

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИИМИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ ВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕ ЦЕЛОСТНОСТЬ ПОКРЫТИЯ ЗА СЧЕТ ЗАЖИВЛЕНИЯ МИКРОДЕФЕКТОВ И МИКРОТРЕЩИН

Е. Ауезханов¹, Б. Худайбергенов¹, Т. Ахметов², Р.Искаков²

¹Казахстанско-Британский технический университет

²Казахский национальный университет им аль-Фараби, г.Алматы

E-mail: r.iskakov@kbtu.kz

Получены полимерные композиты на основе инкапсулированного в силико-органические микрокапсулы ТМПА, инкорпорированного в полиимидные покрытия. Полученные композиты обладают функцией самозаживления мест микроповреждений за счет полимеризации под воздействием ультрафиолета вытекающего из разрушенных микрокапсул ТМПА. Полученные материалы могут быть использованы в авиационной и космической промышленности для удлинения срока службы защитных полимерных покрытий и пленок.

Введение

Широкое применение термопластичные полимеры нашли в большом диапазоне отраслей от микроэлектроники до отливки цельного фюзеляжа для самолетов Boeing BlueJet, при этом при больших нагрузках происходит трещинообразование. Очень часто подобные трещины, микропорезы происходят в объеме, что делает устранение данных дефектов зачастую сложным или невозможным. Данные трещинообразования происходят по причине термических или механических воздействий.

Самовосстанавливающиеся полимеры, содержащие микро-инкапсулированные заживляющие вещества (термо- или фотополимеризуемые мономеры) имеют большие перспективы по приданию материалам длительных эксплуатационных свойств. Микрокапсулы благодаря плотной оболочке не дают находящемуся внутри мономеру полимеризоваться, вплоть до момента деструктуризации капсулы. В момент повреждения материала повреждается оболочка капсулы, что приводит к самопроизвольному выделению мономера на поверхность пореза, при этом выделившийся мономер начинает полимеризоваться, тем самым, затягивая место пореза.

В данной работе нами получены образцы самозаживляющихся пленок путем перемешивания микрокапсул, которые содержат триметилпропан-триакрилат и фотоинициатор полимеризации – Darocur 1173, с 25%-ым раствором алициклического полиимида PolyAB.

Экспериментальная часть

Самовосстанавливающиеся пленки были получены путем механического перемешивания микрокапсул с 25%-ым раствором алициклического полиимида PolyAB в диметилацетамиде с последующим нанесением на поверхность стекла равномерно тонким слоем 20-100 микрон. Далее нанесенное покрытие было высушено при 100⁰С в течение 20 минут и 40 минут при 160⁰С до получения твердой полиимидной пленки. Данные образцы обладают высокой возможностью к самовосстановлению, при нанесении на поверхность пленки микро надреза с дальнейшим облучением в течение 20 минут под ультрафиолетом. Данный образец может быть применен в тех отраслях техники, где не обходимо применение износостойких покрытий в виде лака.

Для получения самозаживляющихся пленок взяли навеску ПУ микрокапсул и микрокапсул, сделанных из Si органики, которые находится в 16% растворе NH₄OH и в 48-51% растворе HF соответственно. Тщательно промыли этиловым спиртом и поставили в сушильный шкаф да полной осушки (24 часа). Осушенные микрокапсулы измельчили в

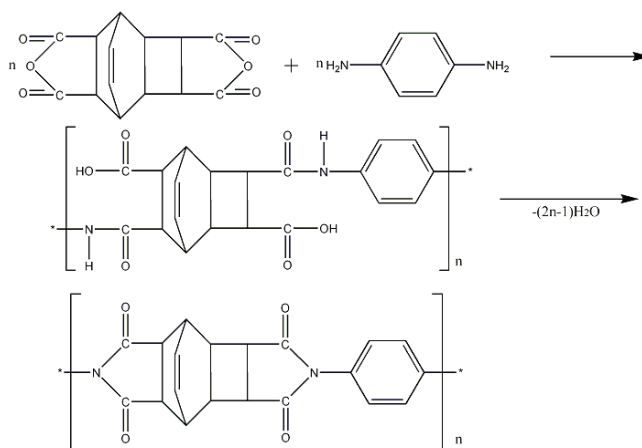
ступке для равномерного нанесения на поверхность стекла. После смешали микрокапсулы с 25%-ым раствором алициклического полиимида PolyAB в диметилацетамиде и нанесли на поверхность стекла равномерно тонким слоем 20-100 микрон. Данное покрытие было высушено при температуре 100⁰С в течение 20 минут и 40 минут при 160⁰С до получения твердой полиимидной пленки.

Термические свойства пленок были исследованы при помощи метода термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе “Mettler Toledo TGA/SDTA 851”. ТГА проводился в интервале температур от 25⁰С до 700⁰С со скоростью нагрева 8⁰С.

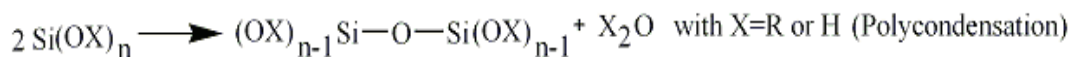
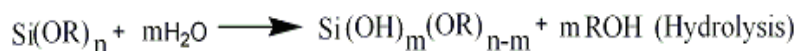
Исследование на самозаживление проводили путем нанесения на поверхность пленок микро надреза с последующей экспозицией в течение 20 минут под кварцевой лампой марки ДР-500М при силе тока в 4А. Полученные изменения пореза были зафиксированы на микроскопе Leica

Результаты и их обсуждения

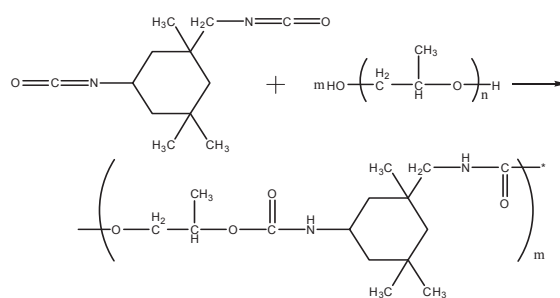
Процесс синтеза ПИ происходит посредством реакции поликонденсации между диангидридтрицикло-[4,2,2,0]^{2,5}-дец-7-ен-3,4,9,10-тетрацарбоновой кислотой и оксидианилином, с выделением воды согласно нижеприведенному уравнению реакции:



Образование капсул из силико-органики происходит за счет золь-гель методики путем реакции органосиликатов с водой при образовании силикополимерной оболочки за счет испарения спиртов из зоны реакции согласно приведенному ниже уравнению:



Образование ПУ микрокапсул, оболочки для мономера ТМПТА, происходит за счет реакции полимеризации на границе раздела фаз эмульсии вода в толуоле. Один из мономеров – изофорон диизоцианат растворен во внешнем растворе толуола, а пропиленгликоль растворен во внутреннем водном растворе, при этом реакция полимеризации протекает согласно нижеприведенному уравнению реакции:



Реакция полимеризации мономера ТМПТА протекает по радикальному механизму инициируемому УФ-инициаторами полимеризации, в частности Darocur 1173 согласно уравнению реакции:

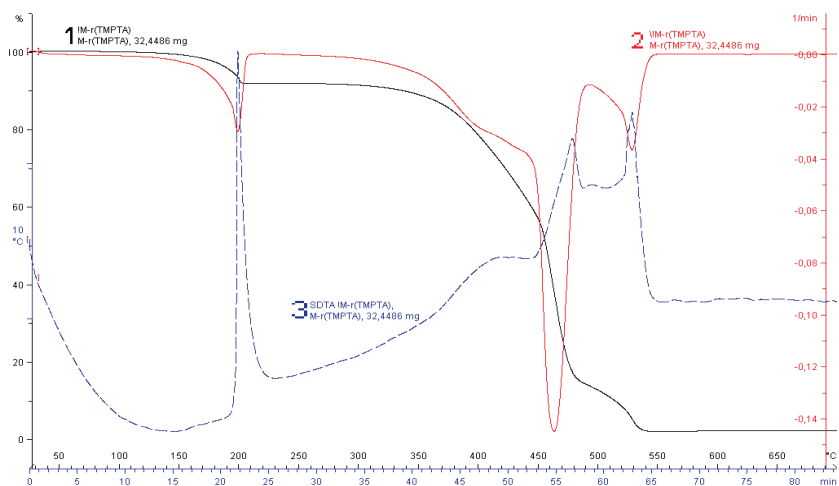
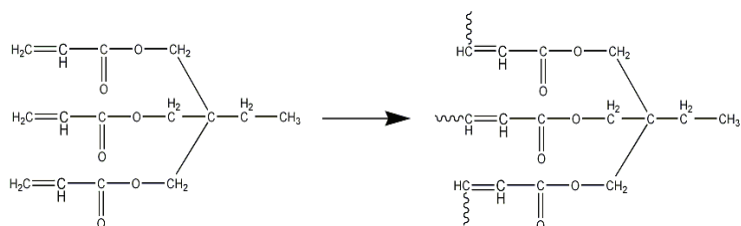
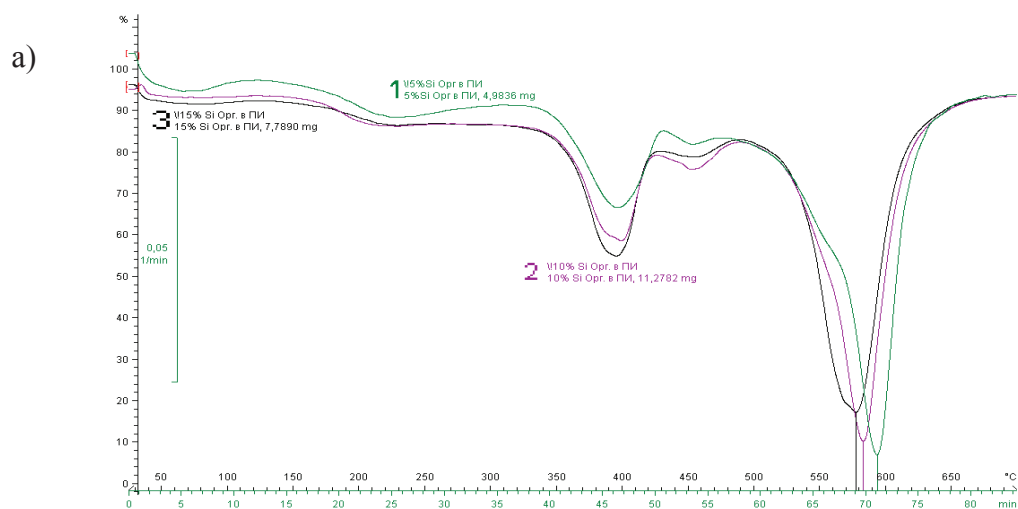


Рисунок 1 - Данные ТГА (1), производной ТГА (2); и СДТА (3) мономера ТМПТА



b)

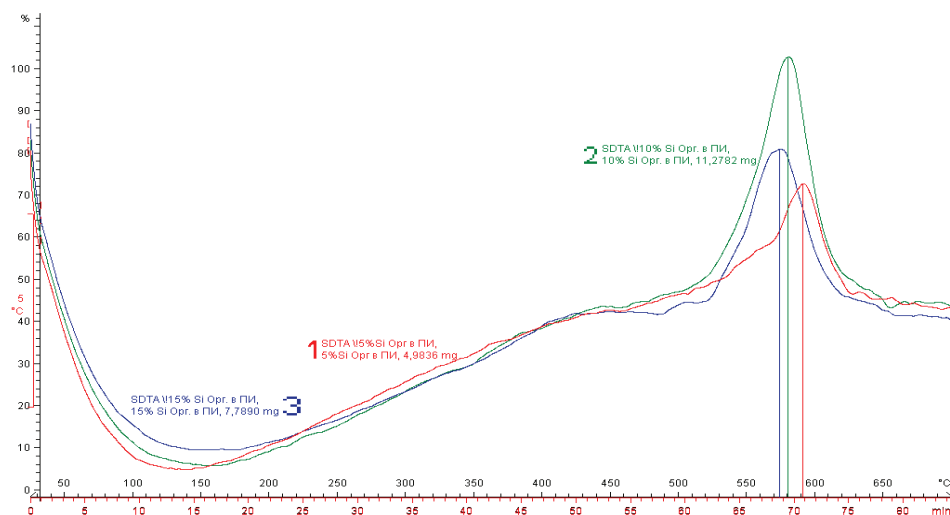
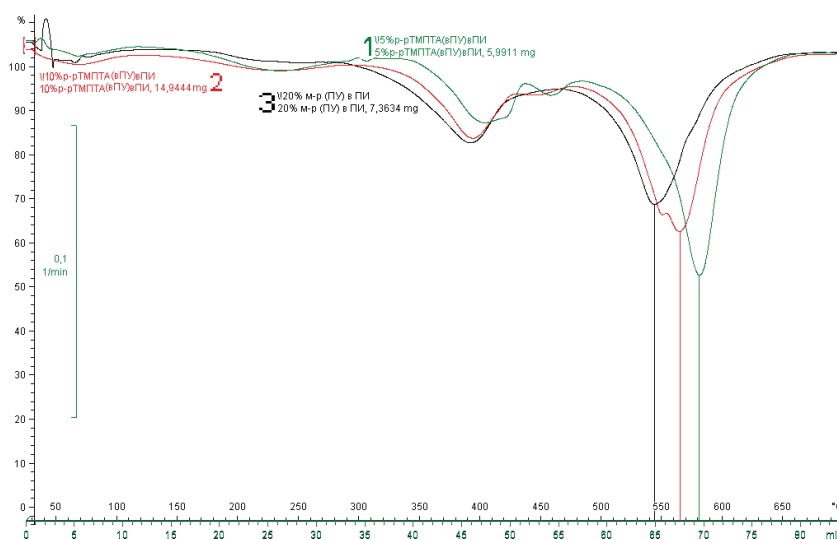


Рисунок 2 – Производная ТГА (а) и СДТА (б) кривые ПИ пленок, содержащих: 1- 5%; 2- 10%; и 3 - 20%- мономера ТМПТА инкапсулированного в ПУ, соответственно

Данные ТГА и СДТА, изображенные на рисунке 1 и 2 указывают на зависимость между концентрацией инкапсулированного мономера ТМПТА в силикополимерную оболочку и температурой разложения. С увеличением концентрации температура разложения понижается.

a)



b)

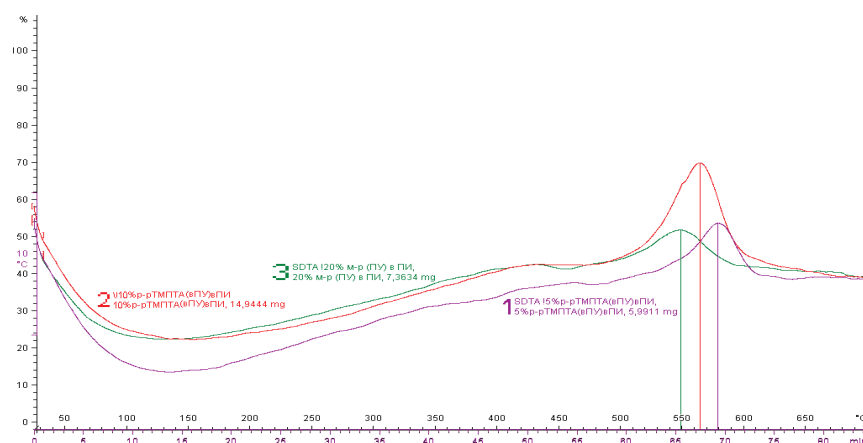


Рисунок 3 – Производная ТГА (а) и СДТА (б) кривые ПИ пленок, содержащих: 1 – 5% ; 2 – 10%; и 3 – 20% – мономера ТМПТА инкапсулированного в Si органику, соответственно

Подобная закономерность наблюдается с пленками, содержащими мономер ТМПТА инкапсулированный в ПУ, как видно на нижеприведенном рисунке 3.

Объясняется это тем, что температура разложения мономера ТМПТА около 460°C рисунок 1, следовательно, при увеличении концентрации мономера температура разложения ПИ понижается.

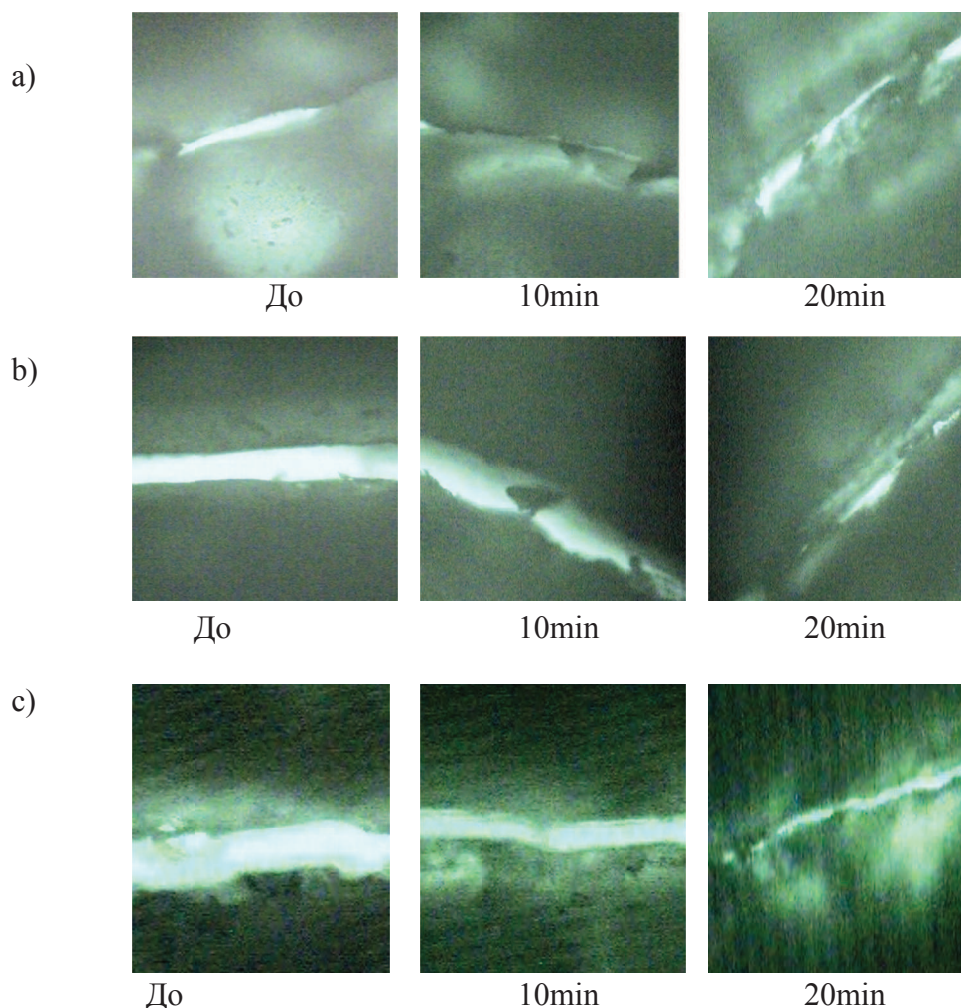


Рисунок 4 – Микроснимки сечения до и после 10 и 20 мин экспозиции в УФ-излучении ПИ пленок, содержащих: (а) 5%-ый раствор мономера ТМПТА (в Si органике); (b) 10%-ый раствор мономера ТМПТА (в Si органике); (с) 15%-ый раствор мономера ТМПТА (в Si органике)

При разрушении микрокапсул, содержащих ТМПТА, которые находятся в объеме ПИ, мономер выделяется наружу. После экспонирования образцов пленок под воздействием УФ-излучения кварцевой лампой ДР-500М при силе тока на дросселе 4А, заметно изменение толщины пореза пленок на рисунке 4 и 5. Для лучшего фиксирования эффекта «самозаживления» мы фиксировали изменения после 10 мин экспозиции под УФ-излучением.

В ходе исследования был сделан вывод, что пленки, содержащие 5% инкапсулированного мономера «зарастают» лучше, чем те же самые пленки, только с большим содержанием микрокапсул. Так как у пленок с увеличением концентрации инкапсулированного мономера уменьшается гибкость, что делает пленки менее подверженными к «самозаживлению». Данная закономерность наблюдается на пленках содержащих мономер ТМПТА инкапсулированный в ПУ.

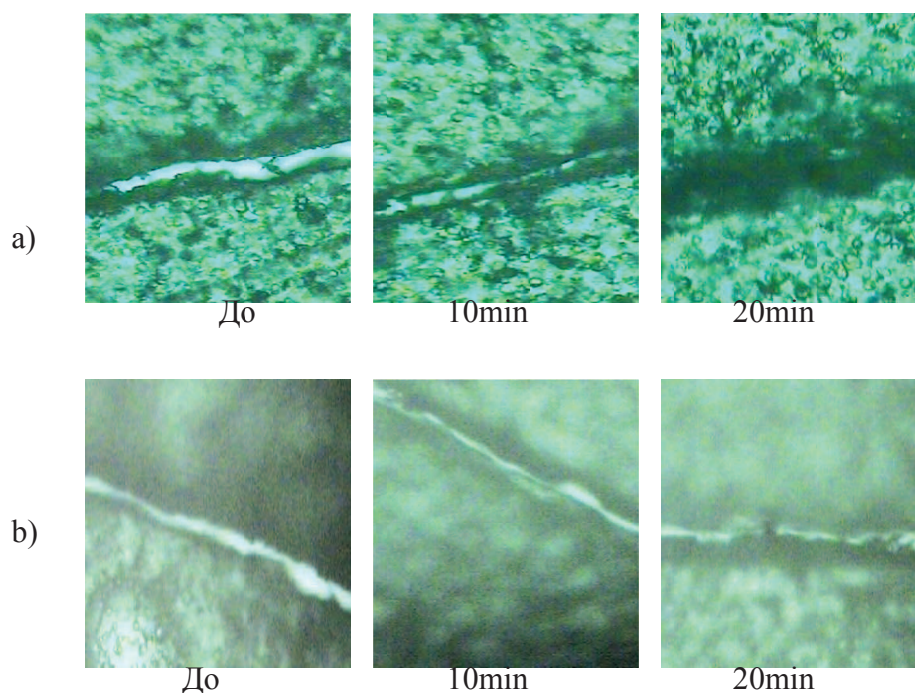


Рисунок 5 – Микроснимки сечения до и после 10 и 20 мин экспозиции в УФ-излучении ПИ пленок, содержащих: (а) 5%-ый раствор мономера ТМПТА (в ПУ микрокапсулах); (б) 10%-ый раствор мономера ТМПТА (в ПУ микрокапсулах)

Таким образом, полученные «самозаживляющиеся» ПИ пленки обладают высоким потенциалом к самовосстановлению поврежденных поверхностей не только на поверхности, но и в объеме композита. Данные пленки, имеющие фотополимеризуемые композиты, могут быть применены в тех отраслях техники и машиностроения, где необходимо применение износостойких покрытий в виде пленок.

Авторы выражают глубокую признательность Академику АН Высшей школы РК, Лауреату Государственной премии РК, доктору технических наук, профессору Наурызбаеву Михаилу Касымовичу за активную поддержку и совместную научную деятельность по международным проектам, реализованных в рамках МНТЦ и Программы НАТО «Наука во имя мира» и в связи с 70-летием со дня рождения.

Выдающиеся организаторские и творческие способности профессора Наурызбаева М. К., неиссякаемая энергия, талант, ученого, душевная доброта, принципиальность снискали ему глубокое уважение и признательность коллег, сотрудников и многочисленных учеников. Во многих регионах Республики Казахстан, в России, США успешно трудятся ученики Михаила Касымовича, принося славу химическому факультету Казахского национального университета им аль-Фараби.

Литература

1. M. R. Kessler, N. R. Sottos and S. R. White, Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, 2003. – P. 743-753.
2. Tao Yin, Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang and Gui Cheng Yang, Composites Science and Technology , 2007. – P. 201-212
3. Seok, SI.; Ahn, B.Y.; Kim, J.H.; Suh, T.S.; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2002. - P. 193-198.
4. Zhubanov B.A., Iskakov R.M., Sarieva R.B., Abadie M.J.M., Rus. J. Applied Chemistry.- 2007- V 80. - №(5). – P. 833-837.

POLYIMIDE COATING RECOVERING AN UNITY DUE TO SELF-HEALING OF MICRODAMAGES AND MICRODEFECTS

Ye.Auezkhanov, B.Khudaibergenov, T. Akhmetov, R. Iskakov

Polymeric composites on the basis of microencapsulated in the silico-organics - TMPTA, incorporated in polyimide coverings are received. The received composites possess function of a self-healing of places of microdamages at the expense of polymerization under the influence of an ultraviolet following of destroyed microcapsules TMPTA. The received materials can be used in the aviation and space industry for prolongation of service of protective polymeric coverings and films.

МИКРОДЕФЕКТТЕР МЕН МИКРОЖАРЫҚТАРДЫ ҚАЛПЫНА КЕЛТІРЕТІН КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ ПОЛИИМИДТІК ЖАПҚЫШТАР

Е. Ауезханов, Б. Худайбергеннов, Т. Ахметов, Р. Искаков

ТМПТА-ның силико-органикалық микрокапсуласында инкапсулденген полиимидтік жапқышпен инкорпорленген полимерлік композиттер алынды. Алынған композиттерін ТМПТА микрокапсуларынан шығатын ультракүлгіннің әсерінен полимерлену есебінен микробұзылған орындарды өздігінен жөндеу қасиеттері болады. Алынған материалдарды авиациялық және ғарыштық өндірістерде қорғаныс жабылымдар мен қабыршықтар қызмет ету мерзімін ұзарту үшін пайдалануға болады.

УДК 541.124

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ ИЗ ГРУППЫ МИНЕРАЛОВ ГЕНТГЕЛЬВИНА В УСЛОВИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Х.К.Оспанов, Г.М.Мутанов, Б.Ж.Арынов, С.К.Кожаметов, Б.А.Рыбакова,
Н.Х.Оспанова, А.Б.Байболдиева.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г.Алматы
ТОО "Ульба", г.Усть-Каменогорск
Ospanov_10_10@mail.ru

На основе термодинамических, кинетических исследований и методом математического планирования эксперимента выбрано оптимальное условие извлечения бериллия из мономинеральных образцов группы гентгельвинов с использованием растворов соляной кислоты при нагревании реакционной системы при температуре 80°С. Впервые предложен новый способ извлечения бериллия из группы минералов гентгельвина.

Существующие способы вскрытия бериллийсодержащего сырья имеют серьезные недостатки из-за того, что извлечения бериллия из них осуществляется только при высоких температурах, что не выгодно как в экономическом, так и в экологическом отношении (выделение вредных токсических газов, высокие энергозатраты, необходимость огнеупорных материалов) [1-9].

В связи с этим в настоящее время актуальной задачей является разработка новых технологий переработки бериллийсодержащего сырья, в том числе гидрохимических способов, соответственно и поиск новых эффективно действующих реагентов для вскрытия бериллийсодержащего сырья.

Наиболее перспективными являются гидрохимические методы, заменяющие высокотемпературные способы извлечения бериллия из бериллийсодержащего сырья, представленного, в основном, в виде минералов: хризоберилла, фенакита, берtrandита, даналита, гельвина, гентгельвина, эвклаза.

Однако до сих пор отсутствуют даже элементарные попытки поиска целесообразных путей растворения бериллиевых минералов с применением растворителей в условиях