

## Меднение волокнистых материалов на основе полиакрилонитрила

Наталья В. Борисова<sup>1</sup> bnvktn75@mail.ruЛуиза М. Мавлютова<sup>1</sup> loiza1994@bk.ru<sup>1</sup> Энгельсский технологический институт, пл. Свободы, д.17, г. Энгельс, 413100, Россия

**Аннотация.** В настоящее время резко возросла необходимость создания новых многофункциональных материалов, отвечающих требованиям технологий и потребностей общества. Кроме того, с увеличением количества всевозможных «гаджетов», систем связи, источников электромагнитного «загрязнения» окружающей среды, вызванного функционированием сотовой связи, персональных компьютеров и других источников, актуальной становится защита от излучения, электромагнитных волн радиочастотного диапазона от 30 Гц до 3000 ГГц. Для этих целей можно использовать модифицированные волокна и ткани методом металлизации. В качестве объектов исследования выбран тканый материал на основе жгутика полиакрилонитрильного для специальных целей (ООО «СНВ») с заводскими свойствами: номинальной линейной плотностью элементарного волокна, 0,12 текс, удельной разрывной нагрузкой волокна 450 мН/текс, удлинением элементарного волокна при разрыве 18%. В работе химическое меднение проводили двумя способами: первый представлял собой классическую схему металлизации пластмасс; второй способ проводили по новой малостадийной и малокомпонентной технологии, которая включала две основные стадии: активация поверхности и химическое меднение. Проведенный анализ поверхности волокнистого материала, металлизированного гальваническим способом с предварительным химическим меднением как по традиционной технологии, так и по малостадийной, показал, что покрытия в двух случаях равномерные по всей поверхности волокнистого материала и имеют характерный цвет меди, причем металлическая медь имеет зернистую структуру при плотной паковке зёрен друг к другу. При этом снижается удельное электрическое сопротивление ПАН – волокнистых материалов. Металлизация тканых материалов на основе ПАН-волокнистых материалов в малокомпонентном электролите по малостадийной технологии химического меднения является перспективной, так как получаемые покрытия отличаются высокими электрическими свойствами, при этом снижается экологическая напряженность из-за отсутствия вредных компонентов электролита (кислот при травлении) и промывных вод.

**Ключевые слова:** химическое меднение, гальваническое меднение, полиакрилонитрильные волокнистые материалы, защитные экраны от электромагнитного излучения

## Coppering of fibrous materials based on polyacrylonitrile

Natalia V. Borisova<sup>1</sup> bnvktn75@mail.ruLouise M. Mavlyutova<sup>1</sup> loiza1994@bk.ru<sup>1</sup> Engels Technological Institute, Svobody sq., 17, Engels, 413100, Russia

**Abstract.** Currently, the need to create new multifunctional materials that meet the requirements of technology and the needs of society has sharply increased. In addition, with the increase in the number of various "gadgets", communication systems, sources of electromagnetic "pollution" of the environment caused by the functioning of cellular communications, personal computers and other sources, protection against radiation and electromagnetic waves of the radio frequency range from 30 Hz to 3000 GHz becomes relevant. For these purposes, you can use modified fibers and fabrics by metallization. As the objects of study, we chose a woven material based on a polyacrylonitrile flagellum for special purposes (START LLC) with factory properties: nominal linear density of elementary fiber, 0.12 tex, specific tensile load of the fiber 450 mN/tex, elongation of the elementary fiber at break 18 %. In the work, chemical copper plating was carried out in two ways: the first was a classical metallization scheme for plastics; the second method was carried out according to a new low-stage and low-component technology, which included two main stages: surface activation and chemical copper plating. The analysis of the surface of a fibrous material metallized by a galvanic method with preliminary chemical copper plating, both by traditional technology and by low-stage, showed that in two cases the coatings are uniform over the entire surface of the fibrous material and have a characteristic copper color, and metallic copper has a granular structure with a dense Packed grains to each other. At the same time, the electrical resistivity of PAN-fibrous materials is reduced. Metallization of woven materials based on PAN-fibrous materials in a low-component electrolyte using a low-stage chemical copper plating technology is promising, since the resulting coatings are characterized by high electrical properties, while reducing environmental stress due to the absence of harmful electrolyte components (acids during etching) and washing water.

**Keywords:** chemical coppering, galvanic coppering, polyacrylonitrile fibrous materials, protective screens from electromagnetic radiation

Для цитирования

Борисова Н.В., Мавлютова Л.М. Меднение волокнистых материалов на основе полиакрилонитрила // Вестник ВГУИТ. 2019. Т. 81. № 3. С. 187–191. doi:10.20914/2310-1202-2019-3-187-191

For citation

Borisova N.V., Mavlyutova L.M. Coppering of fibrous materials based on polyacrylonitrile. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2019. vol. 81. no. 3. pp. 187–191. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2019-3-187-191

## Введение

В настоящее время резко возросла необходимость создания новых многофункциональных материалов, отвечающих требованиям технологий и потребностей общества. Кроме того, с увеличением количества всевозможных «гаджетов», систем связи, источников электромагнитного «загрязнения» окружающей среды, вызванного функционированием сотовой связи, персональных компьютеров и других источников, актуальной становится защита от излучения, электромагнитных волн радиочастотного диапазона от 30 Гц до 3000 ГГц. Для этих целей можно использовать модифицированные волокна и ткани методом металлизации [1–3].

Наиболее доступным и удобным способом получения металлизированных волокон является химическая металлизация, которая обычно осуществляется путем восстановления металлов из растворов их солей непосредственно на поверхности волокна. Данный метод включает последовательные операции, сопровождающиеся промывкой как горячей, так и холодной, причем после каждой стадии, что значительно повышает экологическую напряженность этого производства [4–5].

**Цель работы** – изучение экологически безопасного способа меднения тканых ПАН-волоконистых материалов для придания им специальных свойств, в частности, повышения электрической проводимости и защиты от электромагнитных излучений радиочастотного диапазона.

## Материалы и методы

В качестве объектов исследования выбран тканый материал на основе жгутика полиакрилонитрильного для специальных целей (ООО «СНВ»), ТУ 2272-001-8266421-2009 с изм. 1, с заводскими свойствами [6–8]:

- номинальная линейная плотность элементарного волокна 0,12 текс;

- номинальная линейная плотность жгута 360 текс;
- удельная разрывная нагрузка волокна 450 мН/текс;
- удлинение элементарного волокна при разрыве  $18 \pm 3\%$ .

Проводили химическое меднение двумя способами. Первый представлял собой классическую схему металлизации пластмасс. Технологическая линия такого меднения включала следующие стадии: 1 – обезжиривание; 2 – травление; 3 – сенсибилизацию; 4 – активацию; 5 – акселерацию; 6 – химическое меднение. Металлизацию ПАН-волоконистого материала вторым способом проводили по новой малостадийной и малокомпонентной технологии, которая включает только две основные стадии: активацию поверхности щелочным раствором, определенной концентрации; химическое меднение в электролите, состоящем из 2 компонентов, один из которых медный купорос. Полученные образцы ткани после химического меднения металлизировали гальваническим способом.

## Результаты и обсуждение

Проведенный анализ поверхности ПАН-волоконистого материала, металлизированного гальваническим способом с предварительным химическим меднением как по традиционной технологии [9–10], так и по малостадийной, показал, что покрытия в 2 случаях равномерные по всей поверхности волоконистого материала и имеют характерный цвет меди (рисунок 1).

При большем увеличении гальванического покрытия видно, что металлическая медь имеет зернистую структуру при плотной упаковке зёрен друг к другу. При этом снижается удельное электрическое сопротивление ПАН-волоконистых материалов.

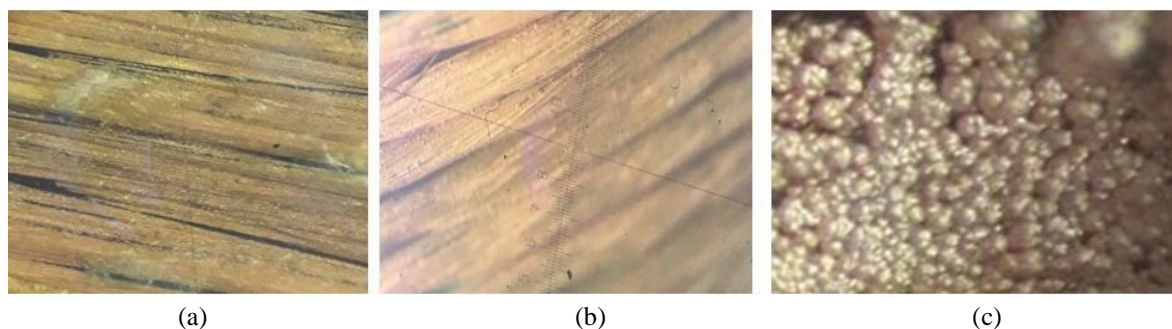


Рисунок 1. Микроструктура покрытия на ПАН-волоконистых материалах после электрохимического меднения (увеличение  $\times 200$ ), полученного по традиционной (a) и малокомпонентной (b) схеме химического меднения, увеличение  $\times 500$  (c)

Figure 1. The microstructure of the coating on the PAN-fibrous materials after the electrochemical copper plating (magnification  $\times 200$ ) obtained by conventional (a) and few component's (b) the scheme of chemical copper plating, magnification  $\times 500$  (c)

Исследование зависимости сопротивления медного покрытия от времени гальванической металлизации в электролите меднения при силе тока 0,02 А и напряжении 2,0 В показало, что сопротивление снижается в обоих случаях и достигает на 60 минут сопротивления, близкого сопротивлению медного электрода (рисунок 2).

Металлизированная ткань по малостадийной технологии может применяться в качестве

защитного экрана от излучения электромагнитных волн радиочастотного диапазона от 30 Гц до 3000 ГГц. Изучение электромагнитных свойств исследуемых образцов проводили при помощи измерителя электрического поля ИЭП-05 (в качестве источника излучения электромагнитных волн радиочастотного диапазона от 30 Гц до 3000 ГГц выбрали генератор) (рисунок 3).

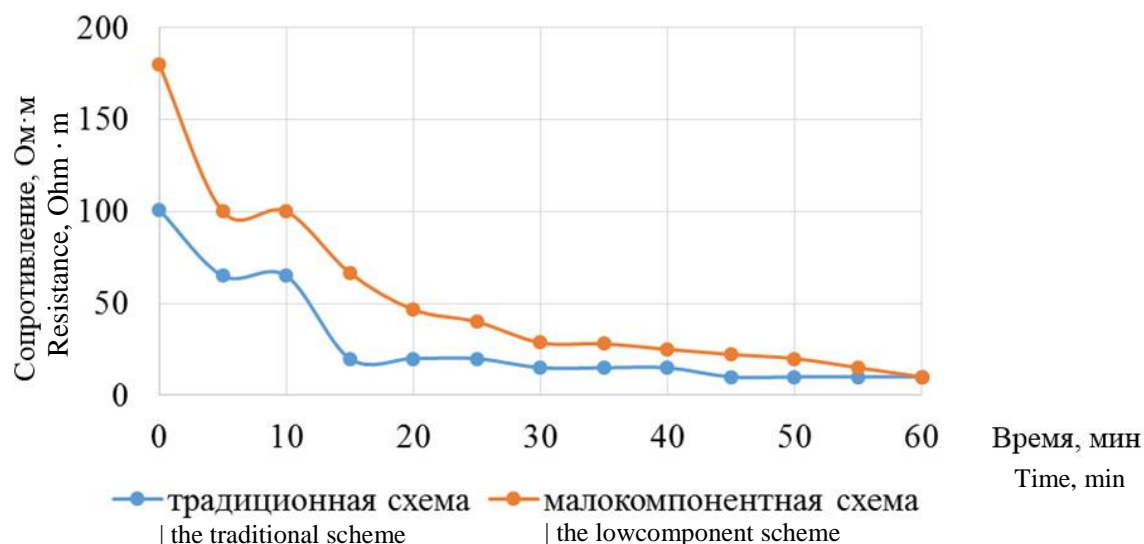


Рисунок 2. Зависимость сопротивления медного покрытия от времени гальванической металлизации в электролите меднения при силе тока 0,02 А и напряжении 2,0 В, полученного по традиционной и малокомпонентной схеме химического меднения

Figure 2. The dependence of the resistance of the copper coating on the time of galvanic metallization in the copper plating electrolyte at a current of 0.02 A and a voltage of 2.0 V, obtained by the traditional and low-component scheme of chemical copper plating

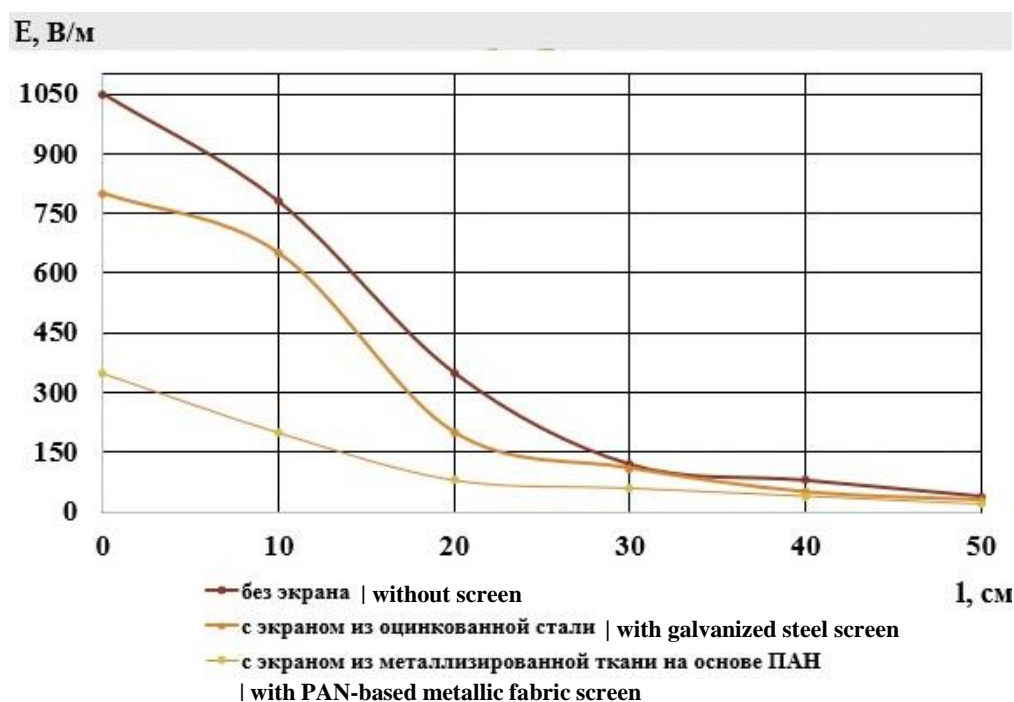


Рисунок 3. Зависимость напряженности электрического поля (E) от расстояния (l)

Figure 3. The dependence of the electric field (E) on the distance (l)

Зависимость напряженности электрического поля от расстояния показала, что напряженность электрического поля с применением защитного экрана из оцинкованной стали снижается в 1,5 раза, тогда как из металлизированной такни на основе ПАН-волоконистых материалов – в 3 раза.

### **Заключение**

Металлизация тканых материалов на основе ПАН-волоконистых материалов в малокомпонентом электролите по малостадийной технологии химического меднения является

перспективной, так как получаемые покрытия отличаются высокими электрическими свойствами, при этом снижается экологическая напряженность из-за отсутствия вредных компонентов электролита (кислот при травлении) и промывных вод. Актуальная область применения таких металлизированных волоконистых материалов – защитный экран от излучения электромагнитных волн радиочастотного диапазона от 30 Гц до 3000 ГГц, который снижает напряженность электрического поля в 3 раза.

### **Литература**

- 1 Ichikawa K., Basaki N., Yamashita Y. Plasma-Induced Bubble Microjet Metallization of Elastomer // *Micromachines* (Basel). 2019. V. 10. № 6. P. 389. doi: 10.3390/mi10060389.
- 2 Kamran U., Heo Y.-J., Lee J.W. Functionalized Carbon Materials for Electronic Devices: A Review // *Micromachines* (Basel). 2019. V. 10. № 4. P. 234. doi: 10.3390/mi10040234.
- 3 Changchun L., Xuelian L., Tianze X. Preparation of Conductive Polyester Fibers Using Continuous Two-Step Plating Silver // *Materials* (Basel). 2018. V. 11. № 10. P.2033. doi: 10.3390/ma11102033.
- 4 ИТС 36-2017. Информационный технический справочник. Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических или химических процессов. М.: Бюро НДТ. 2017. 238 с.
- 5 Changchun L., Xuelian L., Tianze X. Preparation of Conductive Polyester Fibers Using Continuous Two-Step Plating Silver // *Materials* (Basel). 2018. V. 11. № 10. P.2033. doi: 10.3390/ma11102033.
- 6 Borisova N.V., Zakirova S.M., Krivosheina N.N. Analysis of structure and properties of chemically metallized polyacrylonitrile fibrous materials // *Fibre Chemistry*. 2019. V. 50. № 5. P. 428–432.
- 7 Morugova O.A., Borisova N.V., Ustinova T.P. Structural Features and Properties of Oxy-Pan Waste of Different Oxidation States and its Possible Use in Composite Technology // *Fibre Chemistry*. 2016. V. 48. № 1. P. 34–38.
- 8 Karp E.M., Eaton T.R., i Nogué V.S., Vorotnikov V. et al. Renewable acrylonitrile production // *Science*. 2017. V. 358. № 6368. P. 1307–1310. doi: 10.1126/science.aan1059.
- 9 Xue Y., Liu J., Liang J. Correlative study of critical reactions in polyacrylonitrile based carbon fiber precursors during thermal-oxidative stabilization // *Polimer Degradation and Stability*. 2013. V. 98. № 1. P. 219–229.
- 10 Некрасова А.А., Мавлютова Л.М., Борисова Н.В., Устинова Т.П. Анализ свойств медненных полиакрилонитрильных прекурсоров // *Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: доклады Международной конференции «Композит-2019»*. Саратов: ГАУ ДПО «СОИРО», 2019. С. 91–96.
- 11 Кривошеина Н.Н., Мавлютова Л.М., Закирова С.М., Борисова Н.В. Исследование возможности металлизации разноокисленных волоконистых отходов производства окси-ПАН // *Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов: сборник материалов III Международной научной конференции молодых ученых. Том 2*. Саратов: ГАУ ДПО «СОИРО», 2017. С. 46–50.

### **References**

- 1 Ichikawa K., Basaki N., Yamashita Y. Plasma-Induced Bubble Microjet Metallization of Elastomer. *Micromachines* (Basel). 2019. vol. 10. no. 6. pp. 389. doi: 10.3390/mi10060389.
- 2 Kamran U., Heo Y.-J., Lee J.W. Functionalized Carbon Materials for Electronic Devices: A Review. *Micromachines* (Basel). 2019. vol. 10. no. 4. pp. 234. doi: 10.3390/mi10040234.
- 3 Changchun L., Xuelian L., Tianze X. Preparation of Conductive Polyester Fibers Using Continuous Two-Step Plating Silver. *Materials* (Basel). 2018. vol. 11. no. 10. pp. 2033. doi: 10.3390/ma11102033.
- 4 ITS 36-2017. Information technical reference. Surface treatment of metals and plastics using electrolytic or chemical processes. Moscow, Byuro NDT, 2017. 238 p. (in Russian).
- 5 Borisova N.V., Zakirova S.M., Krivosheina N.N. Analysis of structure and properties of chemically metallized polyacrylonitrile fibrous materials. *Fibre Chemistry*. 2019. vol. 50. no. 5. pp. 428–432.
- 6 Morugova O.A., Borisova N.V., Ustinova T.P. Structural Features and Properties of Oxy-Pan Waste of Different Oxidation States and its Possible Use in Composite Technology. *Fibre Chemistry*. 2016. vol. 48. no. 1. pp. 34–38.
- 7 Karp E.M., Eaton T.R., i Nogué V.S., Vorotnikov V. et al. Renewable acrylonitrile production. *Science*. 2017. vol. 358. no. 6368. pp. 1307–1310. doi: 10.1126/science.aan1059.
- 8 Xue Y., Liu J., Liang J. Correlative study of critical reactions in polyacrylonitrile based carbon fiber precursors during thermal-oxidative stabilization. *Polimer Degradation and Stability*. 2013. vol. 98. no. 1. pp. 219–229.
- 9 Nekrasova A.A., mavlyutova L.M., Borisova N.V., Ustinova T.P. Analysis of properties of copper polyacrylonitrile precursors. Promising polymer composite materials. Alternative technology. Processing. Application. Ecology: reports Of the international conference “Composite-2019”. Saratov, SAI CPE “SRIDE”, 2019. pp. 91–96. (in Russian).
- 10 Krivosheina N.N., mavlyutova L.M., Zakirova S.M., Borisova N.V. Investigation of the possibility of metallization of different oxidized fibrous waste of oxy-PAN production. Actual problems of theory and practice of electrochemical processes: proceedings of the III International scientific conference of young scientists. Vol. 2. Saratov, SAI CPE “SRIDE”, 2017. pp. 46–50. (in Russian).

#### Сведения об авторах

**Наталья В. Борисова** к.т.н., доцент, кафедра технологии и оборудования химических, нефтегазовых и пищевых производств, Энгельсский технологический институт, пл. Свободы, 17, г. Энгельс, 413100, Россия, [bnvkt75@mail.ru](mailto:bnvkt75@mail.ru)  
**Луиза М. Мавлютова** аспирант, кафедра технологии и оборудования химических, нефтегазовых и пищевых производств, Энгельсский технологический институт, пл. Свободы, 17, г. Энгельс, 413100, Россия, [loiza1994@bk.ru](mailto:loiza1994@bk.ru)

#### Information about authors

**Natalia V. Borisova** Cand. Sci. (Engin.), associate professor, technology and equipment of chemical, oil and gas and food industries department, Engels Technological Institute, Svobody sq., 17, Engels, 413100, Russia, [bnvkt75@mail.ru](mailto:bnvkt75@mail.ru)  
**Louise M. Mavlyutova** graduate student, technology and equipment of chemical, oil and gas and food industries department, Engels Technological Institute, Svobody sq., 17, Engels, 413100, Russia, [loiza1994@bk.ru](mailto:loiza1994@bk.ru)

#### Вклад авторов

**Наталья В. Борисова** консультация в ходе исследования  
**Луиза М. Мавлютова** написала рукопись, корректировала её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

#### Contribution

**Natalia V. Borisova** consultation during the study  
**Louise M. Mavlyutova** wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 25/07/2019	После редакции 01/08/2019	Принята в печать 14/08/2019
Received 25/07/2019	Accepted in revised 01/08/2019	Accepted 14/08/2019