в виде газа, жидкости или раствора [19]. Прямой метод используется для поверхностной и объемной прививки. Прямой метод прививки проводится в одну стадию, что является преимуществом перед другими методами, однако осложняется одновременным протеканием нежелательной побочной реакции гомополимеризации взятого мономера.

Имеются различные способы предотвращения гомополимеризации при использовании прямой прививки [22]. При жидкофазной прививке для подавления гомополимеризации часто вводят ионы переходных металлов. В работах [29,34-37] исследованы кинетические закономерности прямой радиационной прививки из жидкой фазы в системе полиэтилен — акриловая кислота — вода — соль Мора, определены оптимальные условия прививки в такой системе путем варьирования мощности дозы, концентрации мономера и ионов железа.

На относительный выход продуктов прививки и гомополимеризации оказывает влияние соотношение радиационно-химических выходов активных центров в полимере и мономере, скорости диффузии и растворимости мономера в полимере, мощность поглощенной дозы и параметров окружающей среды [36].

Пероксидный метод отличается тем, что стадии облучения и прививки могут быть разделены во времени [30]. Метод пост-прививочной полимеризации по сравнению с прямой прививкой имеет преимущества [25,28]. Образующиеся при облучении полимера пероксидные соединения имеют длительное время жизни при комнатной температуре. В начале полимер (П) подвергается облучению на воздухе или в атмосфере кислорода, в результате образуются перекиси (ПООП) и гидроперекиси (ПООН), которые при дальнейшем нагревании в присутствии мономера в инертной среде распадаются и появляются макрорадикалы (ПО•) и гидроксил-радикалы (ОН•). Макрорадикал (ПО•) участвует в прививке мономера (М), а гидроксил-радикал способствует протеканию гомополимеризации мономера в растворе (образование цепей M_n) [32,с.113] по схеме:



Чтобы избежать нежелательной гомополимеризации, полимер облучают в отсутствие воздуха, при этом макрорадикалы, захваченные в полимерной подложке, реагируют на следующем этапе с введенным мономером,

осуществляя тем самым прививочную полимеризацию. Недостатки метода - возможная деструкция полимера, значительное влияние степени кристалличности полимера и температуры облучения на количество захваченных макрорадикалов.

При использовании метода постэффекта содержание гомополимера в продуктах реакции очень низкое. Этому благоприятствуют отсутствие низкомолекулярных радикалов, способных инициировать полимеризацию в массе мономера или его растворе (при низком значении константы передачи цепи с полимера на мономер или растворитель) и низкие температуры проведения процесса прививки. Эффективность метода пост-эффекта зависит от соотношения скоростей реакции гибели радикальных центров, образованных в полимере при облучении, и реакции взаимодействия радикалов с мономером.

Поскольку скорости образования радикалов и захвата ими молекул кислорода различны, в результате облучения может иметь место полное окисление радикалов и подложка будет содержать только пероксиды, при неполном окислении радикалов наблюдается частичный переход в пероксидные соединения и подложка будет содержать как радикалы, так и пероксиды [28].

Количество активных центров, инициирующих прививочную полимеризацию, определяется дозой предварительного облучения. Однако, при постоянной концентрации мономера и постоянной температуре процесса прививки концентрация радикалов влияет на скорость обрыва привитых цепей, что определяет длину привитых цепей [25].

Если облучение происходит на воздухе степень кристалличности полимерной подложки оказывает влияние не только на концентрацию и время жизни радикалов, но и на скорость диффузии кислорода. Известно [38], что кислород не может диффундировать в объем кристаллической фазы с высокоупорядоченной структурой, само наличие кристаллитов осложняет его проход в аморфную фазу. В результате один и тот же полимер с различной степенью кристалличности содержит больше неокисленных радикалов при более высокой степени кристалличности.

Метод предоблучения позволяет проводить прививку различных мономеров на полиолефины. Так, в работе [39] описывается прививка при температуре 70°C акриламида к предварительно обработанному потоком электронов дозой до 200 кГр линейному полиэтилену низкой плотности, при которой наблюдается понижение степени кристалличности полимера, а при высокой степени прививки отмечено уменьшение размеров кристаллитов.

В пероксидном методе влияние мощности дозы на выход и скорость прививки усложняется наложением процесса диффузии кислорода в объем облучаемой подложки и в этом случае роль играет толщина подложки [25,28].

При предварительном облучении на воздухе влияние степени кристалличности оказывается похожим с воздействием толщины полимерной подложки на параметры прививочной полимеризации. С увеличением толщины полимера определенной структуры процесс окисления радикалов затягивается,

увеличивается время их жизни, в результате чего растет количество иницирующих центров по сравнению с более тонкими пленками [40].

Успешное применение методов прививки, основанных на эффекте последействия, определяется диффузионной проницаемостью подложки [21,22,24], доступом мономера к активному центру. В противном случае доминировать будет реакция взаимной рекомбинации радикалов.

В работе [32] сообщается, что с использованием радиационно-индуцированной прививочной полимеризации акриловой кислоты из ее 20%-ного водного раствора при температуре 70°C на поверхность полипропиленового волокна получили модифицированный материал с карбоксильными группами.

Выявленное рядом исследователей влияние времени хранения облученных образцов и продолжительности реакции на степень прививки оказалось неоднозначным [41,42]. Так, при хранении предварительно облученных образцов полипропилена при комнатной температуре степень прививки акриламида быстро уменьшается со временем, хранение же при -20°C замедляет уменьшение степени прививки со временем [42]. При прививке акриловой кислоты степень прививки при хранении при комнатной температуре и при -20°C повышается [39].

Характер изменений механических свойств полимеров при сшивании определяется структурой облучаемого полимера [16,с.235]. Так, модуль упругости кристаллических полимеров и прочность при разрыве уменьшаются в процессе облучения, что обусловлено уменьшением их кристалличности [15].

При сшивании аморфных полимеров эти показатели повышаются. В результате сшивания температурные границы применения полимерных материалов расширяются. Так, сшитый полиэтилен, нагретый выше температуры плавления, становится каучукоподобным материалом, устойчивым к растрескиванию [15,с.38]. При радиационной деструкции механические свойства ухудшаются: уменьшается удлинение и прочность при разрыве, полимер становится хрупким и растрескивается [15,с.40].

Прививка мономеров приводит к изменению свойств исходных полимеров. Так, прививка N-фенилмалеимида и *n*-гидроксил-N-фенилмалеимида к предварительно облученному полиэтилену низкой плотности показала, что при возрастании степени прививки прочность полимера значительно повышалась при уменьшении удлинения образца [43]. Аналогичная зависимость была отмечена для систем полиэтилен-акриловая кислота и полипропилен-метакриловая кислота [44,45]. Такое изменение свойств авторы объясняют тем, что прививка мономеров уменьшает подвижность сегментов в полимерах.

Таким образом, радикальная прививочная полимеризация позволяет вводить на поверхность и в объем инертной полимерной подложки фрагменты углеводородной цепи мономера с определенной функциональной группой для получения полимерных материалов с улучшенными технологическими свойствами [19,с.814].

1.3 Плазмоиницированная прививка

Одним из наиболее эффективных методов поверхностного модифицирования полимеров является обработка плазмой, позволяющая изменить поверхностные характеристики материалов и тем самым существенно развить сферы их практического использования [46-48]. Так, работы [49-53] посвящены изучению влияния низкотемпературной плазмы на поверхность полимера и возможности получения полимеров с необходимыми поверхностными характеристиками. В зоне электрического разряда образуются активные компоненты плазмы, инициирующие протекание химических реакций в поверхностных слоях [54,55]. В плазменных процессах не используются какие-либо жидкие растворы, что делает их экологически безвредными, и что немаловажно, существенно менее энергоемкими [52]. Все это выгодно отличает плазменные процессы от традиционных химико-технологических процессов.

В соответствии со строго научной трактовкой понятия плазма – это есть квази-нейтральная среда с положительно и отрицательно заряженными частицами [47,с.58]. Для поверхностной модификации применяется газоразрядная плазма, используемая при низких давлениях порядка 10^{-2} - 10^3 Па и представляющая собой частично ионизированный газ со степенью ионизации менее 10^{-4} . В такой плазме необходимая для квазинейтрального состояния концентрация заряженных частиц (электронов, положительных и отрицательных ионов) обеспечивается за счет ионизации частиц плазмообразующего газа ударами электронов, которые ускоряются во внешнем электрическом поле [56,с.20]. Для плазма-инициируемых химических реакций, по сравнению с термо-инициируемыми реакциями, характерна более высокая степень возбуждения молекул, что делает их более реакционноспособными и способствует высокой скорости реакций [57,с.425]. В качестве примеров использования газоразрядной плазмы можно привести лампы дневного света и трубки световой рекламы.

Если в классических технологических процессах источником образования химически активных частиц является тепловая энергия, то в плазме таким источником служит энергия внешнего электрического поля [57,с.427]. Из этого следует характерная особенность плазмы - ее неравновесность. Плазма сочетает низкую газовую температуру с высокой химической активностью, что особенно актуально для полимерных материалов, не отличающихся высокой термостойкостью.

Необходимо отметить, что глубина проникновения активных частиц плазмы в полимер не превышает нескольких микрон. Это указывает на то, что, плазмохимическая активация сравнительно мягко воздействует на полимерный материал, захватывает лишь поверхность и не вторгается в глубь полимера. Таким образом, трансформируется только обрабатываемая поверхность материала и очень тонкий приповерхностный слой толщиной от $100 \text{ \AA}$ до нескольких микрон [58,с.80]. В результате действия плазмы поверхность не только очищается от загрязнений, происходит образование гидрофильных групп различной химической природы, обеспечивающих

высокие адгезионные свойства модифицированных поверхностей. Состав, структура и свойства таких групп определяются природой полимера, а также свойствами плазмы и природы плазмообразующего газа. Применение в качестве рабочего газа плазмы кислорода или воздуха приводит к появлению на поверхности полимера кислородсодержащих полярных групп, таких как карбонильные, спиртовые, перекисные, простые и сложные эфирные, лактонные и т.п.[54-59].

Полярные кислородсодержащие группы различной химической природы образуются также в результате обработки в плазме инертных газов – азота, гелия, аргона [60,61]. В разряде инертных газов образуются свободные радикалы, переходящие на воздухе в гидроперекиси и перекиси, а затем – в стабильные кислородсодержащие полярные группы [46].

Неравновесная плазма тлеющего разряда пониженного давления имеет параметры [62]: температура молекул - около 300К, температура электронов 1–10 эВ, температура ионов 300 –1000 К. Активными компонентами плазмы могут быть электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы, а также вакуумное ультрафиолетовое (ВУФ) излучение. Для создания низкотемпературной плазмы используются постоянные, низкочастотные от (50Гц), высокочастотные (13,56МГц) и СВЧ–разряды (2,45ГГц), коронные разряды [55]. Для плазмы тлеющего разряда необходимо создание вакуума, что обусловило использование такой плазмы для проведения исследований, тогда как коронный разряд при атмосферном давлении используют для модификации полимеров в промышленности [3,с.102].

В зависимости от состава плазмообразующего газа различают два вида низкотемпературной плазмы – плазма неполимеризующихся газов (O_2 , H_2 , Ar, He, Ne, воздух, галогены) и плазма полимер-образующих мономеров [3,с.104].

Физико-химические процессы, происходящие при модификации в плазме, зависят от следующих факторов: способ создания плазмы, давление и состав газа, мощность разряда, продолжительность воздействия плазмы и другие. Изменяя мощность и частоту следования импульсов, время обработки, можно управлять свободной энергией поверхности, что, в свою очередь, позволяет регулировать смачиваемость, делая поверхность в большей степени гидрофобной либо гидрофильной [63]. Как правило, к основным процессам, идущим при плазмохимической модификации, относятся [56,с.190]:

- травление поверхности, протекающее с уменьшением массы полимера и образованием летучих продуктов деструкции;
- окисление поверхностного слоя полимеров в плазме воздуха и кислорода, способствующее гидрофилизации за счет образования полярных кислородсодержащих групп;
- сшивка поверхностного слоя для ряда полимерных материалов при разряде в атмосфере инертных газов и воздуха, изменяющая его диффузионные характеристики;
- прививка тонких слоев полимеров различной химической природы, изменяющая поверхностные характеристики полимерного материала,

выступающего в роли подложки. При этом прививка может проходить непосредственно в плазме полимер-образующих мономеров или пост-плазменная прививка с предварительной плазменной активацией поверхности.

Следует отметить, что названные физико-химические процессы наблюдаются при плазмохимической модификации часто одновременно и в различных сочетаниях [56,с.193].

В результате обработки низкотемпературной плазмой изменяются адгезионные свойства полимерных материалов [64,65], что имеет практическое значение. С помощью обработки плазмой поверхности полимера можно придать более гидрофильный или более гидрофобный характер [52].

Гидрофильность или гидрофобность поверхности определяют по величине краевого угла смачивания (θ), измеряемого гониометрическим методом для полярных и неполярных жидкостей [66]. На основании значений θ для полярной и неполярной жидкостей можно рассчитать работу адгезии (W_a), а также величину поверхностной энергии (g), с ее полярной (g^p) и дисперсионной (g^d) составляющими [67,68]. Результаты расчетов поверхностных характеристик для ряда полимеров, приведенные в таблице 1 [69,с.17], показывают, что при обработке в разряде плазмы увеличиваются работа адгезии W_a и поверхностная энергия g за счет полярной составляющей g^p .

Таблица 1 - Краевые углы смачивания (θ), работа адгезии (W_a) и поверхностная энергия (g) для некоторых полимеров, модифицированных в плазме тлеющего НЧ-разряда в атмосфере воздуха

Полимер		θ , град		W_a , мДж/м ²		g , мДж/м ²		
		вода	глицерин	по воде	по глицерину	g	g^d	g^p
ПП	исх.	92	78	70,3	76,6	29,3	26,1	3,2
	обр.	46	39	123,4	112,7	52,5	19,2	33,3
ПИ	исх.	76	58	91,6	100,6	45,73	40,7	5,03
	обр.	13	6	144,0	126,4	71,55	17,5	54,04
П(ТФЭ-ГФП)	исх.	111	90	46,7	63,4	30,19	30,09	0,10
	обр.	85	66	79,14	83,0	37,83	35,04	2,79
ПП – полипропилен, ПИ – полиимид, П(ТФЭ-ГФП) – сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом								

Плазмообработанный полимер подвергается металлизации такими методами [70], как вакуумное термо– и магнетронное напыление, осаждение при разложении металлоорганических соединений и т.д.

В работе [69] сообщаются результаты по адгезии алюминия, нанесенного методом вакуумного термо-распыления, для ряда полимеров до и после обработки в плазме гелия, кислорода и смеси (O_2+CF_4). Данные, приведенные в таблице 2 [69,с.18], показывают, что в результате плазменной обработки у всех

исследованных полимеров уменьшаются краевые углы смачивания и повышается адгезия.

Таблица 2 - Угол смачивания (θ) по воде и адгезия для ряда промышленных полимерных пленок*, обработанных в плазме

Полимер	θ , град/ адгезия			
	исходные значения	O ₂	(CF ₄ + O ₂)	He
ПК	72/В	39/А	< 15/А	37/А
ПСУ	70/А	25/А	< 15/А	26/А
ПЭФ	66/С	29/А	30/А	29/А
ПВДФ	71/С	40/А	70/А	57/А
ПП	98/С	40/А	72/А	53/А
ПЭ	90/С	-	20/А	50/А
ПС	83/В	15/А	< 15/А	26/А
ПК – поликарбонат, ПСУ – полисульфон, ПЭФ – полиэфир, ПВДФ – поливинилиденфторид, ПС – полистирол, ПЭ - полиэтилен адгезия определена методом отрыва напыленного слоя алюминия с помощью специальной липкой ленты Scotch 810 : А – очень хорошая, В – хорошая, С – средняя				

На практике широко применяется предварительная плазменная активация полимерной поверхности с последующим проведением пост-плазменной прививки мономеров, содержащие винильную связь, обычными методами получения полимеров, например, в растворе [3,71].

При осуществлении модификации немаловажным является не утратить с течением времени приобретенные путем обработки плазмой поверхностные характеристики.

Сообщается [52,72], что у плазма-обработанных полимеров при долговременном хранении на воздухе начинают понижаться адгезионные свойства, хотя они не достигают тех значений, которые были у исходных полимеров. Так, в работе [72,с.51] приводятся данные, что при хранении полимера, модифицированного в плазме азота, наблюдается уменьшение концентрации полярных функциональных групп в тонком приповерхностном слое, которое авторы объясняют перераспределением этих групп с поверхности в объем полимера вследствие релаксационных процессов. Одновременно в обратном направлении идет процесс перехода низкомолекулярных примесей и олигомеров из объема полимера на поверхность [73].

В целом, конечное состояние поверхности формируется в результате двух противоположных процессов: с одной стороны, углеводородные группы стремятся выйти из объема на поверхность (при этом поверхностная энергия понижается), а с другой стороны–сформированные между кислород-содержащими группами водородные связи загораживают им выход [74]. Так, для полипропилена, обработанного в плазме тлеющего разряда в среде воздуха, установлено, что при хранении на воздухе в течение 20 дней полярная

компонента поверхностной энергии уменьшилась в 2 раза за счет миграции с поверхности в объем [75]. Исследования показали, что более всего процессу старения подвержен полипропилен, наиболее стойкими к старению оказались полиэтилен и полиимид [73]. При активировании поверхности полимерных материалов газоразрядной плазмой могут образовываться двойные связи, по которым происходит окисление с образованием кислородсодержащих групп при длительном хранении полимера на воздухе [72].

Плазмохимическое инициирование используют для получения привитых полимеров с целью иммобилизации катализаторов полимеризации [76]. Так, была проведена пост-плазменная прививка метилметакрилата, акриловой кислоты и метакриловой кислоты к порошкообразному полиэтилену [76]. Установлено, что прививка акриловой кислоты на полиэтилен при плазмоиницированной (предварительная обработка ПЭ в течение 10 мин в плазме гелия при давлении $9,3 \cdot 10^2$ Па) и при γ -инициированной пост-полимеризации имеют сходные кинетические кривые накопления (рисунок 1) привитой полиакриловой кислоты (ПАК) при дозе 40 кГр [77]:

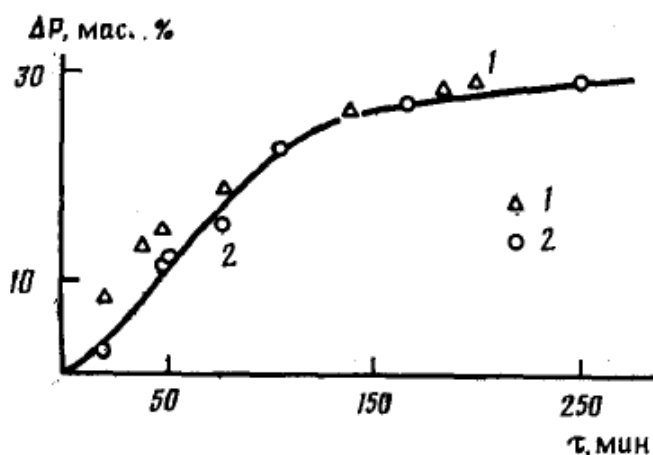


Рисунок 1- Кинетическая кривая накопления привитой ПАК на ПЭ при плазмоинициированной пост-полимеризации (1) и γ -инициированной пост-полимеризации при облучении дозой 40 кГр (2); температура прививки 323 К

Исходя из полученных данных [77] делается вывод о том, что в некоторых случаях плазма-индуцированная прививка энергетически и с точки зрения условий проведения процесса видится более предпочтительной по сравнению с радиационно-инициированной [78].

1.4 Металлизация полимерных материалов

Металлизированные полимерные материалы комплексом своих физико-механических, химических, а также эксплуатационных свойств проявляют значительное отличие, как от полимеров, так и от металлов. Характерные для полимеров малая плотность и минимальная трудоемкость при переработке в сочетании с такими преимуществами металлов, как тепло-, электропроводность и высокая твердость делают металлизированные пластические массы привлекательными в практическом отношении для многих отраслей

промышленности [6,с.7]. Сделать процесс металлизации полимерных материалов более дешевым и универсальным является важной задачей, позволяющей снизить себестоимость конечного продукта.

Металлизация поверхности полимерных материалов позволяет избежать таких недостатков, которые характерны для полимерных материалов, как низкая изнosoустойчивость, плохая теплопроводность, пониженная устойчивость к воздействию света и растворителям, невозможность соединения деталей пайкой, отсутствие электропроводности, выделение газообразных продуктов и процессы деструкции, связанные с постепенным старением [80,с.6].

Способ формования пластмасс определяет свойства поверхности и качество последующей металлизации. Наиболее подходящим для последующей химической металлизации является прессование. На практике широко используется формование литьем и экструзия как более производительные [79,с.22].

Для нанесения металлического покрытия на полимерную поверхность необходимо выполнение следующих условий [81,с.14]: 1) покрытие должно иметь достаточно прочное сцепление с основой; 2) пластмасса и металлическое покрытие должны обладать определенными физико-механическими свойствами, обуславливающими их совместное применение; 3) пластмасса должна иметь такие химические свойства, которые позволяли бы легко обрабатывать ее в приемлемых растворах и оборудовании; 4) доступность применяемых материалов и экономическая эффективность технологического процесса нанесения покрытий.

Перечисленным условиям удовлетворяет ограниченное число полимерных материалов. Фактически для получения металлических покрытий используют только модифицированные пластмассы, т.е. специально изготовленные для этих целей. Наибольшее практическое применение получили акрилонитрил-бутадиен-стирольные (АБС) полимерные материалы [6,с.8], где сополимер акрилонитрила и стирола является каркасом, в котором равномерно распределены макромолекулы полибутадиена в виде глобул. Благодаря такому строению пластики АБС легко обрабатываются в растворах травления с получением довольно высокой прочности сцепления с металлом. Полистирол, несмотря на схожесть своей структуры и свойств с АБС пластмассами, широкого практического применения не имеет из-за низкого сцепления покрытия с основой [6,с.27].

Представляет практический интерес нанесение металлических покрытий на полипропилен. Полипропилен характеризуется высокими механическими и химическими свойствами, в его структуре чередуются аморфная и кристаллическая фазы [82,с.55]. Травление для полипропилена идет избирательно, поскольку аморфная фаза заполняет пространства между глобулами кристаллической фазы, в результате чего поверхности приобретает оптимальную шероховатость [6,с.16]. Полипропилен имеет преимущества перед АБС пластмассами, выражающиеся в более низкой водопоглощаемости,

стойкости к атмосферным воздействиям, термостойкости и низкой напряженности поверхностного слоя, что упрощает формование из него различных деталей. Однако полипропилен имеет такой недостаток, как высокий коэффициент линейного теплового расширения, означающий значительную усадку [82,с.56].

Для изготовления деталей специального назначения на практике нашли применение такие пластические массы, как поликарбонат, полисульфон, полифениленоксид, полиамиды, полиэфиры, полиацетали, полиакрилаты и другие. Номенклатура полимерных материалов, применяемых для нанесения на них металлопокрытий, непрерывно расширяется [83].

Модификация полимеров, специально предназначенная для дальнейшей металлизации поверхности, должна заключаться в прививке к поверхности исходного полимера полярных функциональных групп для придания гидрофильности с преимущественной ориентацией полярных групп в поверхностных и граничных слоях полимерных материалов. Это оказывает большое влияние на смачиваемость, адгезию, фрикционные и электрические свойства, биосовместимость и другие характеристики полимеров. В этой связи представляют интерес полимеры с лабильной трехмерной структурой [84,с.135], обусловленной наличием в полимере-матрице кластеров, состоящих из металлосодержащих полярных микрообластей.

Свойства металлизированных пластмасс в значительной степени определяются во-первых, свойствами полимерной подложки и способа ее переработки в детали, во-вторых, свойствами промежуточного слоя, формируемого травлением, химической металлизацией или другими способами нанесения токопроводящего подслоя, и в- третьих, свойствами металлического покрытия (толщиной, структурой, видом металлов и способом отделки) [80,с.22].

На практике применяют различные способы нанесения металлических покрытий на пластмассы, среди которых можно назвать: газотермическое напыление с последующей магнитно-импульсной обработкой [85], металлизация в вакууме с последующей обработкой электромагнитным излучением [69], термическое разложение соединения соответствующего металла в неокислительной атмосфере [80,с.18], микроплазменная обработка [69], нанесение светочувствительных дисперсий, катализирующих дальнейшее осаждение металла химическим путем и др. Следует отметить, что все перечисленные способы металлизации пластических материалов требуют дорогостоящего специального оборудования и сложны в реализации.

Известно, что полимеры с высокой степенью сопряжения проявляют полупроводниковые свойства, при этом проводимость без использования допирующих добавок составляет 10^{-9} - 10^{-13} Ом⁻¹·см⁻¹ [86]. Кроме того, отмечается, что заряженная полимерная цепь бывает неустойчива к атмосферной влаге, и широкое применение таких полимеров сдерживается высокими производственными расходами, низкой растворимостью в органических растворителях.

Наибольшее применение в промышленности получили такие методы металлизации, как напыление жидкого металла, вакуумное напыление, химико-электролитическая металлизация [79,с.5,6]. Среди них способ нанесения расплавленного металла с помощью сжатого воздуха характеризуется рядом недостатков, выражающихся в большой неравномерности покрытий, довольно грубой поверхности слоя металла и весьма слабым сцеплением нанесенного металла с подложкой.

Вакуумное напыление [80,с.14], при котором пары металла конденсируют на полимерной поверхности в специальных вакуумных установках, хотя и эффективен для получения тонких (0,1-1,0 мкм) слоев металла, однако дает покрытия со слабой износоустойчивостью и, кроме того, имеет значительно больший расход материалов и электроэнергии.

Помимо этого, применяются разработки электропроводящих полимерных материалов, основанные на использовании проводящих наполнителей, в качестве которых предлагаются карбиды, нитриды и карбонитриды титана [87], электропроводящих полиолефиновых композитов на основе смесей полиэтиленов (ПЭ) и полипропиленов (ПП) с техническим углеродом при различном порядке совмещения компонентов [88].

Химико-электролитический способ является классической технологией металлизации полимерных материалов, при котором пластмассовые детали обрабатываются в растворах и химически получают токопроводящий слой [79,с.6]. Затем полученный токопроводящий слой затягивают химическим восстановлением металла или электрохимическим путем до необходимой толщины. Таким способом можно металлизировать самые разные изделия как по виду, так и толщине покрытия, при этом не требуется сложного оборудования, и можно обеспечить получение равномерных по толщине покрытий и хорошее сцепление их с основой.

Отличительным признаком этой технологии является проведение операций сенсibilизации и активирования, при которых используются драгоценные металлы (в основном, палладий) [6,с.38,43]. Применение в качестве восстановителей ионов металлов переменной валентности нижних степеней окисления (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{2+} , Co^{2+}) для получения металлических покрытий путем химического восстановления не нашло распространения, поскольку процессы с их участием не обладают достаточными автокаталитическими свойствами [80,с.26].

Предложены различные способы химического восстановления в растворах: в качестве восстановителей применяют гипофосфит натрия или борогидрид натрия и в результате получают фосфор- и борсодержащие покрытия с повышенной твердостью [6,с.58]. Применяемые для металлизации растворы, как правило, являются щелочными. Это обусловлено тем, что чем больше pH раствора, тем выше восстанавливающая способность водородсодержащих соединений.

Предложена технология металлизации полиимидных (ПИ) пленок, которая основана на нетравмирующей гетерогенной химической модификации

поверхности пленки, заключающейся в диффузионном хелатировании поверхности катионами серебра с последующим его восстановлением в присутствии борогидрида натрия до металлического серебра [89].

В работе [90] для химической активации поверхности полипропилена использован метод бромирования с последующим гидролизом связи углерод-галоген щелочью, при этом поверхность приобретает способность к иммобилизации ионов серебра (I) и меди (II).

Внимание привлекают полимер-металлические нанокомпозиты, благодаря уникальным свойствам – электролитным, каталитическим и т.д., получаемые восстановлением ионов металла или их комплексов в полимерных растворах. Сообщается, что реализовано лишь несколько типов наноматериалов – наноструктурная никелевая фольга, магнитомягкий сплав «Файнмент», многослойные полупроводниковые гетероструктуры, сверхтвердые нитридные пленки и др [91].

Использование методов химической металлизации пластических масс предусматривает последовательное проведение следующих стадий [79,с.7]:

- подготовка поверхности, при которой осуществляют обезжиривание и травление для создания шероховатой поверхности, определяющей в последующем равномерность и сцепление покрытия;
- сенсibilизация поверхности;
- активация растворами драгоценных металлов (Au, Pt, Pd);
- промывание;
- металлизация;
- промывание.

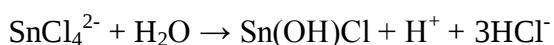
Для травления используют растворы, которые селективно воздействуют на разные фазовые составляющие полимера. Травящий агент способен проникать вглубь полимера. При этом различают случаи, когда скорости диффузии и травления одинаковы, скорость диффузии выше скорости травления и вариант, когда скорость диффузии меньше скорости травления. Для травления пластмасс важно, чтобы обработка затрагивала только поверхностные слои, поэтому наиболее подходит третий случай [79,с.10]. В промышленности для травления пластмасс используют растворы серной кислоты с сильными окислителями, такими как хромовый ангидрид, бихромат калия или натрия [92].

В патенте РФ 2077605 заявлен травильный раствор на основе йодноватистого калия и серной кислоты. Йодноватокислый калий окисляет поверхностный слой пластмассы с образованием карбоксильных групп, модифицирующих поверхность и приводящих к возникновению химических связей между пластиком и токопроводящим сульфидным подслоем, покрытым металлом. В итоге обеспечивается прочное сцепление металлического покрытия с пластмассой. Преимуществом является то, что раствор не содержит ионы шестивалентного хрома, что значительно повышает экологическую безопасность его эксплуатации. Токопроводящий слой наносят по методу Головчанской Р. Г. и Кругликова С.С., по которому образец погружают в сорбционный раствор, содержащий 100 г/л хлорида цинка и 25%-ный водный

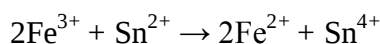
раствор аммиака (рН 8-10), проводят гидролиз, промывают водой и обрабатывают раствором сульфита натрия (100 г/л). По окончании образец погружают в раствор нитрата свинца (100 г/л) и промывают водой.

В стадии активации [6,с.43] поверхность приобретает каталитические свойства, которые обеспечивают инициирование реакции химического восстановления металла. В качестве активатора используют раствор одного из благородных металлов, обычно растворы палладия [93].

Сенсибилизация - это процесс обработки поверхности раствором восстановителя [6,с.38], в качестве которого используют кислые растворы хлорида олова (II). Содержащиеся в них ионы Sn^{2+} (в виде SnCl_4^{2-}) сорбируются поверхностью диэлектрика и при последующей промывке подвергаются гидролизу, с образованием малорастворимых продуктов $\text{Sn}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5}$ и более сложных химических соединений [6,с.38]:

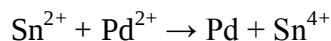


Они прочно закрепляются на обрабатываемой поверхности. При оптимальном количестве Sn^{2+} на поверхности каталитические центры плотно и равномерно укладываются при последующем активировании, что способствует хорошей адгезии покрытия с основой [6]. При избытке ионов Sn^{2+} покрытие получается рыхлое, легко отслаивающееся, если ионов олова будет не хватать, покрытие будет неравномерное. Наличие в растворах сенсибилизации ионов Fe^{2+} способствует снижению концентрации двуххлористого олова вследствие протекания реакции [6,с.39]:



В результате сенсибилизации поверхность приобретает равномерную смачиваемость водой как главное условие для эффективной металлизации. Поэтому в случае недостаточной гидрофильности поверхности подготовительные операции повторяют заново [83,94].

В процессе активирования сенсибилизированная поверхность обрабатывается растворами соединений каталитически активных металлов. Условно процесс идет по реакции [6,с.40]:



Применение соединений серебра в качестве растворов активирования применяются обычно перед химическим меднением. Для меднения наилучшим раствором активирования являются соли золота [6,с.75]. На практике многократно повторяя операции сенсибилизации и активирования можно добиться высокой смачиваемости поверхности и в результате удастся получить металлические покрытия значительной толщины [93]. Чтобы повысить адгезию покрытия с полимерной основой рекомендуется поверхность после сенсибилизации и активирования подвергать обязательному высушиванию [83,94].

Следует отметить, что описанный способ активации не обладает селективностью, и поэтому активируются практически все обрабатываемые поверхности, что приводит к нерациональному расходу материалов, электроэнергии, а также затрудняет автоматизацию процесса [81].

Недостатком методов химической металлизации пластмасс является многостадийность процесса и необходимость использования солей драгоценных металлов. Кроме того, проведение таких процессов сопровождается большим объемом промывных сточных вод, что отрицательно влияет на экологические аспекты и с экономической точки зрения требует вложения определенных затрат на проведение очистных мероприятий [80,с.57].

В целях упрощения технологии, удешевления и одновременном обеспечении безопасности производства предложен способ металлизации, включающий предварительную химическую активацию поверхности с использованием в качестве активатора глиоксалевой или щавелевой кислоты [95]. При этом упоминается, что изобретение может применяться для производства катализаторов.

Основной операцией при получении электропроводного слоя является химическое восстановление металлов, протекающее на поверхности полимерного материала. В соответствии с классической технологией металлизации полимерных материалов, использующей драгоценные металлы, электропроводный слой формируется нанесенными химическим путем металлическими покрытиями, как правило, медными и никелевыми [79,83,92,94,96-98], то есть первичный слой металлизации представляет собой химическое меднение, наносимое толщиной до 1 мкм или никелирование с толщиной 1-5 мкм [79,с.23].

Химическое никелирование проводят на предварительно активированной соединениями палладия поверхности пластмассы [79,с.29] до получения сплошного покрытия. Толщина покрытия 0,3-0,8 мкм обеспечивает электропроводность, которой достаточно для последующего нанесения покрытия электрохимическим путем. Используемый для химического никелирования раствор имеет состав [99], г/л: сернокислый никель 25, гипофосфит натрия 19, гидроокись аммония 0,64, уксусная кислота 1,2, уксуснокислый натрий 6,0, сернокислый аммоний 1,4, борная кислота 1,2; pH=5,5-5,8 (поддерживают за счет 10%-ного раствора серной кислоты).

По сравнению с металлами многие пластмассы имеют низкие показатели по жесткости и теплостойкости и высокое значение коэффициента линейного теплового расширения [100], вследствие чего для химического никелирования не рекомендуется использовать растворы с повышенной рабочей температурой (выше 60⁰C), а также растворы, дающие напряженные осадки. Кроме выше упомянутого, химическое никелирование пластмасс проводят в низкотемпературных гипофосфитных растворах, кислых с pH = 4-7 или щелочных с pH = 8-11 [6,с.103]. Наибольшее промышленное распространение имеют щелочные аммиачные растворы [79,с.29].

Химическое меднение, также как и никелирование, имеет каталитическую природу с осаждением металла сначала только на активированной поверхности с дальнейшим автокаталитическим продолжением процесса [6,с.77], в котором слой меди в качестве промежуточного слоя выполняет упрочняющие и демпфирующие функции, сглаживает напряжения, возникающие при перепадах температуры, а также выравнивает различия в коэффициентах теплового расширения пластмассы и металла.

Вместе с тем, химическое меднение может выступать в качестве самостоятельной операции упрочнения пластмасс вследствие того, что химическая медь эластичнее других металлических химических покрытий. Для химического меднения подходят растворы активирования, содержащие серебро. При этом качестве восстановителя используют формальдегид [6,с.77]. Предлагаемые рецептуры составов растворов меднения [94] содержат соли двухвалентной меди, комплексообразователь (виннокислый, трилонатный, лимоннокислый, глицериновый и другие), восстановитель (формалин), стабилизирующие и ускоряющие добавки, гидроксид натрия для поддержания pH раствора.

Для химического серебрения используют реакцию восстановления ионов серебра альдегидом, открытой Либихом [6,с.123] и проводят из растворов, содержащих комплексную соль серебра и глюкозу в качестве восстановителя.

Нанесение гальванических покрытий на полимерные материалы имеет ряд особенностей [101]:

- для полного погружения полимерных образцов в раствор необходимо подвешивать к ним грузила, иначе они будут плавать на поверхности;
- наличие тонкого электропроводного подслоя, который повреждается при небольших механических воздействиях и растворяется в агрессивных электролитах [81,с.58];
- особый режим нанесения гальванических покрытий на пластмассовые детали, заключающийся в том, что сначала используют малые плотности тока порядка $0,5-1 \text{ А/дм}^2$ во избежание биполярного эффекта [102] вследствие ограниченной электропроводности. Как правило, в качестве первого гальванического подслоя служит матовая медь, которая одновременно выполняет роль буфера между пластмассой и блестящим никелем [93] и усиливает адгезию электропроводного подслоя и последующего покрытия.

Тщательность подготовки поверхности и природа пластмассы определяют прочность сцепления металлических покрытий с полимерной поверхностью, которая варьируется в пределах от 140 до 500 кгс/см² [79,с.7]. Следует отметить, что адгезия между полимерной поверхностью и металлом является наиболее важным критерием практической пригодности металлизированных пластмасс. Адгезия оказывает влияние на другие свойства металлизированных полимеров, такие, как теплоемкость, износостойкость, прочность. Прочность сцепления металлического покрытия к полимерной основе считается достаточной при величине порядка 0,8-1,5 кН/м на отслаивание или около 14 МПа на отрыв [6,с.10]. С целью обеспечения высокой адгезии на

поверхность пластмасс наносят специальные адгезионные слои [6,с.24], в качестве которых используют термореактивные смолы, например, полиамидоэпоксидные, фенолформальдегидные, мочевиноформальдегидные, алкидные, полиамиды, и полиэферы. Адгезионные слои применяют для таких пластмасс [80], которые не могут металлизироваться непосредственно, например, на лавсан. Однако слой адгезива может ухудшать электрические свойства основного материала и более легко подвергаться старению, и поэтому непосредственная металлизация диэлектрика является предпочтительной [6].

Известно, что на структуру поверхности полимера оказывает влияние способ формования поверхности, определяющий характер адгезионного контакта, описанию которого посвящены работы [103,104]. В работах [94,105,106] приводится обзорный материал, касающийся сцепления металла с полимерной поверхностью. Характер адгезионного контакта следует рассматривать на двух уровнях. Для описания адгезионного контакта на кинетическом уровне [105] (микроуровень) описывается взаимодействие различных фрагментов полимерной цепи с атомами металла и при этом необходимо знать вид связи, ее энергию и длину контактирующих поверхностей. На макроуровне [106] рассматриваются механические зацепки металла, для чего важно знать структуру поверхности полимера, его когезионная прочность и т. д.

Исследование металлизированных полимеров с помощью рентгеновской фотоэлектрической спектроскопии показало [107], что медь, никель и хром образуют с полимерной подложкой комплексы хелатного типа, что подтверждает образование донорно-акцепторной связи. Энергия донорно-акцепторной связи по данным работы [108] составляет 30 кДж/моль, что дает основание сделать вывод о том, что взаимодействие на микроуровне определяется донорно-акцепторными связями.

Механическая теория, которой придерживаются в случае химической металлизации, прочность связи металлических покрытий на пластмассовых деталях объясняет анкерным зацеплением металла в углублениях на поверхности протравленной пластмассы с образованием механических замков типа «ласточкин хвост» [6,с.16]. Тем не менее, механическая теория не объясняет увеличение адгезии со временем, а также ее уменьшение вследствие коррозионных процессов. Кроме того, теория не учитывала химическое взаимодействие между металлом покрытия и полимерной поверхностью.

При изучении адгезионного взаимодействия на границе медь-диэлектрик [109] на отслоенном металле (когезионное разрушение) обнаружены палладий (II), олово (II), медь (II), палладий и медь в нулевой степени окисления. Исследователи в каждом случае металлизации для объяснения адгезионного контакта учитывают и механические, и химические факторы, что говорит о том, что для обеспечения достаточного сцепления покрытия с полимерной подложкой необходимо придать поверхности шероховатость, однако этого недостаточно. Следует учитывать влияние на адгезию следующих факторов [80,с.40]:

- прочностные свойства самой пластмассы, так как разрушение, как правило, происходит в поверхностном слое пластмассы;
- наличие полярных функциональных групп на поверхности;
- присутствие различных неорганических и органических промоторов адгезии;
- выпотевание низкомолекулярных веществ из объема на поверхность;
- прочность и условия осаждения токопроводящих слоев.

Путем химического восстановления в растворах можно осадить и дисперсионные покрытия [6,с.59], которые представляют собой слой металла, содержащего включения твердых частиц других материалов — каолина, талька, графита, корунда, карбидов, боридов, оксидов металлов. Такие композиционные покрытия обладают ценными свойствами — высокой твердостью и износостойкостью [110,с.133].

Стойкость металлизированных пластмасс к колебаниям температуры зависит от разности коэффициентов теплового расширения пластмассы и металлического покрытия, от соотношения толщины детали и покрытия, от прочности сцепления и структуры промежуточного слоя, а также от внутренних напряжений в металлическом покрытии [6,с.10]. Поэтому коэффициент теплового расширения пластмасс стараются уменьшить путем введения минеральных наполнителей.

Металлизированные пластмассы более устойчивы к коррозии, чем металлические детали с такими же покрытиями. Объясняется это тем, что пластмасса не участвует в образовании гальванических микропар, а при появлении коррозионного питтинга отверстия не углубляются, а только расширяются [109]. Обычно металлизированные пластмассы корродируют по механизму, характерному для анодной защиты [80,с.23]: растворяется подслой меди, и вследствие этого на поверхности появляются зеленые или темно-коричневые пятна продуктов коррозии. При более длительном процессе коррозии подтравливаются химически осажденные слои металла, особенно никеля, уменьшается адгезия, появляются точечные вздутия. На такой вид коррозионного разрушения оказывает влияние природа металлизированной пластмассы. Так, полипропиленовые детали более устойчивы, чем детали из АБС-пластика [6,с.18].

Для металлизации полимерных материалов важны соответствие материалов, форма детали и способ создания поверхностной электропроводности на пластмассе [80,с.57]. Это значит, что должна быть небольшая разница коэффициентов теплового расширения металла и пластмассы (не больше одного порядка) и достаточно прочной связь между покрытием и основой (порядка одного или нескольких кН/м) при помощи достаточно толстого (1 мкм) промежуточного слоя.

Наряду с палладиевой технологией активации полимерных материалов предложены и беспалладиевые технологии [80,с.56], идущие через образование сульфидов, токопроводящих полимеров и т.д.

Коррозия стальных трубопроводов является важной проблемой нефтегазовой отрасли и причиной значительных дополнительных затрат, в первую очередь, на регулярную замену труб. Одним из решений этой проблемы является применение полимерных труб – для строительства трубопроводов в тех случаях, когда позволяют рабочие давление и температура. Полимерные трубы, по сравнению с трубами из других материалов, стабильны в агрессивных средах [7].

Однако следует иметь в виду, что при эксплуатации технологических трубопроводов из полимерных труб серьезную пожарную опасность представляет статическое электричество, поскольку возникающие искровые разряды могут превышать минимальную энергию, необходимую для зажигания горючих сред. Для защиты полимерных трубопроводов от зарядов статического электричества предусматривают обеспечение отвода возникающих электростатических зарядов путем увеличения проводимости самих материалов, что становится возможным при нанесении токопроводящего слоя на полимерную поверхность.

Кроме того, необходимость металлизации полимеров обусловлена низкой проницаемостью полимеров, из которых изготовляют трубы. В этих условиях диффузия жидких углеводородов через стенку трубы может вызывать ее набухание и снижение прочности. Поэтому при прокладке нефтепроводов эффективны многослойные полиэтиленовые трубы с барьерными слоями из алюминия, предотвращающие диффузию углеводородов в окружающую среду.

Перспективы применения металлизированных полимерных труб для продления срока службы промысловых трубопроводов очевидны. Их применение позволит существенно снизить риск загрязнения окружающей среды, сэкономить денежные вложения на замене труб [7].

В этой связи следует упомянуть завод нефтехимического профиля компании Шеврон (г.Атырау) по производству полимерных труб, где выпускают металлизированную полимерную продукцию в виде слоев полимера и металла, соединенных адгезивом. Слой адгезива может вызвать понижение электропроводности, к тому же быстрее подвержен старению, в связи с этим более предпочтительной видится непосредственная металлизация полимерной поверхности.

Однако использование немодифицированных полимеров в этом качестве не обеспечивает требуемой адгезии металла к полимерной поверхности. Практическая пригодность металлизированных пластмасс определяется, в первую очередь, адгезией между металлом и полимерной матрицей. Поскольку все операции в процессе металлизации идут в водных растворах, основное условие для успешной работы – это хорошая смачиваемость образца. В технологии классической металлизации полимеров этого добиваются травлением исходных материалов агрессивными реагентами (концентрированная серная кислота, растворы бихроматов и т.д.), что сопровождается большим количеством промывных вод [8,с.48].

Поверхностная модификация полимерных материалов путем радиационной и пост-плазменной прививки полярных функциональных групп придает необходимую гидрофильность поверхности, позволяя избежать операции травления агрессивными реагентами. Модификация полимеров, специально предназначенных для дальнейшей металлизации поверхности, призвана обеспечить размещение полярных функциональных групп в поверхностных слоях полимерных материалов. Это оказывает большое влияние на такие поверхностные характеристики, как смачиваемость, адгезия, фрикционные и электрические свойства, биосовместимость и другие характеристики полимеров [8,с.48].

Применение модифицированных полимерных материалов, покрытых металлами, для изготовления трубопроводов является экологически оправданным и экономически выгодной альтернативой металлическим трубам, позволяет снизить материальные затраты, сократить сроки проведения работ, повысить надёжность и увеличить долговечность продукта.

1.5 Нанесение композиционных покрытий на поверхность полимерных материалов

Большой практический интерес представляют композиционные покрытия, основой которых служат различные пластические материалы. Функциональные свойства многих изделий во многом зависят от структуры и свойств поверхностных слоев. Модификация поверхностных слоев позволяет формировать покрытия, обладающие уникальным сочетанием свойств, которые принципиально отличаются от свойств материалов, обработанных традиционными методами. Присутствие дисперсных частиц в электролите и их осаждение вместе с металлом определяет специфические условия кристаллизации металла и состав композиционных покрытий [110].

Одним из актуальных направлений функциональной гальванотехники является получение композиционных электрохимических покрытий (КЭП), состоящих из включений металлических и неметаллических компонентов и создаваемых катодным восстановлением металла под действием электрического тока от внешнего источника [11]. Такие покрытия сочетают в себе свойства металлов или их сплавов и неметаллов.

Получение композиционных покрытий в электрохимических системах дает ряд преимуществ, таких, как относительная простота его технологии, оборудования, доступность для широкого внедрения в производство и незначительная энергоемкость процесса. Среди преимуществ технологии КЭП [111] следует указать такие, как возможность получения непосредственно на поверхности изделия защитного покрытия необходимой и регулируемой толщины, отсутствие необходимости последующей термо- и механической обработки, получение компактных, практически беспористых материалов, использование экономичных электрохимических методов и приемов; использование сравнительно низких температур (ниже 100° С) для нанесения высокотвердых и износостойких покрытий.

Известным способом получения таких покрытий является электрохимическое осаждение из электролитов-суспензий [110,с.141], содержащих частицы диэлектрика, введенных в диспергированном состоянии. При этом дисперсные частицы за счет периодического или непрерывного перемешивания электролита находятся в статическом или динамическом контакте с поверхностью катода. Присутствие дисперсных частиц в электролите и их осаждение вместе с металлом определяет специфические условия кристаллизации металла и состав композиционных покрытий. Технология позволяет варьировать микроструктуру покрытий, природу и гранулометрические характеристики дисперсной фазы диэлектрика. Основным его недостатком является плохое зарастание частиц диэлектрика металлом, что ухудшает свойства покрытий.

Гальванический способ получения композиционных покрытий имеет недостатки [111], к которым относятся: необходимость интенсивного перемешивания электролита, что усложняет конструкцию гальванической ванны; сложность получения покрытий с высоким содержанием дисперсных частиц; необходимость фильтрации электролита.

На практике для каждой используемой конструкции и условий работы металлических изделий с покрытиями соответствует свой оптимальный вариант формируемой на поверхности матрицы защитной оболочки или защитного слоя. Поэтому специалистами ведется непрерывный поиск все новых и новых видов покрытий.

Практическое применение КЭП зависит от физико-механических свойств металла и покрытия. В процессе получения КЭП происходит улучшение физико-механических и химических свойств [110,с.141] – твердости, предела прочности на растяжение, сжатие и др. Металл покрытия обеспечивает прочность сцепления с основным металлом, захват, удержание и «цементирование» в своем объеме дисперсных частиц. Так, медь в качестве металла покрытия придает противокоррозионные, антифрикционные, притирочные свойства, способствует улучшению паяемости; такое покрытие обеспечивает электропроводность, восстановление размеров детали [110].

Дисперсные материалы придают КЭП ряд ценных свойств, не характерных для металла покрытия. По данным работы [112] соосаждение с основным металлом частиц Al_2O_3 , SiC, MoS_2 , WC, алмаза резко повышают износостойкость покрытия. В работе [113] исследованы трибологические свойства КЭП медь-фуллерен C60. Показано, что при переходе от чистых медных осадков к КЭП шероховатость уменьшается в 1,5-2 раза, а коэффициент трения – скольжения уменьшается вдвое. Наилучшими эксплуатационными характеристиками обладает КЭП медь-фуллерен C60, осажденное при катодной плотности тока 7 А/дм².

Результаты внедрения КЭП на основе хрома и графита, хрома и бора, хрома и кварца в различных отраслях производства свидетельствуют о высокой защитной способности КЭП в условиях горячей и холодной штамповки стали, в коррозионно-абразивных средах, в угледобывающей и перерабатывающей

отраслях, при упрочнении быстро изнашивающихся деталей машин и механизмов, медицинской техники и инструментов [114].

Следует отметить, что при разработке композиционных материалов широко используются высокодисперсные частицы, являющиеся продуктами или отходами различных производств.

Для придания химической стойкости антикоррозионным композиционным материалам исследованы [115,116] наполнители с фракционированным стеклосодержанием, высококремнеземистыми шлаками, золами ТЭЦ, порфиритом, диабазовой мукой. Выявлено оптимальное содержание наполнителя (65-70%), при котором достигается равномерное распределение частиц во всем объеме образца. Исследование физико-механических свойств полученных композиций выявило высокие показатели основных эксплуатационных характеристик: предела прочности при сжатии (40-65 МПа), сопротивление истиранию (0,12-0,20 г/см²) при химической стойкости, достигающей 99,5%.

В качестве дисперсных наполнителей исследованы природный каолин Алексеевского, ракушечник Жетыбайского, фосфогипс Каратауского месторождений [117].

Для получения КЭП используют дисперсные материалы с размером частиц от 0,01 до 50 мкм и более [11]. Размер частиц выбирается в зависимости от толщины КЭП и чистоты поверхности катода [11,111].

Для создания ряда композиционных материалов используют микро- (0,1-1 мкм) и ультрамикрочастицы (1-100 нм) (или субмикрочастицы) [109]. Технически труднее получать, сохранять и классифицировать субмикрочастицы ввиду их более высокой поверхностной энергии и отсутствия промышленных фильтров для разделения. Минимальные отверстия металлических промышленных сит в соответствии с международными стандартами составляют 40-50 мкм [111,с.72].

Механические и эксплуатационные свойства композиционных электрохимических покрытий зависят от структуры матрицы, концентрации и свойств дисперсной фазы [80]. Свойства композиционных электрохимических покрытий формируются в процессе электролиза. Прочностные свойства композиционных электрохимических покрытий лучше, чем чистых покрытий, не только при нормальных условиях, но и после высокотемпературной обработки. Химически осаждаемые композиционные покрытия отличаются от получаемых электрохимически тем, что содержат больше включенных частиц [111,с.101].

Основное требование при применении дисперсных частиц — индифферентность к составу электролита [11]. Дисперсные частицы обладают свойством повышенной адсорбции ионов электролита и других добавок. Чем меньше размер частиц и больше искажена кристаллическая решетка материала частиц и их кристаллографическая форма, тем легче они захватываются металлом за счет микрошероховатости их поверхности.

Дисперсные материалы, внедряясь в электрохимически осаждаемый металл или контактируя с его поверхностью, нарушают кристаллическую

структуру и образуют дефекты (дислокации) в кристаллической решетке, что приводит к упрочнению металла [110,с.14].

Мелкая фракция (порядка $10^{-7} - 10^{-6}$ м) будет блокировать рост крупных кристаллов металла, и выступать в роли центров электрокристаллизации, способствуя формированию мелкокристаллической структуры покрытия [111,с.86].

Установлена возможность соосаждения с никелем частиц карбида кремния размером до 100 мкм [112]. Применение дисперсных частиц больших размеров затрудняет доставку их к катоду и поддержание во взвешенном состоянии в связи с большой скоростью седиментации.

Композиционные материалы широко используются в структуре нефтегазового оборудования, где одним из важнейших элементов являются трубопроводы, объединяющие всю технологическую цепочку в единый производственный комплекс. Условия эксплуатации трубопроводов многообразны, что и определяет большой выбор имеющихся защитных покрытий, отличающихся эксплуатационными свойствами и технологией нанесения [118,119]. Трубопроводы, работающие при высоких давлениях и температурах, в последние годы изолируются материалами, одним из компонентов которых является стеклоткань или стекловолокно, заметно повышающее прочность покрытий и их термо- и коррозионную стойкость.

Битумные покрытия в сочетании со стекловолокном образуют очень устойчивую изоляцию. Наиболее прочное покрытие получается тогда, когда битум размещается между слоями стекломатериалов [120]. Так, известен Актюбинский завод неметаллических труб (АО «АЗТН»), производящий стекловолоконные трубы на основе полиэфирных, эпоксидных, винилэфирных смол и кварцевого песка, армированные стекловолокном.

Компанией Kendall-Polyken (США) разработан новый тип изоляции, надежно защищающей от коррозии нефте- и газопроводы с помощью трехслойной полимерной композиции: первый слой непосредственно примыкает к трубам, второй – защищает от коррозии, третий – прикрывает изоляцию от повреждений различных типов [121]. Для защиты магистральных нефтепроводов от коррозии по общепринятому международному стандарту используют специальные покрытия, которые наносят намоткой полимерных лент на клеевой основе [122].

Нефтяные битумы продолжают оставаться в ряду основных изоляционных материалов. Опыт широкого внедрения полимеров в виде липких лент, экструдированных оболочек тонкослойных эмалей показал, что они также обладают недостатками – старение и потеря адгезии. Эффективность и долговечность полимеров может быть значительно повышена при их сочетании с битумами, т. е. при применении комбинированных покрытий [123].

Процесс нанесения токопроводящих пленок может быть совмещен с одновременным напылением инертных дисперсных частиц, придающих покрытию дополнительные функциональные свойства [124]. На полученный

токопроводящий слой может быть проведена далее химическая и гальваническая металлизация.

АО «Научно-технологический центр «Парасат» сообщает о создании установки для нанесения наноструктурированных композиционных электролитических покрытий на основе хрома с применением ультразвука для перевода во взвешенное состояние порошка дисперсной фазы с наноразмерными частицами 5-50 нм.

Совершенствуется технология защиты трубопроводов композиционными полимерными покрытиями и особенно это актуально для магистральных газонефтепроводов, являющихся дорогостоящими и металлоемкими сооружениями, поэтому полимерные покрытия должны быть рассчитаны на длительный срок эксплуатации.

Таким образом, анализ имеющихся литературных данных показывает, что совершенствование технологии производства металлизированных полимерных материалов зависит от следующих актуальных задач:

- поиск наиболее рационального способа поверхностного модифицирования пластических масс с целью их последующей металлизации;
- упрощение или исключение операций травления полимерной поверхности с применением агрессивных реагентов, в частности, соединений шестивалентного хрома, нежелательных с экологической точки зрения для окружающей среды;
- разработка более удобных способов формирования токопроводящих промежуточных слоев, а также синтез электропроводных полимерных материалов [80,с.57].

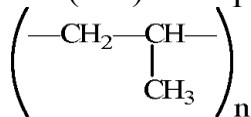
Краткий обзор способов металлизации пластмасс показывает, что самым важным является создание токопроводящего слоя, по которому и будет происходить осаждение металла. Таким образом, способ создания промежуточного электропроводного слоя является главным отличием различных технологий металлизации пластмасс.

В качестве объектов для исследований взяты полимеры, производство которых на сегодняшний день уже освоено нефтехимической отраслью или они названы первоочередными в государственных программах развития страны, предусматривающих расширение линейки производимых отечественной нефтеперерабатывающей промышленностью высокотехнологичных товаров с высокой добавленной стоимостью. В этой связи модификация базовых марок полимеров позволит значительно расширить сферы их применения и выведет нефтехимическую отрасль на новый уровень развития.

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные материалы

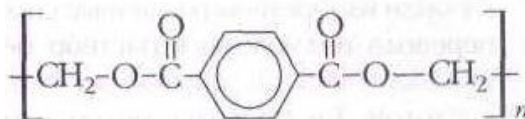
Изотактический полипропилен (ПП) – твердый термопластичный полимер,



температура плавления 165°C , номинальная толщина образца 2 мм, плотность материала 890 кг/м^3 , степень кристалличности 58%, разрушающее напряжение при растяжении 34 МПа, твердость по Бринеллю 61 МПа, коэффициент линейного теплового расширения $1,5 \cdot 10^{-4} 1/\text{град}$, максимальная температура эксплуатации без нагрузки - 150°C [82,с.55], продукция ТОО «Компания Нефтехим LTD», соответствует требованиям ТУ 40486314-004-2014 марки РР Н030.

Полиэтилен низкого давления (ПЭНД) – термопластичный полимерный материал, $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, номинальная толщина образца 2 мм, плотность 960 кг/м^3 , температура плавления $-125-132^{\circ}\text{C}$, степень кристалличности 64%, разрушающее напряжение при растяжении 27 МПа, твердость по Бринеллю 54 МПа, коэффициент линейного теплового расширения $(1-6) \cdot 10^{-4} 1/\text{град}$ [82,с.48], марки ПЭНД 22-12 и ПЭНД 76-17, соответствует ТУ 2243-104-00203335-2007.

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) – для исследований взят аморфный ПЭТ,



твердый прозрачный с серовато-желтоватым оттенком, температура плавления 250°C , плотность аморфного ПЭТ 1330 кг/м^3 , разрушающее напряжение при растяжении 80 МПа, величина коэффициента линейного теплового расширения $6,55 \cdot 10^{-4} 1/\text{град}$ [82,с.335].

Акриловая кислота (АК) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ марки «химически чистый» (ХЧ), использовалась без дополнительной очистки, бесцветная жидкость с резким запахом, растворима в воде и органических растворителях. Плотность $1,05 \text{ г/см}^3$, температура кипения 141°C .

Метакриловая кислота $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ марки «химически чистый» (ХЧ), использовалась без дополнительной очистки, бесцветная жидкость с характерным резким запахом, хорошо растворима в воде и органических растворителях. Плотность $1,02 \text{ г/см}^3$, температура кипения 162°C .

Малеиновая кислота $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ (*цис*-) марки «химически чистый» (ХЧ), использовалась без дополнительной очистки, при обычных условиях твердая, хорошо растворима в воде. Плотность $1,59 \text{ г/см}^3$, температура плавления 135°C .

Для обезжиривания исходных полимерных материалов применяли ацетон марки ЧДА (чистый для анализа) ГОСТ 2603-79.

Для деаэрации использовали аргон (ГОСТ 10157-79).

Для химического меднения использовали раствор состава [79,с.24], г/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 10-15, калий-натрий виннокислый $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (сегнетова соль) - 50-60, NaOH - 10-15, Na_2CO_3 - 2-3, формалин (40%) - 15-20 мл/л, тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 0,0005-0,0010, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 2-3. В объеме воды растворяют соли меди и никеля, в другом объеме - сегнетову соль, NaOH и Na_2CO_3 . Первый раствор вливают в во второй, перемешивая, и доводят объем раствора до заданного. Формалин и стабилизатор вводят в раствор непосредственно перед меднением. Величина pH должна быть в пределах 12,2-12,7.

Химическое никелирование проводят из электролита состава [6,с.107], г/л: сульфат никеля - 30, гипофосфит натрия - 10, уксуснокислый натрий - 10, температура 90°C , $\text{pH} > 5$.

Гальваническое меднение проводили из электролита состава [81,с.112], г/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 200, H_2SO_4 - 50, при плотности тока 1-2 А/дм² и температуре 20°C . Для гальванического никелирования используют электролит состава [81,с.120], г/л: сульфат никеля - 200, сульфат натрия - 140, хлорид натрия - 20, борная кислота - 20, $\text{pH} = 5,5$. Процесс проводят при плотности тока 2 А/дм², температуре 20°C .

В качестве неметаллической фазы использовали диоксид титана, карборунд с размерами частиц менее 30 мкм, ультрадисперсный порошок алмаза (марки АСМ5), оксид титана (IV) марки 7-3 ТУ 6-09-3811-39. Качество медь-фосфорных пленок проверялось по используемым в гальванотехнике стандартным методикам [109]. Толщину покрытия определяли гравиметрическим способом по формуле:

$$h = \frac{m}{S\rho} 10000, \quad (1)$$

где h - толщина покрытия, мкм; m - масса осажденного металла, г; S - поверхность полученного покрытия, см²; ρ - плотность металла, г/см³.

2.2 Методика проведения радиационно-индуцированной прививочной модификации полимеров

Радиационно-индуцированная прививочная модификация изотактического полипропилена проводилась двумя методами - совместное облучение системы полимер-мономер (прямой метод) и предварительное облучение полимера в атмосфере воздуха (пероксидный метод).

2.2.1 Методика проведения радиационно-прививочной модификации полимера «прямым методом»

Радиационно-прививочная полимеризация на поверхность изотактического полипропилена проводилась из водных растворов 5%-ной концентрации следующих мономеров: акриловая, метакриловая и малеиновая кислоты. Образцы полимерных материалов помещали в ампулы с раствором мономера и насыщали аргоном.

Облучение проводили на модернизированном ускорителе электронов прямого действия ЭЛВ-4 на базе индукционного каскадного умножителя (Институт ядерной физики (ИЯФ), Алматы). Катод из гексаборида лантана служит источником электронов. При этом электроны ускоряются с энергией до 1,5 МэВ при максимальной мощности пучка до 40 кВт. Обработка проводилась при комнатной температуре на воздухе мощностью дозы 50 кГр в сутки до поглощенных доз 100, 300, 500 и 750 кГр. (Институт ядерной физики (ИЯФ), Алматы). После извлечения образцы материала промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 80⁰С и между листами фильтровальной бумаги, взвешивали на аналитических весах с точностью 0,0001 г. Степень прививки (α ,%) определяли по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где m_0 и m – массы образцов полипропилена до и после прививки, соответственно, г.

2.2.2 Методика проведения радиационно-прививочной модификации полимера методом предоблучения (пероксидный метод)

Для инициирования прививочной полимеризации полимер облучали в атмосфере воздуха на ускорителе электронов ЭЛВ-4 при комнатной температуре мощностью дозы 50 кГр в сутки до поглощенной дозы 750 кГр. (Институт ядерной физики (ИЯФ), Алматы). После облучения образцы полимеров выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение 7 суток. Прививочная полимеризация на радиационно-пероксидированные полимерные образцы осуществлялась из водных растворов 30% и 70% - ной концентрации, а также чистой акриловой кислоты. Реакционный раствор продували аргоном, колбу плотно закрывали и термостатировали при температуре 80⁰С. После предварительного барботажа в прививочный раствор помещали на определенное время образцы облученных полимеров. Для увеличения скорости прививки использовали инициатор – 1%-ный водный раствор $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Полученные привитые полимерные образцы тщательно отмывались сначала теплой дистиллированной водой, затем слабым раствором NaOH и снова дистиллированной водой от адсорбированных гомополимеров и непрореагировавших мономеров, высушивали до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 80⁰С и между листами фильтровальной бумаги, взвешивали на аналитических весах с точностью 0,0001 г.

Плотность карбоксильных групп, привитых на подложку полимера в результате прививочной полимеризации (S_{COOH} , ммоль/г), определяли по формуле [32,с.112]:

$$S_{\text{COOH}} = \frac{(m - m_0) \cdot 1000}{m M_{\text{AK}}}, \quad (3)$$

где M_{AK} – молекулярная масса акриловой кислоты.

2.3 Метод ИК-спектроскопии

Анализ полученных образцов привитых сополимеров осуществляли методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО, ATR). ИК-спектры записаны на ИК Фурье-спектрометре фирмы Nicolet IS-5 при спектральном разрешении 4 см^{-1} с помощью приставки НПВО из кристалла KRS-5 при угле отражения 45° .

2.4 Метод рентгенофазового анализа

Измерение проводилось на автоматизированном рентгеновском дифрактометре X'PERT PRO MPD.

2.5 Методика определения смачиваемости

Смачиваемость исходных и модифицированных полимерных образцов определялась на приборе «Катетометр» измерением величины краевого угла θ , который образуется на границе твердое тело-жидкость (вода).

2.6 Методика плазменной активации поверхности полимеров и проведение пост-плазменной прививки мономеров

Активацию полимерных образцов проводили в неравновесной плазме тлеющего разряда пониженного давления в среде гелия и кислорода, взятых в равных долях. Условия проведения плазменной обработки: образцы полимерных пластинок размером $1 \times 1\text{ см}$ располагались между электродами, при давлении 100-1000 Па, напряжение на электродах (V) $\approx 100\text{ В}$, ток разряда (I) в пределах 40 мА соответствуют параметрам, характерным для тлеющего разряда, продолжительность обработки - 5 минут. Путем варьирования параметров плазмообработки экспериментально установлены оптимальные условия активации поверхности полимерного материала в плазме пониженного давления в среде кислорода и гелия.

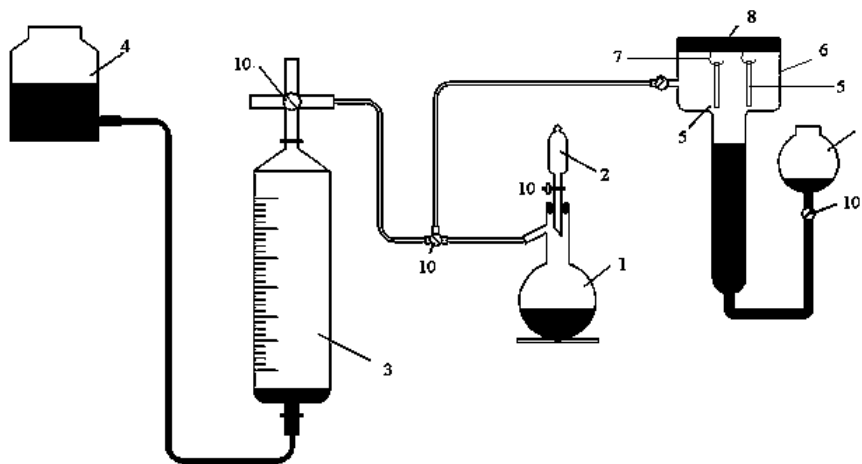
2.7 Метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК)

Для термического анализа исходных и модифицированных полимерных образцов применяли метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), соответствующий ГОСТ Р 55134-2012 (ИСО 11357-1:2009), марки ДСК 131 Setaram с рабочим диапазоном $-170...700^\circ\text{C}$, с системой охлаждения жидким азотом. Образцы массой 1 мг помещали в тигель, второй тигель оставляют пустым. Затем образцы подвергали нагреванию со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

2.8 Методика получения токопроводящих пленок и композиционных покрытий на модифицированной поверхности полимеров

Для получения токопроводящего слоя использовали методику [125], адаптированную для предварительно гидрофилизированной путем радиационно-индуцированной и пост-плазменной прививки полярных функциональных групп полимерной подложки и состоящую из следующих операций: 1) образцы помещают в раствор, содержащий $200\text{ г/л CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на

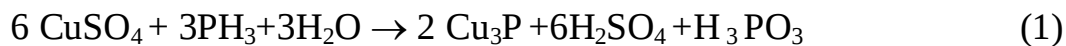
определенное время, в результате ионного обмена ионы меди сорбировались на гидрофилизированном полимерном образце и на поверхности образца остается пленка раствора толщиной 50-70 мкм; 2) обработка поверхности фосфинсодержащим газом. При этом использована установка [126], схема которой приведена на рисунке 2:



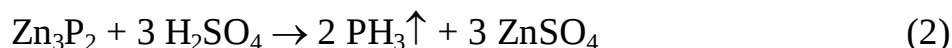
- 1 – реакционный сосуд; 2 – бюретка; 3 – сосуд для сбора фосфинсодержащего газа; 4,9 – уравнильные сосуды; 5 – образец; 6 – камера металлизации; 7 – крючки для подвешивания образцов; 8 - крышка камеры; 10 – кранники

Рисунок 2- Схема установки для получения медьфосфорных пленок

В реакционный сосуд 1 помещали рассчитанное количество фосфида цинка и из бюретки 2 приливали небольшими порциями 30 %- серную кислоту. Выделяющийся при этом фосфинсодержащий газ собирали в емкости 3. При этом при помощи уравнильного сосуда 4 создавали в сборной емкости небольшое разрежение. Образцы 5 помещали в камеру металлизации 6 при помощи крючков 7, установленных на крышке камеры 8. Затем при помощи уравнильных сосудов 4 и 9 перекачивали из сборной емкости 3 необходимое количество газа. Процесс проводили до тех пор, пока не происходило уменьшение объема газа (определялось при помощи изменения объема воды в нижней части камеры). Непрореагировавшую часть фосфинсодержащего газа обезвреживали путем продувки через слой раствора бихромата калия (на рисунке не показано). В качестве запорной жидкости использовалась вода. Образцы после камеры металлизации тщательно промывали проточной водой от побочных продуктов реакции металлизации и сушили на воздухе. Образец, покрытый пленкой фосфида меди, многократно промывали проточной водой до нейтральной реакции и высушивали на воздухе [126]. При этом пленка раствора соли меди преобразуется в фосфид меди по реакции:



Фосфин для исследований получали кислотным разложением порошкообразного технического фосфида цинка [127]:



Композиционные дисперсно-упрочненные покрытия получали по способу, приведенному в работе [124]: дополнительно на смоченную сульфатом меди поверхность образца напыляют частицы карборунда или алмаза выборочно. При последующей обработке изделия фосфин-содержащим газом образуется первичный слой фосфида меди по реакции (1) [125].

Принципиальная схема получения композиционных покрытий, при котором процессы нанесения на поверхность изделия неметаллической фазы и осаждения металла производятся раздельно, показана на рисунке 3 [128]:

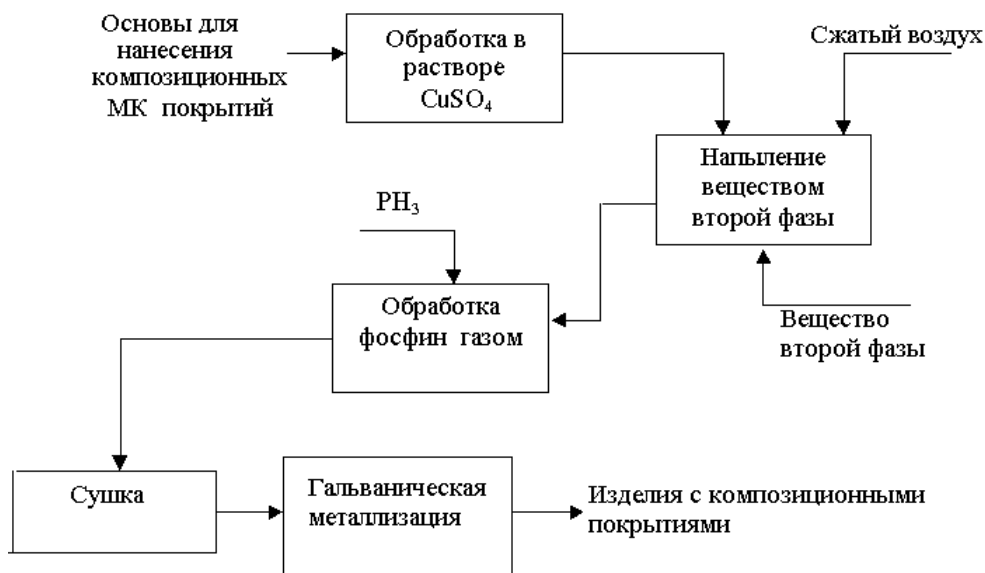
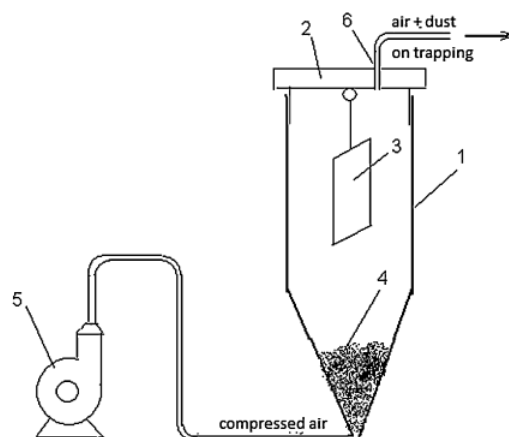


Рисунок 3 - Принципиальная технологическая схема нанесения композиционных покрытий

Фосфид меди обладает достаточной электропроводностью, что позволяет использовать его в качестве промежуточного токопроводящего слоя при последующей химической металлизации, слой которого можно покрыть далее металлической фазой гальваническим способом.

Для исследования процесса получения таких композиционных покрытий использовали образцы полимерных материалов размером 3х1 см, толщина 0,2 см. В экспериментах для напыления неметаллической фазы использовалась установка [127], схема которой показана на рисунке 4. Масса алмазного порошка, напыленного на 1 см² поверхности образца, составляла 1,6-1,8 мг.



1-сосуд с коническим дном, 2- крышка сосуда, 3- образец, 4- алмазный порошок, 5- компрессор, 6- отверстие для вывода воздуха.

Рисунок 4 - Схема установки для нанесения алмазного порошка на поверхность образца

В качестве неметаллической фазы использовали карборунд с размерами частиц менее 30 мкм, диоксид титана марки 7-3 ТУ 6-09-3811-39 в виде шаровидных частиц диаметром 10-50 мкм, дисульфид молибдена, синтетический алмазный порошок марки АСМ 5 (Россия). На рисунке 5 показана фотография алмазного порошка с результатами спектрального анализа алмазных кристалликов, которые показывают относительно высокую чистоту алмазного порошка, размер кристалликов составляет 0,5-1,0 мкм [127].

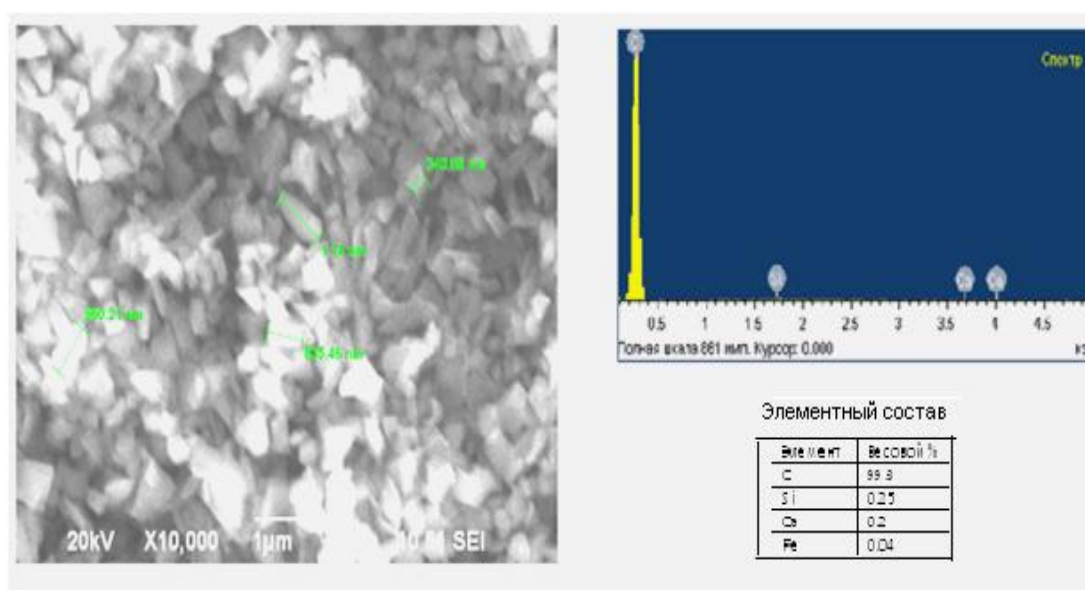
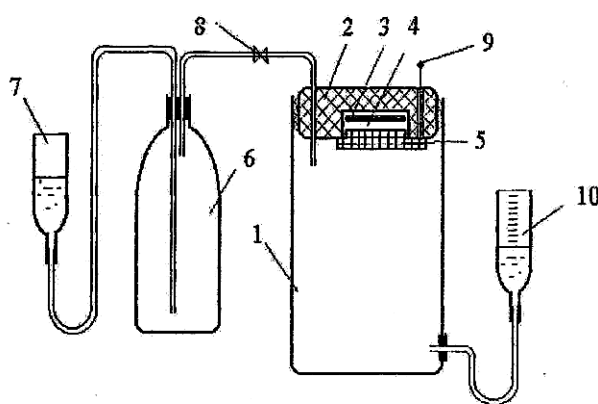


Рисунок 5 - Фотография алмазного порошка марки АСМ 5

Чтобы не происходило преждевременного высыхания поверхностной пленки раствора сульфата меди, время напыления не превышало 20-30 секунд. При этом масса алмазного порошка, напыленного на 1 см² поверхности образца, составляла 1,6-1,9 мг [129]. Для закрепления частиц алмаза на смоченной поверхности проводили обработку полимерного образца газообразным фосфином по методике, описанной в работе [125].

Исследования по определению скорости реакции трансформации сульфата меди в фосфид проводили на установке, схема которой приведена на рисунке 6 [127]. Объем израсходованного фосфина пропорционален количеству фосфида меди, образовавшегося в результате реакции (1). Согласно этой реакции на выделение 1 грамма фосфида меди расходуется 150 см³ (приведенного к н. у.) фосфина.



- 1 - реакционный сосуд; 2 - крышка сосуда; 3 - образец; 4 - герметичная камера для образца; 5 - пробка; 6 - сосуд с фосфинсодержащим газом;
7 - уравнильный сосуд; 8 - краник; 9 - шток для открытия пробки;
10 - мерный уравнильный сосуд.

Рисунок 6 - Схема установки для определения продолжительности процесса преобразования сульфата меди в фосфид

Образцы, содержащие сорбированный слой раствора сульфата меди, помещали в камеру (4). Для предотвращения преждевременного контакта образца с фосфином камера герметизировалась пробкой (5). После этого реакционный сосуд (1), заполненный водой, соединялся с уравнильным мерным сосудом. Затем из сосуда (6) перекачивали необходимое количество фосфина, газ, попадая в емкость (1), вытеснял воду в уравнильный мерный сосуд (10). После этого с помощью специального штока (9), не нарушая герметичности, выдавливали пробку (5) и включали секундомер. При протекании реакции объем фосфина уменьшался и в реакционном сосуде образовывался вакуум, и соответствующее количество воды из уравнильного мерного сосуда переходило в реакционный сосуд (1). Таким образом, по

уменьшению уровня воды в мерном уравнительном сосуде определялось количество фосфина, израсходованного за определенный промежуток времени.

2.9 Методика исследования полученных металлизированных полимерных материалов

Для определения элементного состава металлизированные пластинки были подвергнуты рентгенофлюоресцентному анализу на микрофокусном рентгеновском спектрометре – Фокус-М2.

При измерении твердости покрытий на образцах полимерных материалов использовали твердомер, предназначенный для пластмасс (твёрдость по Шору по шкале D (HARDMATIC, Mituto, Hardness Test ISO 868, for plastics ASTM D 2240, Japan). Для сравнения измерения твердости композиционных покрытий проводили также при помощи твердомера Темп-2 [130] по шкале твердости НВ (Бринелля). Абсолютная погрешность по ГОСТу 9031-78 составляла ± 10 НВ. Для определения твердости использовались опытные образцы толщиной 50 мм, которые притирались к плоской стальной плите 500x500x10 мм густой смазкой «литол». Значения твердости рассчитывались как среднеарифметическое из 5 измерений.

Изучение деформационно-прочностных свойств проводилось на разрывной машине модели ZMGi-250, где образцы растягивают при постоянной скорости взаимного перемещения захватов 10 мм/мин при комнатной температуре и нагрузке 50 кг (ГОСТ 17.316 - 71). Приложенная сила составляла 1,8 кг на отрыв или 18 ньютонов. Адгезия ($\sigma_{\text{сц}}$, кН/м) покрытия к полимерной основе определялась по формуле:

$$\sigma_{\text{сц}} = \frac{P}{b}, \quad (4)$$

где P – среднее приложенное усилие, кН; b – ширина образца, м.

Модуль упругости (E) при величине приложенной силы 110 кг находили по формуле:

$$E = \frac{(F_2 - F_1)L}{4bh^3(f_2 - f_1)}, \quad F_1 = (0,05 - 0,1)F_p; \quad F_2 = 0,2F_p; \quad L = 16h \pm 5 \quad (5)$$

где F_p – приложенная сила в точках 1 и 2, н; b и h – ширина и толщина образца, мм; f_2 и f_1 – величина прогиба, мм.

Показатель прочности при растяжении (σ_p), выраженный через напряжение при растяжении, рассчитывали по формуле:

$$\sigma_p = \frac{F}{S} \quad (6)$$

где F – прилагаемая сила, н; S – площадь образца, м².

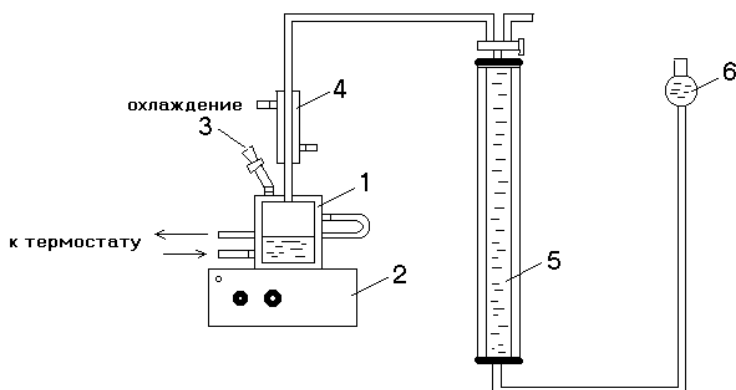
Морфология поверхности модифицированных полимерных материалов изучалась с помощью трансмиссионной электронной микроскопии, ТЭМ-301 Fillips с ускоряющим напряжением 80 кВ. Образцы готовились методом реплик.

Для исследования композиционных покрытий использовался растровый электронный микроскоп ISM-6490-LV (JEOL, Япония), позволяющий получать электронные изображения (фотографии) отдельных участков (спектров) поверхности при различных задаваемых увеличениях.

Коррозионную стойкость устанавливали в условиях химической лаборатории по изменению веса. Количественный анализ покрытия проводили с помощью X-гау анализатора Delta Premium. Электропроводность проверена на приборе для определения поверхностной токопроводимости Ц4354-М1.

2.10 Методика проведения реакции разложения H_2O_2 в присутствии меди на подложке ПП

Для определения каталитической активности металлизированных полимерных материалов использовали модельную реакцию разложения пероксида водорода. Разложение H_2O_2 проводят на установке (рисунок 7) в термостатическом стеклянном реакторе с магнитной мешалкой.



- 1 – термостатированный реактор; 2 – магнитная мешалка; 3 – дозатор окислителя; 4-холодильник; 5 – измерительная бюретка;
6 – уравнивательная «груша»

Рисунок 7 —Установка для разложения пероксида водорода

Катализатор помещают в реактор, доливают 1 мл водного раствора H_2O_2 , объем выделившегося кислорода определяют с помощью бюретки для измерения объема газов при определенном временном интервале. Температура реакции 45°C и 60°C , масса катализатора 30 мг, концентрация H_2O_2 - 37%.

Константу скорости реакции разложения пероксида водорода находили по кинетическим уравнениям 1 порядка и графическим путем на основе экспериментальных данных.

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Радиационно-индуцированная «прямым методом» прививочная модификация полимеров

В качестве объектов для исследований взяты полимеры, производство которых на сегодняшний день уже освоено нефтехимической отраслью или они названы первоочередными в государственных программах развития страны, предусматривающих расширение линейки производимых отечественной нефтеперерабатывающей промышленностью высокотехнологичных товаров с высокой добавленной стоимостью. В этой связи модификация базовых марок полимеров позволит значительно расширить сферы их применения и выведет нефтехимическую отрасль на новый уровень развития.

Для успешной металлизации проводилась модификация полимерной поверхности путем радиационной прививки мономеров «прямым методом».

Совместное радиационное облучение проводилось на подложках полиэтилена низкого давления (ПЭНД), изотактического полипропилена (ПП) и полиэтилентерефталата (ПЭТ). В случае ПЭТ прививка не выявлена, что можно объяснить наличием в его структуре бензольного ядра, имеющего низкий радиационно-химический выход радикалов (0,15 радик./100 эВ) [16].

С целью повышения гидрофильности поверхности была проведена радиационная прививка виниловых мономеров, содержащих полярные функциональные группы. Прививка проводилась из 5%-ных водных растворов акриловой (АК), метакриловой (мета-АК) и малеиновой (МАК) кислот.

3.1.1 Определение оптимальных условий проведения радиационной прививочной модификации полимеров «прямым методом»

Исследовалось влияние поглощенной дозы облучения, природы прививаемого мономера и его концентрации на степень прививки. Эксперименты с выбором наиболее оптимальной концентрации водного раствора мономера показали, что при концентрации ниже 5%-ной степень прививки составляет меньше 4%, а при более высокой – степень прививки снова падает, что связано с доминированием процесса гомополимеризации.

Использование водных растворов мономеров для радиационной прививки объясняется стремлением свести к минимуму образование гомополимера. Кроме того, применение водных растворов представляется более технологичным, поскольку исключаются операции по регенерации растворителя.

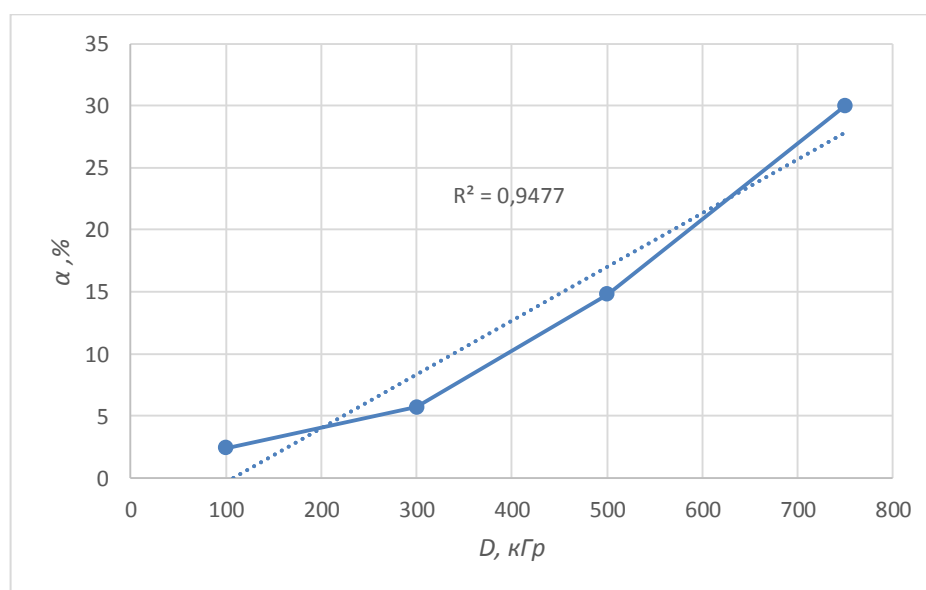
Облучение проводили мощностью дозы 50 кГр в сутки до поглощенных доз 100, 300, 500 и 750 кГр [131].

Результаты исследования влияния природы мономера и поглощенной дозы облучения на эффективность радиационной прививки из 5%-ных водных растворов взятых мономеров на подложку ПЭНД иллюстрируют данные таблицы 3.

Таблица 3 – Влияние поглощенной дозы облучения и природы мономера на степень прививки

Доза облучения, D (кГр)	Степень прививки, α (%)		
	ПЭНД+АК	ПЭНД+мета-АК	ПЭНД+МАК
100	2,4	3,2	1,6
300	5,7	7,4	5,4
500	14,8	15,3	11,7
750	30,0	22,7	19,4

Наибольшая степень прививки наблюдается для ПЭНД и АК: при дозе облучения 750 кГр степень прививки составила 30,0%. Установлено, что с увеличением дозы облучения степень прививки повышается, что обусловлено повышением количества активных центров радиационной прививки [21,с.4] и рисунок 8 демонстрирует выявленную линейную зависимость $\alpha = f(D)$ для случая ПЭНД+АК. Величина достоверности аппроксимации равна 0,9477.

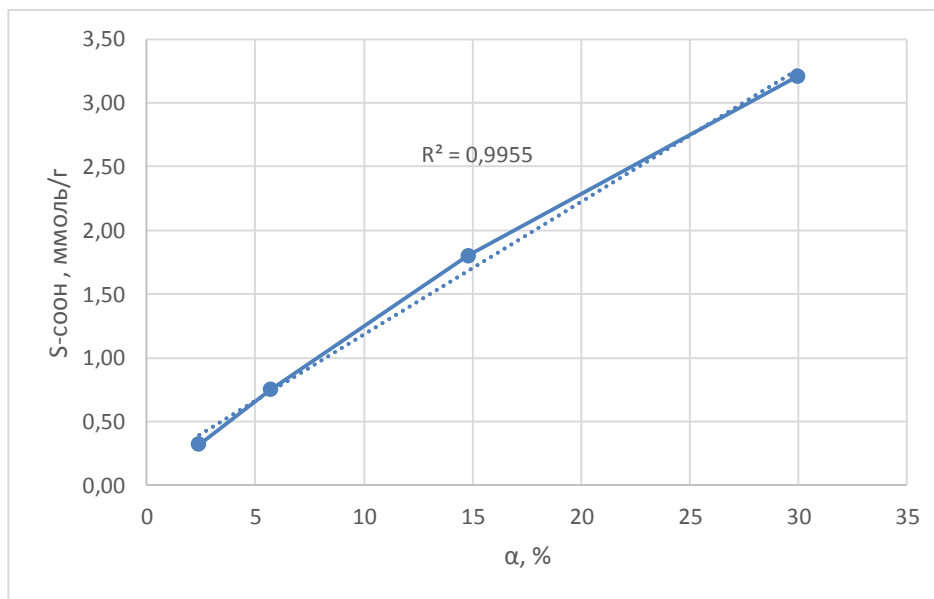


Сплошная линия – кривая, построенная на основе опытных данных, пунктирная линия – расчетная линия (линия тренда)

Рисунок 8 – Зависимость степени прививки (α , %) АК на поверхность ПЭНД от величины поглощенной дозы облучения (D, кГр)

Была рассчитана плотность привитых на подложку ПЭНД карбоксильных групп (S_{-COOH} , ммоль/г), рассчитанная по формуле (3) по экспериментальным данным, и на рисунке 9 показана зависимость плотности привитых групп от

степени прививки (α , %), $S = f(\alpha)$. Величина достоверности аппроксимации равна 0,9955.



Сплошная линия – кривая, построенная на основе опытных данных, пунктирная линия – расчетная линия (линия тренда)

Рисунок 9 - Зависимость плотности привитых карбоксильных групп ($S_{\text{-соон}}$, ммоль/г) от степени прививки (α , %) АК на подложку ПЭНД

Аналогичные эксперименты по радиационно-прививочной модификации были проведены с образцами изотактического полипропилена (ПП) [8,с.49], и степень прививки акриловой кислоты при дозе облучения 750 кГр оказалась несколько выше, чем для ПЭНД, и составила 32,98%, что можно объяснить наличием более активного третичного атома углерода в макромолекулярной цепи ПП. В остальном получены такие же закономерности по влиянию природы мономера и дозы облучения на степень прививки.

Для дальнейших экспериментов было выбрано значение дозы облучения 750 кГр, при котором степень прививки давала значение, соответствующее наиболее оптимальной величине изменения механических свойств материала.

3.1.2 Изучение структурных изменений в привитых полимерах в результате «прямой прививки»

Анализ состава и строения образцов исходного ПЭНД и его модифицированных форм, полученных путем радиационной прививки акриловой, малеиновой и метакриловой кислот из их 5%-ных водных растворов, осуществляли методом ИК-спектроскопии, результаты которого показаны на рисунках 10-13 [131,с.86].

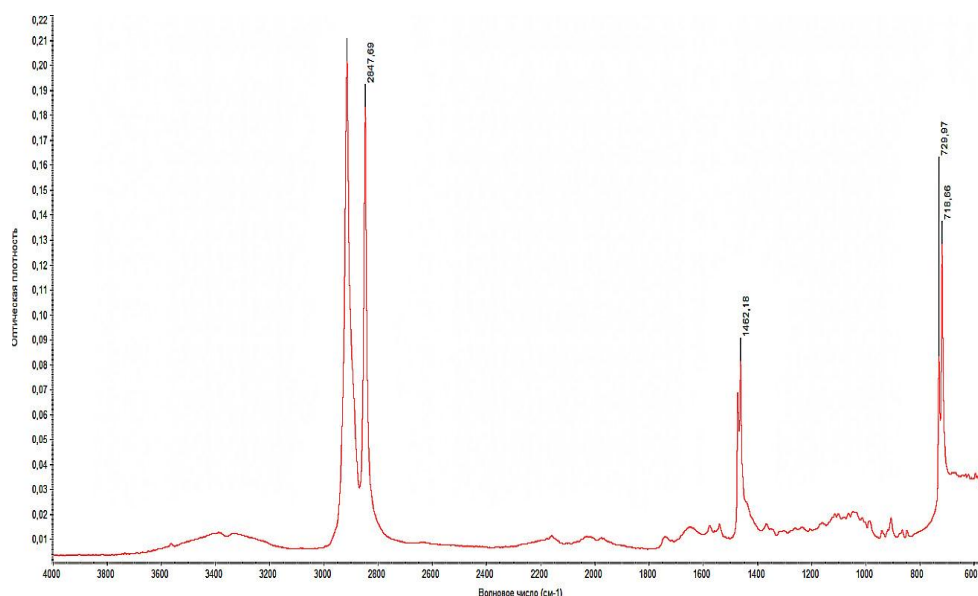


Рисунок 10 – ИК-спектр исходного ПЭНД

В немодифицированном полиэтилене в области 2848 см^{-1} имеется характерная сильная полоса валентных колебаний связи в группах $-\text{CH}_2-$ с деформационными колебаниями маятникового типа в области 730 см^{-1} , характерные для групп $(\text{CH}_2)_x$; присутствие большого количества алифатических структур подтверждается поглощениями в области 1462 см^{-1} . Полосы поглощения в области 718 см^{-1} характеризуют наличие фрагментов С-Н связи средней интенсивности [132-134] (рисунок 10) [131].

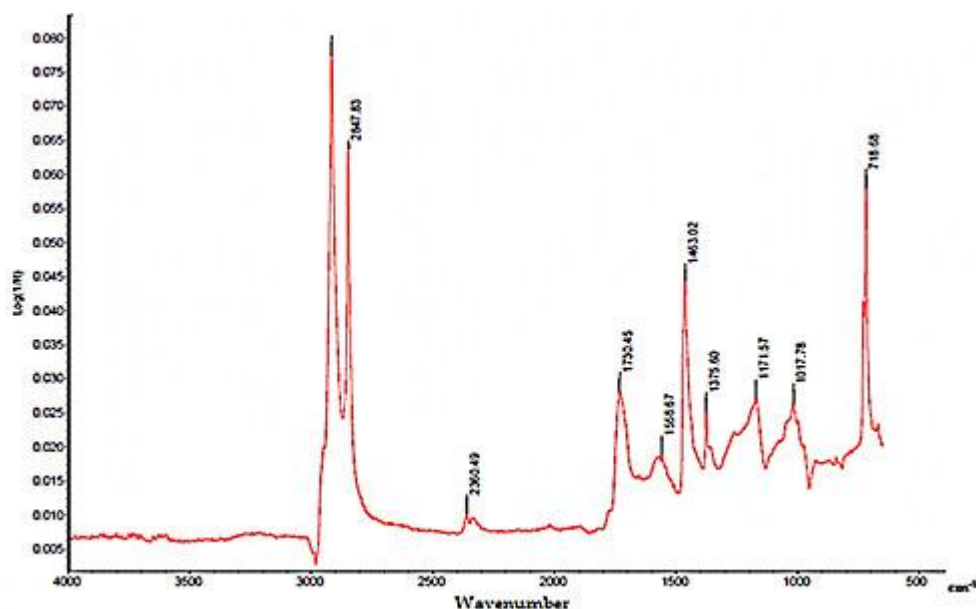


Рисунок 11 – ИК-спектр ПЭНД+АК/750

В ИК-спектре модифицированного прививкой акриловой кислоты (АК) полиэтилена при дозе облучения 750 кГр (рисунок 11) отмечены аналогичные полосы [132-134]: в области 2847 см^{-1} имеется характерная полоса поглощения

валентных колебаний С-Н связи, в группах $-\text{CH}_2-$; алифатические структуры соответствуют поглощениям в области 1463 и 1375 см^{-1} , в области 1730 см^{-1} имеются характерные поглощения связи $\text{C}=\text{O}$ сильной интенсивности; полосы поглощения в областях $1171\text{--}1017\text{ см}^{-1}$ указывают на наличие вторичных и первичных спиртовых $-\text{OH}$ групп соответственно, 718 см^{-1} соответствует С-Н связи средней интенсивности [131].

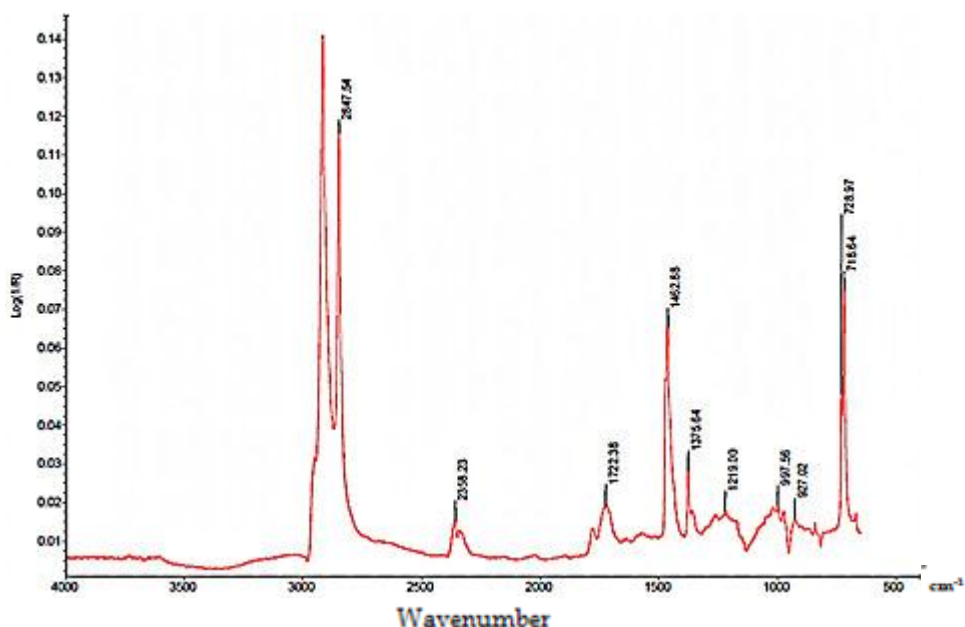


Рисунок 12– ИК-спектр ПЭНД+МАК/750

На рисунке 12 представлен ИК-спектр полиэтилена, модифицированного прививкой малеиновой кислоты (МАК) при дозе облучения 750 кГр . В ИК-спектре были отмечены [132-134] также имеются полосы поглощения в области 2847 см^{-1} , имеется характерная полоса поглощения валентных колебаний С-Н связи в группах $-\text{CH}_2-$; алифатическим структурам соответствуют поглощения в области 1462 см^{-1} , в области 1276 см^{-1} имеется С-О-Н связи первичных и вторичных спиртов; область 1722 см^{-1} имеет характерные поглощения связи $\text{C}=\text{O}$ сильной интенсивности, 1219 см^{-1} деформационные колебания связи О-Н. Области $728\text{--}718\text{ см}^{-1}$ указывают на наличие С-Н связи в группах $-\text{CH}_2-$ средней интенсивности [131].

ИК-спектры полиэтилена, модифицированного прививкой метакриловой кислоты (мета-АК) при дозе облучения 750 кГр , аналогичны предыдущим и представлены на рисунке 13[131]: в области 1716 см^{-1} имеется полоса поглощения средней интенсивности, характерная для валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ карбонильных групп, полосы поглощения в области $1168\text{--}1018\text{ см}^{-1}$ характеризуют наличие третичных и первичных спиртовых групп соответственно [132-134].

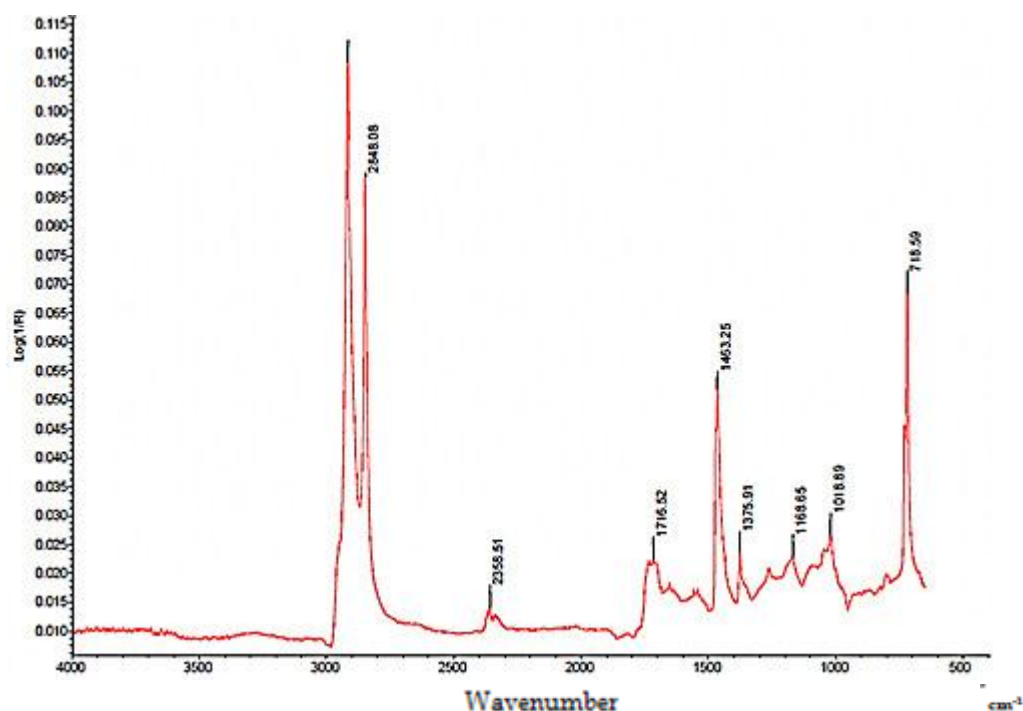


Рисунок 13 – ИК-спектр ПЭНД+мета-АК/750

Для количественной оценки накопления привитых функциональных групп использовали величину отношения оптической плотности ($D_{onm,1}$) полос поглощения привитых функциональных групп с соответствующими волновыми числами к оптической плотности ($D_{onm,0}$) полосы валентных колебаний характерной для данного полимера группы того же самого спектра. Данные количественной обработки показаны в таблице 4, из которой видно, что наибольшее накопление полярных функциональных групп наблюдается для случая ПЭНД+АК/750.

Таблица 4 – Накопление привитых полярных функциональных групп на подложке ПЭНД (прямая прививка), 750 кГр

Образцы	$D_{opt,i} / D_{2847}$						Σ
	1722 cm^{-1} СО	1558 cm^{-1} СООН	1171 cm^{-1} ОН	1017 cm^{-1} ОН	927 cm^{-1} ОН	728 cm^{-1} ОН	
ПЭНД. +АК	0,4412	0,2941	0,4117	0,3824	-	-	1,5230
ПЭНД +МАК	0,2269	-	0,2941	0,2100	0,1680	0,4622	1,361
ПЭНД +метаАК	0,1780	-	0,1900	0,2740	-	-	0,642

Таким образом, сравнительный анализ ИК-спектров образцов исходного немодифицированного полиэтилена низкого давления и радиационно-привитых образцов акриловой, малеиновой и метакриловой кислот на подложку ПЭНД подтверждает появление карбонильных, гидроксильных и карбоксильных функциональных групп в процессе прививочной полимеризации. Наибольшая степень прививки наблюдается в случае акриловой кислоты.

3.1.3 Исследование смачиваемости исходных и модифицированных прямой прививкой полимеров

Экспериментальные данные показывают, что радиационная прививка акриловой, малеиновой и метакриловой кислот на поверхность полиэтилена приводит к изменению смачиваемости поверхности полимерного материала.

В таблице 5 представлены данные по величинам краевого угла, образуемого каплей воды на поверхности исходного ПЭНД и модифицированных прививочной полимеризацией образцов полиэтилена высокой плотности при дозе облучения 500 и 750 кГр [135].

Таблица 5 - Углы смачивания ($^{\circ}$) немодифицированного и модифицированных прививочной полимеризацией образцов полиэтилена низкого давления

Исследуемые образцы	Доза облучения, кГр	
	500	750
ПЭНД (исходный)	70,64 $\pm$ 2,05	
ПЭНД+АК	64,43 $\pm$ 1,06	40,31 $\pm$ 2,27
ПЭНД+МАК	56,55 $\pm$ 4,05	60,34 $\pm$ 3,16
ПЭНД+мета-АК	42,35 $\pm$ 3,26	56,43 $\pm$ 4,07

При этом изменение смачиваемости для рассматриваемых образцов происходит по разному. Так, для ПЭНД и акриловой кислоты краевой угол θ при дозе облучения 500 кГр сначала уменьшился незначительно: с 70,64 $^{\circ}$ (для образца исходного немодифицированного полиэтилена) до 64,43 $^{\circ}$, однако с увеличением дозы облучения до 750 кГр краевой угол θ понизился до 40,31 $^{\circ}$. Угол смачивания образцов ПЭНД с малеиновой и метакриловой кислотами сразу резко уменьшился до 56,55 и 42,35 $^{\circ}$ соответственно (при дозе облучения 500 кГр), но затем при дозе облучения 750 кГр краевой угол θ снова увеличился.

Изменение смачиваемости поверхности модифицированных образцов в зависимости от дозы облучения наглядно демонстрирует диаграмма на рисунке 14.

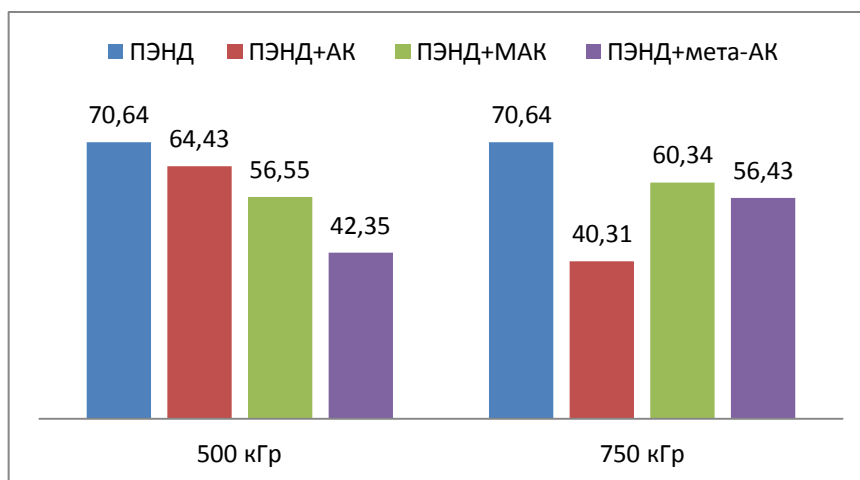


Рисунок 14 - Диаграмма изменения угла смачивания поверхности ПЭНД, модифицированного радиационной прививкой мономеров в зависимости от дозы облучения

Эти данные показали, что для дальнейших исследований наиболее эффективна доза облучения 750 кГр, а подходящим мономером для прививки является акриловая кислота.

Аналогичные эксперименты проводились с образцом ПП. В таблице 6 представлены данные по величинам краевого угла, образуемого каплей воды на поверхности исходного полипропилена и модифицированных прививочной полимеризацией образцов ПП при дозах облучения 500 и 750 кГр [8]. Видно, что для исходного ПП краевой угол θ составлял $64,33^{\circ}$, для ПП, модифицированного прививкой акриловой кислоты при дозе облучения 500 кГр краевой угол θ уменьшился незначительно до $61,33^{\circ}$, однако с увеличением дозы облучения до 750 кГр краевой угол θ понизился до $43,40^{\circ}$. Следовательно, повышение дозы облучения способствует улучшению смачиваемости поверхности исследуемого полимерного материала.

Таблица 6 - Углы смачивания ($^{\circ}$) исходного и модифицированного полипропилена (ПП)

Исследуемые образцы	Доза облучения, кГр	
	500	750
ПП (исходный)	64,33±3,30	
ПП+АК	61,33±6,59	43,40±3,02

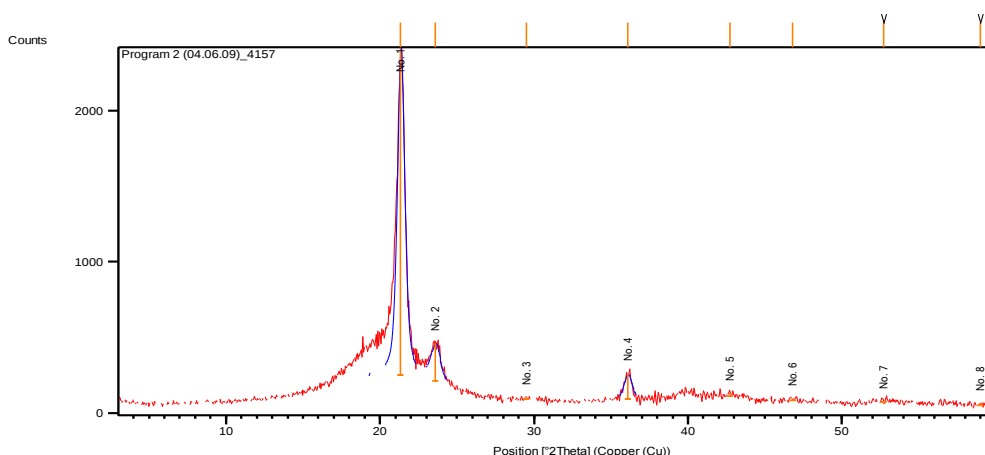
Таким образом, радиационная прививка из водного раствора 5%-ной концентрации акриловой кислоты на подложку полиэтилена низкого давления (ПЭНД) и изотактического полипропилена (ПП) при дозе облучения 750 кГр приводит к гидрофилизации поверхности.

3.1.4 Исследование фазового состава полимеров, модифицированных радиационной прививкой «прямым методом»

Радиационно-химические превращения влекут за собой соответствующее изменение структуры и свойств полимеров. Фазовое состояние полимерных материалов, модифицированных совместной прививкой из водного раствора мономера в инертной среде изучено с помощью рентгено-фазового анализа.

Метод основан на том, что на рентгенограммах полимеров наряду с узкими кристаллическими рефлексамися имеются широкие гало, характерные для дифракции на аморфных структурах [136]. Интенсивность кристаллических рефлексов пропорциональна количеству кристаллитов, а интенсивность аморфного гало зависит от общего количества аморфного материала в образце. На рентгенограмме по оси абсцисс откладывается значение дифракционного угла $2\theta^\circ$. Удвоение угла дифракции (2θ) связано с тем, что детектору необходимо радиально перемещаться вдвое быстрее, чем кристаллу относительно стационарно установленной рентгеновской трубки, чтобы зафиксировать пучок отраженных дифрагировавших лучей S_1 . Ось ординат соответствует интенсивности максимумов дифракции, в качестве которой принимают высоту пика [137]. Процент кристалличности определяют, сравнивая интенсивности аморфного гало и кристаллических рефлексов.

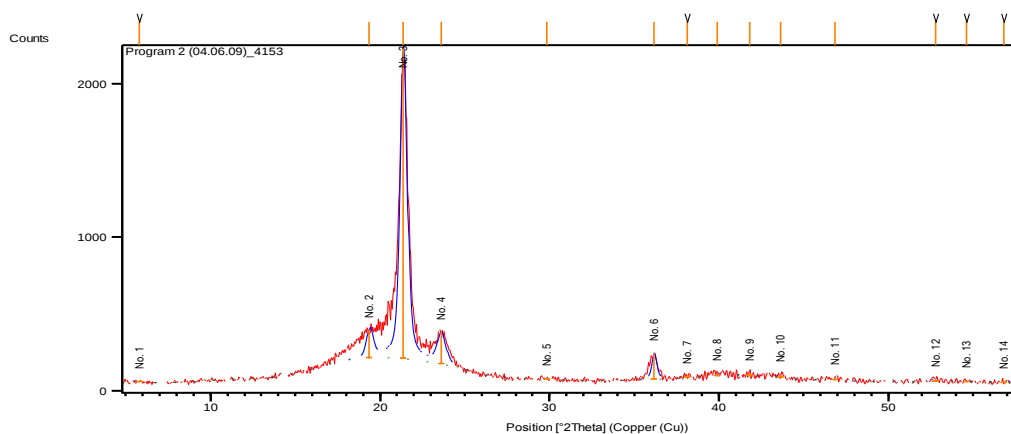
Результаты рентгенофазового анализа ПЭНД представлены в виде рентгенограмм на рисунке 15. В исходном ПЭНД содержание кристаллической фазы - 60%, аморфной -40%. На рентгенограммах образцов привитых ПЭНД на границе кристаллической и аморфной фаз за счет прививки полярных групп появляются соответствующие пики.



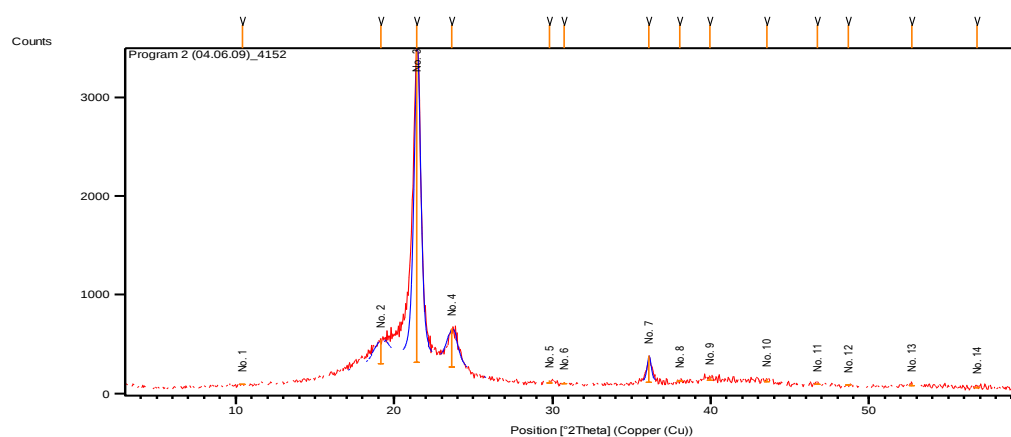
a

a – исходный образец

Рисунок 15 - Рентгенограммы ПЭНД, лист 1



б

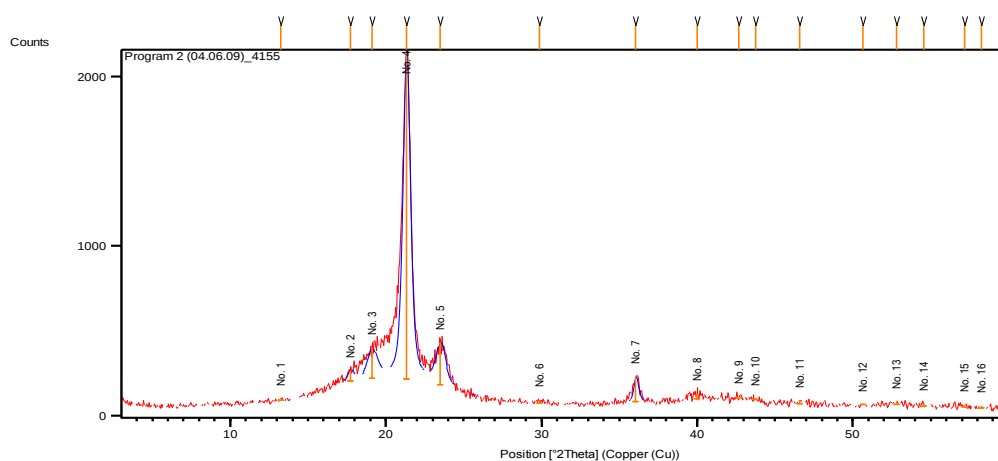


в

б - ПЭНД+АК(500 кГр); *в* - ПЭНД+АК(750 кГр)

Рисунок 15, лист 2

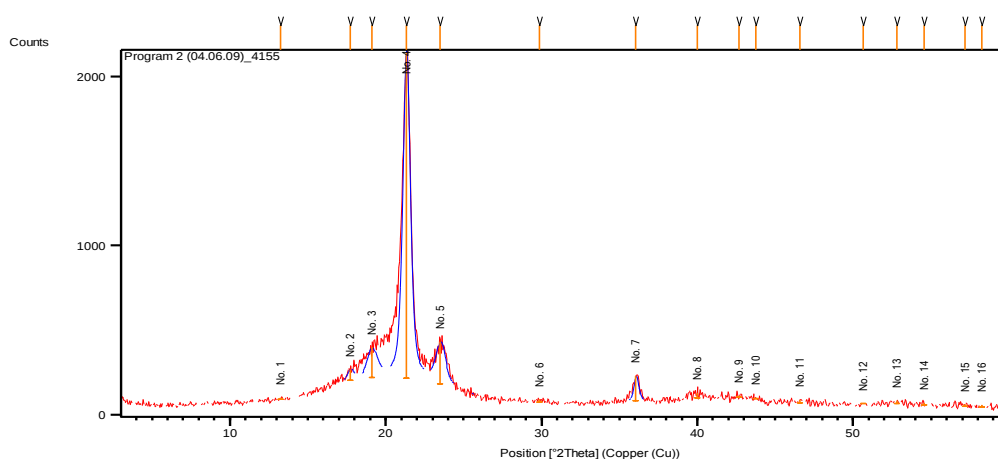
Аналогичная картина наблюдается на рентгенограммах образцов ПЭНД+мета-АК (рисунок 16).



а

а – ПЭНД+мета-АК (500 кГр)

Рисунок 16 - Рентгенограммы модифицированного ПЭНД, лист 1



б - ПЭНД+мета-АК(750 кГр)

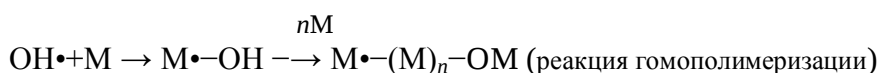
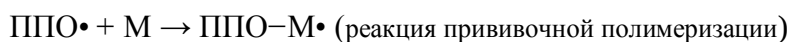
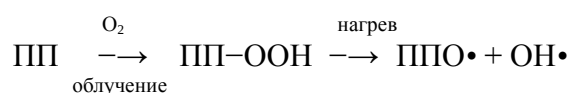
Рисунок 16, лист 2

Полученные рентгенограммы привитых образцов ПЭНД сходны, поскольку полимерная матрица одинаковая, что объясняет одинаковое изменение в содержании фаз для всех привитых ПЭНД: кристаллической -56%, аморфной - 44%. Это позволяет сделать вывод, что радиационная прививка мономеров (прямой метод) идет по аморфной зоне, что приводит к уменьшению степени кристалличности исходной подложки ПЭНД.

3.2 Радиационно-прививочная модификация полимеров методом предоблучения (пероксидный метод)

Радиационная прививка методом предоблучения в среде воздуха проводилась с образцами полипропилена и полиэтилена низкого давления. При проведении прививочной полимеризации методом предоблучения в атмосфере воздуха процесс облучения полимера и процесс прививки проходят раздельно [30]. В начале полимер, например, полипропилен (ПП), подвергается облучению на воздухе, в результате образуются перекиси и гидроперекиси, которые при дальнейшем нагревании распадаются и появляются макрорадикалы (ППО•) и гидроксилрадикалы (ОН•). Макрорадикал участвует в прививке мономера (М), а гидроксилрадикал способствует протеканию гомополимеризации мономера в растворе (образование цепей M_n).

Процесс схематически может быть представлен следующим образом [32]:



В качестве ингибитора для подавления гомополимеризации использовали соль Мора, концентрацию которого подбирали экспериментально [23,35].

Модифицирование предварительно облученного дозой поглощения 750 кГр в атмосфере воздуха полипропилена проводили методом прививочной полимеризации из водного раствора 75%-ной концентрации акриловой кислоты на перекисных радикалах. Процесс проводили при температуре 60⁰ С, в течение 1 часа, в присутствии соли Мора, взятом в количестве 0,04%. Акриловая кислота, прививаясь к поверхности ПЭ, придает ему гидрофильность. Степень прививки, рассчитанная гравиметрически, составила 16,0%. Плотность карбоксильных групп, привитых на подложку полипропилена в результате прививочной полимеризации ($S_{-соон}$, ммоль/г), определенная по формуле (3) составила 2 ммоль/г.

3.2.1 Определение оптимальных условий проведения пост-радиационной прививочной модификации полимеров

Радиационное облучение полиэтилена низкого давления в атмосфере воздуха приводит к окислению и гидрофилизации поверхностного слоя. Была исследована прививочная полимеризация на радиационно-пероксидированные (при дозе облучения 750 кГр) образцы ПЭНД из водных растворов 30% и 70% - ной концентрации, а также чистой акриловой кислоты.

Реакционный раствор продували аргоном, колбу плотно закрывали и термостатировали при температуре 80⁰С. После предварительного барботажа в прививочный раствор помещали на определенное время образцы облученных полимеров. Для увеличения скорости прививки использовали инициатор – 1%-ный водный раствор FeSO₄·7H₂O.

Была изучена кинетика пост-радиационной прививки АК в зависимости от ее концентрации в водном растворе на матрицу образцов ПЭНД прессованного и экструзионного, результаты которой показаны в таблице 7 и на рисунке 17.

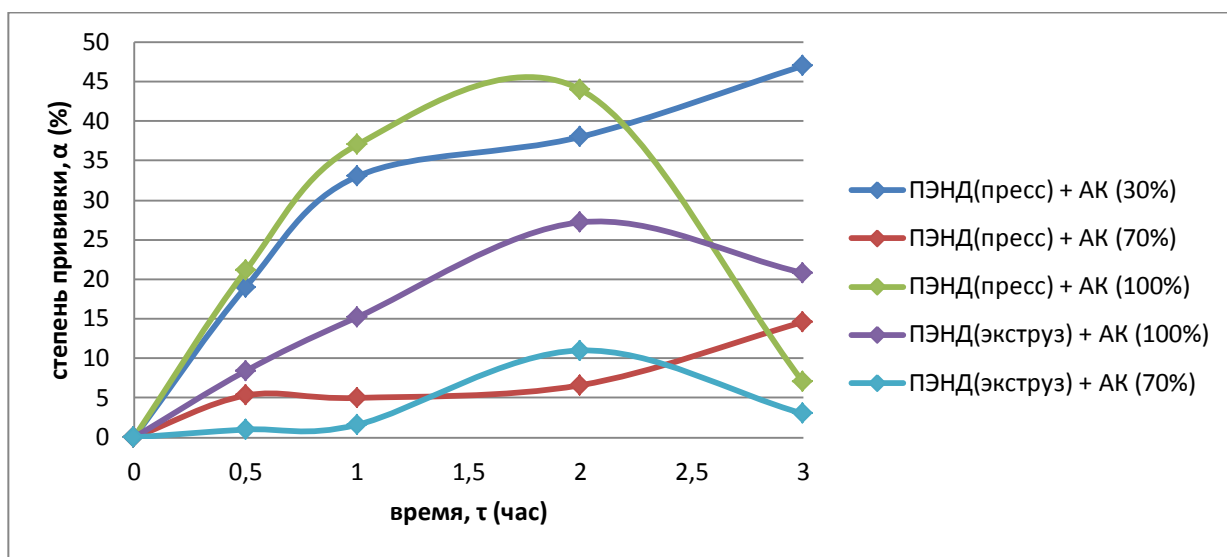
Таблица 7 – Зависимость степени прививки (α , %) от продолжительности пост-радиационной прививки АК на подложку ПЭНД

Опытные образцы	Время, τ (час)			
	0,5	1	2	3
ПЭНД(пресс) + АК (30%)	19	33	38	47
ПЭНД(пресс) + АК (70%)	5,3	5	6,6	14,6
ПЭНД(пресс) + АК (100%)	21,1	37	44	7
ПЭНД(экструз) + АК (100%)	8,4	15,2	27,2	20,8
ПЭНД(экструз) + АК (70%)	1	1,6	11	3

Видно, что концентрация АК оказывает влияние в большей степени на начальную скорость прививки. Пост-радиационная прививка АК из ее 70%-ного водного раствора на подложку ПЭНД экструзионного и ПЭНД

прессованного идут наиболее слабо. Из 30%-ного водного раствора АК прививка на образце экструзионного ПЭНД вообще не наблюдается. Наиболее удовлетворительные результаты дает прививка АК из ее 30%-ного водного раствора на подложку ПЭНД прессованного, при которой с увеличением продолжительности процесса прививки повышается степень прививки до 47%.

Более высокая степень прививки нецелесообразна, поскольку при этом возможно ухудшение механических свойств привитого материала, в частности уменьшение удлинения [44,45], причины которого связывают с понижением сегментальной подвижности в исходном полимере после прививки мономеров.



Поглощенная доза 750 кГр; температура 80⁰С

Рисунок 17 - Кинетика пост-радиационной прививки АК на матрицу ПЭНД

Таким образом, наиболее высокая степень пост-радиационной прививки 47% наблюдается при использовании 30%-ного водного раствора акриловой кислоты в течение 3 часов процесса на подложку ПЭНД(пресс). Пост-радиационная прививка из 100%-ной акриловой кислоты идет через максимум, достигая 44% прививки за 2 часа проведения процесса.

3.2.2 Изучение структурных изменений в модифицированных пост-радиационной прививкой полимерах

Для качественного подтверждения пост-радиационной прививки акриловой кислоты на подложку образцов экструзионного и прессованного ПЭНД были записаны ИК-спектры исходных и привитых образцов, которые иллюстрируются на рисунках 18-20.

В ИК-спектре исходного ПЭНД (экструзионный) (рисунок 18) в области 2940-2915 см⁻¹ и 1462,26 см⁻¹ имеются сильные полосы валентных колебаний и полоса средней интенсивности деформационных колебаний, характерных для -

CH₂- групп. Маятниковые колебания, соответствующие CH₂- группам, наблюдаются также в области 720-740 см⁻¹.

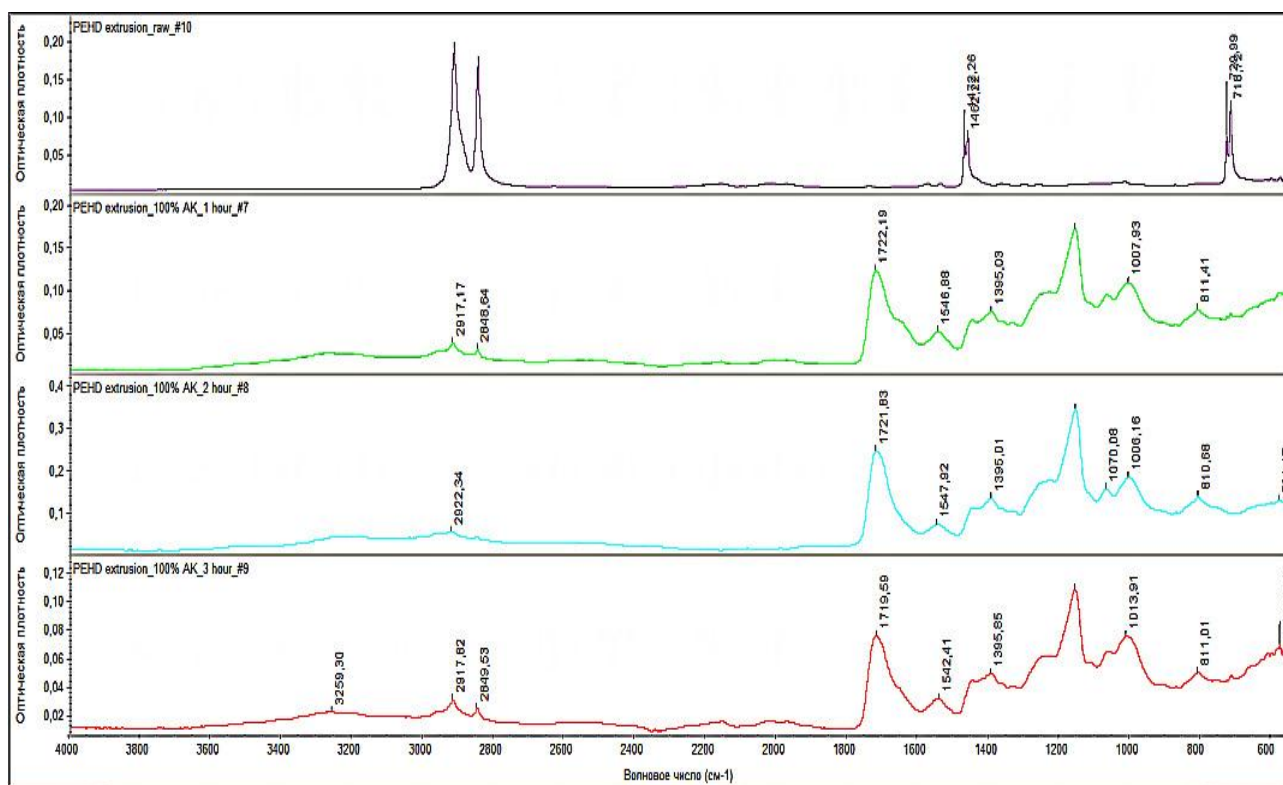


Рисунок 18 - ИК-спектры образцов ПЭНД (экструзионный) и ПЭНД+АК(100%)

В ИК-спектрах привитых образцов ПЭНД+АК(100%) (рисунок 18) при продолжительности прививки в течение 1, 2 и 3 часов, кроме характерных для исходного полиэтилена полос поглощения, появляется пик в области 1600-1800 см⁻¹, указывающий на рост концентрации карбонильной группы. Видно, что растет интенсивность поглощения в области 900-1400 см⁻¹, отвечающей деформационным колебаниям связи О-Н и валентным колебаниям связи С=О. Частоты в области 1546, 1395, 1150, 1007, 811 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям гидроксильных групп, перекисных и эфирных групп.

В спектрах всех привитых образцов с увеличением времени прививки наблюдается постепенное увеличение поглощения в области 2900-3700 см⁻¹, которая отвечает валентным колебаниям связи О-Н.

Однако интенсивность наблюдаемых пиков на ИК-спектрах привитых образцов ПЭНД+АК(100%) различна для разной продолжительности прививки: для прививки АК, проводимой в течение 2 часов, частоты колебаний функциональных групп С=О, ОН, перекисных и эфирных групп выражены сильнее. Более выраженная гидрофилизация в случае прививки при времени проведения 2 часа подтверждается также рассчитанной гравиметрически степенью прививки, результаты которой для всех случаев приведены в таблице 9.

На рисунке 19 показаны ИК-спектры ПЭНД прессованного с пост-радиационной прививкой акриловой кислоты.

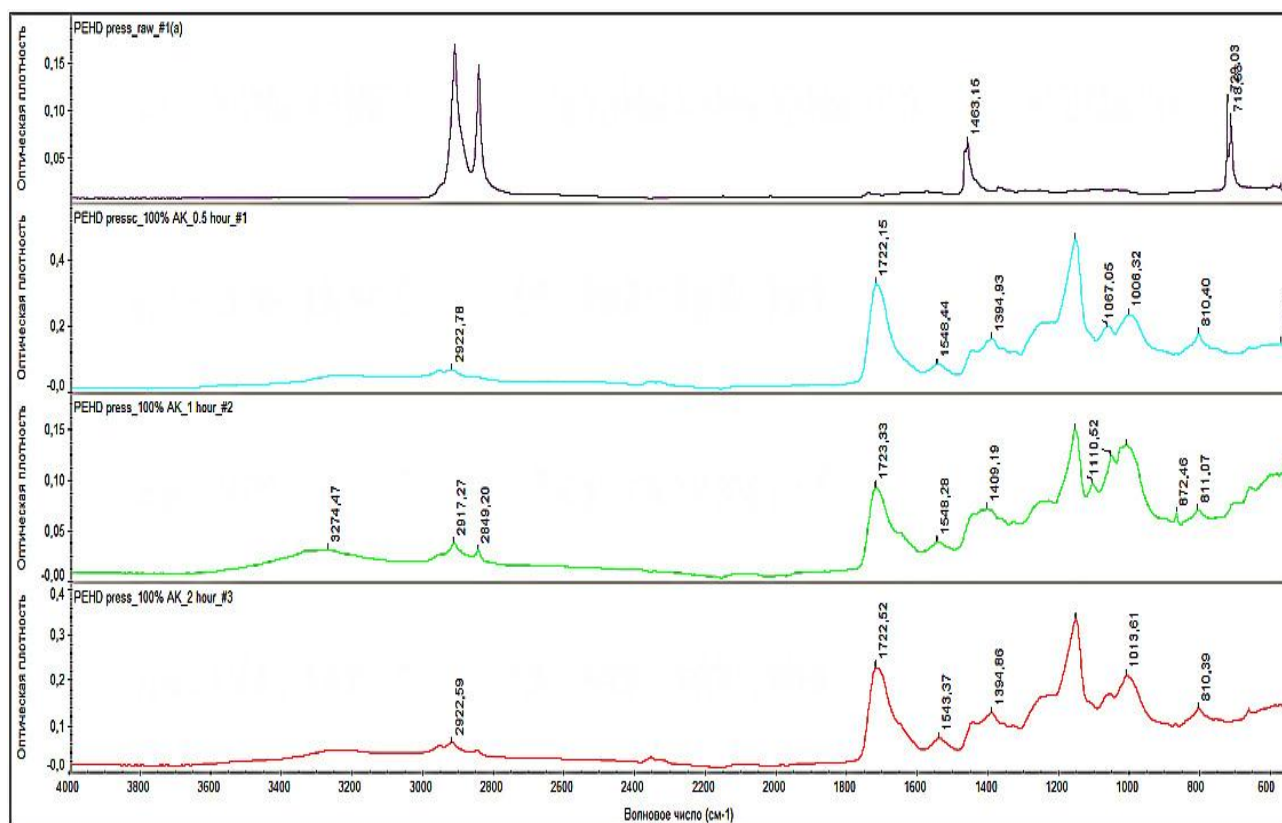


Рисунок 19 - ИК-спектры образцов ПЭНД (прессованный) и ПЭНД+АК(100%)

ИК-спектр исходного прессованного образца ПЭНД аналогичен его экструзионному образцу, т.е. вид формования не оказывает влияние на структурный состав полимера. ИК-спектры его привитых образцов (рисунок 19) имеют частоты колебаний, соответствующие карбонильной 1722 см^{-1} , карбоксилат-ионных 1584 см^{-1} , гидроксильным 1394 см^{-1} , эфирным - 1150 см^{-1} , 1067 см^{-1} и 810 см^{-1} , перекисным 1006 см^{-1} функциональным группам; кроме того, появляются колебания в области 3247 см^{-1} , указывающие на внутри- и межмолекулярные водородные связи.

Однако и в этом случае в зависимости от продолжительности процесса прививки интенсивность пиков, соответствующих вышеуказанным функциональным группам различна: наиболее сильная интенсивность пиков наблюдается при времени прививки 0,5 часов, что подтверждается данными по степени прививки (таблица 8).

Сравнение ИК-спектров для привитых образцов полиэтилена экструзионного и прессованного показывает, что для прессованного образца ПЭНД пост-радиационная прививка акриловой кислоты (100%-ной) в течение 0,5 часа дает такую интенсивность пиков, соответствующую гидрофильным

функциональным группам, которая достигается для экструзионного образца ПЭНД лишь по истечении 2 часов прививки АК (100%-ной).

ИК-спектры привитых образцов ПЭНД из водного раствора АК 30%-ной концентрации, представленные на рисунке 20, показывают наличие частот валентных колебаний в области 1721, 1540, 1394, 1150, 1069, 1010 и 811 см⁻¹, характерных для карбонильной, карбоксилат-ионных, гидроксильных, эфирных, перекисным функциональным группам соответственно; имеется широкая полоса колебаний в области 3200-3250 см⁻¹, соответствующая внутри- и межмолекулярным водородным связям.

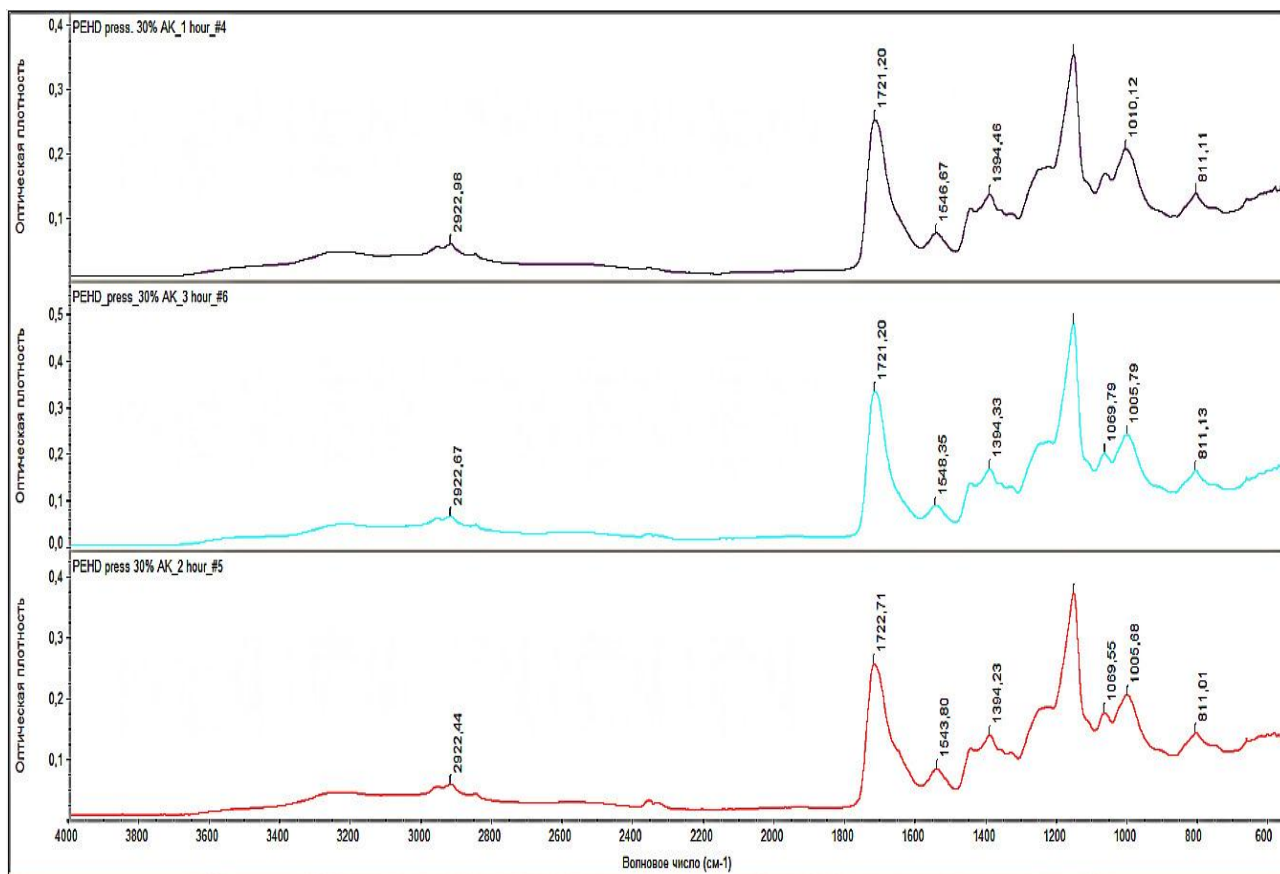


Рисунок 20 - ИК-спектры образцов ПЭНД (прессованный) и ПЭНД+АК(30%)

Наибольшая интенсивность пиков, соответствующих привитым функциональным группам, наблюдается при времени прививки 3 часа, что также подтверждается данными по степени прививки (таблица 9).

Накопление привитых функциональных групп для образцов прессованного ПЭНД+АК(30%) и ПЭНД (экструзионный)+АК(100%) показано в таблице 8.

Таблица 8 – Накопление привитых функциональных групп на подложке ПЭНД (пост-радиационная прививка)

Исследуемые образцы	$D_{\text{опт},i} / D_{2922}$					
	1722 см ⁻¹ СО	1547 см ⁻¹ СООН	1394 см ⁻¹ ОН	1150 см ⁻¹ эф.	1070 см ⁻¹ эф.	811 см ⁻¹ перекис.
ПЭНД _{прес.} +АК (30%) $\alpha=33\%$ (1 час прививки)	4,33	1,16	2,33	6,00	3,16	2,00
ПЭНД _{прес.} +АК (30%) $\alpha=47\%$ (3 часа прививки)	6,60	1,60	3,00	9,20	3,60	3,20
ПЭНД _{экстр.} +АК (100%) $\alpha=15\%$	2,66	1,11	1,83	3,66	2,22	1,44
ПЭНД _{прес.} +АК (100%) $\alpha=44\%$	5,50	2,00	3,00	8,50	5,00	3,25

Таким образом, данные ИК-спектров исследуемых образцов подтверждают прививку различных функциональных групп, придающие поверхности гидрофобность или гидрофильность в зависимости от накопления этих групп в привитом слое.

3.2.3 Исследование смачиваемости модифицированных пост-радиационной прививкой полимеров

Для исследования степени гидрофилизации поверхности полимерного материала в результате пост-радиационной прививки акриловой кислоты на подложку ПЭНД были измерены краевые углы смачивания, данные которых приведены в таблице 9. Видно, что для всех случаев в результате гидрофилизации увеличение продолжительности проведения пост-радиационной прививки приводит к уменьшению краевого угла смачивания на границе с водой. Наибольшее понижение угла смачивания до 33° наблюдается для образца ПЭНД прессованный+АК(100%) при времени прививки 2 часа.

При пост-радиационной прививке акриловой кислоты на подложку ПЭНД между степенью прививки и соответствующим ей углом смачивания строгой корреляции, как при прямой прививке, не наблюдается. В некоторых случаях понижение угла смачивания меньше ожидаемого для соответствующей степени прививки. Это согласуется с данными по накоплению привитых функциональных групп (таблица 8).

Таблица 9 - Краевой угол смачивания поверхности исходных и модифицированных образцов ПЭНД

Исследуемая поверхность			Краевой угол смачивания, 0		Степень прививки, α (%)
			Вода	Глицерин	
ПЭНД (прессованный) исходный			63,00±0,82	64,80±2,78	
ПЭНД(прессованный) +АК(100%)	время прививки	0,5 час.	55,50±3,64	67,33±1,69	21,10
		1 час	58,66±0,94	52,00±4,32	37,00
		2 час.	56,00±3,32	65,60±4,96	44,00
ПЭНД(прессованный) +АК(30%)	время прививки	1 час	53,75±4,32	46,75±0,83	33,00
		2 час.	52,33±2,49	59,66±2,05	38,00
		3 час.	47,66±3,29	43,00±2,45	47,00
ПЭНД (экструзионный) исходный			66,66±1,18	60,00±0,00	
ПЭНД(экструзионный) +АК(100%)	время прививки	1 час	50,33±2,06	40,33±1,25	15,20
		2 час.	42,33±2,33	51,00±2,94	27,20
		3 час.	38,00±1,63	48,00±1,63	20,80

В таких случаях накопление полярных групп конкурирует с прививкой эфирных групп, усиливающих гидрофобность. Это объясняется тем, что при облучении полимера в присутствии кислорода характер радиационно-химических превращений вследствие окисления продуктов радиолиза изменяется [21].

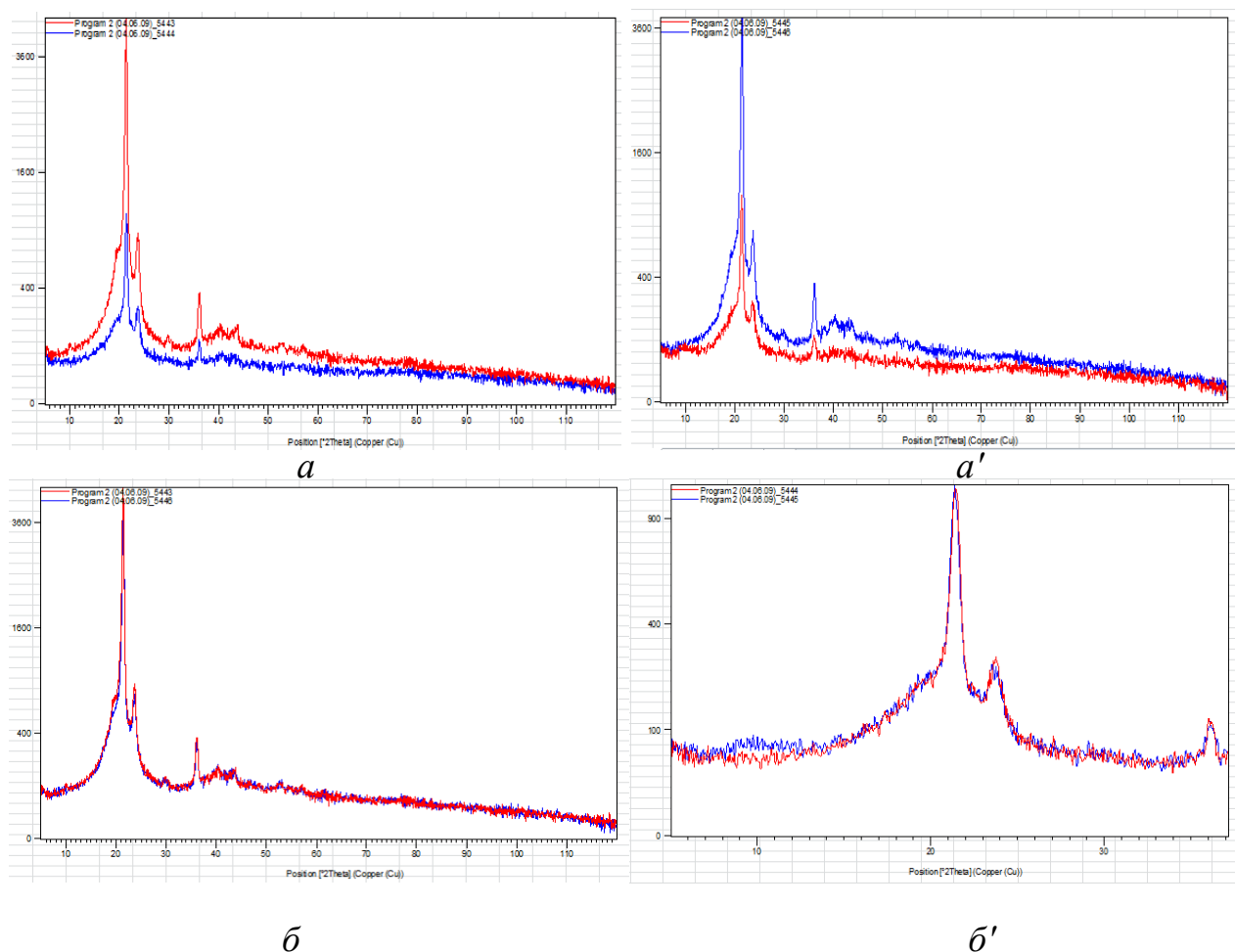
В целом, можно сказать, что пост-радиационная прививка акриловой кислоты на подложку полиэтилена низкого давления приводит к появлению различных функциональных групп на поверхности, однако гидрофилизация выражена в меньшей степени по сравнению с прямой прививкой.

3.2.4 Исследование фазового состава модифицированных пост-радиационной прививкой полимеров

Полученные ИК-спектры можно использовать для характеристики структурных особенностей (кристалличности, ориентации) полимеров [138]. Для ПП полосы поглощения в области валентно-деформационных колебаний при 998 или 841 см^{-1} используются для характеристики функции ориентации кристаллической фазы, а для аморфной фазы используют полосы поглощения в

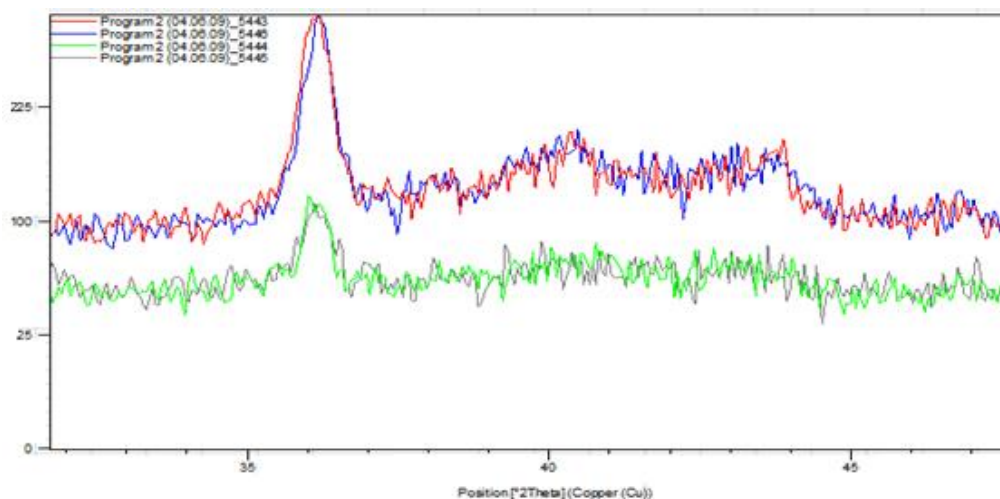
области валентных колебаний C–H при 2725 см^{-1} или деформационного колебания метильной группы при 1153 см^{-1} [138]. Сравнение интенсивности указанных полос поглощения в спектрах исходного и модифицированного ПП показывает уменьшение кристалличности и увеличение аморфизации.

Фазовое состояние исследуемых образцов привитых полимеров ПЭНД изучено с помощью рентгено-фазового анализа. Результаты рентгенофазового анализа представлены в виде рентгенограмм на рисунке 21.

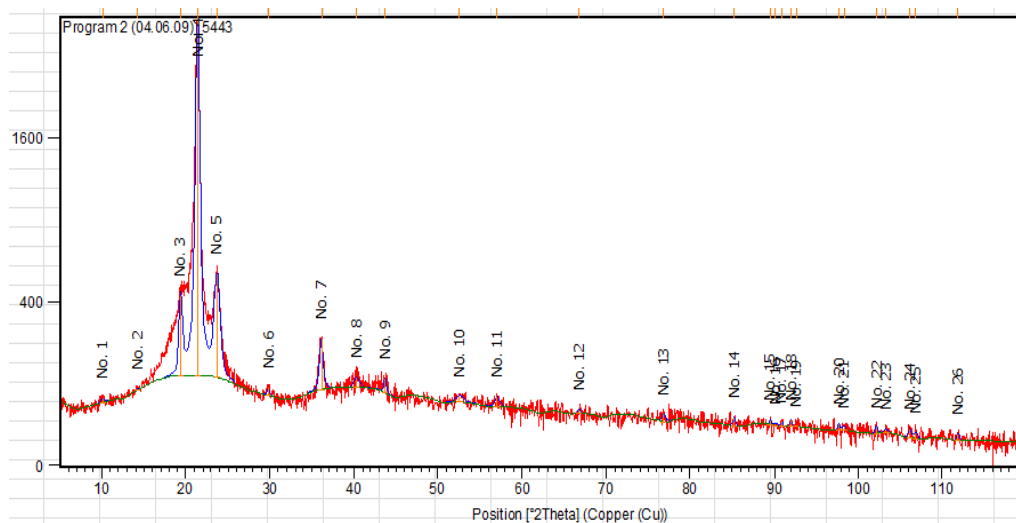


a) 1 сторона образцов, красная линия - исходный полимер ПЭНД прессованный, синяя линия - ПЭНД, модифицированный пост-радиационной прививкой АК(30%); *a')* 2 сторона образцов, синяя линия - исходный полимер ПЭНД прессованный, красная линия - ПЭНД, модифицированный пост-радиационной прививкой АК(30%); *б)* две стороны исходного образца; *б')* две стороны модифицированного образца;

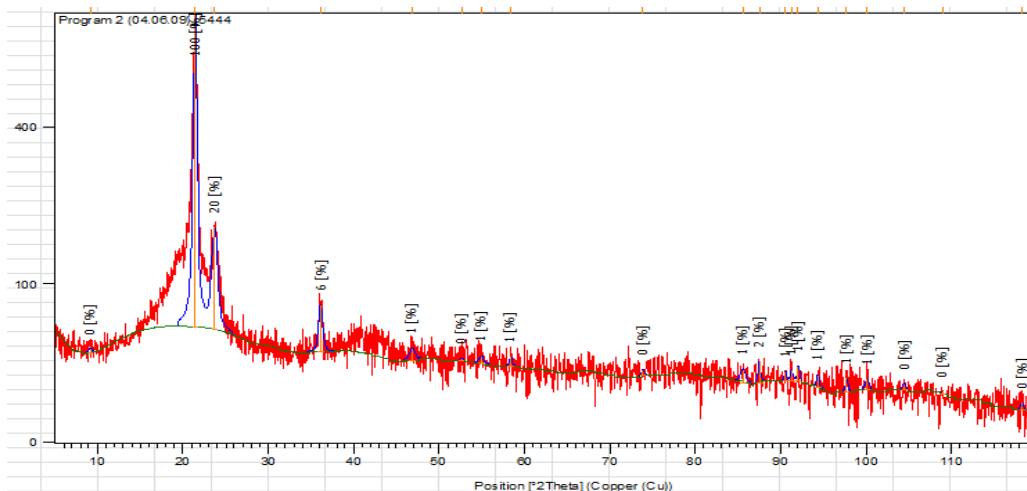
Рисунок 21 - Рентгенограммы исходного и модифицированного ПЭНД,
1 лист



б



в



д

5443-исходный 1 сторона	5446-исходный 2 сторона	5444-обработанный 1 сторона	5445 обработанный 2 сторона
-------------------------	-------------------------	-----------------------------	-----------------------------

в) суммарные линии исходного (верхняя) и модифицированного (нижняя) ПЭНД; г) исходный ПЭНД; д) модифицированный ПЭНД.

Рисунок 21, 2 лист

Сравнение полученных рентгенограмм исходного и модифицированных образцов ПЭНД показывает изменения в кристаллической и аморфных областях структуры полимера в результате радиационного воздействия и последующей прививки акриловой кислоты. Наблюдается уменьшение интенсивности кристаллических пиков для модифицированных образцов за счет преобладания аморфной фазы. Пики на рентгенограмме модифицированного образца ПЭНД имеют меньшую интенсивность, однако их расположение совпадает с пиками рентгенограммы исходного немодифицированного образца ПЭНД. Аморфизацию полимера можно объяснить тем, что прививка термодинамически идет по аморфной фазе или в приграничной между ней и кристаллической фазами области.

Известно, что с уменьшением кристалличности температура плавления понижается. Тем не менее по данным дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) получены термограммы плавления исходного и модифицированного ПЭНД (рисунки 22,23), показывающие лишь незначительное уменьшение температуры плавления. Полученные значения степени кристалличности и температуры плавления при облучении ПЭНД коррелируются с данными, приведенными в работе [20].

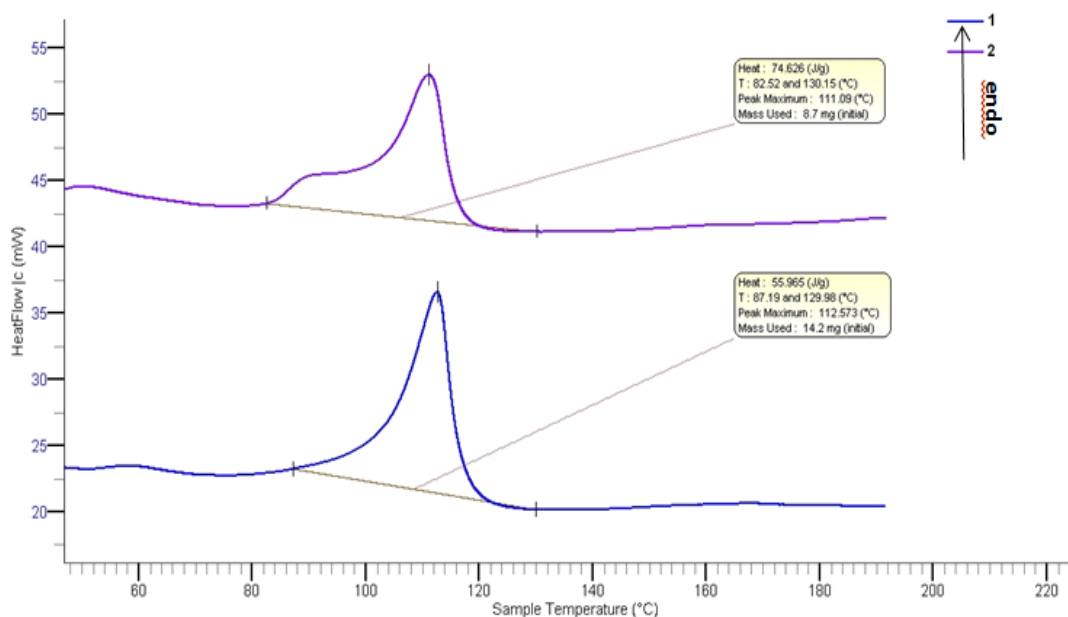


Рисунок 22 - Термограммы исходного (прессованного) (1) и модифицированного ПЭНД+АК($\alpha=47\%$) (2)

Наличие в цепях гибких связей С-О-С, а также алифатических боковых групп понижает температуру плавления, в то время как полярные функциональные группы способствуют повышению температуры плавления за счет усиления межмолекулярных взаимодействий [139,140]. По данным [141] температура плавления немодифицированного ПЭНД 109 °С. Для образца ПЭНД (экструзионный)+АК(100%) со степенью прививки 15,2% накопление полярных групп немного превалирует над эфирными группами (таблица 8),

вследствие чего наблюдается повышение температуры плавления привитого образца на 4 градуса (таблица 10).

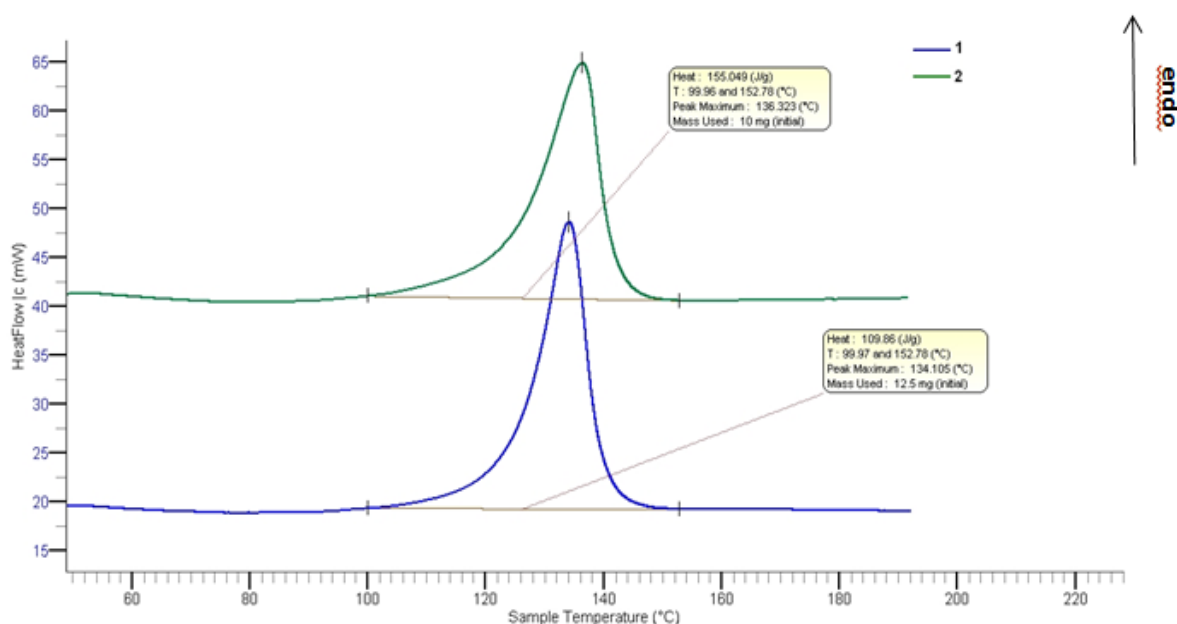


Рисунок 23 - Термограммы исходного (экструзионного) (1) и модифицированного ПЭНД+АК($\alpha=15,2\%$) (2)

В соответствии с данными таблицы 8 для образца ПЭНД (прессованный)+АК(30%) со степенью прививки 47% накопление эфирных групп немного превышает прививку полярных групп и понижение температуры плавления для привитого образца составляет 2 градуса (таблица 10).

Результаты исследования фазового состава и температуры плавления исследуемых образцов представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Фазовое состояние и температуры плавления ПЭНД

Исследуемый образец	Содержание фракции, %		Температура плавления, $T_{пл.}^{\circ C}$
	кристаллическая	аморфная	
Исходный ПЭНД прессованный	70,2	29,8	113
Модифицированный ПЭНД прессованный	63	37	111
Исходный ПЭНД экструзионный	70,6	29,4	134
Модифицированный ПЭНД экструзионный	65	35	138

Таким образом, результаты рентгено-фазового анализа и метода ДСК показывают, что в результате пост-радиационной прививки акриловой кислоты на подложку полиэтилена низкого давления изменяются фазовый состав и структура исходных полимеров с преимущественной аморфизацией полимера.

3.3 Поверхностное модифицирование полимеров с помощью неравновесной плазмы тлеющего разряда

Как известно, при активации в плазме пониженного давления на поверхности полимеров образуются радикалы. Активные частицы плазмы проникают на незначительную глубину поверхности полимера и потому изменению подвергается очень тонкий поверхностный слой [53]. Поверхностная модификация полимеров, не меняя объемные химические и физико-механические характеристики материала, придает ему новые полезные качества. При обработке поверхности полимера плазмой изменяются его контактные свойства – смачивание, адгезию, способность к склеиванию и другие [52,61]. Тем самым появляется возможность для создания материалов, обладающих каталитической, ионообменной и др. активностью.

Таким образом, в этой части исследования ставится задача использовать плазму для предварительной активации поверхности с последующей пост-плазменной прививочной полимеризации.

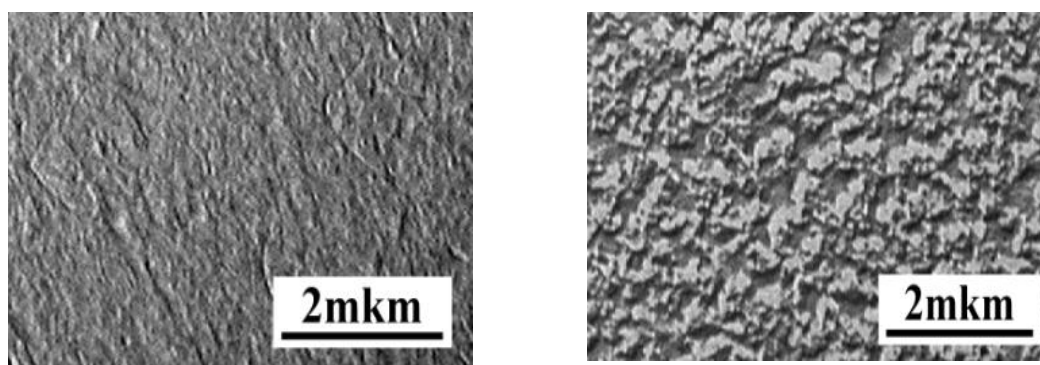
3.3.1 Исследование поверхности плазма-активированных полимеров и проведение пост-плазменной прививки мономеров

Активацию полимерных образцов проводили в неравновесной плазме тлеющего разряда пониженного давления в среде гелия и кислорода, взятых в равных долях. Продолжительность воздействия – 5 минут.

Морфология поверхности плазма-активированных полимерных образцов была исследована с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), образцы готовились методом реплик.

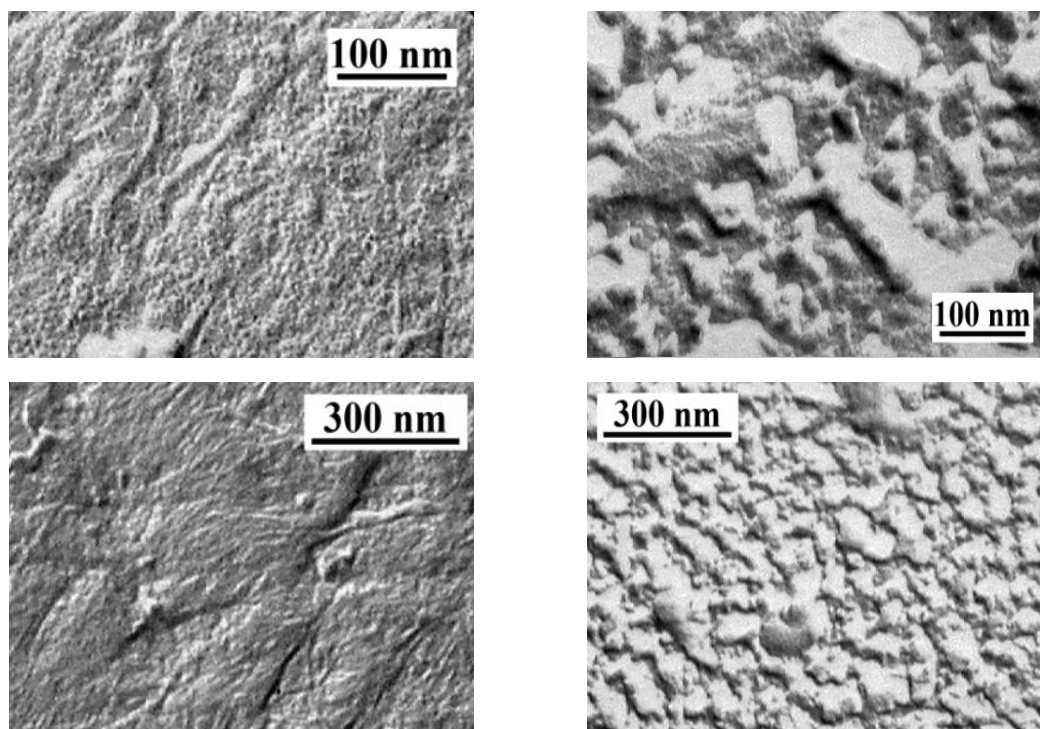
Обработка полимерных материалов в плазме кислорода-гелия приводит к травлению поверхностного слоя образцов, что сопровождается уменьшением их первоначальной массы (определено гравиметрическим методом) [142].

Результат травления ПП, ПЭНД и ПЭТ кислородно-гелиевой плазмой демонстрируют рисунки 24-27, на которых показаны снимки поверхности исходных и плазма-активированных полимеров, полученных с помощью ПЭМ.



слева - исходный ПП, справа – ПП, активированный в плазме

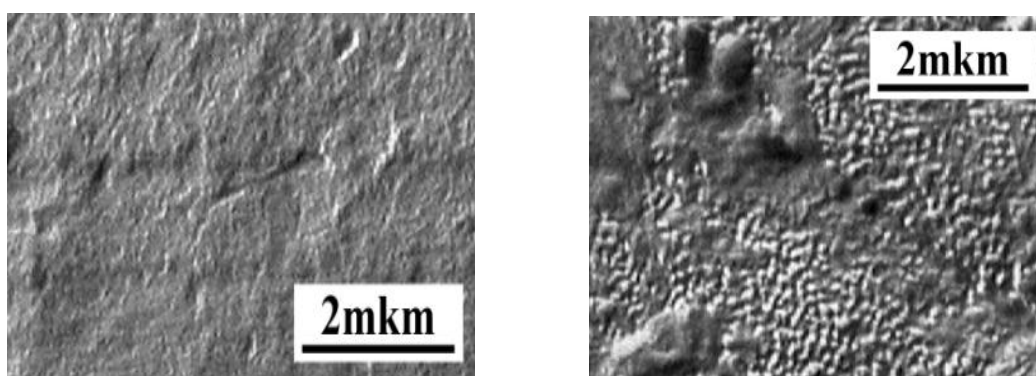
Рисунок 24 - Снимки поверхности изотактического полипропилена (ПП) толщиной 2 мм [142], лист 1



слева - исходный ПП, справа – ПП, активированный в плазме

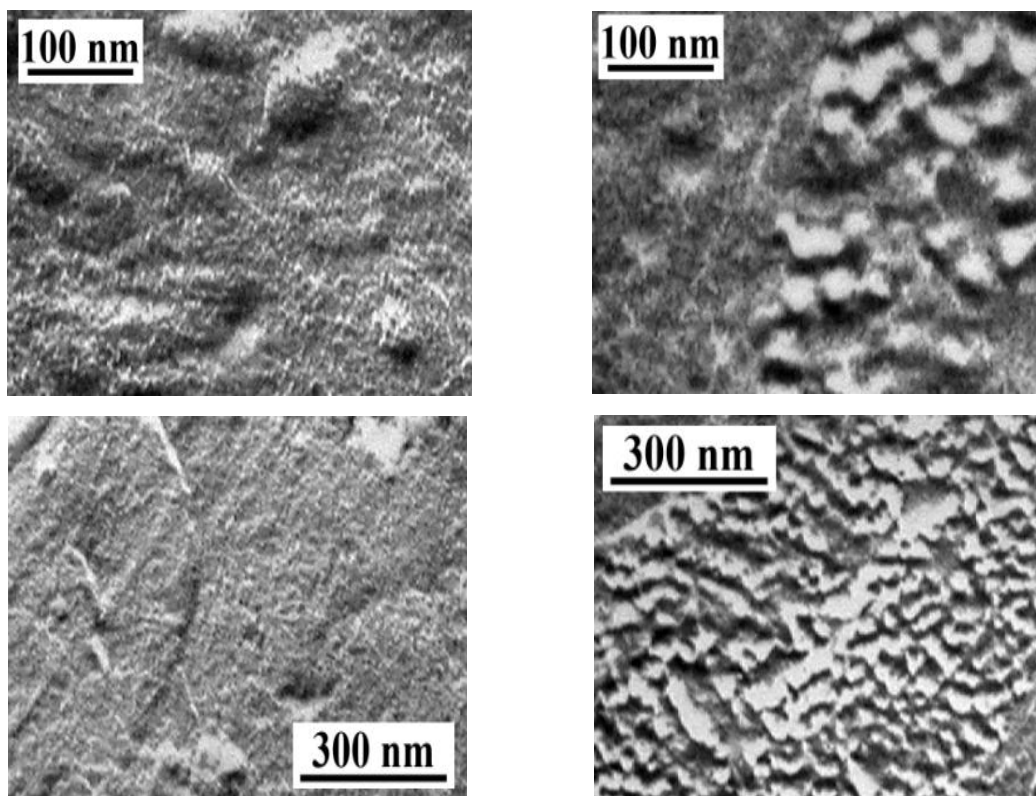
Рисунок 24, лист 2

На рисунках 24-26 видно, что в результате воздействия низкотемпературной плазмы тлеющего разряда кислорода и гелия, взятых в равных долях, на поверхности ПП толщиной 2 и 5 мм и ПЭНД появляются холмоподобные образования - видимо, это те места, где произошла окислительная деструкция [142].



слева – исходный ПП, справа – ПП, активированный в плазме

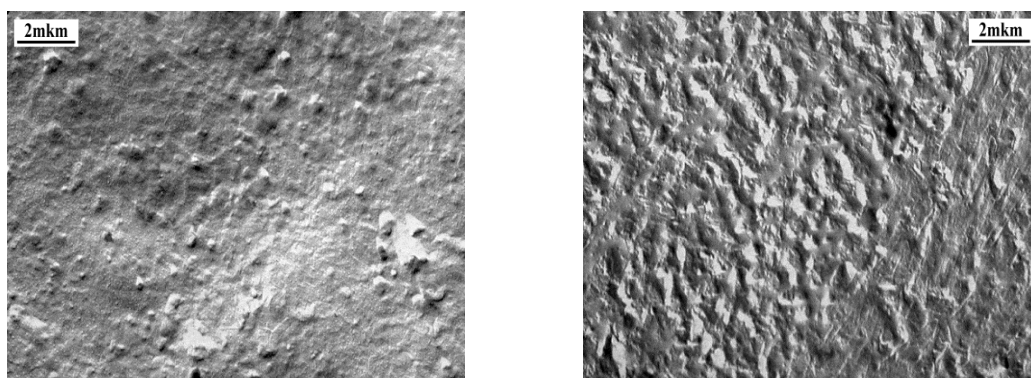
Рисунок 25 - Снимки поверхности изотактического полипропилена (ПП) толщиной 5 мм, лист 1



слева – исходный ПП, справа – ПП, активированный в плазме

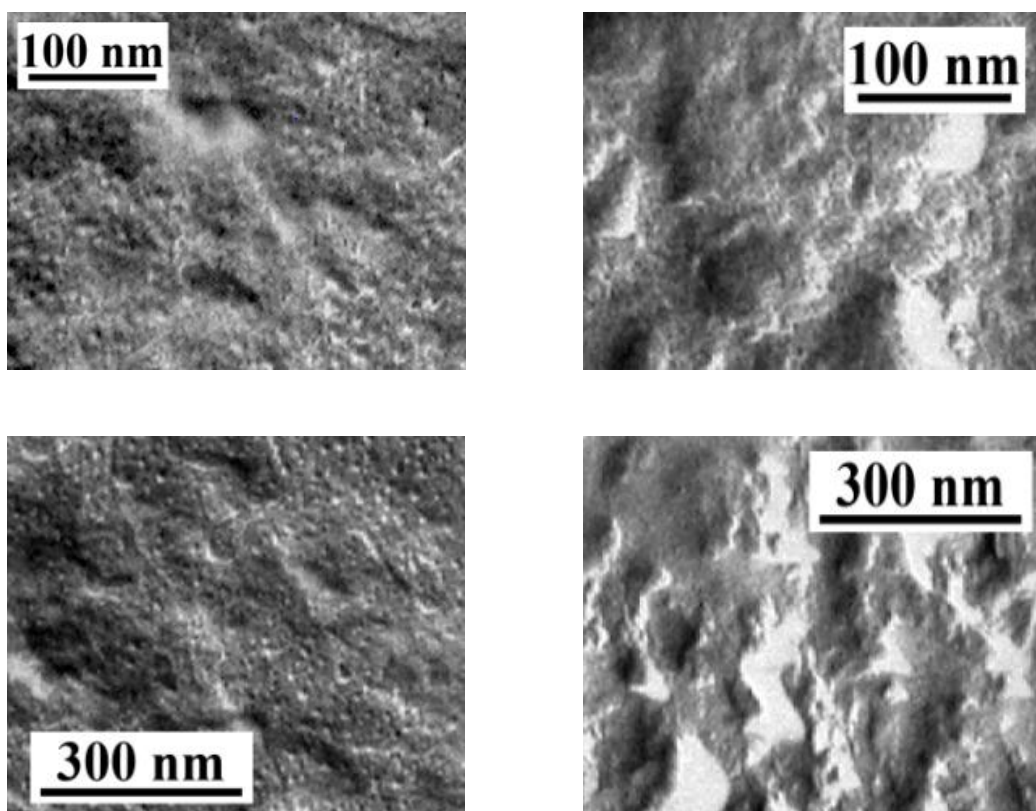
Рисунок 25, лист 2

Их неоднородность связана с тем, что окислительная деструкция на поверхности полимера идет неодинаково для кристаллических и аморфных областей полимера. Все это приводит к шероховатости поверхности ПП и ПЭНД [142].



слева -исходный ПЭНД, справа – ПЭНД, активированный в плазме

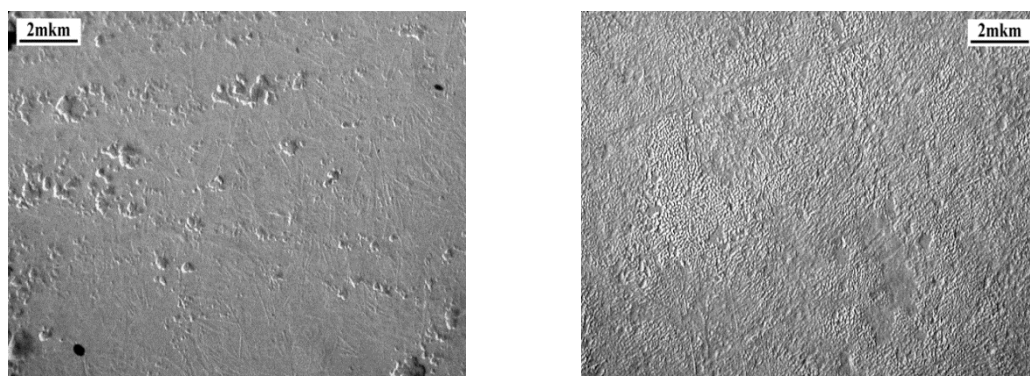
Рисунок 26 - Снимки поверхности ПЭНД, лист 1



слева -исходный ПЭНД, справа – ПЭНД, активированный в плазме

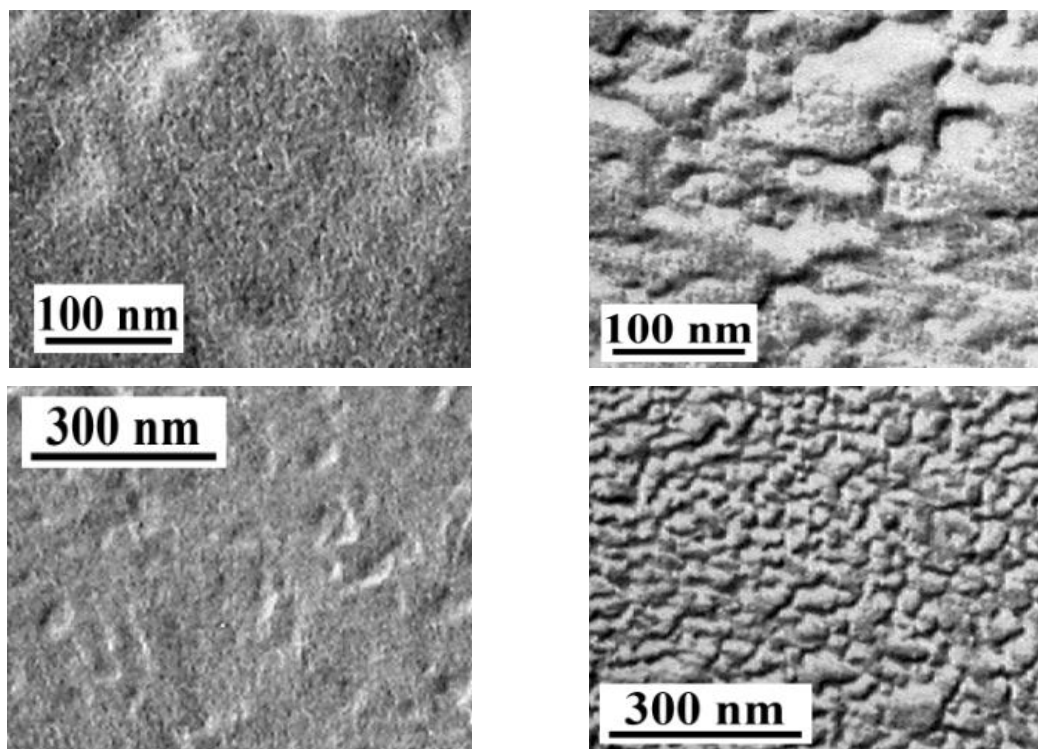
Рисунок 26, лист 2

Анализ снимков поверхности исходного и плазма-активированного ПЭТ (рисунок 27) показывает, что действие плазмы, помимо травления, выражающееся в уменьшении массы образцов, приводит к сглаживанию структурных неоднородностей и выравниванию поверхности. Такой характер рельефа поверхности в случае ПЭТ можно объяснить аморфным характером исходного ПЭТ, взятого для исследования.



слева - исходный ПЭТ, справа – ПЭТ, активированный в плазме

Рисунок 27 - Снимки поверхности ПЭТ, лист 1



слева - исходный ПЭТ, справа – ПЭТ, активированный в плазме

Рисунок 27, лист 2

Далее в работе исследована пост-плазменная прививка виниловых мономеров, содержащих полярные карбоксильные группы: ПП с акриловой кислотой, ПЭНД с малеиновой кислотой и ПЭТ с метакриловой кислотой. Для этого активированный в плазме полимер помещали в 30%-ный водный раствор соответствующего мономера. Пост-плазменную прививку проводили в атмосфере аргона при температуре 80⁰С в течение 3 часов, в присутствии сернокислого железа (II) в количестве 0,04%, ингибирующего гомополимеризацию. Температура должна обеспечить распад перекисей, образующихся при воздействии плазмы на полимерные образцы, и в то же время достаточно низкой, чтобы предотвратить интенсивную гомополимеризацию в растворе. При нагревании полимера в таких условиях инициируется прививочная полимеризация по радикальному механизму. По окончании процесса полимер отмывали водным раствором щелочи от непрореагировавшего мономера и гомополимера.

3.3.2 Исследование смачиваемости поверхности плазма-активированных полимеров

Исследование поверхностных свойств модифицированных таким способом полимерных материалов показывает, что обработка в плазме кислорода и гелия и последующая пост-плазменная прививка мономеров улучшает смачиваемость поверхности (таблица 11).

Согласно [47] плазменная активация в атмосфере неполимеризующихся газов, каковыми являются кислород и гелий, вызывает окисление поверхностного слоя полимеров. Поэтому последующая пост-плазменная прививка указанных выше мономеров из их 30%-ных водных растворов еще более увеличивает смачиваемость поверхности полимеров.

При этом полученное значение угла смачивания для ПП аналогично тому, что наблюдалось для ПП, модифицированного радиационной прямой прививкой АК [142]. Смачиваемость модифицированного пост-плазменной прививкой ПЭНД оказалось лучше, чем при прямой прививке к нему малеиновой кислоты (таблица 11).

Таблица 11 - Краевой угол смачивания поверхности полимерных образцов

Поверхность	Краевой угол смачивания, °	
	Вода	Глицерин
ПП исходный [142]	105,66±0,94	64,66±2,05
ПП, плазма-активированный [142]	98,33±1,25	75,66±0,47
ПП, модифицированный пост-плазменной прививкой АК (30%-ный вод.р-р) [142]	46,33±0,94	65,66±0,94
ПЭНД исходный	100,33±2,05	52,33±0,94
ПЭНД, плазма-активированный	60,66±1,09	60,00±0,00
ПЭНД, модифицированный пост-плазменной прививкой МАК (30%-ный вод.р-р)	49,33±0,82	44,66±0,94
ПЭТ исходный	77,33±1,70	70,33±2,05
ПЭТ, плазма-активированный	71,33±1,25	58,66±2,62
ПЭТ, модифицированный пост-плазменной прививкой мета-АК (30%-ный вод.р-р)	56,00±0,82	60,33±1,25

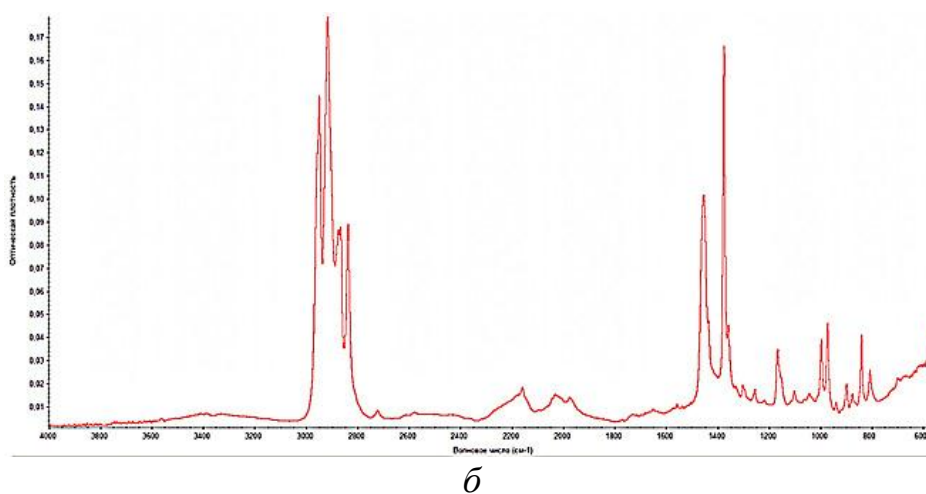
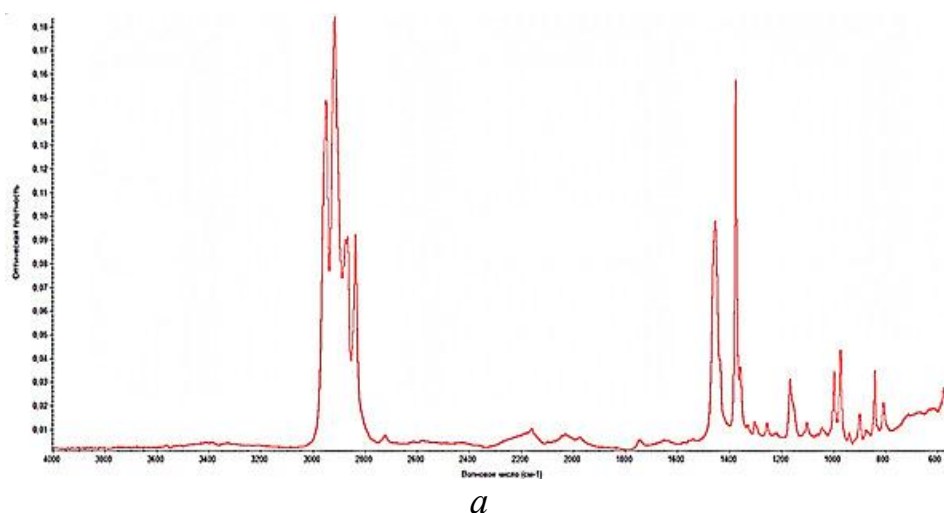
Модификация путем плазменного активирования и последующей прививки мономера является удобным вариантом в случае ПЭТ, для которого радиационное воздействие сопряжено с определенными трудностями [16]. Видно, что смачивание поверхности ПЭТ, модифицированного пост-плазменной прививкой мета-АК (30%-ный вод.р-р), на границе с водой заметно улучшается.

Таким образом, плазменная активация с последующей прививкой мономеров способствует улучшению смачиваемости поверхности полимерных материалов.

3.3.3 Исследование ИК-спектров плазма-активированных полимеров

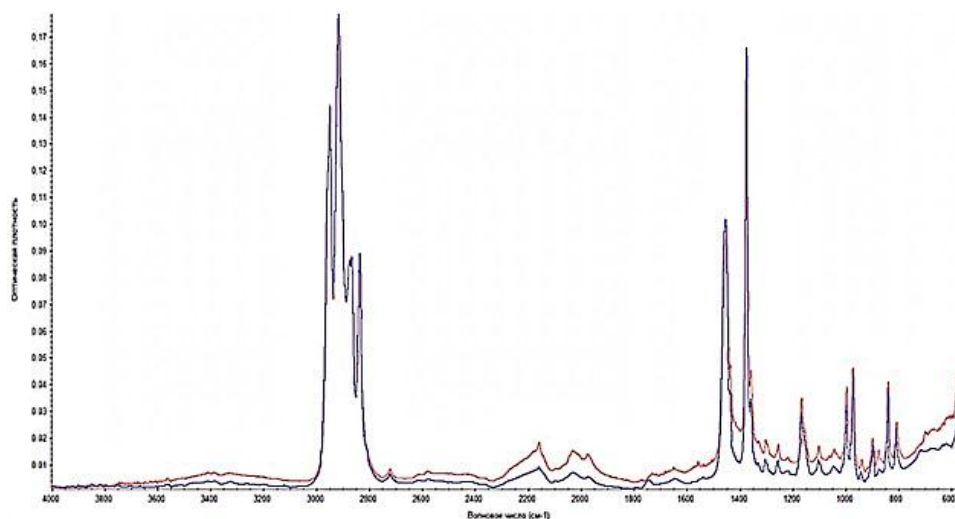
Для выявления изменений структуры поверхностного слоя плазма-активированных полимеров были изучены их ИК-спектры, представленные на рисунках 28-30. Следует отметить, что средняя глубина проникновения активных частиц плазмы в полимер меньше глубины электромагнитного излучения ИК-спектроскопии [47], чем и объясняется меньшая интенсивность пиков в сравнении с ожидаемой (на основании данных об изменении смачивания).

В ИК-спектре исходного ПП (рисунок 28, *а*) наблюдаются [142] интенсивные полосы поглощения в области $3000-2800\text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям связи С-Н в группах CH_3 и CH_2 . Интенсивные полосы поглощения при 1456 и 1375 см^{-1} соответствуют внеплоскостным деформационным колебаниям CH_3 и CH_2 и плоскостным деформационным колебаниям CH_3 . В области $1200-750\text{ см}^{-1}$ слабые полосы поглощения соответствуют асимметричным валентным колебаниям С-С связи и плоскостным деформационным колебаниям CH_3 .

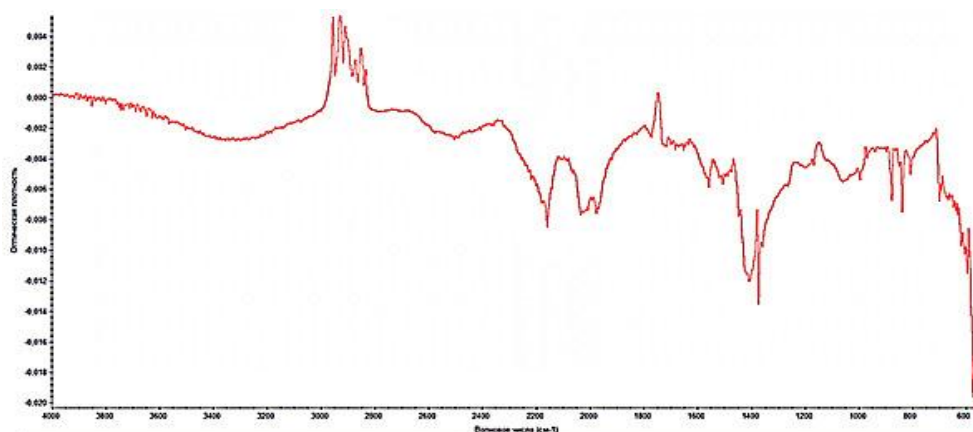


а –исходный, *б* – модифицированный

Рисунок 28 – ИК-спектры ПП [142], 1 лист



6



2

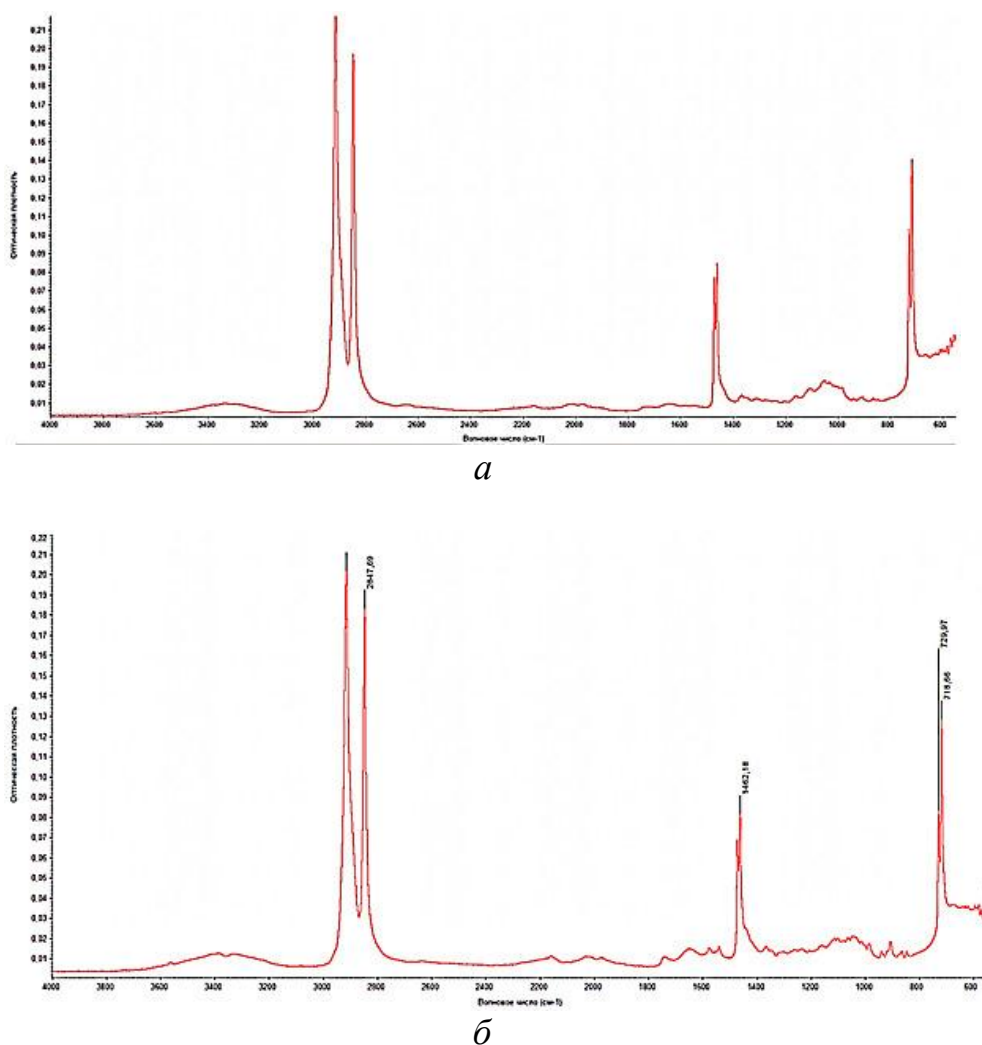
6 – совмещенный спектр исходного и модифицированного ПП,
2 – результат вычитания спектров

Рисунок 28, 2 лист

Данные по ИК-спектру плазмоактивированного ПП [142], представлены на рисунке 28, б: широкая полоса поглощения в области $3500-3000\text{ см}^{-1}$ указывает на появление адсорбированной воды, за счет воздействия кислородно-гелиевой плазмы в ИК-спектре в области $2200-1950\text{ см}^{-1}$ появляются слабые полосы, указывающие на кумулированные двойные связи; область $1800-1750\text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям связи C-H при двойных связях; наблюдается появление частот $1750-1735\text{ см}^{-1}$, которые отвечают валентным колебаниям карбонильной группы. Можно отметить малоинтенсивные полосы в области $1650-1500\text{ см}^{-1}$, отвечающие за валентные колебания C=C связи; следует отметить появление полос в области $1150-1060\text{ см}^{-1}$, соответствующее частотам простых эфирных групп, а также валентные колебания перекисей в области $890-830\text{ см}^{-1}$. Широкая полоса поглощения в области $750-650\text{ см}^{-1}$ указывает на колебания связанной OH- группы. Колебания в области $1360-$

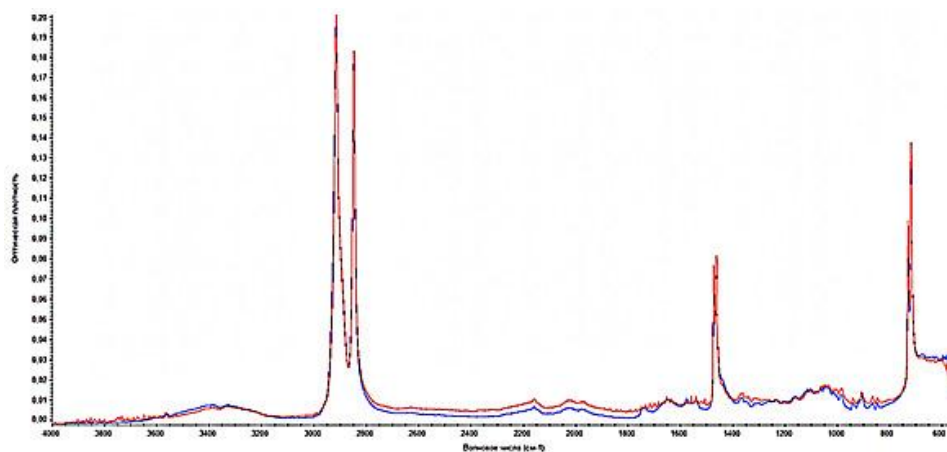
1355cm^{-1} и $1435\text{--}1405\text{ cm}^{-1}$ относятся частотам групп $\text{CH}_3\text{-CO-}$ и $\text{-CH}_2\text{-CO-}$ [164]. Это говорит о том, что на состав функциональных групп, появляющихся в ИК-спектре модифицированного ПП, оказывает влияние природа газовой среды плазмы и полимера. Полученные результаты согласуются с данными, приведенными в работе [143].

В ИК-спектрах исходного и модифицированного пост-плазменной прививкой малеиновой кислоты ПЭНД при наложении различия небольшие (рисунок 29, *а,б,в*). Так, в спектре модифицированного ПЭНД появляется широкая полоса поглощения в области $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, соответствующая адсорбированной воде и указывающая на гидрофилизацию поверхности.

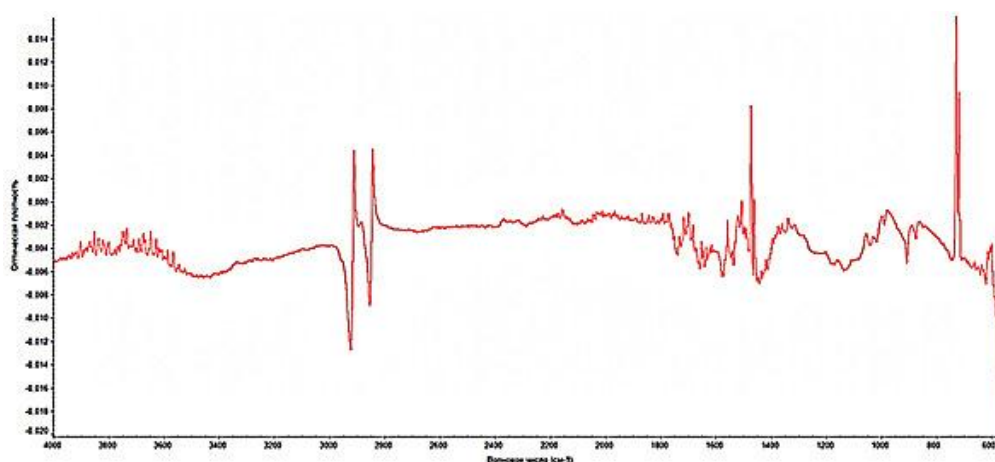


а –исходный; *б* –модифицированный

Рисунок 29 – ИК-спектры ПЭНД, 1 лист



б



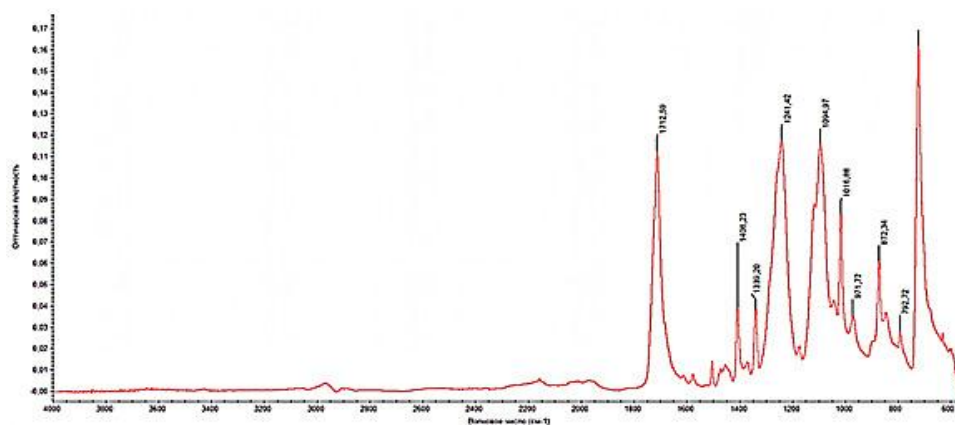
з

б – совмещенный спектр исходного и модифицированного ПЭНД;
 з – результат вычитания спектров ПЭНД

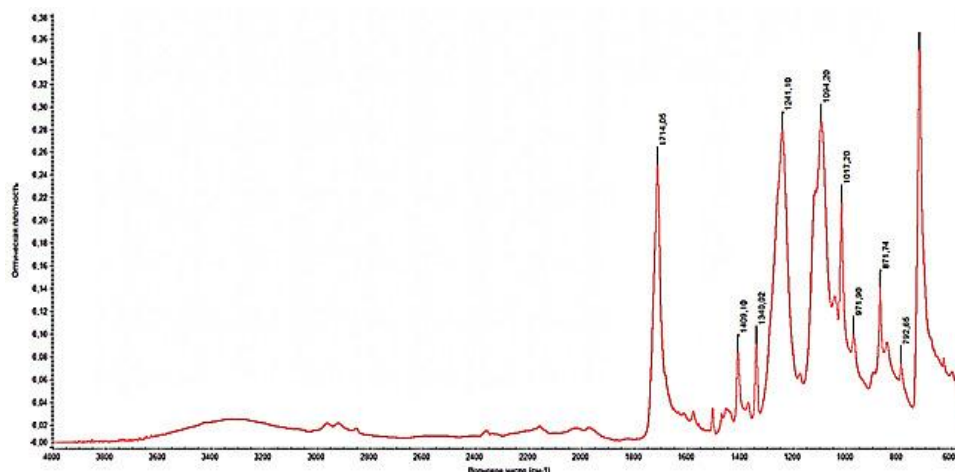
Рисунок 29, 2 лист

Колебания в области $2150\text{--}1950\text{ см}^{-1}$ относятся к кумулированным двойным связям, что соответствует увеличению ненасыщенности, а полосы $1750\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ отвечают валентным колебаниям карбонильной группы, что указывает на повышение содержание кислорода в поверхностном слое. Кроме того, в области $890\text{--}830\text{ см}^{-1}$ появляются валентные колебания перекисей, появление которых характерно при обработке плазмой инертных газов [143].

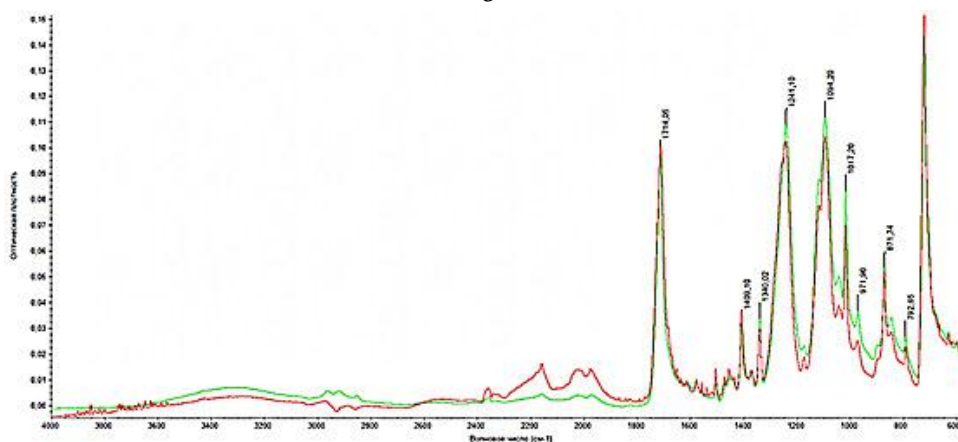
Влияние кислородно-гелиевой плазмы на ПЭТ оказалось более выраженным, это показывает анализ ИК-спектров исходного и плазма-активированного ПЭТ с прививкой мета-АК, представленные на рисунке 30, а, б, в.



a



б



в

a – исходный; *б* – модифицированный;
в – совмещенный спектр исходного и модифицированного ПЭТ

Рисунок 30 – ИК-спектры ПЭТ

На рисунке 30, *б* видно, что в области $3600-3000\text{см}^{-1}$ присутствует широкая интенсивная полоса валентных колебаний гидроксильных групп, внутри- и межмолекулярных водородных связей, интенсивность полос поглощения $2200-1950\text{ см}^{-1}$ свидетельствует об усилении ненасыщенности поверхностного слоя, которое имеет место при кислородной плазменной обработке [143]. Интенсивность пиков при 1714 см^{-1} , относящиеся к карбонильной группе, для

ПЭТ, модифицированного пост-плазменной прививкой метакриловой кислоты остались такими же. Наряду с деформационными колебаниями, присущими ИК-спектру исходного ПЭТ, усиливаются поглощения в области $1400-1100\text{ см}^{-1}$, указывающие на появление кислородсодержащих групп: 1409 см^{-1} , 1340 см^{-1} и 1094 см^{-1} - вторичные спиртовые группы, 1241 см^{-1} – соответствует простым эфирным группам -C-O-C-, 1017 см^{-1} – первичные спиртовые группы. Все это говорит о том, что наблюдается изменение структуры поверхности плазмомодифицированного ПЭТ.

В таблице 12 показано накопление привитых функциональных групп как величина отношения оптической плотности ($D_{\text{opt},i}$) полос поглощения привитых функциональных групп с соответствующими волновыми числами к оптической плотности ($D_{\text{opt},0}$) полосы валентных колебаний характерной для данного полимера группы того же самого спектра.

Таблица 12 - Накопление функциональных групп в привитых образцах (пост-плазменная прививка)

Модифицирован ные полимерные образцы	$D_{\text{опт},i} / D_{\text{опт},0}$					Суммарное накопление
	Волновое число, см ⁻¹					
	3500- 3000 (ОН-гp)	2200- 1950 (C=C)	1750- 1650 (C=O)	1150- 1060 (C-O-C)	890-830 (R-O-O-R)	
ПП+АК (30%) $D_{\text{опт},0} = 2900\text{см}^{-1}$	0,0446	0,0990	0,0446	0,0792	0,1287	0,3961
ПЭНД+МАК(30 %) $D_{\text{опт},0} = 718\text{см}^{-1}$	0,1111	0,0952	0,1270	0,1587	0,1428	0,6348
ПЭТ+метаАК(30 %) $D_{\text{опт},0} = 1714\text{см}^{-1}$	0,0976	0,0813	1,000	0,3496	0,5122	2,0407
	0,2533	0,2755	1,1716	0,5875	0,7837	

Видно, что накопление в поверхностном слое полярных групп конкурирует с эфирными группами и ненасыщенностью связи. Причем надо учитывать, что при хранении активированного в плазме полимера появившиеся в результате воздействия плазмы двойные связи участвуют в окислительных процессах и в поверхностном слое продолжается накапливание кислородсодержащих групп [144]. Одновременно может идти миграция полярных групп в объем полимера. Чтобы предотвратить процесс миграции полярных карбоксильных групп с

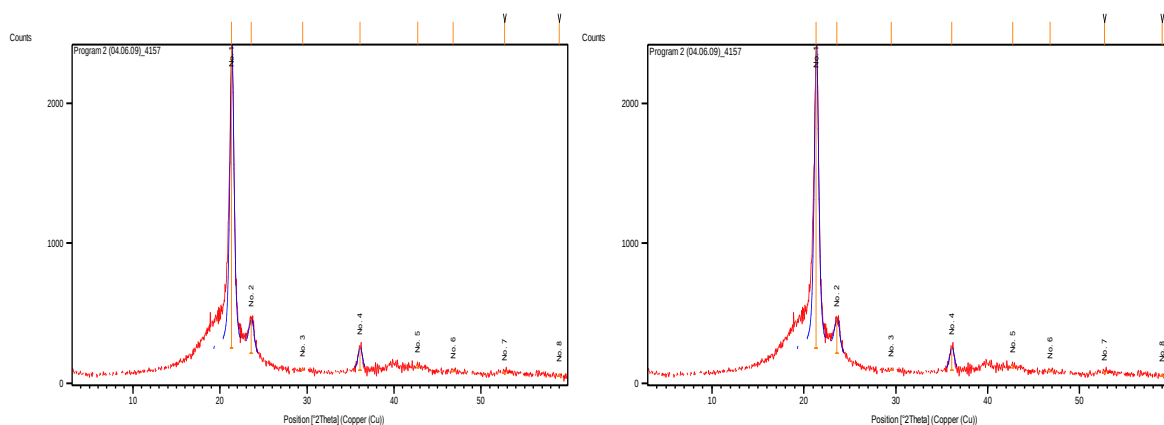
поверхности в объем, модифицированный ПП выдерживали в 0,01 М растворе щелочи в течение 1 часа при температуре 60⁰С, что приводило к ионизации COOH⁻ групп и восстановлению концентрации полярных групп в поверхностном слое.

Таким образом, данные по измерению угла смачивания и анализ структуры ПП, ПЭНД и ПЭТ, подвергнутых плазменной обработке с последующей прививкой мономеров, содержащих полярные функциональные группы, методом ИК-спектроскопии НПВО, указывают на, что обработка в плазме гелия и кислорода приводит к травлению и окислению поверхностного слоя, что подтверждается появлением в ИК-спектрах кислородсодержащих групп, улучшающих смачиваемость полимеров. Следовательно, обработка полимеров в неравновесной плазме тлеющего разряда гелия и кислорода, взятых в равных долях, приводит к улучшению смачиваемости поверхности и может заменить операцию травления агрессивными реагентами, как это принято в классической технологии металлизации полимеров.

3.3.4 Исследование фазового состояния плазма-активированных полимеров

При изучении влияния плазмы на фазовое состояние полимеров следует учесть, что глубина воздействия газоразрядной низкотемпературной плазмы не выходит за пределы поверхности и затрагивает монослои, поэтому физико-механические характеристики изменяются гораздо в меньшей степени [48,61, 145-147], по сравнению с действием радиации, однако интенсивность действия плазмы у поверхности проявляется сильнее. Поэтому обработка газоразрядной плазмой является универсальным вариантом модификации поверхности полимера при сохранении ее основных физико-механических свойств [47].

Рентгенограммы исходного и плазмомодифицированного ПЭНД показаны на рисунке 31.



a *б*
a – исходный; *б* – плазмомодифицированный

Рисунок 31 - Рентгенограммы ПЭНД

Видно лишь некоторое уширение аморфного гало у модифицированного полимерного образца. Содержание кристаллической и аморфной фаз у исходного ПЭНД 60 и 40, модифицированного ПЭНД – 56 и 44 соответственно.

Таким образом, поверхностная модификация полимера путем плазмообработки приводит к гидрофилизации поверхностного монослоя, не оказывая существенного влияния на фазовый состав подложки, что означает сохранение объемных физико-химических характеристик полимера. Это подтверждает положение [78], что в некоторых случаях плазменная активация энергетически и с точки зрения условий проведения процесса видится более предпочтительной по сравнению с радиационно-инициированной.

3.4 Металлизация поверхностно-модифицированных полимерных материалов

Нанесение промежуточного токопроводящего слоя проводилось по методике, адаптированной для предварительно гидрофилизированной путем прививки полярных функциональных групп полимерной подложки [125].

3.4.1 Исследование металлизации полимеров, модифицированных прямой радиационной прививкой

Модифицированные радиационной прививкой (прямой метод) акриловой кислоты образцы полиэтилена низкого давления ПЭНД+АК и полипропилена ПП+АК подвергали сорбции иона металла из водного раствора медного купороса. Затем образцы обрабатывались газообразным фосфином для нанесения токопроводящего слоя по способу [125]. При этом имеет место образование разнолигандного комплекса с центральным ионом меди [148]. В координационную сферу комплекса входят привитые к поверхности полипропилена функциональные группы и нейтральные молекулы фосфина (рисунок 32).

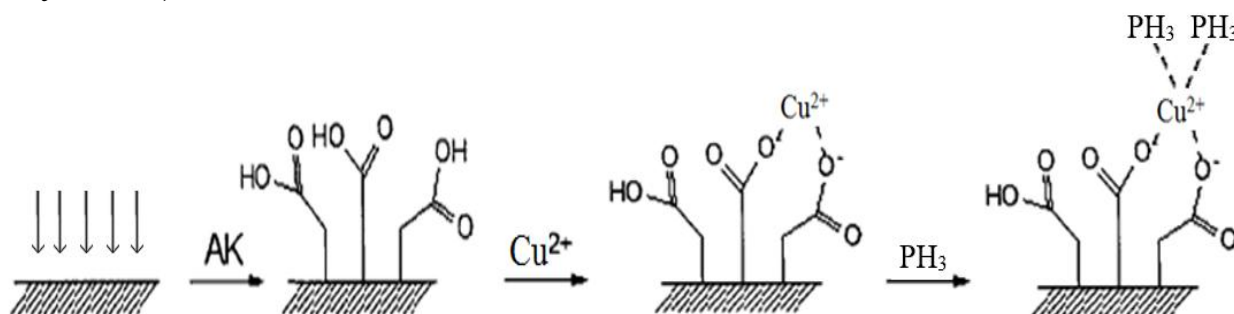


Рисунок 32 – Схема модифицирования полипропилена (ПП) [148]

Уровень адсорбции меди на подложке зависит от смачиваемости поверхности образца раствором сульфата меди. Степень смачивания поверхности полимеров после прививки акриловой кислоты достаточная для обеспечения иммобилизации ионов меди [8]. Объем раствора, унесенного образцом после смачивания соответствующим раствором, находили путем количественного определения сульфата меди в данном слое. Для этого

измеряли объем фосфина, затрачиваемого на перевод сульфата меди в фосфид [8]. Эта величина (объем фосфина) позволяла вычислить массу полученного на образце фосфида меди и затем определить толщину фосфидного слоя. Этот метод соответствует используемым в гальванотехнике ГОСТам.

При этом находящийся в составе комплекса в качестве комплексообразователя ион меди реагирует со своим лигандом фосфином, образуя фосфид меди по реакции [148]:



В работе [149] также сообщается о взаимодействии лиганда с центральным атомом.

Для химической металлизации в качестве восстановителей применяют водородсодержащие соединения. Применение в этом качестве водорода требует проведения процесса восстановления при высокой температуре [6]. При восстановлении фосфином в покрытие включается фосфор. Такие покрытия представляют значительный интерес, так как это дает возможность изменять в широких пределах свойства покрытий: увеличивать твердость, магнитные свойства, коррозионную стойкость, уменьшать электропроводность и т.п. [6].

Для получения пленки фосфида меди можно использовать также отходящие газы процесса получения гипофосфита натрия [8]. При этом до 20% фосфора переходит в фосфин. В настоящее время такие фосфинсодержащие газы сжигают с получением оксидов фосфора. Проведенные исследования на лабораторной установке по синтезу гипофосфита натрия показали, что фосфинсодержащие отходящие газы могут быть использованы в качестве восстановителя при получении медь-фосфорной пленки [8]. Исследованиями установлено, что при этом качество медь-фосфорной пленки не изменялось. Осуществление этого процесса в промышленных условиях позволит более экономично использовать отходящие газы. Также этот процесс является экологически оправданным, так как в атмосферу практически не попадают ни фосфин, ни оксиды фосфора, вследствие чего отпадает необходимость установки газоочистных установок [8].

Такой метод восстановления адсорбированной меди способствует тому, что образовавшийся фосфид меди оказывается иммобилизованным, дополнительно закрепленным на подложке, тем самым улучшается адгезия фосфидного слоя к полимерной основе [8]. При этом следует отметить, что хотя в ходе эксперимента проводилась отмывка гомополимера от облученного привитого образца полимера, полностью исключить образование полиакриловой кислоты (ПАК) нельзя. Сшивание полиакриловой кислоты не происходит, поскольку процесс низкотемпературный. Такой гидрогель отличается хорошей влагопоглощаемостью, и происходит абсорбция ионов меди на его поверхности. Возможно, формирование фосфида меди произошло на слое гидрогеля акриловой кислоты. Слой гидрогеля ПАК может проявлять

демфирующие свойства и выступать связующим подслоем между полимерной основой и фосфидной пленкой [8].

Вероятно, что в случае неполной реакции образования фосфида меди, часть молекул фосфина может оставаться несвязанной как лиганд и может проявлять свойства металлокомплексного катализатора, обладающего высокой селективностью в виду наличия такого лиганда. Определение каталитической активности фосфидного покрытия проводили для модельного процесса разложения пероксида водорода.

Фосфид меди обладает электропроводными свойствами [150] и может выступать промежуточным токопроводящим слоем при последующей металлизации, например, меднении. На полученную токопроводящую пленку темно стального цвета толщиной 0,4-0,5 мкм химически осаждали медь из раствора состава [79,с.24].

Толщина медного покрытия на модифицированном ПЭНД составила 2,95 мкм, на подложке модифицированного ПП – 2,98 мкм [151].

Рентгено-флуоресцентный анализ металлизированных полимерных материалов показал 100%-ное содержание меди на поверхности модифицированных ПП и ПЭНД на рентгенограммах, представленных на рисунках 33 и 34.

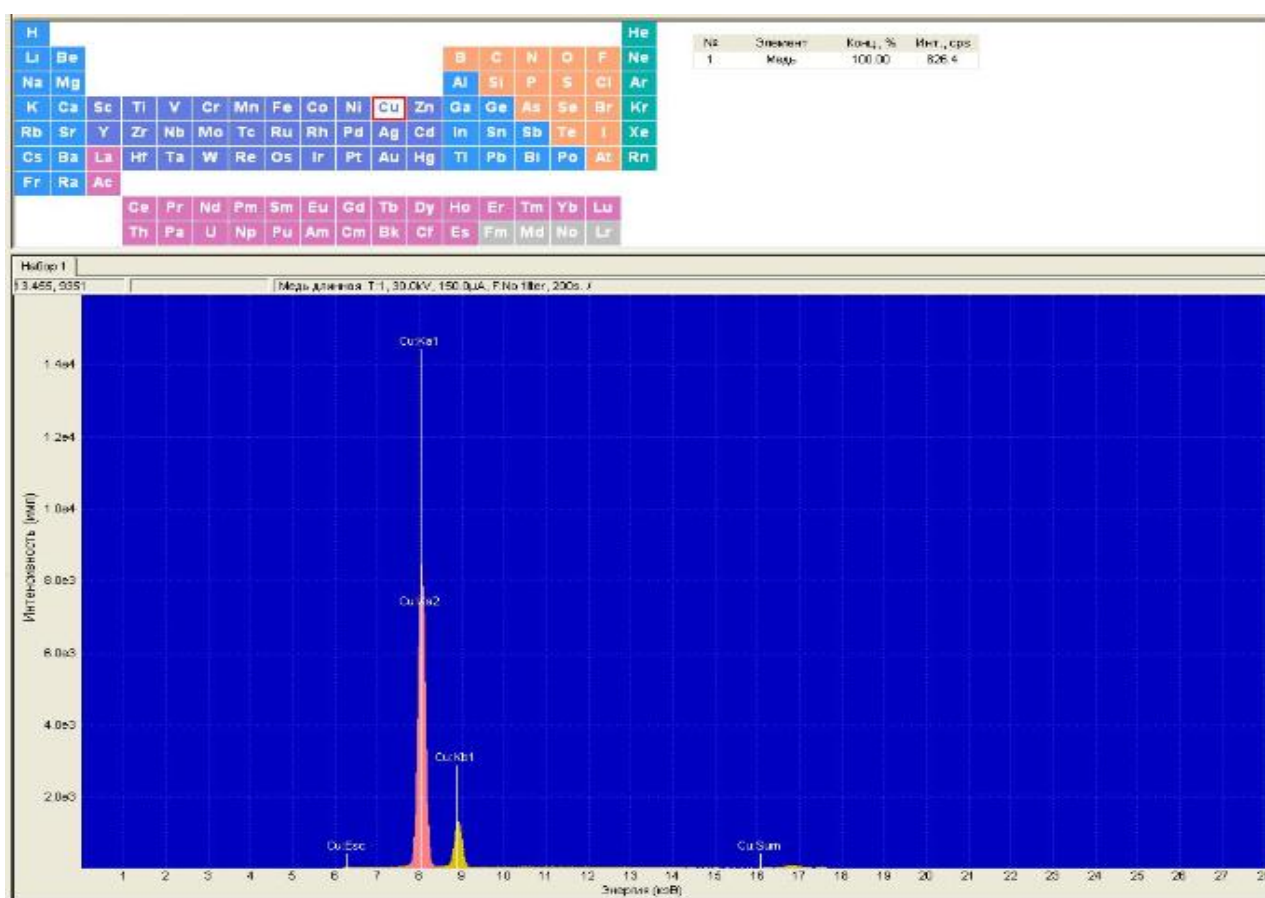


Рисунок 33 - Рентгенограмма модифицированного ПП после химического меднения [151]

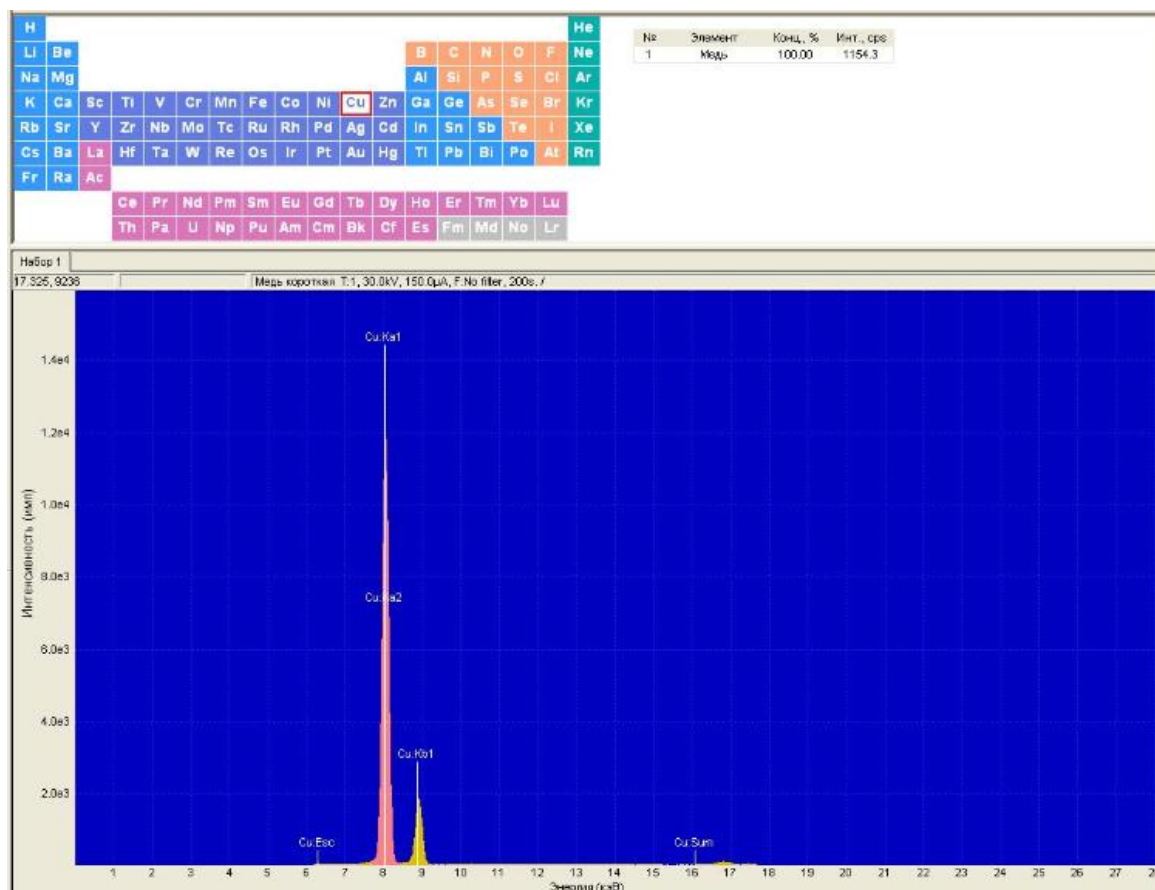
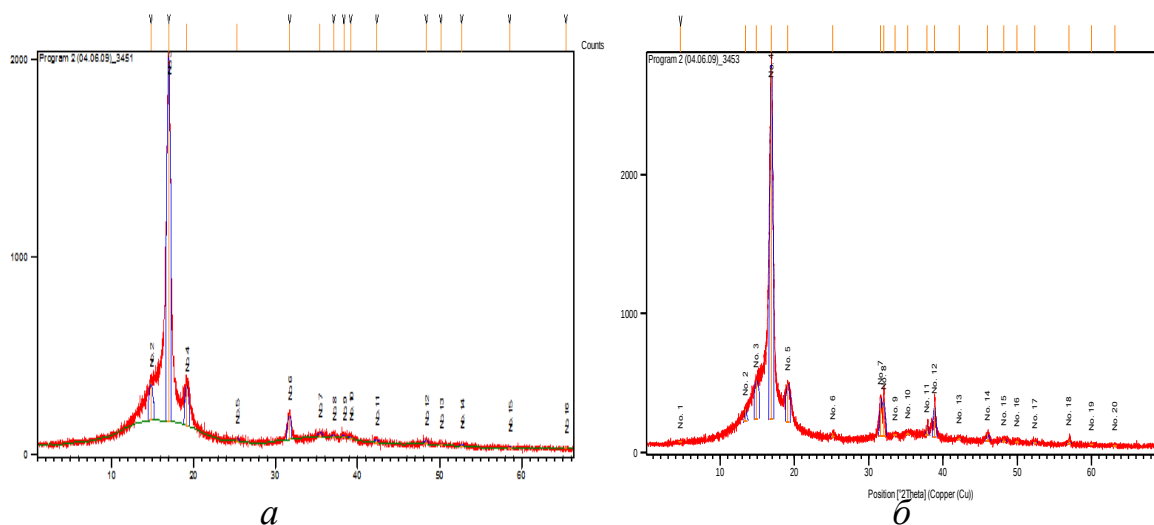


Рисунок 34 - Рентгенограмма модифицированного ПЭНД после химического меднения

Покрытие медью модифицированной поверхности подтверждается данными рентгенофазового анализа, представленных на рисунке 35. На рентгенограмме привитого образца видно появление пиков меди в аморфной фазе полимера.



а – исходный; б – меднение модифицированного ПЭНД

Рисунок 35 - Рентгенограммы фазового анализа ПЭНД

Таким образом, проведенные исследования показывают, что полимеры, модифицированные радиационной прививкой полярных функциональных групп, могут быть рекомендованы для металлизации газо-фазным методом с образованием фосфидного токопроводящего слоя.

3.4.2 Исследование металлизации полимеров, модифицированных пост-радиационной прививкой

Нанесение промежуточного токопроводящего слоя газо-фазным методом [125] на поверхность полимеров, модифицированных пост-радиационной прививкой, оказалось неэффективным.

Металлизация модифицированных пост-радиационной прививкой 100%-ной акриловой кислоты образцов ПЭНД (прессованного) проводилась по методикам классической стандартной технологии химического меднения. Данные количественного анализа полученных материалов с помощью X-ray анализатора показали высокое содержание меди на подложке модифицированного ПЭНД: 73 и 99% при продолжительности прививки 0,5 и 1 час соответственно.

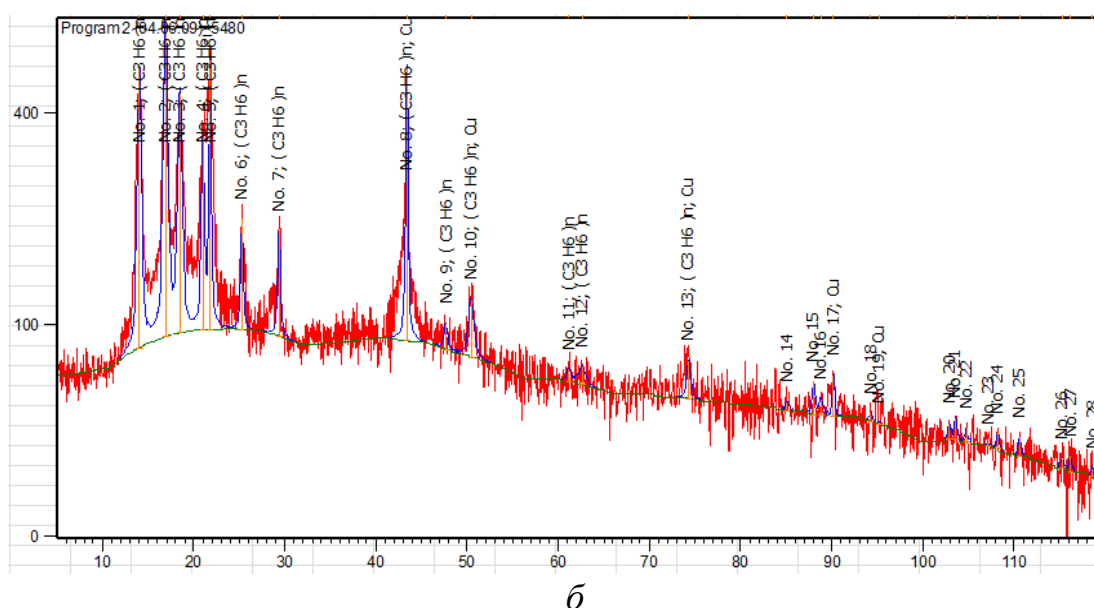
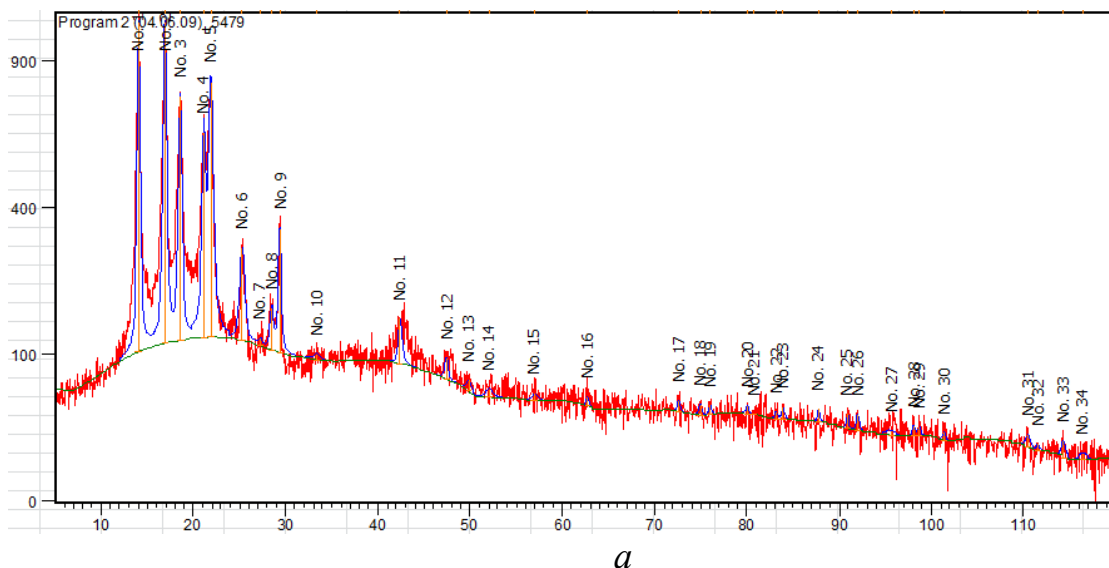
Однако металлизированные таким способом полимеры не прошли проверку на сцепление металлического покрытия с полимерной подложкой.

3.4.3 Исследование металлизации плазма-активированных полимеров

Операции по нанесению токопроводящего фосфидного слоя и последующей металлизации были проведены с плазма-модифицированными полимерами. Для этого плазма-модифицированные образцы выдерживали в водном растворе медного купороса с концентрацией 200 г/л, после чего обрабатывали газообразным фосфином и проводили химическое меднение [79, с.24].

Количественный анализ покрытия с помощью X-ray анализатора (Delta Premium) показал содержание меди в количестве 96 [151] и 98% на ПП и ПЭНД соответственно.

Рентгенофазовый анализ (рисунок 36,а) исходного ПП показал содержание кристаллической фазы – 58%, аморфной – 42%. После нанесения меди на поверхность плазма-модифицированного ПП на рентгенограмме (рисунок 36,б) появились изменения: видны ясные пики, соответствующие меди, причем их местоположение приходится на аморфную область, где раньше были только широкие участки (гало). Вследствие этого кристалличность уменьшилась до 54%, аморфная фаза соответственно повысилась до 46%. Это указывает на то, что травление поверхности с образованием кислородсодержащих полярных групп идет по аморфной фазе и поэтому восстановление сорбированных ионов меди до металлической меди тоже произошло на этом участке [152].



a – исходный образец; *б* – покрытый медью плазма-модифицированный образец

Рисунок 36 - Рентгенограммы ПП [152]

Анализ с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии показал на полученной термограмме (рисунок 37) фазовые переходы – стеклование (glass transition) и плавление в виде пика. Видно, что температура плавления металлизированного образца ПП повысилась на 1° и составила 170°C , у исходного ПП – 169°C [152].

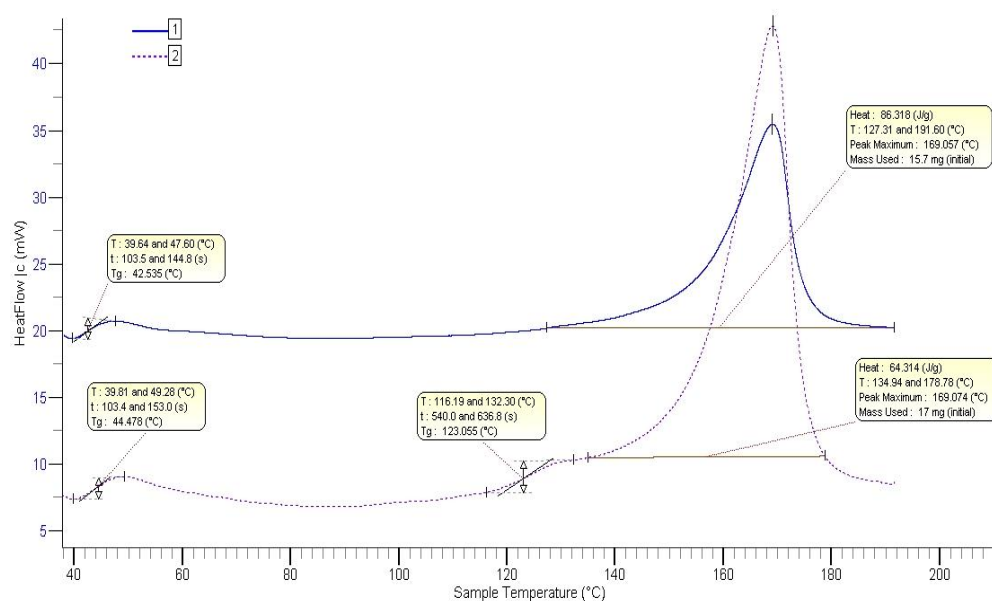
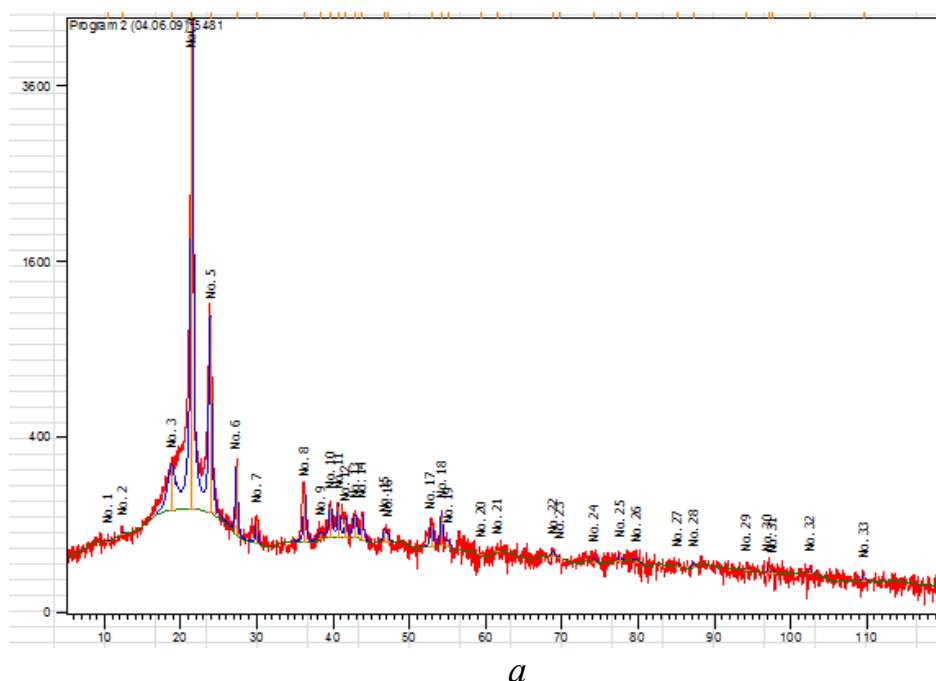


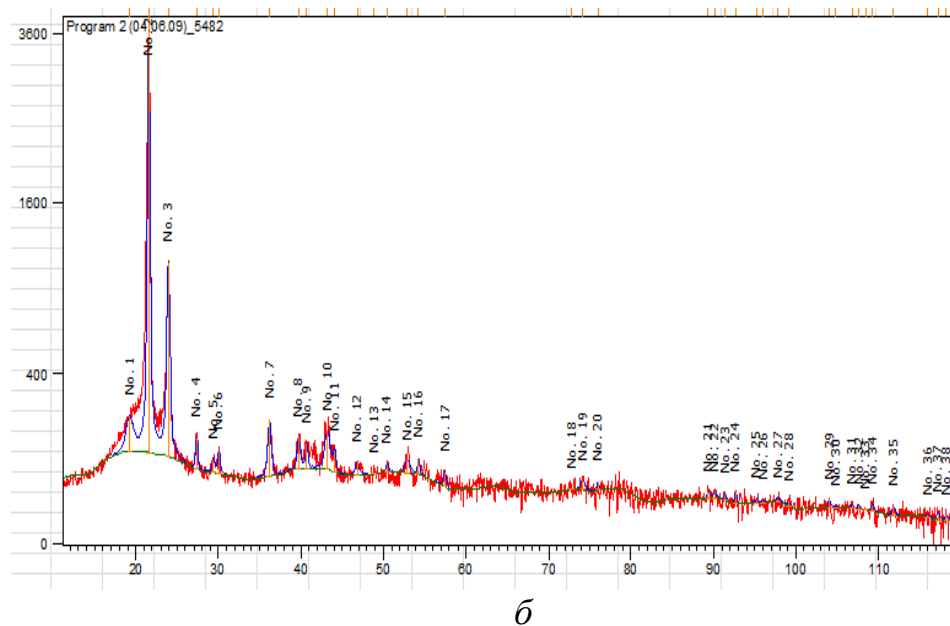
Рисунок 37 – Термограмма исходного (1) и металлизированного (2) полипропилена [152]

Сходные результаты дал рентгенофазовый анализ исходного и плазма-модифицированного ПЭНД после меднения (рисунок 38 *а,б*). У исходного ПЭНД содержание кристаллической фазы – 64%, аморфной фазы – 36%. После металлизации плазма-модифицированного ПЭНД кристалличность стала 60,5%, аморфная фаза – 39,5% [153].



a – исходный образец

Рисунок 38 - Рентгенограммы ПЭНД [153], лист 1



б – покрытый медью плазма-модифицированный образец

Рисунок 38, лист 2

На термограммах исходного и металлизированного ПЭНД (рисунок 39), полученных с помощью ДСК, видно, что пики, соответствующие температурам плавления обоих образцов одинаковые и равны $T_{пл}=134^{\circ}\text{C}$. Это указывает на то, что модифицирование не повлияло на теплостойкость исходного полимера [153].

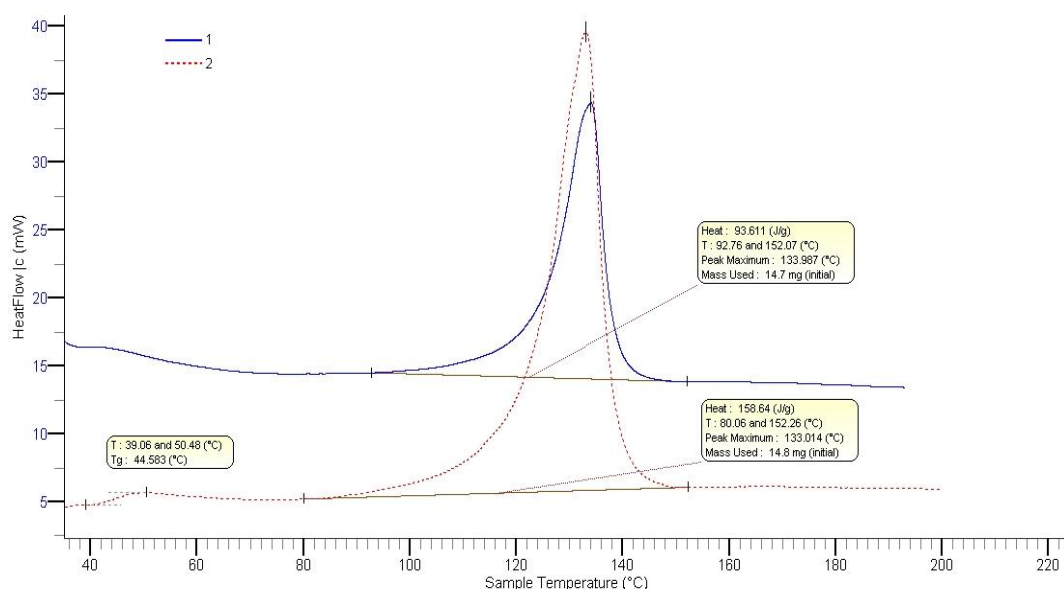
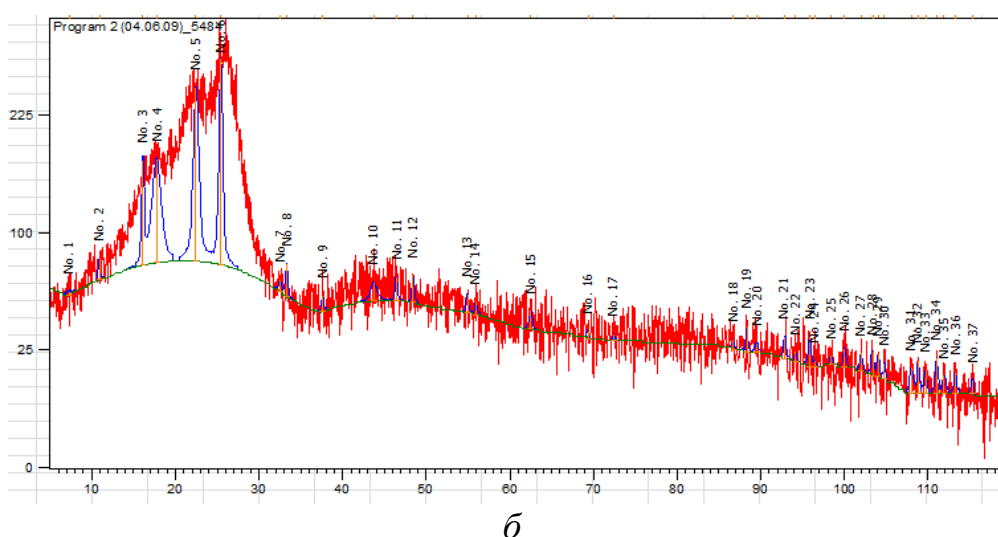
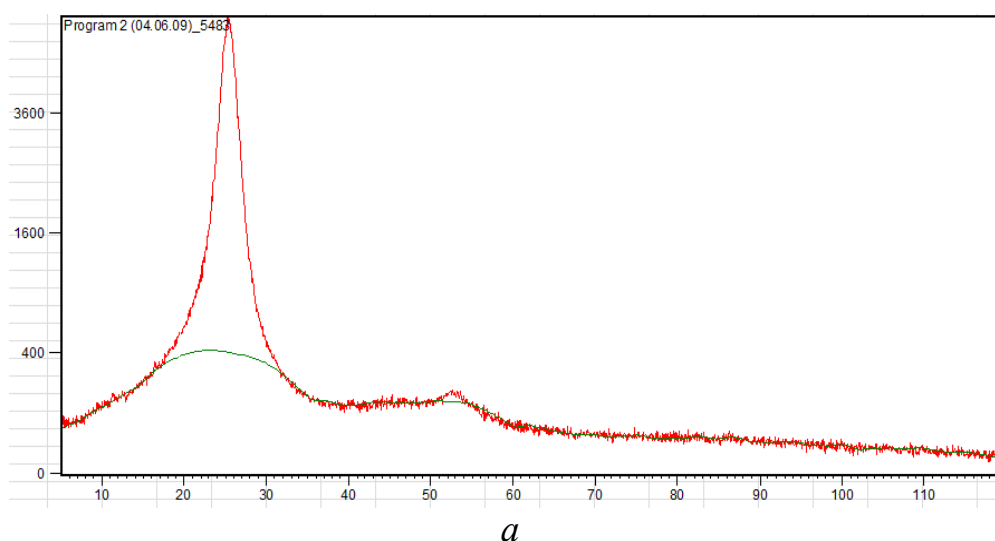


Рисунок 39 – Термограммы исходного (1) и металлизированного (2) ПЭНД [153]

Рентгенофазовый анализ (рисунок 40*а,б*) исходного и металлизированного ПЭТ дал следующие результаты: 100% - аморфность у исходного образца, после меднения плазма-модифицированного образца ПЭТ кристалличность составила 35%, содержание аморфной фазы - 65% [154].



а – исходный образец;
б – покрытый медью плазма-модифицированный образец

Рисунок 40 - Рентгенограммы ПЭТ [154]

На рисунке 41 приведены полученные с помощью ДСК термограммы исходного и металлизированного ПЭТ [154], показывающие, температуры стеклования (42°C) и температуры плавления (250°C) у исходного и металлизированного образцов одинаковые.

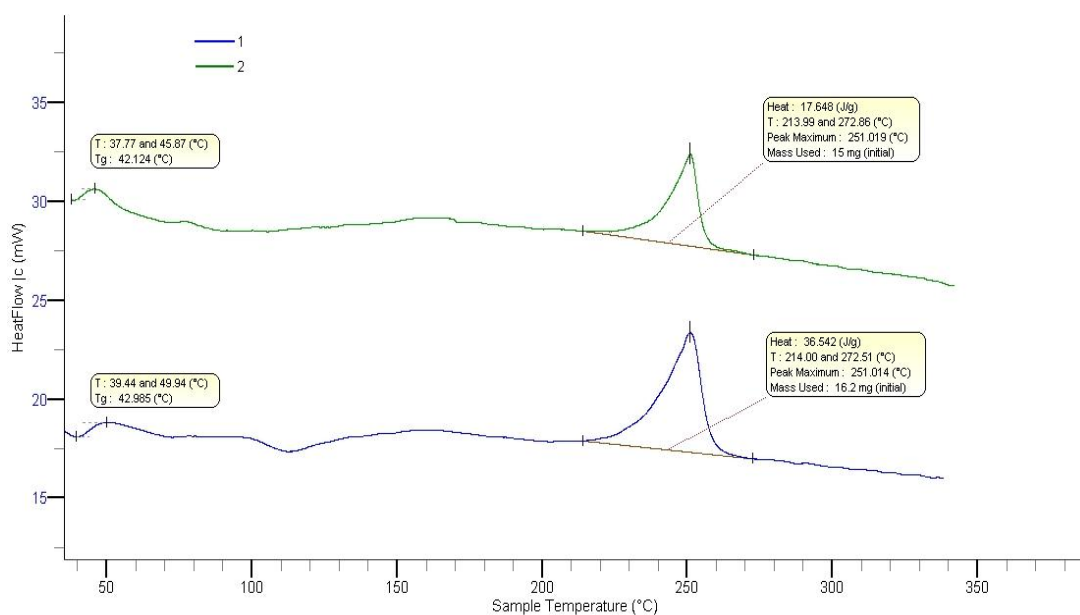


Рисунок 41 – Термограммы исходного (1) и металлизированного (2) ПЭТ [154]

Обобщенные данные по фазовому составу и температурам плавления исходных и покрытых медью плазма-модифицированных образцов приведены в таблице 13.

Таблица 13 - Фазовый состав и температуры плавления исходных и покрытых медью плазма-модифицированных полимеров

Полимерные образцы	Фазовый состав, %		Температура плавления, °C
	кристаллическая	аморфная	
ПП	58	42	169
ПП+Си	54	46	170
ПЭНД	64	36	134
ПЭНД+Си	60,5	39,5	134
ПЭТ	-	100	251
ПЭТ+Си	35	65	251

Иницированное действием неравновесной плазмы гелия и кислорода травление с последующим образованием полярных функциональных групп может идти термодинамически только по аморфной области, что подтверждается полученными рентгенограммами фазового анализа и уменьшением кристалличности образцов. При этом теплостойкости исходных образцов не снижаются, температуры плавления у всех образцов не изменились. Это объясняется полярной природой появившихся в поверхностном слое функциональных групп, а как известно, прививка соединений, содержащих полярные группы повышает теплостойкость [155].

Как видно из приведенных данных, модификация ПП, ПЭНД и ПЭТ путем плазменной обработки и последующая металлизация не оказывает существенного влияния на фазовое состояние и теплостойкость исходной полимерной подложки. Это значит, что плазменная обработка затрагивает лишь поверхностный монослой, не изменяя объемные характеристики полимера.

Адгезионную прочность покрытий определяли методом нанесения сеток (решетчатые надрезы). На испытанных образцах отслаивания не наблюдалось, по 4-х балльной шкале соответствует 1 баллу, что говорит о хорошем качестве металлического покрытия на всех плазма-модифицированных образцах.

Кроме того, адгезия была также определена с точки зрения механической теории. Как известно качество металлизированных полимерных материалов зависит от прочности сцепления металла с полимерной основой. Поэтому предварительная подготовка полимерной подложки должна обеспечить требуемую степень адгезии.

В случае металлизации плазма-модифицированного полимера адгезию следует оценивать по механической теории [6], поскольку в этом случае частично смачиваемость была обеспечена за счет травления поверхности плазмой гелия и кислорода. Травление приводит к образованию на поверхности микроуглублений, в которые проникают ионы металла и в последствии восстанавливаются до металлического состояния. Травлению подвергается аморфная фаза. Следовательно, по содержанию аморфной фазы в исходном полимере можно оценить силу сцепления металла с полимерной основой.

По механической теории прочность сцепления (F , МПа) покрытия с полимерной основой определяется по формуле [6]:

$$F = 3,2 \cdot 10^{-3} \cdot \sigma_{\text{раст}} \cdot A,$$

где A – фаза, удаляемая при травлении, %; $\sigma_{\text{раст}}$ – разрушающее напряжение при растяжении, МПа.

Для плазма-модифицированных образцов ПП, ПЭНД, ПЭТ рассчитанная по механической теории прочность сцепления с медным покрытием составила 4,57; 3,11 и 25,6 МПа соответственно.

Таким образом, модификация полимеров путем радиационной прививки прямым методом и плазменной обработки обеспечивает эффективную металлизацию газо-фазным методом.

3.5 Исследование физико-химических свойств медь-фосфорной пленки

Химическим анализом установлено, что содержание фосфора в фосфиде меди составляет 10-12%. Это позволяет идентифицировать полученный фосфид как Cu_3P , где содержание фосфора составляет 12,1% [156]. Для определения состава медь-фосфорной пленки использовали также метод рентгенофазового анализа [157].

Пленка фосфида меди имеет предел прочности 33 кгс/мм² и широко используется как подслой, улучшающий пайку деталей [158]. Сформированная пленка фосфида меди от темно-стального до черного цвета имеет толщину 0,3-0,6 мкм [126].

Коррозионная стойкость покрытия, а следовательно, и возможность применения в той или иной области, зависит от его беспористости. Поэтому при оценке защитных свойств покрытий определение их пористости имеет большое значение. Для определения пористости покрытия на поверхность исследуемого образца накладывали фильтрованную бумагу, пропитанную раствором специального состава. Результаты испытаний показывают следующее: обычное никель-фосфорное покрытие имеет пористость 2,5-4 пор/см², а при предварительном нанесении медьфосфорной пленки количество пор уменьшается до 0,5-2 пор/см².

С целью испытания на прочность сцепления полученных покрытий был использован метод изгиба. Детали с покрытиями изгибались под углом 90° в обе стороны и на месте изгиба сильного отслаивания покрытия не наблюдалось.

Также для определения качества покрытия был использован метод нанесения сетки. Стальным острием на покрытие наносили 6 параллельных линий глубиной до основного металла на расстоянии 3 мм одна от другой и 6 параллельных линий, перпендикулярных им. На испытанных образцах отслаивания не наблюдалось, что говорит о хорошем качестве покрытия.

Скорость коррозии 0,03 мм в год, что соответствует 4 баллам, то есть покрытия коррозионностойкие.

Также определяли электрическую проводимость покрытий, для чего измеряли сопротивление покрытия с помощью постоянного тока с использованием специального измерительного моста. Электропроводный подслой должен обеспечить прочную связь металла с полимерной основой. По ГОСТ 20214-74 проводниками считаются материалы с проводимостью больше 10³ Ом⁻¹см⁻¹, полупроводниками – материалы с проводимостью 10³-10⁻¹⁰ Ом⁻¹см⁻¹, диэлектриками – меньше 10⁻¹⁰ Ом⁻¹см⁻¹.

Проведенные исследования показали хорошую электрическую проводимость фосфидного покрытия в пределах (359-400)·10⁻⁶ Ом⁻¹·м⁻¹ или (3,59-4,00)·10⁻⁶ Ом⁻¹·см⁻¹ [126]. Для сравнения у Си – 58 100 000 Ом⁻¹·м⁻¹; у полипропилена (объемная) – 10⁻¹⁴-10⁻¹⁵ Ом⁻¹·м⁻¹; (поверхностная) – 10⁻¹⁶-10⁻¹⁷ Ом⁻¹·м⁻¹ [8].

Электродный потенциал фосфида меди 0,33 В близок к потенциалу чистой меди [150]. Полученная пленка устойчива в щелочах, в большинстве солей, в разбавленных минеральных кислотах (кроме азотной). Фосфидная пленка растворима в концентрированных растворах серной, соляной и фосфорной кислот. В азотной кислоте она растворяется при любых концентрациях. По этим свойствам фосфиды также близки к меди [8].

Следовательно, медь-фосфорные покрытия, полученные низкотемпературным газофазовым восстановлением поверхностных пленок сульфата меди, состоят из фосфида меди Cu₃P, который обладает проводящими

свойствами, что позволяет дальнейшее наращивание металла проводить химическим и гальваническим способом.

Фосфиды меди катализируют процессы выделения водорода. Следовательно, на фосфидных образцах должна быть больше скорость разложения гипофосфита. Полученные данные однозначно свидетельствуют о положительном влиянии фосфидных пленок на разложение гипофосфита. Каталитическая активность к процессу химического никелирования фосфидных сплавов объясняется облегчением разложения гипофосфита за счет снижения перенапряжения выделения водорода. Этот факт подтверждают известные по литературным данным снижения перенапряжения водорода при внедрении в металл неметаллических добавок сера, фосфора и т.д.

Таким образом, нанесение медь-фосфорной пленки можно использовать как альтернативный метод взамен активирования поверхности полимерного материала палладием.

3.6 Получение композиционных покрытий на подложке модифицированных полимерных материалов

Газофазный метод нанесения токопроводящих пленок фосфида меди можно совместить с одновременным внедрением инертных дисперсных частиц в состав проводящего покрытия с последующей химической и гальванической металлизацией поверхности полимерных материалов по стандартной технологии.

Были изучены композиционные покрытия, получаемые гальвано-химическим методом, при котором процессы нанесения на поверхность образца неметаллической фазы и осаждения металла производятся отдельно.

Эксперименты по внедрению в покрытие частиц некоторых неметаллов показывают, что данным способом можно получать покрытия с высоким содержанием неметаллической фазы. Так, при использовании в качестве второй фазы дисульфида молибдена его содержание в покрытии составило 38% (вес.) [124].

Предлагаемый способ позволяет получить следующие результаты [159]:

1. Количество неметаллической фазы в композиционном покрытии не будет связано с гальваническим процессом, и будет зависеть от удерживания частиц влажной поверхностью образца при напылении. Проведя повторное напыление, можно добиться повышенного количества второй фазы в покрытии.

2. Расширяется диапазон веществ, используемых в качестве второй фазы, так как снимается ограничение по доставке этих веществ на поверхность катода.

3. Заращивание металлом можно проводить в обыкновенных стационарных ваннах, не изменяя стандартную технологию. Это позволит упростить проведение опытно-промышленных испытаний и внедрение предлагаемой технологии в производство.

Результаты показывают, что включение дисперсных частиц приводит к

структурным изменениям в покрытии и сказывается на его механических и физико-химических свойствах. Существенный интерес представляют трибологические свойства металлических поверхностей, в частности, микротвердость и износостойкость.

Для получения композиционных материалов использовали способ нанесения покрытий [124] на специальной установке: сначала проводили напыление алмаза на смоченные водным раствором соли меди поверхности модифицированных ПП и ПЭНД и карборунда - на ПЭТ, после чего следовала операция обработки фосфином, как это делали ранее, и химическое никелирование по стандартной методике [6, с.107].

Отмечается [160], что такие покрытия характеризуются повышенными механическими и химическими свойствами, в частности, высокой твёрдостью, низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью и химической инертностью.

Полученные композиционные покрытия проводят электрический ток (электропроводность проверена на приборе для определения поверхностной токопроводимости Ц4354-М1).

Схема образования композиционного покрытия приведена на рисунке 42.

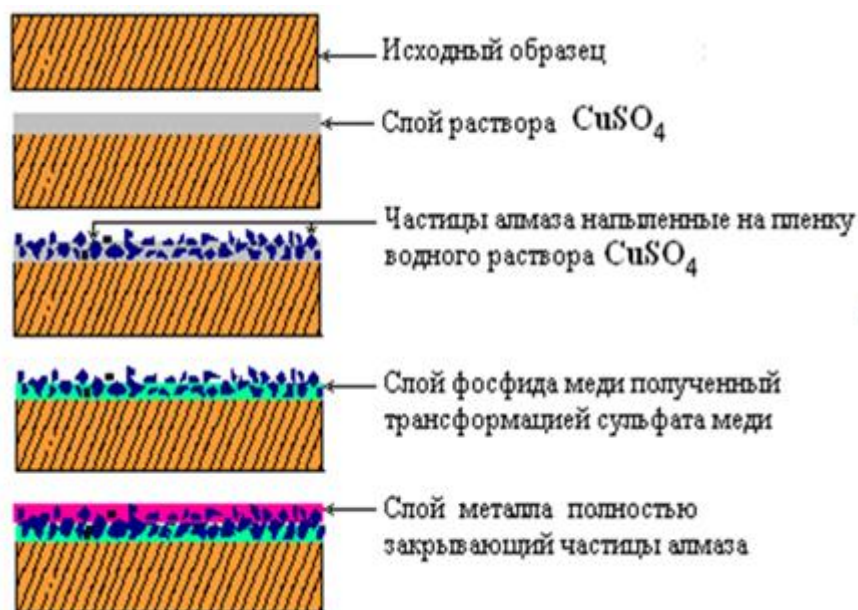


Рисунок 42 - Схема образования алмазосодержащего композиционного покрытия [127]

При этом получали образец, поверхность которого покрыта слоем частиц алмаза, цементированных фосфидом меди. Из рисунка 43 видно, что частицы алмаза относительно равномерно распределены по поверхности образца [127].

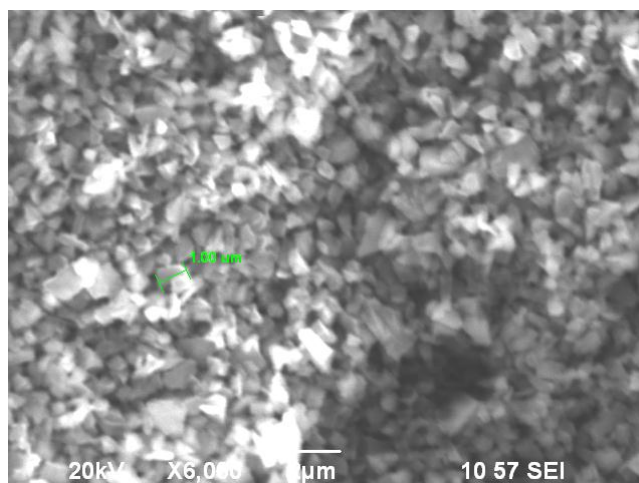
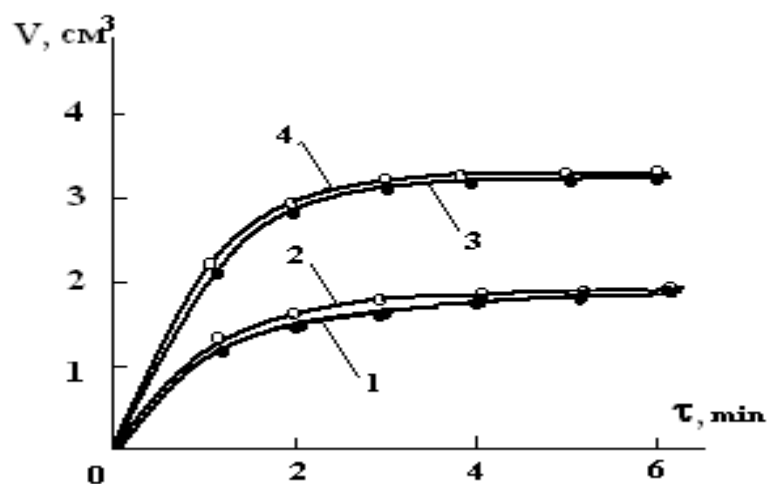


Рисунок 43 - Поверхность образца после нанесения порошка алмаза и закрепления (цементирования) фосфидом меди [127]

Напыленные на поверхностный слой раствора сульфата меди частицы алмаза закрепляются в результате трансформации сульфата меди в твердый фосфид меди при помощи газообразного фосфина. Была исследована продолжительность процесса преобразования сульфата меди в фосфид путем измерения объема (V) поглощенного фосфина (рисунок 44) [127].



Формирование сорбционного слоя осуществлялось путем погружения образца в раствор сульфата меди: 1,2-100 г/л; 3,4-200 г/л.
 1,3-без напыления алмазного порошка;
 2,4-с напылением алмазного порошка

Рисунок 44 - Скорость поглощения фосфина при протекании реакции преобразования сульфата меди в фосфид [127]

Из полученных данных видно, что процесс заканчивается в течение 2-3 минут. Такая продолжительность процесса позволяет проводить процесс

преобразования без осыпания частиц алмаза из-за высыхания. Кроме того, эти данные показывают, что внедрение частиц алмаза практически не влияют на скорость поглощения фосфина (сравнение кривых 1 и 2, а также 3 и 4). Следовательно, напыление частиц алмаза не создает дополнительных диффузионных затруднений для данного химического процесса [127].

На рисунке 43 видно, что частицы алмаза относительно равномерно распределены по поверхности образца, причем слой находящийся ближе к поверхности образца имеет более темный цвет. Однако некоторые частицы погружались в раствор только нижней (ближней к поверхности металла) областью и поэтому на их наружной области фосфид меди отсутствует. Некоторые из таких частично цементированных частиц слабо удерживаются основой, поэтому их можно удалить путем встряхивания [127].

Далее проводилось химическое никелирование из раствора состава [6,с.107]. Наносимый металлический слой связывает дисперсные частицы между собой и поверхностью образца.

Рентгено-флюоресцентный анализ показал наличие никеля на рентгенограммах исследуемых полимерных образцов [142,153,154] (рисунки 45-47).

Рентгенограмма покрытого алмазом ПЭНД (рисунок 45) показало содержание никеля 70,55%.

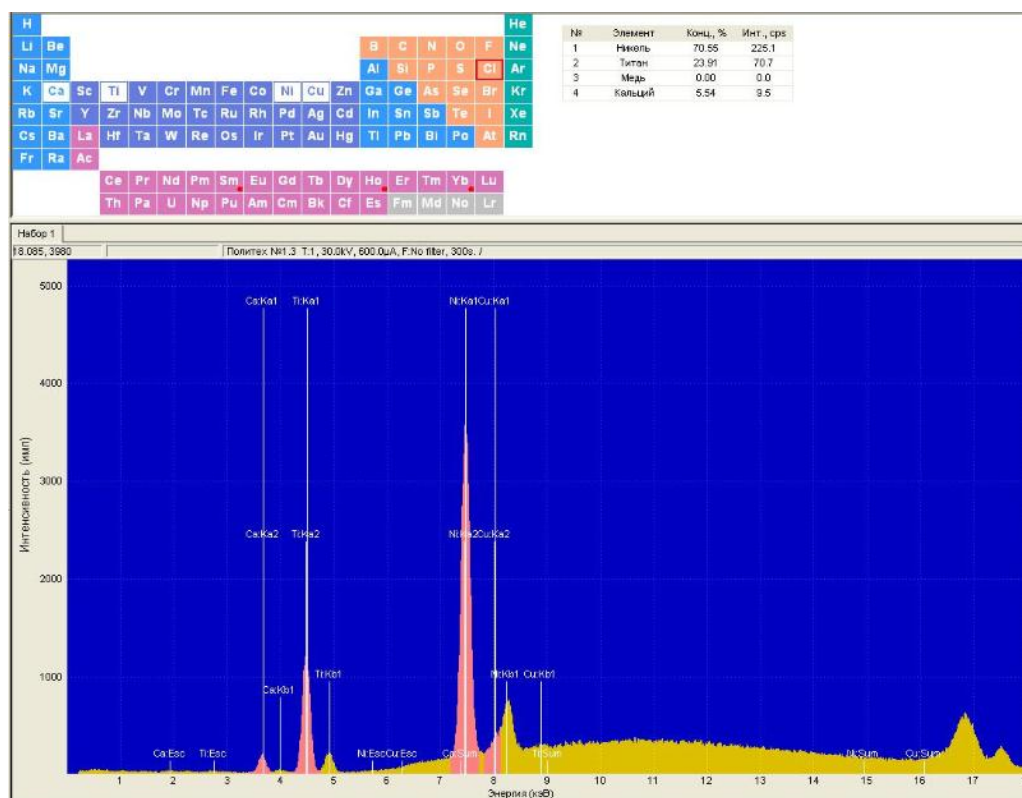


Рисунок 45 - Рентгенограмма никелирования покрытого алмазом ПЭНД [153]

Содержание никеля на поверхности покрытого алмазом ПП составило 54,52% (рисунок 46).

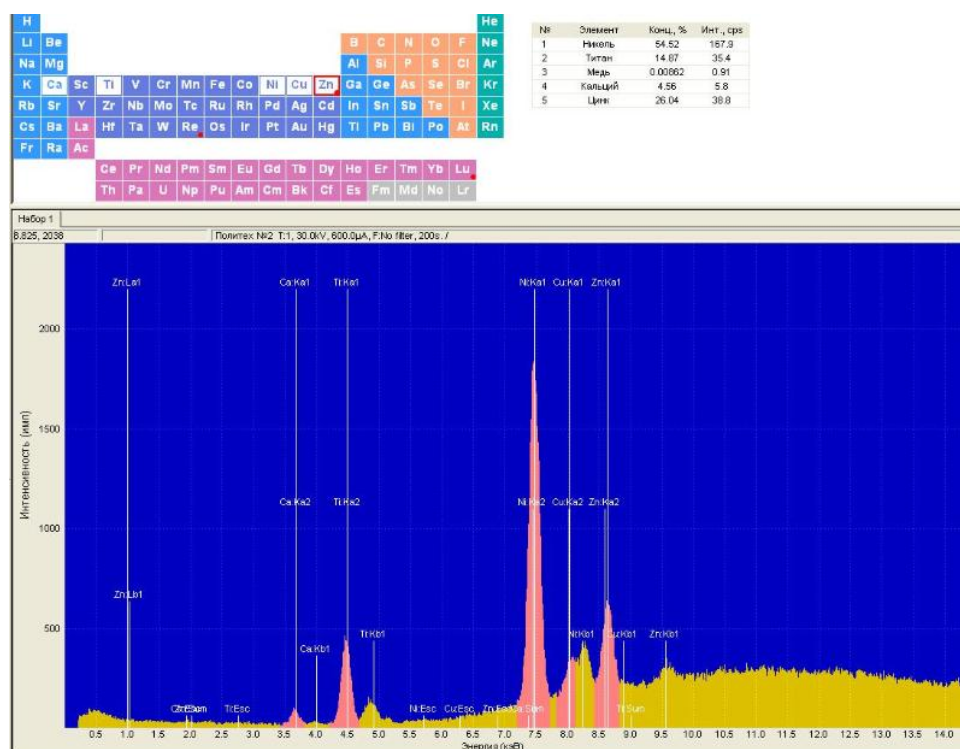


Рисунок 46 - Рентгенограмма никелирования покрытого алмазом ПП [142]

На поверхности покрытого карборундом ПЭТ содержание никеля равно 98,58 % (рисунок 47) [154].

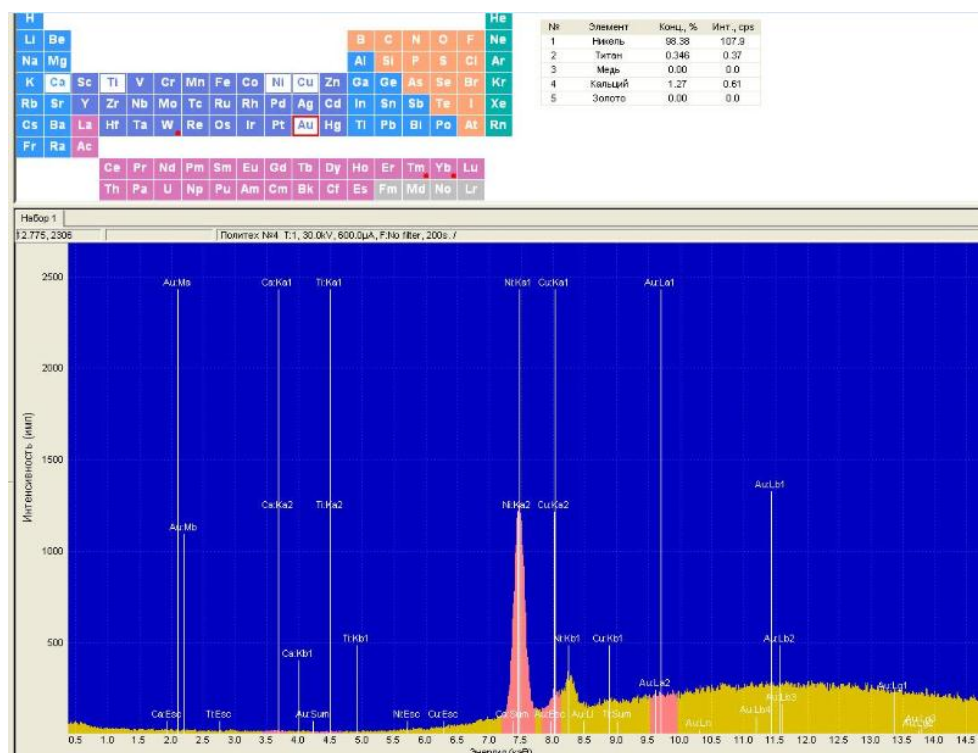


Рисунок 47 - Рентгенограмма никелирования покрытого карборундом ПЭТ

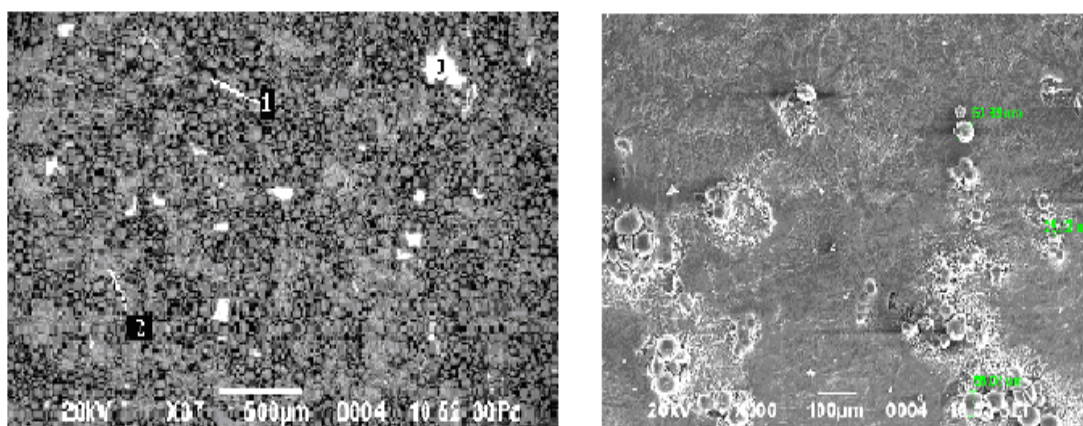
Присутствие такого количества металла обеспечивает дальнейшее наращивание поверхностного слоя металлом гальваническим способом.

Для получения покрытий с повышенными физико-механическими свойствами необходимо добиться отсутствия зазоров, трещин и т.п. между дисперсными частицами и металлом. В данном случае дисперсные частицы алмаза уже подведены к поверхности изделия и зацементированы там слоем фосфида меди. Также поверхность большинства частиц алмаза покрыта электропроводящей пленкой фосфида. Поэтому образования зазоров между металлом матрицы и частицами алмаза не должно быть. Незначительное количество частиц, наружная поверхность которых не покрыта слоем фосфида меди, будут закрываться металлом механически [110].

С целью выяснения механизма [161] получения были исследованы композиционные покрытия, содержащие диоксид титана марки 7-3 ТУ 6-09-3811-39. Препарат представлял собой шаровидные частицы диаметром 10-50 мкм. Толщина пленки раствора сульфата меди, которая остается на поверхности образца после их смачивания, составляет 50-70 мкм. Отсюда следует, что при напылении раствор сульфата меди полностью смачивает частицы диоксида титана первого слоя, прилегающего к поверхности образца, а последующие слои смачиваются лишь частично. Соответственно, и слой фосфида меди, который образуется при обработке фосфин-содержащим газом, не сможет покрыть всю поверхность диоксида титана. Толщина фосфида меди при осаждении таким способом на гладкую поверхность образца составляет около 0,5-0,6 мкм.

Таким образом, определенная часть шаровидных частиц TiO_2 только частично покрывается электропроводящим слоем фосфида меди. Их внешняя поверхность остается чистой. Эти участки при последующем нанесении гальванического слоя меди не будут активны из-за отсутствия электропроводящего слоя. Кроме того, их связь с основой и остальными частицами диоксида титана осуществляется только через участки, находящимися со стороны, прилегающий к основе [161]. Тем не менее, внешние участки могут механически зарастать слоем меди [110].

Для установления этого факта были получены фотографии поверхности образцов после следующих операций: обработка в растворе медного купороса, напыление порошкообразного диоксида титана, закрепление обработкой фосфином и нанесение слоя меди толщиной 1 мкм из расчета на гладкую поверхность (рисунок 48, а). Для выяснения механизма приведены также фотографии образца, на который вместо осаждения гальванической меди повторно наносили слой фосфида меди (рисунок 48, б) [161]. На рисунке 48, а можно увидеть шаровидные частицы 1 (TiO_2), наплывы темных 2 и светлых 3 оттенков.



a

б

Рисунок 48 - Фотографии образцов, на поверхности которых закреплены частицы диоксида титана [161]

Эти участки были выделены в более крупном масштабе и были изучены их спектры (рисунок 49). Из приведенных на рисунке 49 спектров видно, что более светлые напылы (спектр 1) состоят, главным образом, из фосфида меди, наружная поверхность шаровидных частиц (спектр 2), как и следовало ожидать, состоит из TiO_2 , напылы темных оттенков (спектр 3) содержат, главным образом, чистую медь. Достаточно крепкое сцепление частиц диоксида титана между собой и с поверхностью образца свидетельствует о том, что раствор сульфата меди проникает и в микропоры этих частиц и затем образуется единый фосфидный каркас, скрепляющий неметаллические частицы [161]. Вероятно, при этом на отдельных участках возникают капиллярные силы, приводящие к смачиванию раствором сульфата меди внешней поверхности частиц. Затем на этих участках образуются напылы фосфида меди.

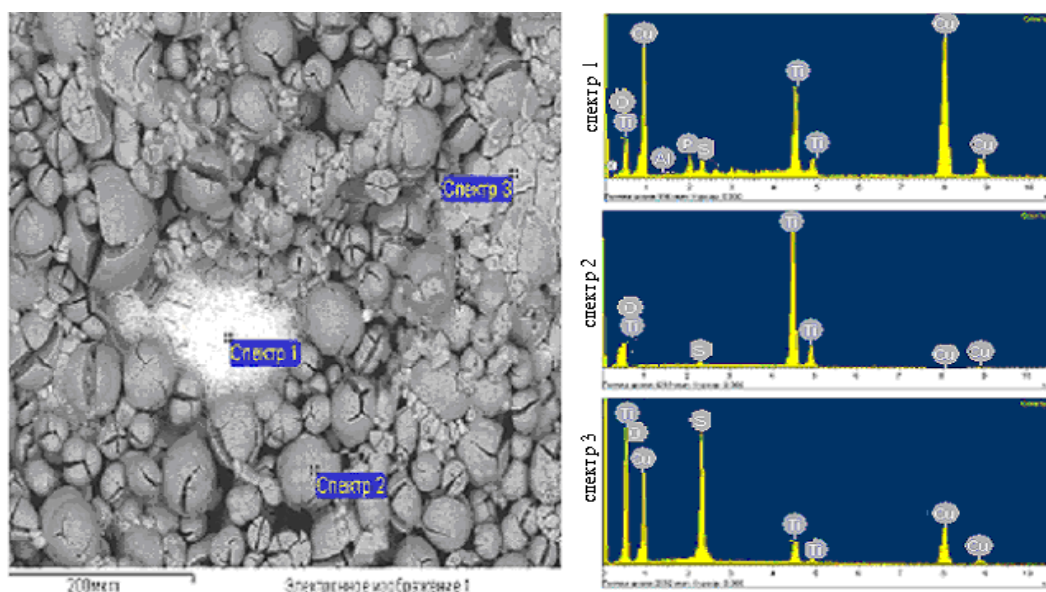


Рисунок 49 - Спектры характерных участков поверхности образца, на которой закреплены частицы диоксида титана [161]

При повторном смачивании поверхности раствором сульфата меди и последующем преобразовании сульфата в фосфид (рисунок 48, б) количество непокрытых частиц TiO_2 резко уменьшается и соответственно возрастает количество участков, покрытых фосфидом меди. Это в дальнейшем способствует плотному зарастанию неметаллической фазы и улучшению механических свойств получаемых композиционных покрытий.

При нанесении гальванической меди металл полностью закрывает неметаллическую фазу, причем для этого достаточно нанесения покрытия толщиной 25-30 мкм, хотя если исходить из размеров наиболее крупных частиц диоксида титана для этого необходимо 40-50 мкм. Из этого следует, что медь осаждается в пространстве между частицами неметалла, это позволяет предположить, что в данном композиционном покрытии будут отсутствовать пустоты и оно будет обладать высокими механическими свойствами [161].

Аналогичные эксперименты с дисульфидом молибдена дали фосфидное покрытие, содержащее 5,1% дисульфида молибдена. Величина износа покрытия в испытаниях на истирание в условиях сухого трения со сталью 45 при нагрузке 30 кгс/см^2 составила 0,41-0,45, что на 35 % больше, чем у покрытия не содержащего дисульфид молибдена [124].

Для изучения динамики процесса покрытия металлом частиц алмаза проводили гальваническое меднение для нанесения слоя меди в количестве, которое должно обеспечивать на гладкой поверхности толщину покрытия 1 мкм [127]. Гальваническое меднение проводили из электролита состава [81,с.112].

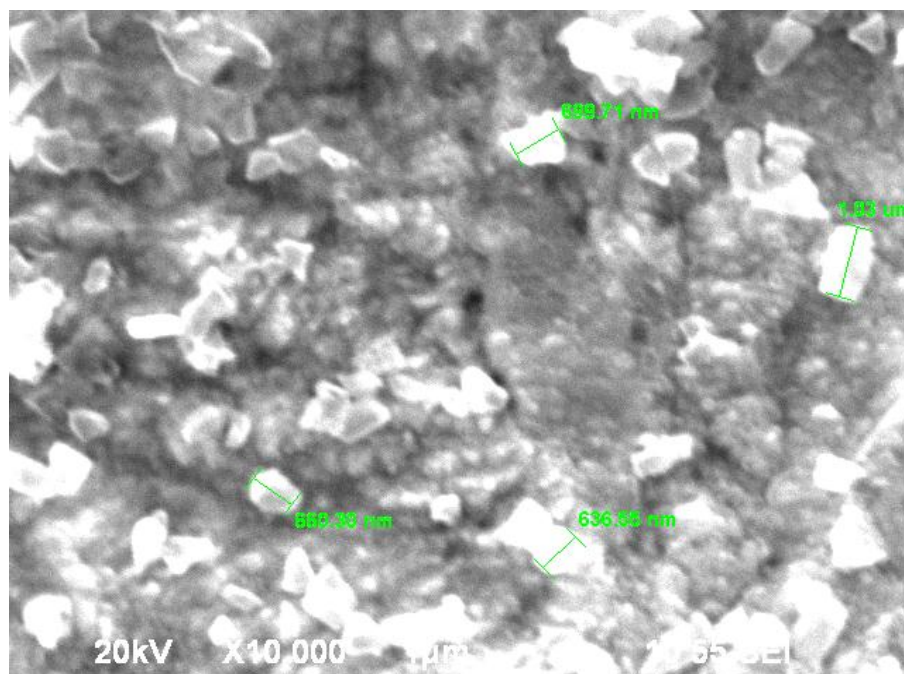


Рисунок 50 - Фотография поверхность образца после нанесения слоя меди обеспечивающего на гладкой поверхности толщину покрытия 1 мкм [127]

Из рисунка 50 видно [127], что поверхностные слои алмаза практически не изменились, выравнивание покрытия вследствие осаждения меди незаметно. Следовательно, осаждение меди начинается от прилегающих к поверхности слоев. Очевидно, что электропроводность этих слоев выше, чем электропроводность тонких поверхностных слоев фосфида меди на частицах алмаза. Вследствие этого распределение тока в нижних слоях в значительной степени выше, чем в верхних слоях [127].

Заметное выравнивание поверхности покрытия происходит при нанесении слоя меди в количестве, обеспечивающем на гладкой поверхности толщину покрытия 4 мкм (рисунок 51) [127]. В этом случае основная часть алмазных частиц покрывается медью. Наличие фосфора на спектрах указывает на то, что из-за малой толщины покрытия на отдельных участках сканирующий зонд частично улавливает сигналы нижнего слоя фосфида меди. Дальнейшее нанесение меди нецелесообразно, так как это приводит к снижению доли алмаза в композиционном покрытии.

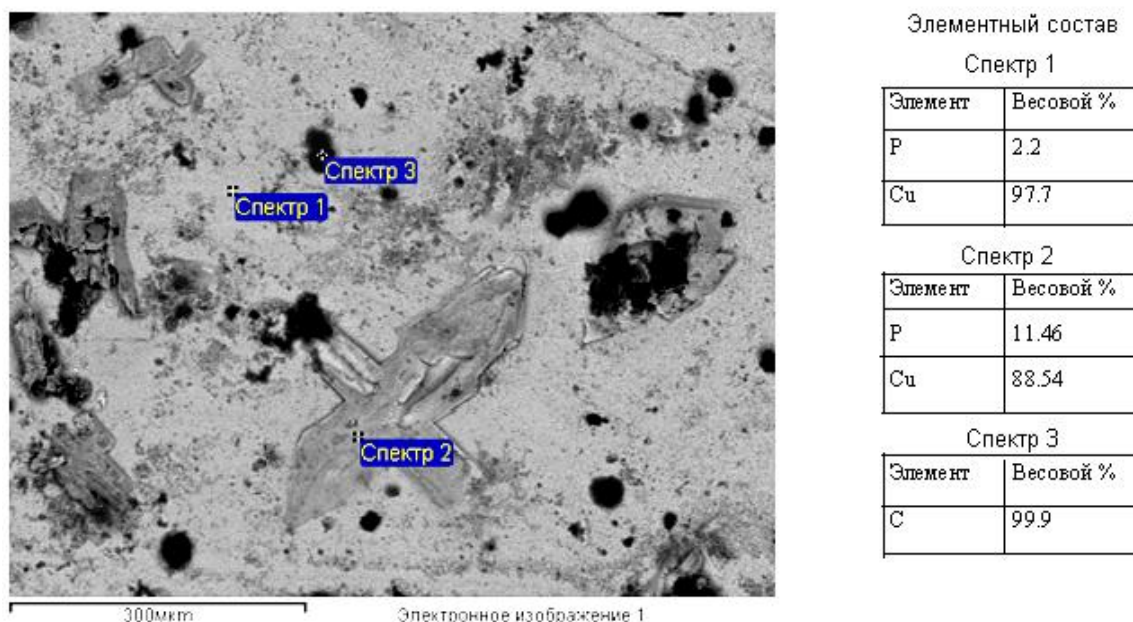


Рисунок 51 - Фотография поверхности образца после нанесения слоя меди, обеспечивающего толщину покрытия 4 мкм, и результаты спектрального анализа поверхности образца после нанесения слоя меди [127]

В результате проведенных операций получено медь-алмазное покрытие толщиной 10 мкм, в котором содержание алмаза составляло 27% (вес.) или 47% (объем.) [127]. Это значительно большее количество алмаза в покрытии по сравнению с существующими методами, где содержание алмаза в покрытии не превышает 1-2% [162]. Измерение твердости образцов показало, что алмазосодержащее композиционное покрытие увеличило твердость образца на 52 единицы по Бринеллю (рисунок 52) [127].

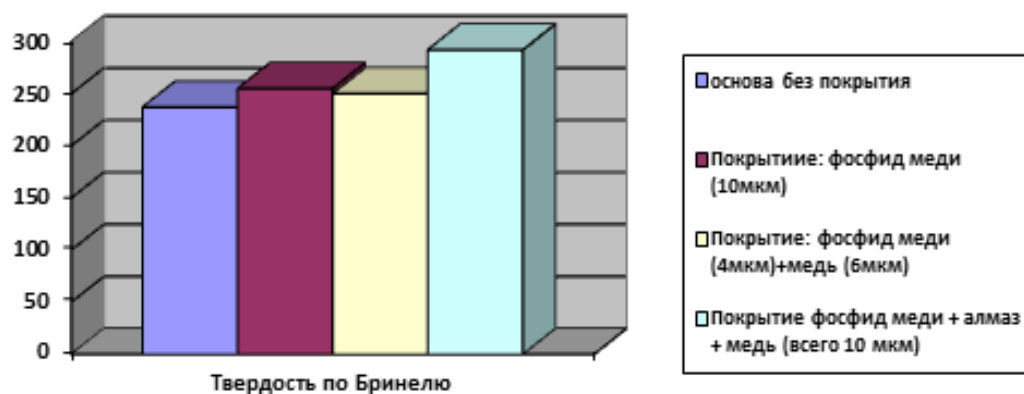


Рисунок 52 - Влияние состава покрытия на его твердость [127]

Таким образом, в представленном способе получения композиционного покрытия предварительная гидрофилизация поверхности полимерной подложки позволяет достичь хорошей смачиваемости водным раствором сульфата меди, на слой которого напыляют диспергированные частицы алмаза и обрабатывают фосфином. Низкотемпературная газофазная реакция между сульфатом меди и фосфином приводит к образованию металлоподобного фосфида меди в промежутках между отдельными частицами алмаза. При этом частицы алмаза оказываются полностью или частично погруженными в твердый фосфид. Это позволяет проводить в водных растворах дальнейшее наращивание покрытия металлом гальваническим способом.

3.7 Практическое приложение разработанных металлизированных полимерных материалов

Разработка модифицированных полимерных материалов с целью их последующей эффективной беспалладиевой металлизации может рассматриваться как инновационная технология, позволяющая избежать агрессивное травление, сопровождающееся большим объемом сточных вод, и без привлечения таких дорогостоящих металлов, как платина и палладий. Применение разработанных модифицированных полимерных материалов, покрытых металлами, для изготовления трубопроводов является экологически оправданным и экономически выгодной альтернативой металлическим трубам, позволяет снизить материальные затраты, сократить сроки проведения работ, повысить надёжность и увеличить долговечность продукта.

3.7.1 Исследование эксплуатационных свойств разработанных металлизированных полимерных материалов

Практическая пригодность металлизированных пластмасс определяется, в первую очередь, адгезией между металлом и полимерной матрицей.

Были определены механические свойства металлизированных полимерных материалов: прочность сцепления ($\sigma_{сц}$) медного покрытия с основами из модифицированных ПП и ПЭНД и модуль упругости через величину предела прочности на сжатие на разрывной машине по ГОСТ 25.601-

80 [151]. Приложенная сила составила 1,8 кг на отрыв или 18 ньютонов. При силе $18 \text{ Н} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ кН}$ и ширине образца $7 \text{ мм} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ адгезия медного покрытия к основе ПП составила (кН/м):

$$\sigma_{\text{сц}} = \frac{P}{b} = \frac{18 \cdot 10^{-3}}{7 \cdot 10^{-3}} = 2,57 \text{ кН/м}, [151]$$

где P – среднее приложенное усилие, кН ; b – ширина образца, м .

Адгезия медного покрытия к основе ПЭНД составила 3,0 кН/м . По данным [6] наименьшая допустимая величина адгезии на отслаивание считается 0,3-0,5 кН/м , в пределах нормы принимается адгезия порядка 0,8-1,5 кН/м на отрыв. Указывается [6], что для крупных деталей прочность сцепления должна быть в пределах 1,4–3 кН/м . Это указывает на достаточно хорошие результаты по прочности сцепления медного покрытия с модифицированной поверхностью ПП и ПЭНД.

Модуль упругости (E) при величине приложенной силы 110 кг находили по формуле:

$$E = \frac{(F_2 - F_1)L}{4bh^3(f_2 - f_1)},$$

$$F_1 = (0,05 - 0,1)F_p; \quad F_2 = 0,2F_p; \quad L = 16h \pm 5$$

где F_p – приложенная сила в точках 1 и 2, н ; b и h – ширина и толщина образца, мм ; f_2 и f_1 – величина прогиба, мм .

Рассчитанная величина модуля упругости составила 6300 и 1300 МПа для металлизированных ПП и ПЭНД соответственно.

Известно, что при металлизации полимерные материалы становятся более жесткими. Увеличение жесткости приводит к хрупкости, соответственно удлинение при растяжении уменьшается. При величине прилагаемой силы 110 кг и площади 1,89 см^2 образца ПП показатель прочности при растяжении, выраженный через напряжение при растяжении, рассчитывается по формуле:

$$\sigma_p = \frac{F}{S} = \frac{1100}{1,89 \cdot 10^{-4}} = 5,82 \approx 6 \text{ МПа},$$

где F – прилагаемая сила, н ; S – площадь образца, м^2 .

Для образца ПЭНД площадью 2,4 см^2 и приложенной силе 110 кг показатель прочности при растяжении составил 4,58 МПа . Результаты исследования прочностных свойств металлизированных полимерных материалов представлены в таблице 14.

Таблица 14 - Механические свойства металлизированных полимерных материалов

Полимерные материалы	Толщина слоя меди, мкм	Прочность сцепления, $\sigma_{\text{сц}}$, кН/м	Удлинение при разрыве σ_r , МПа металлизированных/исходных	Модуль упругости, МПа, металлизированных/исходных
ПП	2,98	2,57	5,82/30 (ТУ 40486314-004-2014)	6300/1200
ПЭНД	2,95	3,00	4,58/21,6 (ГОСТ 11262-80)	1300/700

Как видно, наблюдается значительное снижение удлинения при разрыве для обоих образцов, однако оно находится в пределах допустимого – не ниже 80% [6]. В работе [163] при прививке акриловой кислоты и метилсилоксана отмечали снижение предела прочности при разрыве. Для последующей металлизации степень прививки ограничивают повышением хрупкости.

Твердость полученных покрытий определяли двумя способами – с помощью твердомера для металлических изделий и твердомера для пластмасс. Микротвердость полученных медь-фосфорных покрытий, измеренная с помощью электронного программируемого твердомера Темп-2, определялась по шкале твердости НВ (Бринелля).

Из приведенных в таблице 15 экспериментальных данных следует, что твердость медь-фосфорных пленок превышает как твердость гальванического никеля и хрома, так и твердость химического никеля [126].

Таблица 15 - Твердость различных видов покрытий на основах из стали и меди

Материал основы	Первый слой покрытия	Второй слой покрытия	Твердость, НВ
сталь	-	-	237
сталь	Гальванический никель	-	250
сталь	Гальванический никель	Гальванический хром	254
сталь	Химический никель	Гальванический никель	260
сталь	Фосфид меди	Гальванический никель	319
медь	-	-	237
медь	Гальванический никель	-	241
медь	Гальванический хром	-	262
медь	Фосфид меди	-	437

Твердость активированных фосфидом меди полимерных материалов, на которые нанесли частицы карборунда, была измерена на твердомере (по 100-балльной шкале) для пластмасс (HARDMATIC, Mituto, Hardness Test ISO 868, for plastics ASTM D 2240, Japan). Предполагается, что благодаря фосфиду меди увеличивается твердость полимерного материала (таблица 16) [151]. Фосфиды

меди обладают антифрикционными свойствами, т.е. повышают износостойкость и создают необходимые условия для хорошей работы подшипников [150].

Таблица 16 - Твердость композиционных покрытий на основах из полипропилена (по Шору по шкале D) [151]

Материал основы	Покрытие	Твердость, по Шору (шкала D)
ПП (немодифицированный)		65,33±3,29
ПП (немодифицированный)	Фосфид меди	86,33±3,31
ПП (модифицированный)		65,83±1,65
ПП (модифицированный)	Фосфид меди	87,33±6,59
ПП (модифицированный)	Фосфид меди+карборунд	95,15±3,14

При включении частиц карбида кремния в состав покрытия твердость значительно увеличивается. По сравнению с образцом исходного модифицированного радиационной прививкой полипропилена, у образца полипропилена с композиционным покрытием из фосфида меди и карборунда твердость повысилась на 45%. Видно, что твердость исходного и модифицированного образца полипропилена, покрытых фосфидом меди, почти одинакова. Однако в случае немодифицированного образца полипропилена адгезия нанесенного фосфидного слоя к полимерной подложке слабая, покрытие очень быстро отслаивалось. Следует подчеркнуть, что промежуточный слой, связывающий в единое целое весь композиционный материал, является наиболее ответственным элементом металлизированной пластмассы, поскольку обеспечивает сцепление покрытия с основой, от его структуры и свойств зависит надежность всей системы.

Эксплуатационные характеристики магистральных трубопроводов, предназначенных для перемещения углеводородного сырья, установлены согласно СН РК 3.05-01-2013. Рабочие давление и температура в зависимости от применяемых способов добычи, условий залегания нефти могут разными: от 35 до 85⁰С, от 1 до 25 МПа. Для полимерных труб рабочее давление ограничивается до 1 МПа. Следовательно, наблюдаемое повышение модуля упругости полимерного материала за счет покрытия металлом усиливает прочность труб и увеличивает границы рабочего давления, придавая наряду с этим дополнительную твердость и износостойкость.

Другим немаловажным условием при эксплуатации полимерных труб является проницаемость. Полимерные материалы отличаются проницаемостью и диффузия жидких нефтепродуктов через стенки такой трубы приводит к постепенному набуханию с последующей потерей прочности. Полимерные материалы обычно выделяют мономеры, пластификаторы, а также

низкомолекулярные продукты деструкции, имеющие специфический запах и могут быть токсичными. Покрытие металлом позволяет значительно снизить выделение таких веществ. Металлизация поверхности полимерных материалов придает им герметичность, обеспечивая тем самым надежность в эксплуатации.

Как правило, металлизированные полимерные материалы устойчивы к повышению температуры по сравнению с неметаллизированными. Вследствие этого детали, изготовленные из металлизированных полимерных материалов, способны сохранять форму при температурах, превышающих температуру стеклования. Испытания показали, что детали из покрытых никелем полипропилена не деформируются до 170°C , сохраняя форму при температуре выше начала стеклования.

Полученные металлизированные полимерные материалы проявляют большую стойкость к коррозии по сравнению с металлами. Полимер не участвует в образовании гальванических микропар, а при появлении питтинга точки не углубляются, а только расширяются. На такой вид коррозионного разрушения влияет природа полимера и вид активации поверхности перед химической металлизацией. В этом отношении устойчивость к коррозии у полипропилена выше, чем у АБС.

Такие покрытия повышают стойкость металлизированных пластмасс к колебаниям температуры, поскольку дисперсные частицы способствуют уменьшению разности коэффициентов теплового расширения пластмассы и металлического покрытия [6]. Коэффициент линейного теплового расширения ПП равен $1,5 \cdot 10^{-4} 1/\text{град}$, у ПЭНД - $(1-6) \cdot 10^{-4} 1/\text{град}$, у ПЭТ – $6,55 \cdot 10^{-4} 1/\text{град}$ [82]. А у меди коэффициент линейного теплового расширения составляет $16,6 \cdot 10^{-6} 1/\text{град}$ [96].

Поверхностные свойства металлизированных полимеров определяются свойствами металла, которым покрыт модифицированный полимер. Соответственно идентифицированная на полимерной поверхности медь проявляет электро- и теплопроводные свойства, поддается пайке.

Металлизированные полимерные материалы могут выступать альтернативой цветным металлам и легким сплавам, что дает довольно заметную экономию. Такие материалы намного легче и дешевле металлических. Таким образом, металлизированные полимерные трубы объединяют в себе высокую прочность металлических труб и химическую стойкость и долговечность полимерных материалов.

3.7.2 Исследование каталитической активности разработанных металлизированных полимерных материалов

Наличие каталитических свойств разработанных металлизированных полимерных материалов проверялось на модельной реакции разложения пероксида водорода. Каталитическая активность приготовленных катализаторов в разложении пероксида водорода была исследована объемнометрическим методом по скорости выделения кислорода. Разложение H_2O_2 проводят в термостатическом стеклянном реакторе с

магнитной мешалкой. Катализаторы помещают в реактор, доливают 1 мл водного раствора H_2O_2 , объем выделившегося кислорода определяют с помощью бюретки для измерения объема газов при определенном временном интервале. Температура реакции 45°C и 60°C , масса катализатора 30 мг, концентрация H_2O_2 - 37%. На рисунке 53 показана зависимость объема выделившегося кислорода от продолжительности проведения реакции.

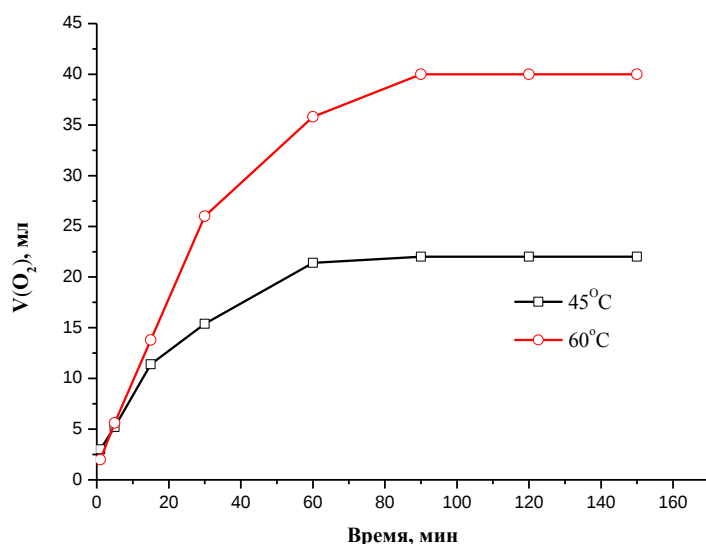


Рисунок 53 - Зависимость объема выделившегося кислорода от продолжительности проведения реакции

Константу скорости реакции разложения пероксида водорода определяли [164], измеряя объем выделившегося кислорода через различные промежутки времени от начала реакции. На основании полученных данных строили график зависимости $\ln(V_\infty - V_\tau) = f(\tau)$, где V_∞ - объем кислорода, выделившегося после разложения всей перекиси водорода; V_τ - объем кислорода, выделившегося при разложении перекиси к данному моменту времени от начала реакции (таблица 17, рисунок 54).

Таблица 17 - Зависимость изменения объема выделившегося кислорода от времени при температурах 45 и 60°C

τ , мин	0	1	5	15	30	60	80
$\lg(V_\infty - V_\tau)$ (60°C)	3,02	2,94	2,83	2,36	1,88	0,51	0,30
$\lg(V_\infty - V_\tau)$ (45°C)	3,66	3,63	3,54	3,26	2,65	1,43	0,48

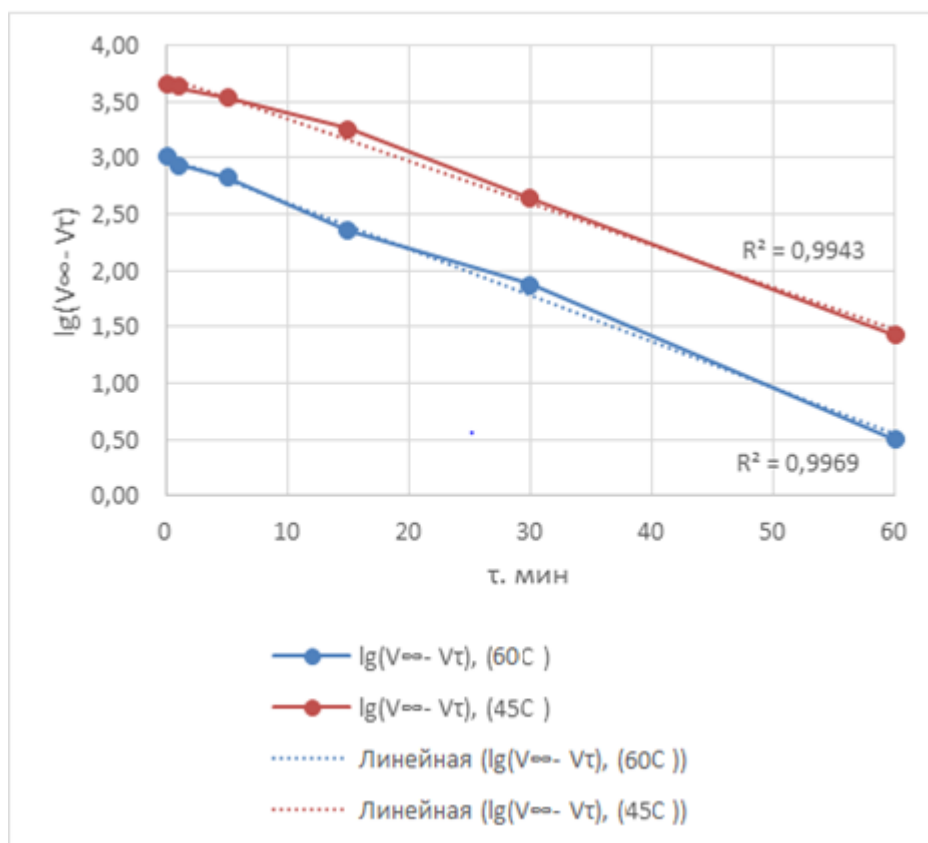


Рисунок 54 - Зависимость объема выделившегося кислорода от времени реакции

Константа скорости k равна тангенсу угла наклона полученной зависимости:

$$k_1 = 2,303 \operatorname{tg} \alpha = 2,303 \cdot 0,05307/32 = 0,003819 \text{ мин}^{-1} \text{ при } 45^{\circ}\text{C}$$

$$k_2 = 2,303 \operatorname{tg} \alpha = 2,303 \cdot 0,1761/36 = 0,01126 \text{ мин}^{-1} \text{ при } 60^{\circ}\text{C}$$

Энергия активации E_a составила:

$$E_a = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1)} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 318 \cdot 333}{(333 - 318)} \cdot \lg \frac{0,01126}{0,003819} = 63,380 \text{ кДж/моль}$$

(без катализатора энергия активации равна 78 кДж/моль[164])

Каталитическая активность Си на подложке модифицированного ПП была определена в реакции разложения пероксида водорода объемно-метрическим методом. Разложение пероксида водорода проводилось при одинаковых (мягких) условиях, при температурах 45°C, 60°C. При температуре 45°C разложение H_2O_2 в присутствии меди на подложке ПП (пропитанный солью меди) составляет 16 %, при температуре 60°C - 29 %. При этом структура меди на подложке ПП не разрушалась и проявляет стойкость к пероксиду водорода с концентрацией 37% при температурах 45°C, 60°C. Это значит, установлено наличие каталитической активности.

Как известно, каталитическая активность зависит от пористости поверхности катализатора и его удельной поверхности. В данном случае имеется сплошное гладкое покрытие меди на пластинке ПП. Следовательно, для повышения каталитической активности имеет смысл нанести мелкодисперсное медное покрытие на частицы модифицированного ПП.

Отмечается, что наличие полимерной матрицы может приводить к образованию координационных структур и смешанных металлокомплексов, обладающих большей каталитической активностью [165]. Кроме того, наличие полимерной матрицы способствует увеличению неоднородности поверхности и избыточной поверхностной энергии.

Проведенные исследования и расчеты показывают, что разработанные металлизированные полимерные материалы могут использоваться в качестве катализаторов в реакциях жидкофазного окисления. Однако данное направление требует дальнейших углубленных исследований.

Следует также упомянуть, что выявлена каталитическая активность фосфида меди, нанесенного на поверхность модифицированных полимеров, к процессу химического никелирования [166].

Вероятно, что в случае неполной реакции образования фосфида меди, часть молекул фосфина может оставаться несвязанной как лиганд и может проявлять свойства металлокомплексного катализатора, обладающего высокой селективностью в виду наличия такого лиганда [167].

Таким образом, поверхностная модификация полимерных материалов путем радиационной и плазменной обработки придает необходимую гидрофильность поверхности, позволяя избежать операции травления агрессивными реагентами, и делает возможным нанесение промежуточного токопроводящего слоя фосфида меди без использования дорогостоящего палладия для восстановления.

Разработанные на основе предварительно поверхностно модифицированных путем радиационного и плазменного активирования полимеров металлизированные полимерные материалы обладают комплексом улучшенных эксплуатационных свойств и каталитической активностью, что расширяет сферы практического применения полимерной продукции отечественной нефтехимической отрасли.

Заключение

Проведенные исследования и полученные научные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Установлены оптимальные условия синтеза и впервые получены поверхностно модифицированные полимерные материалы на основе полипропилена и полиэтилена отечественного производства путем радиационной прививки и плазменного активирования, придающие поверхности необходимую степень гидрофилизации для последующего покрытия их металлом. Структура и состав полученных модифицированных полимерных материалов экспериментально доказаны методами ИК-спектроскопии НПВО, просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, дифференциально-сканирующей калориметрии, сканирующей электронной микроскопии и рентгено-флуоресцентного анализа.

2. Наиболее эффективная поверхностная модификация ПЭНД и ПП путем прямой радиационной прививки наблюдается при использовании 5%-ного водного раствора акриловой кислоты и дозы облучения 750 кГр, приводящее к появлению в поверхностном слое карбоксильных, карбонильных и гидроксильных полярных групп, со степенью прививки 30% для ПЭНД и 33% для ПП, что обеспечивает необходимую степень гидрофилизации поверхности, достаточную для проведения эффективной металлизации, без изменения кристалличности исходного полимера.

Радиационно-прививочная модификация полимеров пероксидным методом с последующей пост-радиационной прививкой мономеров приводит к значительному изменению структуры за счет накопления функциональных групп различной природы и фазового состава с преимущественной аморфизацией исходного полимера.

Обработка полимеров в неравновесной плазме тлеющего разряда гелия и кислорода, взятых в равных долях, приводит к улучшению смачиваемости поверхности и может заменить операцию травления агрессивными реагентами, как это принято в классической технологии металлизации полимеров. При этом фазовый состав и теплостойкость полимерной подложки не изменяются, что означает сохранение объемных физико-химических характеристик полимера.

3. Обоснована возможность и исследованы технологические характеристики беспалладиевой металлизации предварительно гидрофилизированных полимерных материалов газофазным методом путем осаждения медь-фосфорных пленок.

Поверхностная модификация полимерных материалов путем радиационной и плазменной обработки придает необходимую гидрофильность поверхности, позволяя избежать операции травления агрессивными реагентами, и делает возможным нанесение промежуточного токопроводящего слоя фосфида меди без использования дорогостоящего палладия для восстановления.

4. Предложены механизмы формирования металлических покрытий, нанесенных газофазным методом, на предварительно гидрофилизированной путем радиационной и плазменной модификации полимерной основе.

Показано, что посредством предварительной гидрофизации за счет радиационной прививки поверхности полимерного материала придается способность к иммобилизации через комплексообразование с участием ионов металла, при восстановлении которых фосфином происходит формирование токопроводящих частиц фосфида в пределах образованных ассоциатов. В результате такой дополнительной иммобилизации образовавшегося фосфида меди на подложке улучшается адгезия фосфидного слоя к полимерной основе. Испытание на адгезионное сцепление медного покрытия к поверхностно-модифицированному путем радиационной прививки полимеру показали высокие результаты: для ПП – 2,57 и для ПЭНД – 3,00 кН/м.

Металлизация плазма-модифицированного полимера обеспечивается за счет микроуглублений и шероховатостей, образовавшихся при травлении и способствующих механическому захвату, а также пост-плазменной прививки полярных функциональных групп, приводящих к химическому связыванию покрытия и подложки. В этом случае сила сцепления металла с полимерной основой составила 4,57; 3,11 и 25,6 МПа для ПП, ПЭНД и ПЭТ соответственно.

5. Впервые получено композиционное металлизированное покрытие на предварительно гидрофилизированном полимере путем совмещения газофазного способа нанесения токопроводящих пленок фосфида меди с одновременным внедрением инертных дисперсных частиц в состав проводящего покрытия с последующей химической и гальванической металлизацией поверхности полимерных материалов по стандартной технологии.

6. Разработанные на основе поверхностно модифицированных полимеров металлизированные полимерные материалы с включениями дисперсных частиц могут быть рекомендованы для изготовления трубопроводов, применяемых с целью транспортировки нефтепродуктов, поскольку обладают комплексом улучшенных эксплуатационных свойств: величина износа покрытия с включениями дисперсных частиц дисульфида молибдена в испытаниях на истирание при нагрузке 30 кгс/см² составила 0,41-0,45, что на 35 % больше, чем у имеющихся аналогов; твердость композиционных покрытий с карборундом составила 95 при начальном значении 65 единиц по Шору и с добавками алмаза – на 50 единиц больше, чем у исходной подложки.

7. Разработанные металлизированные полимерные материалы могут использоваться в качестве катализаторов в реакциях жидкофазного окисления.

Фосфид меди, нанесенный на поверхность модифицированных полимеров, проявляет каталитическую активность к процессу химического никелирования.

Практическое приложение разработанных металлизированных полимерных материалов расширяет сферы применения полимерной продукции отечественной нефтехимической отрасли и поднимает ее на качественно новый уровень.

Оценка полноты решения поставленных задач

Поставленная в диссертационной работе цель достигнута и задачи решены полном объеме: разработаны новые способы поверхностной модификации полимеров с целью их последующей металлизации и применения в качестве металлизированных полимерных труб для транспортировки нефтяной продукции, а также возможности использования их как матрицы для нанесенных катализаторов нефтепереработки.

Разработка рекомендаций и исходных данных по конкретному использованию результатов

Проведенные исследования, сформулированные выводы и рекомендации могут быть использованы для внедрения их в производство специальных полимеров, предназначенных для металлизации, как инновационные технологии, позволяющие избежать агрессивное травление, сопровождающееся большим объемом сточных вод, и без привлечения таких дорогостоящих металлов, как платина и палладий. Соответствующий акт испытаний имеется.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения

Разработанные путем радиационной и плазменной модификации металлизированные полимерные материалы обладают комплексом улучшенных эксплуатационных свойств, таких как твердость, износостойкость, прочность сцепления и др. и являются высокоэффективными в качестве конструкционного материала при изготовлении трубопроводов для транспортировки нефтепродуктов. Применение разработанных модифицированных полимерных материалов, покрытых металлами, для изготовления трубопроводов является экологически оправданным и экономически выгодной альтернативой металлическим трубам, позволяет снизить материальные затраты, сократить сроки проведения работ, повысить надёжность и увеличить долговечность продукта.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области

В диссертационной работе впервые получены эффективные металлизированные полимерные материалы, высокое качество которых обеспечено за счет предварительной поверхностной модификации путем радиационной и плазменной активации, придающих поверхности необходимую степень гидрофилизации как условия успешной эксплуатации.

Газо-фазный метод нанесения токопроводящего слоя в виде фосфида меди может быть совмещен с одновременным напылением инертных дисперсных частиц, придающих покрытию дополнительные функциональные свойства. На полученный токопроводящий слой может быть проведена далее химическая и гальваническая металлизация по стандартной технологии.

Список использованных источников

- 1 Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров. – М.: МГУП, 2008. – 474 с.
- 2 Корольков И.В., Боргеков Д.Б., Талтенов А.А., Здоровец М.В. Модификация поверхности ПЭТФ ТМ путем термоинициированной прививочной полимеризации акриловой кислоты // Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева. — 2013. — №6. — С.311—320.
- 3 Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С. Строение и свойства поверхности полимерных материалов. – М.: Химия, 1988. – 192 с.
- 4 Описательная часть дорожной карты по направлению «Новые материалы и технологии» под-направлению «Комплексная переработка углеводородного сырья», Астана: МОН РК, 2013.- 42 с.
- 5 Чигаркина О.А., Джолдасбаева Г. У. Развитие нефтепереработки как фактор структурных преобразований экономики Казахстана // Экономика: стратегия и практика. — 2014. — № 4 (32). — С. 14-19.
- 6 Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. – Л.: Химия, 1985. – 144 с.
- 7 Баймуканов М., Трусов К. Рынок полиэтиленовых труб Республики Казахстан: спрос рождает предложение // Полимерные трубы. – 2010. – №1 (27). – С.34– 36.
- 8 Наурызова С.З., Шайхутдинов Е.М., Елигбаева Г.Ж., Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т. Применение радиационной прививочной полимеризации для модификации полипропилена // Вестник КазНУ. – 2016. – №2. – С. 46-54.
- 9 Сирота А.Г. Модификация структуры и свойства полиолефинов. –Л.: Химия, 1984. – 152 с.
- 10 Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов. – М.: Химия, 1980. – 224 с.
- 11 Бородин И.Н. Порошковая гальванотехника. –М.: Машиностроение, 1990. –240 с.
- 12 Кочнев А.М. Модификация полимеров. –Казань: Казан.гос.технол.ун-т., 2002. –379 с.
- 13 Кочнев А.М., Заикин А.Е., Галибеев С.С, Архиреев В.П. Физикохимия полимеров. —Казань: ФЭН, 2003. –512 с.
- 14 Gupta B., Anjum N. Development of membranes by radiation grafting of acrylamide into polyethylene films: Characterization and thermal investigations // J. Apph Polym. Sci.– 2001. – Vol. 82.–P. 2629-2635.
- 15 Каргин В. А. Синтез и химические превращения полимеров: избр. тр.- М.: Наука, 1981.– 393 с.
- 16 Иванов В.С. Радиационная химия полимеров. –Л.:Химия, 1988. –320 с.
- 17 Guven O., Alacakir A., Tan E. An atomic force microscopic study of the surfaces of polyethylene and polycarbonate films irradiated with gamma rays // Radiation Physics and Chemistry. – 1997. – Vol. 50, is.2. – P.165-170.

- 18 Czvikovszky T. // Radiation Physics and Chemistry. – 2003. – Vol. 67. – P. 437–440.
- 19 Круль Л.П., Поликарпов А.П. Успехи в синтезе привитых материалов методами радиационной прививочной полимеризации // Успехи химии. – 1990. –Т. 59, № 5. – С.807-826.
- 20 Сергеева Л.М., Файнлейб А.М., Толстов А.Л., Бардаш Л.В. Влияние радиационного облучения на свойства полиолефинов и их смесей с другими полимерами // Полімерний журнал. –2006. –Т.28, №4.–С.271-283.
- 21 Kabanov V. Ya., Kudriavtsev V.N. Modification of polymers by radiation, graft polymerization (state of the art and trends) // High Energy Chemistry. –2003.– Vol.37, № 1. – P.3-7.
- 22 Пикаев А.К. Радиационная химия и технология на рубеже веков. Современное состояние и перспективы развития // Химия высоких энергий. – 2001. –Т.35, №6. – С.403-426.
- 23 Nasef M. M., Hegazy E. A. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films // Ibid. – 2004. – Vol.29, №6. – P. 499–561.
- 24 Sarma K.S. Electron beam technology in industrial radiation processing // Industrial Radiation Processing, IANCAS Bulletin IV. – 2005. –№2. –P. 128-134.
- 25 Цетлин Б.Л., Власов А.В., Бабкин И.Ю. Радиационная химия полимеров. – М.: Наука, 1973.–118 с.
- 26 Irradiation of Polymers: Fundamentals and Technological Applications / Ed. by R.L.Clough, S.W.Shalaby. – Washington, DC: American Chemical Society books, 1996. –300p.
- 27 Ильичева Н.С. Получение новых функциональных полимерных материалов радиационно-химической прививочной полимеризацией виниловых мономеров на полиэтилен: дис. ...канд. хим. наук. –Обнинск, 2011. -113 с.
- 28 Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. –М.: Наука, 1987. –448 с.
- 29 Bhattacharya A., Misra B. N. Grafting: a versatile means to modify polymers. Techniques, factors and applications // Prog. Polym. Sci. – 2004. – Vol. 29, № 8. – P. 767–814.
- 30 Sehgal T., Rattan S. Modification of isotactic polypropylene film by radiation-induced graft copolymerization // J.Radioanal. Nucl. Chem. –2010. – Vol.286. –P.71-80.
- 31 Dworjany P., Garnett J.L. Radiation Processing of Polymers / ed. by A. Singh, J. Silverman. – Munich: Carl Hanser Verlag, 1992. –93 p.
- 32 Бондарь Ю.В., Хан Д.Х. Оптимизация условий радиационно-химического синтеза полипропиленовых волокон с карбоксильными группами // Доповіді національної академії наук України. – 2012. – №9. –С.111-117.
- 33 Choi S., Nho Y. Introduction of carboxylic acid group to polypropylene fabric for battery separation // Korean J. Chem. Eng. – 1999. – Vol.16, №4. – P. 505-510.

- 34 Сидорова Л. П., Кабанов В. Я. Радиационная прививочная полимеризация акриловой кислоты на полиэтилен прямым методом из водного раствора // Химия высоких энергий. – 1984. – Т. 18, №1. – С.36.
- 35 Ильичева Н.С., Китаева Н.К., Дуфлот В.Р. Синтез и свойства катионообменного полимерного сорбента на основе карбоксилированного полиэтилена // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т.10, – вып. 2. –С. 216-222.
- 36 Кабанов В.Я., Фельдман В.И., Ершов Б.Г., Поликарпов А.П., Кирюхин Д.П., Апель П.Ю. Радиационная химия полимеров // Химия высоких энергий. – 2009. – Т.43, №1. – С. 5-21.
- 37 Ильичева Н.С., Китаева Н.К., Дуфлот В.Р. Прививочная полимеризация акриловой кислоты на порошкообразный полиэтилен // Журнал прикладной химии.–2009. –Т. 82, № 8. –С.1356-1360.
- 38 Kato K., Uchida E., Kang E. et al. Polymer surface with graft chains // Prog.Polym.Sci. – 2003. – Vol.28, №2. – P.209-259.
- 39 Chena Jie, Yanga Liming, Chena Liqin at all. Grafting of polyethylene by γ -radiation grafting onto conductive carbon black and application as novel gas and solute // Rad. Phys. and Chem. – 2003. – Vol.67, is.3–4.–P.397-401.
- 40 Wirsen A., Lindberg K.T., Albertson A.C. Graft polymerization of acrylamide onto linear low-density polyethylene film by electron beam pre-irradiation in air or argon // Polymer. –1996. – Vol.37, is.5.–P.761-769.
- 41 Chen J., Nho Y.C., Park J.S. Grafting polymerization of acrylic acid onto preirradiated polypropylene fabric // Rad. Phys. Chem.–1998.–Vol.52, is.1-6.–P.201-206.
- 42 Nho Y.C., Chen J., Jin J.H. Grafting polymerization of styrene onto preirradiated polypropylene fabric // Rad. Phys. Chem.–1999. – Vol.54, is.3. –P.317-322.
- 43 Aly R.O., Mostafa T.B., Mokhtar S.M. Modification of polyethylene by radiation-induced graft copolymerization of N-phenylmaleimide and p-hydroxy N-phenylmaleimide // Polymer Testing.–2002.–Vol.21, is.8.–P.857-865.
- 44 Osipenko I.F., Polikarpov A.P., Prokopchuk N.R. at all Stress–strain properties of graft copolymers of polyethylene and acrylic acid // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. –1983.–Vol.21, is.7.– P.527-530.
- 45 Mukherjee A.K., Gupta B.D. Radiation-induced graft copolymerization of methacrylic acid onto polypropylene fibers. I. Effect of synthesis conditions // Appl. Polym. Sci.–1985. –Vol.30, is.6. – P.2643-2653.
- 46 Гильман А.Б. Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов // Школа по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ.–Иваново: ИГХТУ,1999. – 43 с.
- 47 Рыбкин В.В. Низкотемпературная плазма как инструмент модификации поверхности полимерных материалов//Соросовский образовательный журнал.–2000.–Т.6, №3.–С.58-63.

- 48 Столярова, Н. В., Зозуля, Л. А., Трачевский, В. В., Иванов, С. В. Плазмохимическая модификация поверхности полимеров // Журнал прикладной химии. –2006. –Т.79, вып.3. –С. 452-454.
- 49 Ходыревская Ю.И., Твердохлебов С.И., Кудрявцева Ю.А. Плазмохимическое модифицирование полимерных материалов, предназначенных для сердечно-сосудистой хирургии, с целью управления степенью смачиваемости // Известия Томского политехнического университета. Математика и механика. Физика. –2014. –Т. 325, № 2–С.158–165.
- 50 Горнухина О.В. Полипропилен, поверхностно модифицированный биологически активными соединениями: автореф.... канд.хим. наук. –Иваново, 2005. – 114 с.
- 51 Кутепов А. М., Захаров А. Г., Максимов А. И., Титов В. А. Плазменное модифицирование текстильных материалов: перспективы и проблемы // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). –2002. –Т.XLVI, № 1. –С.103-115.
- 52 Бердичевский М.Г., Марусин В.Г. Нанесение покрытий, травление и модифицирование полимеров с использованием низкоэнтальпийной неравновесной плазмы: обзор // РАН Новосибирск: Ин.Теплофизики.– 1993. – 107 с.
- 53 Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV. / под ред. Фортова В.Е. М.: Наука, 2000. –С. 393-399.
- 54 Титов В.А. Физико-химические процессы в системах плазма – полимер и плазма – раствор – полимер: автореф... док. физ.-мат. наук. – Иваново, 2009. – 32 с.
- 55 Энциклопедия низкотемпературной плазмы / под ред. Лебедева Ю.А., Платэ Н.А., Фортова В.Е. –М.: Янус-К, 2006. – Том XI-5. –85 с.
- 56 Плазмохимические реакции и процессы / под ред. Полака Л.С. – М.: Наука, 1979. – 312 с.
- 57 Гришина И.А., Иванов В.А., Коврижных Л.М. Физика плазмы и плазменные методы // Успехи прикладной физики. –2013. –Т.1, № 4.–С.415–438.
- 58 Головятинский С.А. Модификация поверхности полимеров импульсной плазмой атмосферного давления // Вісник Харківського університету. – 2004. –№ 628. –С.80-86.
- 59 Vlachopoulou M_E., Tserepi A. A low temperature surface modification assisted method for bonding plastic substrates // Journal of Micromechanics and Microengineering. – 2009. – № 19. – P.6.
- 60 Inagaki N., Tasaka S., Kobayashi H. Surface Modification of PET Films by Pulsed Argon Plasma // J.of Applied Polymer Science. –2002. –Vol.85. –P.2845-2852.
- 61 Tran T.D, Mori S., Suzuki M. Plasma modification of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane // Thin Solid Films. – 2007. –Vol. 515. – P. 4148–4152.
- 62 Ricard A. Reactive plasmas. —Paris: SFV, 1996. –180 p.

63 Василец В.Н. Регулирование физико-химических и биологических свойств полимерных материалов с использованием плазмы газового разряда и вакуумного ультрафиолетового излучения: автореф...док.хим.наук.—Черноголовка, 2005. —41 с.

64 Choi H.S., Rybkin V.V., Titov V.A., Shikova T.G., Ageeva T.A.. Comparative actions of a low pressure oxygen plasma and an atmospheric pressure glow discharge on the surface modification of polypropylene // Surface and Coatings Technology. —2006. —Vol.200, №14. —P. 4479 – 4488.

65 Патент РФ № 2288239. Способ модификации поверхности материала из полипропилена // О.Г. Луценко, И.В. Пимков, О.А. Голубчиков, Т.А. Агеева, В.А. Титов: опубл. 27.11.2006, Бюл.№33. —7 с.

66 Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов.—М.:МГУ, 2010. — 68 с.

67 Пугачевич П.П., Бегляров Э.М., Лавыгин И.А. Поверхностные явления в полимерах. —М.: Химия, 1982. —200 с.

68 Easy Drop Contact Angle Measuring Instrument: Doubly simple / KRUSS Technical information. —2006. — 4 p.

69 Гильман А.Б., Потапов В.К. Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов // Прикладная физика.—1995.—вып.3-4. — С.14-22.

70 Bernier M.H., Klemberg-Saphiea J.E., Martinu L., Wertheimer M.R. Polymer Surface Modification by Dual-Frequency Plasma Treatment // Metallization of Polymers. —Washington: D.C. American Chemical Soc. —1990.— P.147-160.

71 Ясуда Х. Полимеризация в плазме. —М: Мир, 1988. —374 с.

72 Кувалдина Е.В., Шутов Д.А., Рыбкин В.В. Пост-эффекты плазменного модифицирования полипропилена в азоте //Электронная обработка материалов. —2006. — №2. — С.47–52.

73 Пономарев А.Н., Василец В.Н. Кинетика и механизм химического взаимодействия НТП с полимерами // Материалы 9-й Школы по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ. —Иваново, 1999. —С.18-32.

74 Райзер Ю.П. Физика газового разряда. — М.: Интеллект, 2009. — 736 с.

75 Гильман А.Б., Ришина Л.А., Драчев А.И., Шибряева Л.С. Пленки полипропилена в разряде постоянного тока // Химия высоких энергий. —2001.— Т.35, № 2. —С.151–156.

76 Василец В. И., Тихомиров Л. А., Пономарев А. Я. Исследование накопления стабильных продуктов при воздействии плазмы низкого давления на полиэтилен // Химия высоких энергий. —1979. —Т. 13. — С.171.

77 Крицкая Д. А., Помогайло А. Д., Пономарев А. Н., Дьячковский Ф.С. Радиационная газофазная прививка как метод создания макромолекулярных носителей для комплексных катализаторов // Высокомолекуляр. соединения. — 1979. —Т. 21 А. — С. 1107.

78 Круль Л. П. Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов. —Минск: Университетское, 1986. —238 с.

- 79 Ильин В.А. Металлизация диэлектриков. –Л.: Машиностроение, 1977. – 80 с.
- 80 Шалкаускас М.И. Металлизация пластмасс. –М.: Знание, 1983. –64 с.
- 81 Мелашенко Н.Ф. Гальванические покрытия диэлектриков. –Минск: Беларусь, 1987. – 176 с.
- 82 Технология пластических масс / под ред. Коршака В.В. – М.: Химия, 1985. –560 с.
- 83 Садаков Г.А. Гальванопластика: справочное пособие.–М.: Машиностроение, 2004. –400 с.
- 84 Круль Л.П. Основные результаты научных исследований лаборатории структурно-химического модифицирования полимеров// Химические проблемы создания новых материалов и технология. – Минск, 1998. – С.133-144.
- 85 Булатов В.П., Кузнецов В.Г., Рыбников С.И. Влияние магнитно-импульсной обработки на триботехнические свойства плазменного покрытия из нитрида титана // Трение и износ.–2000. –Т.21, №6. –С.640-643.
- 86 Inzelt G. Conducting polymers. A new era in electrochemistry. – Berlin: Springer, 2008. –190 p.
- 87 Ишков А.В., Сагалаков А.М. Электропроводящие полимерные материалы с нестехиометрическими карбонитридами титана // Пластические массы. – 2006. – №12. – С.10-13.
- 88 Марков В. А. Влияние способа приготовления электропроводящих композитов на основе ПЭ, ПП и технического углерода на их свойства при повышенных температурах // Пластические массы. – 2015. – № 1/2. – С.13-17.
- 89 Абади М., Бойко Г.И., Жубанов Б. А., Кудайкулова С., Купчишин А.И., Таипова Б.Г. // Исследование механических свойств металлизированной полиимидной пленки, облученной электронами. http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/32/068/32068901.pdf
- 90 Вершинина И.А., Горнухина О.В., Голубчиков О.А. Химическая активация поверхности полипропилена с использованием ионов серебра (I) и меди (II) в качестве модифицирующих агентов // Пластические массы. – 2010. – №6. – С.35-37.
- 91 Ергожин Е.Е. Химия высокомолекулярных веществ и полимерные материалы// Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия химическая. - 2011.-№2.- С.40-59.
- 92 Свиридов В.В, Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. –Минск: Издательство "Университетское", 1987. –269 с.
- 93 Вансовская К.М. Промышленная гальванопластика. – Л.: Машиностроение, 1986. – 105 с.
- 94 Ивон А.И., Лавров Р.И., Мысов О.П., Черненко И.М. Создание металлических покрытий на диэлектрических поверхностях // Вопросы химии и химической технологии. –2003. –№ 1. –С.116-119.
- 95 Патент РФ №2363790. Способ металлизации дисперсных тканых и нетканых материалов // Н.В. Смирнова: опубл.10.08.2009, Бюл.№22. –5 с.

- 96 Евдокимов В.Д., Клименко Л.П., Евдокимова А.Н. Технология упрочнения машиностроительных материалов.—Одесса Николаев: Изд-во НГГУ, 2005. – 352 с.
- 97 Беленький М.А. Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. Гальванические покрытия в машиностроении.—М.: Металлургия, 1985. –288 с.
- 98 Батенков В.А. Электрохимия полупроводников.—Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002.—162 с.
- 99 Вишенков С.А. Химические и электротермохимические способы осаждения металлопокрытий. - М: Машиностроение, 1985.- 488 с.
- 100 Хоперия Т.Н. Химическое никелирование неметаллических материалов. –М.: Металлургия, 1982.- 144 с.
- 101 Гольдберг М.М., Корюкин А.В., Кондратов Э.К. Покрытия для полимерных материалов. –М.: Химия, 1980. – 288 с.
- 102 Шалкаускас М. Значение промежуточного слоя в металлизированных пластмассах: в сб. Поверхностная отделка изделий из пластмасс. –Л.: ЛДНТП, 1970. – С. 58-64.
- 103 Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров.—М.:Химия, 1978. –328 с.
- 104 Townsend W. In: Handbook of Adhesives, Metallization of Plastics.- USA, 1977. – 836 p.
- 105 Джек Е. Мак Каски. Изучение механизмов сцепления металла с пластмассой // Мир гальваники. - 2007. -№2. - С.17-22.
- 106 Капица М. Активация поверхности диэлектрика // Технологии в электронной промышленности. – 2005. –№5. – С. 22-25.
- 107 Burstand J. X-Ray spectra and chemical binding // Appl. Phys., 1991. – Vol. 52, is.4. – P. A6.
- 108 Roesh N., Rhodin T. Bonding of Ethylene to Diatomic Nickel according to a Self-Consistent-Field, $X\alpha$, Scattered-Wave Model // Phys. Rev. Lets, 1974. – Vol.32. – P.1189.
- 109 Шлугер М.А., Ток Л.Д. Гальванические покрытия в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1985. – Т.2.– 248 с.
- 110 Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы.—М.: Химия, 1977. –168 с.
- 111 Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. –Киев: Техніка, 1986. –200 с.
- 112 Недорогой процесс для дорогого применения—будущее дисперсионных покрытий. Low-Cost-Prozesse fur High-End-Anwendungen-Zukunftige Chancen fur Dispersionsschichten / Dietz A. // Galvanotechnik. – 2005. – 96, № 7. – С. 1611-1615.
- 113 Целуйкин В.Н. Электрохимическое осаждение композиционных покрытий на основе никеля и меди: кинетические закономерности и свойства осадков: автореф... канд.тех.наук. –Москва, 2009. –8 с.

- 114 Кенжалиев Б.К., Яр-Мухамедов Ш.Х., Яр-Мухамедова Г.Ш. Обзор промышленных испытаний и внедрений КЭП // Вест.КазНУ. Сер. Хим.-2003-№2- С. 378-381.
- 115 Самбетбаева А.К., Ефремов С.А., Марконренков Ю.А., Товасаров А.Д. Высоконаполненные антикоррозионные композиционные покрытия // Вест. КазНУ. Сер.Хим.- 2003- №2- С. 59-61.
- 116 Самбетбаева А.К., Марконренков Ю.А. Исследование возможности использования стеклобоя в качестве наполнителя для антикоррозионных покрытий // Изв. НАН РК. Сер. Хим.- 2003- № 3- С.88-90.
- 117 Иманов А.Н., Батырбеков Е.О., Мусабеков К.Б., Жокебаев Д.Б., Жубанов Б.А. Механоактивационный способ получения наполнителей композиционных материалов // Вест. МОН РК.- 2001- № 5- С.63-66.
- 118 Кузнецов М.В., Новоселов В.Ф., Тугунов П.И., Котов В.Ф. Противокоррозионная защита трубопроводов и резервуаров: учебник для вузов. – М.: Недра, 1992. – 238 с.
- 119 Наружная антикоррозионная изоляция труб. Технические условия 39-0147585-49-98/НПО «ЗНОК и ППД», 1997. – 14 с.
- 120 Агапчев В.И., Виноградов Д.А. Трубопроводы из полимерных и композиционных материалов.– М.: Изд-во Интер, 2004.–228с.
- 121 Beavers J., Thompson N. External Corrosion of Oil and Natural Gas Pipelines // Corrosion: Environments and Industries, 2006.–Vol.13C, P.1015-1025.
- 122 Goldade V., Pinchuk L., Makarevich A., Kestelman V. Plastics for corrosion inhibition.- Berlin: Springer Verlag, 2005.- 40 p.
- 123 Гумеров Р.С., Рамеев М.К., Ибрагимов М.Ш. Изоляционные материалы для трубопроводов // Трубопроводный транспорт нефти.–1996.–№ 1. – С.22.
- 124 Инновационный патент РК № 25319. Способ получения композиционных покрытий // М.С. Сатаев, Ш. Т. Кошкарбаева, С.З. Наурызова, Н.К. Кожакулов, К.Б. Аманбаева, А.П. Ауешов; – опубл. 08.12.2011, Бюл.№12.- 3 с.
- 125 Koshkarbaeva T.Sh., Nauryzova S.Z., Sataev M.S., Tleuova A.B. Low-temperature gas-phase metallization of dielectrics // Oriental Journal of Chemistry. – 2012. – Vol.28, №(3). – P.1281-1284.
- 126 Наурызова С.З., Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т., Елигбаева Г.Ж. Получение медь-фосфорных покрытий и исследование их микротвердости // Вестник КазНУ. – 2014. - №1.(73).- С.21-26.
- 127 Sataev M.S., Koshkarbaeva Sh.T., Perni S., Nauryzova S.Z., Prokopovich P. A galvanic-chemical method for preparing diamond containing coatings // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2015. – Vol.480. – P.384-389.
- 128 Наурызова С.З., Кошкарбаева Ш.Т., Сатаев М.С., Аманбаева К.Б. Осаждение композиционных электрохимических и химических покрытий Si-Ni-P-SiC из электролитов-суспензий // Промышленность Казахстана. – 2011. – №1. – С.73-76.

- 129 Наурызова С.З., Сатаев М.С., Ауешов А.П., Кошкарбаева Ш.Т. Нанесение алмазсодержащих покрытий гальвано-химическим способом // Промышленность Казахстана. –2011. –№3. –С.79-82.
- 130 Быков Ю.А., Карпухин С.Д., Панфилов Ю.В., Бойченко М.К., Чепцов В.О., Осипов А.В. Измерение твердости тонких пленок // Металловедение и термическая обработка металлов.– 2003.- №10.- С.26-30.
- 131 Наурызова С.З., Изтлеуова М., Елигбаева Г.Ж. Поверхностная модификация полиэтилена путем радиационного облучения// Промышленность Казахстана. ISSN 1608-8425, 2015. – №1 (88). – С.85-88.
- 132 Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК-спектры полимеров. –М.: Физматлит, 2001. - 358 с.
- 133 Тарасевич Б.Н. Основы ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК-спектроскопии.–М.: МГУ, 2012. - 222 с.
- 134 Гитис С.С., Глаз А.И., Иванов А.В. Практикум по органической химии. –М.: Высш. шк., 1991. – 303 с.
- 135 Изтлеуова М.М., Елигбаева Г.Ж., Наурызова С.З. Радиационды сәулелендіру нәтижесінде полимерлік беттің гидрофильдік қасиетінің өзгеруі // «Қазақстанның жаңа экономикалық саясатын таратуда жас ғалымдардың орны мен рөлі», Халықаралық Сәтбаев оқуларының еңбектері. - Алматы, 2015.- Т.2. - С.698-701.
- 136 Васильев Е.К., Нахмансон М.М. Качественный рентгенофазовый анализ. – Новосибирск: Наука, 1986. –200 с.
- 137 Нахмансон М.С., Фекличева В.Г. Диагностика состава материалов рентгено-дифракционными и спектральными методами. –Л.: Машиностроение, 1990. – 357 с.
- 138 Черникова Е.В., Ефимова А.А., Спиридонов В.В., Аржаков М.С., Литманович Е.А., Ефимов А.В., Гроховская Т.А., Гарина Е.С., Голубев В.Б. Спецпрактикум по физико-химическим и физико-механическим методам исследования полимеров.- М.: МГУ, 2013.- Ч.1.- 112 с.
- 139 Бернштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. - Л.: Химия, 1990. – 256 с.
- 140 Pegoraro M., Szilagyi L., Penati A., Alessandrini G. Mechanicaldynamic properties and structure of polyacrylic acid grafted on polypropylene // European Polymer Journal. - 1971. - Vol. 7. - P.1709-1719.
- 141 Belloni J. Metall nanoclusters // Current Opinion in Coll. & Int. Sci. – 1996.–Vol. 1, P.184-196.
- 142 Наурызова С.З., Елигбаева Г.Ж., Андирова А., Жарасова Ж. Нанесение композиционных покрытий на поверхностно модифицированный полипропилен // Сборник научных статей по итогам международной научно-практической конференции «Современный взгляд на будущее науки: приоритетные направления и инструменты развития».- Санкт-Петербург, 2017.- С.186 -191.

- 143 Ефремов М.А., Светцов В.И., Рыбкин В.В. Вакуумно-плазменные процессы и технологии. –Иваново: ГОУВПО Иван. гос.хим.-технол. ун-т, 2006. – 260 с.
- 144 Gagnon D.R., McCarthy T.J. Polymer surface reconstruction by diffusion of organic functional groups from and to the surface // J. Appl. Polym. Sci. –1984. – Vol.29. – P.4335-4340.
- 145 Castro Vidaurre E.F., Achete C.A., Gallo F., Garcia D., Simao R., Habert A.C. Surface modification of polymeric materials by plasma treatment // Materials Research. –2002. –Vol. 5. –P.37–41.
- 146 Deminsky M.A., Chorkov V., Belov G. et al. Chemical Workbench – integrated environment for materials science // Computational Materials Science.–2003.–Vol.28, is.2.–P.169–178.
- 147 Bryjak M., Gancarz I., Pozniak G. Plasma modified porous membranes // Chem.Papers.–2000.–Vol.54(6b).–P.496–501.
- 148 Наурызова С.З., Елигбаева Г.Ж., Амитова А.А., Жарасова Ж.М. Разработка поверхностно-модифицированного полимерного материала на основе полипропилена // Материалы XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Екатеринбург, 2016.-Т.2b.-С.10.
- 149 Кукушкин Ю.Н. Химия молекул, координированных ионами металлов // Соросовский образовательный журнал.– 1997.–№12. – С.59-64.
- 150 Патент РК №12758. Способ изготовления оксидно-никелевого электрода // М.С. Сатаев, Л.М. Дауренбекова; опубл. 08.08.94, Бюл.№12.- 4 с.
- 151 Наурызова С.З., Елигбаева Г.Ж., Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т. Металлизированные полимерные материалы для изготовления нефтетрубопроводов с улучшенными эксплуатационными свойствами // Нефть и газ Казахстана. - 2017. –№2(98). –С.103-115.
- 152 Наурызова С.З., Андирова А., Жарасова Ж., Елигбаева Г.Ж. Разработка композиционных покрытий на основе модифицированного полипропилена для использования в качестве материала нефтепроводов // Труды международных сатпаевских чтений «Научное наследие Шахмардана Есенова». –Алматы, 2017.–С.1209-1213.
- 153 Законова А., Жарасова Ж., Наурызова С.З., Елигбаева Г.Ж. Металлизированные полимерные нефтепроводы на основе модифицированного полиэтилена низкого давления // Труды международных сатпаевских чтений «Научное наследие Шахмардана Есенова». –Алматы, 2017.–С.1245-1249.
- 154 Жарасова Ж., Наурызова С.З., Ислам Ш., Елигбаева Г.Ж. Исследование металлизации полиэтилентерефталата, модифицированного пост-плазменной прививкой мономера // Труды международных сатпаевских чтений «Научное наследие Шахмардана Есенова». –Алматы, 2017.–С.1252-1256.
- 155 Ко Ко Паинг. Разработка полимерных материалов, модифицированных частицами переходных металлов: дис...канд.хим.наук. - Москва, 2013.- 114 с.
- 156 Наурызова С.З., Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т., Кожакулов Н.Т., Тукибаева А.С. Получение поверхностных пленок фосфида меди // XIX

Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Волгоград, 2011.–Т.3.– С.471.

157 Кошкарбаева Ш.Т., Тобылова А.А., Омашева К.К., Абильдаева К. Металлизация диэлектрических материалов//Труды МНМК «Актуальные проблемы образования, науки и производства-2008».- Шымкент, 2008.- С.39-42.

158 Лашко Н.Ф., Лашко С.В. Пайка металлов. – М.: Машиностроение, 1977. – 87 с.

159 Наурызова С.З., Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т. Химико-гальванический метод получения комбинированных покрытий // Материалы XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград, 2011. – Т.2. – С.464.

160 Vasilets V.N., Kovalchuk A.V., Yuranova T.I., Ponomarev A.N., Talroze R.V., Plate N.A. Orientational order of a nematic polymer grafted on polytetrafluoroethylene // Polymers for Advanced Technologies. - 2000. – Vol.11, №7. - P.330-333.

161 Наурызова С.З., Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т., Кожакулов Н.К. Механизм формирования композиционных покрытий, получаемых гальвано-химическим путем // Наука и образование Южного Казахстана. –2010. – № 7 (86). – С.80-83.

162 Boehm R.D., Jin C., Narayan R.J. Carbon and diamond, in: P. Ducheyne (Ed.) // Comprehensive Biomaterials. – 2011. –Vol.1. –P.109–126.

163 Naruy Y., Rajbenbach L. A. Grafting of Acrylamide to Nylon - 6 by the - Beam Preirradiation Technique. II .Kinetic Aspects and Film Permability // J. Appl. Polym. Sci. - 1982. - Vol. 27. - P. 2711-2723.

164 Практикум по физической химии: учебное пособие / под ред. Гельфмана М.И. - СПб.: Изд-во «Лань», 2004. - 256 с.

165 Исэ Н., Табуси И. Полимеры специального назначения.-М.: Мир, 1983.–208 с.

166 Сатаев М.С., Сырманова К.К., Салыбаев А.С. Механизм химического никелирования основ, покрытых медь-фосфорными пленками // Известия ВУЗов. Серия: Химия и химическая технология. – 2004.- Т.47, вып.4. – С.70-71.

167 Nauryzova S.Z., Yeligbayeva G.Zh., Shaihutdinov E.M., Kerimkulova A.Zh., Amitova A.A. Developing of the surface modified polymeric materials // 8th International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials: Multifunctional Materials and Structures» (MAM-17). – Sochi (Russia), 6-10 June 2017. – P.205.

ПРИЛОЖЕНИЕ А



АКТ

о проведении опытно-промышленных испытаний
гальвано-химической технологии получения
композиционных покрытий на модифицированных полимерных матрицах

В период с 25.01.17 г. по 25.02.17 г. PhD-докторантом кафедры «Химические технологии» Казахского национального исследовательского технического университета (КазНТУ) имени К.И.Сатпаева Наурызовой Сауле Зинагиевной при участии представителей АО «Актюбрентсен» гл. инженера Батанова А.Т., химик-технолога гальванического цеха Кеулимжаевой Г.А. были проведены опытно-промышленные испытания технологии гальвано-химической технологии получения композиционных покрытий на модифицированной полимерной матрице.

Гальвано-химический способ получения композиционных покрытий состоит в том, что процессы нанесения на предварительно гидрофилизированную полимерную поверхность неметаллической фазы и осаждения металла производятся раздельно. Первоначально на покрываемой модифицированной полимерной поверхности создается слой неметаллической фазы. Для этого изделие из полимерного материала смачивается раствором соли меди, необходимая степень смачивания достигается за счет предварительного поверхностного модифицирования полимера. Затем на этот слой напыляются при помощи сжатого воздуха частицы неметаллической фазы. При последующей обработке изделия восстановительным фосфинсодержащим газом образуется первичный слой фосфида меди, закрепляющий неметаллическую фазу на поверхности изделия. Фосфид меди обладает достаточной электропроводностью и поэтому дальнейшее наращивание металлической фазой проводить гальваническим способом.

Это позволяет расширить диапазон веществ, используемых в качестве второй фазы, так как снимается ограничение по доставке этих веществ на поверхность катода. Количество неметаллической фазы в композиционном покрытии не связано с гальваническим процессом, а будет зависеть от удерживания частиц влажной поверхностью детали при напылении. Проведя повторное напыление можно добиться повышенного количества второй фазы в покрытии. Кроме того, наращивание металлом можно проводить в обыкновенных стационарных ваннах, не изменяя стандартную технологию.

Опытно-промышленные испытания проводились в гальваническом цехе АО «Актюбрентсен» на деталях, сделанных из гидрофилизированного полимерного материала. Испытания проводились на 80 деталях. Каждая деталь имела массу 150-155 г. и поверхность 64 см².

После предварительной обработки на детали наносился слой гальванического никеля толщиной 5 мкм. Никелирование проводили в электролите состава (г/л)

Никеля сульфат	75
Натрия сульфат	40
Натрия хлорид	10
Борная кислота	25

при температуре 20°C и катодной плотности тока 1 А/дм².

После каждой операции детали промывали холодной водой.

Никелированные детали на несколько секунд окунали в раствор сульфата меди, затем помещали в закрытую камеру для напыления частицами алмаза. Камера имела

коническое дно, куда помещался порошок алмаза (марки ACM5). При помощи сжатого газа частицы алмаза, проходя через систему перегородок, распределяются в объеме камеры и равномерно оседают на влажную поверхность детали. Сразу после этого детали переносят в герметичную камеру, где обрабатываются фосфинсодержащим газом. Фосфинсодержащий газ получали отдельно путем обработки фосфида цинка десятипроцентным раствором серной кислоты. Обработку проводили до тех пор, пока не прекращалось поглощение газа поверхностью деталей.

После промывки в непроточной воде детали помещали в ванну хромирования и осаждали слой хрома толщиной 10 мкм. Электролит хромирования имел состав (г/л)

Оксид хрома (VI) 250

Серная кислота 2,5

Температура электролита 50°C, катодная плотность тока 70 А/дм².

В результате всех проведенных операций получали композиционное покрытие, где основным металлом являлся хром, а неметаллической составляющей частицы алмаза (20-25% масс.).

Дополнительный расход реактивов на опытную партию деталей (80 штук) составил фосфида цинка 640г, пентаводного сульфата меди 850 г и серной кислоты 1400г.

Исследование твердости при помощи твердомера ТЭМП-2 показало, что твердость поверхности исходной детали составляет HB 160-165, после никелирования HB 163-166, после нанесения комбинированного хромалмазного покрытия HB 190-198. При нанесении хромового покрытия, не содержащего алмаз, твердость составляла HB 175-178. Включение алмаза в хромовое покрытие увеличивает твердость по Бринелю на 15-20 единиц.

Учитывая полученные результаты, гальвано-химический метод рекомендуется к внедрению в производство для получения покрытий повышенной твердости на гидрофилизированных полимерных поверхностях..

Акт подписали

Главный технолог:



Батанов А.Т.

Химик-технолог гальванического цеха

Кеулимжаева Г.А.