

УДК 677.53

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ
МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ВОЛОКНА (МЭВ)**

Р. Акбарова

Сведения об авторе:

Рустам Акбарова Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности (ТИТЛИ)

100100, Узбекистан Ташкент, Ш. Руставелли 20-16, доцент

Электронная почта автора:

akrust777@gmail.com

Аннотация: Изучена возможность нанесения медных покрытий гальваническим способом на химически и химико-гальванически никелированные акриловые волокна. Исследовано влияние рН электролита, его состава, силы тока на 1-ом и 2-ом катодах, а также времени металлизации на комплекс свойств полученных волокон. С использованием современных физико-химических методов изучены электрофизические и физико-механические свойства медьсодержащих волокон.

Ключевые слова: Электропроводящие химические волокна, электропроводность, электрическое сопротивление, электролит, электроосаждение

Электропроводящие химические волокна, которые выпускаются на рынок рядом ведущих стран, существенно различаются по способу их получения, природе используемых проводящих компонентов, а также характеру их распределения в массе полимера. Области применения таких волокон постоянно расширяются и спрос на них увеличивается. Вопросы разработки новых технологий получения электропроводящих волокон и исследование их свойств представляют актуальную задачу современной полимерной химии и материаловедения.

Сегодня все ведущие производители металлизированных тканей используют в качестве металлического покрытия никель. Этот металл является ферромагнетиком, поэтому хорошо отражает магнитную составляющую ЭМИ. Кроме того, он достаточно хороший проводник электрического тока и обладает высокими антикоррозионными свойствами. Существует также производство тканей, основанное на применении гальванической технологии, которая обеспечивает сплошное двухстороннее никелевое или никелево-медное покрытие толщиной до 12 мкм материала-основы. Технология отличается высокой экономичностью и стабильностью.

Различают два вида покрытия никелем – химическое и электрохимическое.

Химическое никелирование - применяют для покрытия никелем деталей любой конфигурации. Химически восстановленный никель обладает высокой коррозионной стойкостью, большой твердостью и износостойкостью, которые могут быть значительно повышены при термической обработке (после 10-15 мин. нагрева при температуре 400 °С твердость химически осажденного никеля повышается до 8000 МПа).

Гальваническое никелирование - позволяет получать яркие блестящие декоративные покрытия.

Целью данного исследования являлось изучение возможности нанесения медного покрытия гальваническим способом на предварительно химически и химико-гальванически никелированное акриловое волокно и исследование свойств медьсодержащих волокон.

В данной работе было выбрано химическое осаждение из-за его высокой рассеивающей способности и относительной простоты. Рассеивающая способность характеризует распределение металла на волокнах во всем объеме жгута. Высокая рассеивающая способность необходима для равномерного осаждения металла на элементарные волокна.

Свойства медных покрытий и их структура зависят от условий осаждения. По физическим свойствам электролитическая медь отличается от меди находящейся в равновесном состоянии. Медь, полученная электроосаждением, имеет повышенную твердость, электросопротивление и внутреннее напряжение. В зависимости от состава, типа электролита и структуры осадков меди её физико-механические свойства могут изменяться в широких пределах. В большинстве случаев медные покрытия применяются при нанесении многослойных покрытий типа медь-никель-хром или никель-медь-никель и т.п. Электролиты для осаждения меди делятся на две основные группы: кислые и щелочные.

К первой группе относятся: сернокислые, борфтористоводородные, йодные, йодидные, хлоридные, бромидные, перхлоратные, оксалатные, цитратные, тартратные, формиатные и др.

Ко второй группе относятся: цианистые, пирофосфатные, этилендиаминные, тиосульфатные, роданистые и др.

Меднение в сернокислом электролите

Сернокислый электролит имеет следующий состав:

Медный купорос	200-250 г/л
Серная кислота	50-70

VOLUME-1, ISSUE-4

Температура электролита	15-20 оС
Плотность тока	1-2 А/дм ²
Выход по току	95-98%

К анодам в кислых электролитах не предъявляют высоких требований. Недостатками кислых электролитов являются грубокристаллическая структура осадков и незначительная рассеивающая способность (5-9%) .

Меднение в фторборатных электролитах

Фторборатный электролит имеет следующий состав:

Фторборат меди	35-40 г/л
Борная кислота	15-20
Борфтористоводородная кислота	15-18
Величина рН	1
Температура электролита	15-20оС
Плотность тока	до 10 А/дм ²
Выход по току	90-100%

Фторборатный электролит дороже сернокислового. Его рассеивающая способность примерно такая же, как и у других кислых электролитов.

Меднение в цианистых электролитах

Состав электролита:

Комплексная цианистая соль меди	40-50 г/л
Цианистый натрий	10-20
Температура электролита	15-25 оС
Плотность тока	0,5-1 А/дм ²
Выход по току	60-70%

Цианистые электролиты благодаря их высокой рассеивающей способности (20-40%) и хорошему качеству получаемых покрытий имеет преимущество перед остальными электролитами. Недостаток – большая токсичность.

Меднение в пирофосфатных электролитах

Состав электролита:

Медь сернокислая, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30-35 г/л
Натрий пирофосфорнокислый, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	120-145
Натрий фосфорнокислый, двузамещенный, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	60-100
рН	7,4-8,5

Из пирофосфатных электролитов получают медные осадки с тонкой структурой. Они обладают лучшей рассеивающей способностью, чем кислые электролиты.

Меднение в этилендиаминном электролите.

Состав электролита:

Медь сернокислая, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	95-125 г/л
Этилендиамин, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)$ 20%	45-60
Аммоний сернокислый, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	45-60
Натрий сернокислый, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	45-60
Кислота серная, H_2SO_4	50
Цинк сернокислый, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15-20
pH	6-7,8

Из всего разнообразия электролитов нами были выбраны наиболее часто используемые три электролита:

Электролит-№ 1 - сернокислый

Электролит-№ 2 - пирофосфатный

Электролит-№ 3 - этилендиаминный

Наиболее надежными в работе являются сернокислые электролиты: они имеют высокую рассеивающую способность, допускают применение растворимых индиевых анодов, причем анодный выход по току превышает катодный, поэтому наряду с растворимыми анодами навешивают свинцовые нерастворимые, что способствует стабилизации кислотности электролита. Выход по току в этом электролите повышается с увеличением значения pH, при оптимальном pH (2-2,7) выход по току составляет 60-80%, рекомендуется перемешивание электролита. Пирофосфатные электролиты не уступают цианидным по рассеивающей способности, однако, неустойчивы и недостаточна адгезия со сталью полученных из них покрытий. Пирофосфатные электролиты наиболее часто применяют для нанесения меди на алюминиевые сплавы и при изготовлении металлизированных диэлектриков. Из этилендиаминовых электролитов осаждаются плотные мелкозернистые и блестящие осадки меди. Для улучшения сцепления осадков со стальной основой рекомендуется производить осаждение из двух ванн (первый слой осаждается из электролита с более низкой концентрации меди)

Составы электролитов и рекомендуемые параметры их работы представлены в таблице 1.

Таблица №1

Составы электролитов и рекомендуемые параметры

Электролит-№ 1 сернокислый	Электролит-№ 2 пирофосфатный	Электролит-№3 этилендиаминный
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 200 г/л H_2SO_4 (плотность 1,84 г/см ³) – 50 г/л pH = 1 Температура-20-30°C	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 30 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ -120 г/л $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -60 г/л pH = 7,5-8,9 t = 20-30°C Плотность тока -0,3-0,4 А/дм ³ Выход по току-75-80%	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 95 г/л $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ -50 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 50 г/л $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -50 г/л pH =6-7,8 t = 20-30°C

В таблице №2 представлены результаты, полученные при исследовании процесса нанесения меди на химически-никелированное акриловое волокно в вышеуказанных электролитах. Данные, представленные в таблице №2 свидетельствуют о том, что при прочих равных условиях, наиболее благоприятные условия для осаждения меди на никельсодержащее волокно создаются при использовании пирофосфатного электролита. Также установлено, что при нанесении меди на химически-никелированное волокно, осажденный металл достаточно быстро подвергается окислению на воздухе с образованием CuO и Cu_2O . При осаждении меди на химико-гальванически никелированное волокно, медное покрытие более равномерно и более устойчиво к воздействию кислорода. На основании анализа полученных данных в дальнейшем при исследовании влияния различных параметров на процесс электролитического осаждения меди, эксперименты проводились с использованием пирофосфатного электролита.

Таблица №2

Результаты исследования процесса нанесения меди на никелированные акриловые волокна в различных электролитах

Тип электролита и волокна	Максимальный ток на 1-ом катоде, А/напряжение, В	Максимальный ток на 2-ом катоде, А/напряжение, В	Время металлизации, мин.	Содержание меди в волокне, %	Примечание

<p>№1, pH=1 Химически никелированное Химико-гальванически никелированное</p>	<p>1,5/6 2,0/10</p>	<p>1,5/10 3/16</p>	<p>12 6</p>	<p>2,3 3,9</p>	<p>1). На химико-гальванически никелированное волокно медь осаждается равномерно. На химически никелированном волокне медь быстро окисляется. 2). Со временем медь начинает осаждаться на катодном ролике.</p>
<p>№2, pH=7,5-8,9 Химически никелированное Химико-гальванически никелированное</p>	<p>3/16 3/10</p>	<p>6/17 5/16</p>	<p>12 6</p>	<p>4,3 5,6</p>	<p>1). На химико-гальванически никелированное волокно медь осаждается равномерно. На химически никелированном волокне медь быстро окисляется. 2). Осаждение меди на катодные ролики не наблюдается</p>
<p>№ 3. pH=6-7,8 Химически никелированное</p>	<p>1/15 1/15</p>	<p>1,5/18 1,5/18</p>	<p>12 6</p>	<p>Медь на волокну не осаждается, идет осаждение на</p>	<p>Большое напряжение на катодных роликах, медь на волокне не закрепляется. Медь осаждается на катодные ролики</p>

Химик о-галь- ки никели рованн ое				катодн ые ролики	
--	--	--	--	------------------------	--

Было изучено влияние величины тока на 1-ом и 2-ом катоде на количество меди, осажденной на волокне, на удельное электрическое сопротивление волокна и равномерность нанесения медного покрытия. Полученные данные представлены в таблице 3.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что с повышением силы тока на 2-ом катоде, количество меди, осевшей на волокно растет, соответственно снижается удельное электрическое сопротивление волокна. При этом улучшается равномерность покрытия (KB_{Cu} снижается) и повышается равномерность электрофизических свойств (KB_{ρ_v} также снижается).

Таблица № 3

***Влияние величины тока на 1-ом и 2-ом катоде на свойства
волокон,
подвергнутых электролитическому меднению***

Тип волокна	Сила тока на 1-ом катоде, i_1, A	Сила тока на 2-ом катоде, i_2, A	Содержание меди на волокне, $C_{Cu} \%$	Коэффициент вариации содержания меди, $KB_{Cu}, \%$	Удельное электрическое сопротивление волокна, $\rho_v \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м}$	Коэффициент вариации, $KB_{\rho_v}, \%$
Химико-гальванические никелированное волокно	1	3	3,74	41,2	12,3	51,4
	1	4	4,42	33,3	7,67	41,3
	1	5	4,74	26,4	7,39	32,8
Химико-гальванические никелирова	2	3	3,85	28,3	11,7	40,6
	2	4	5,25	24,5	6,4	40,0
	2	5	6,90	23,2	6,06	39,4

нное волокно						
Химически никелирова	1	3	4,06	19,8	592,9	52,8
нное	1	4	5,2	33,7	553,9	38,6
волокно	1	5	5,6	42,1	507,2	27,4

Следует отметить, что при нанесении медного покрытия на химико-гальванически никелированное волокно повышение тока на 2-ом катоде более 4-5 А нецелесообразно, так как это не приводит к дальнейшему снижению сопротивления. Увеличение силы тока на 1-ом катоде до 2 А. позволяет несколько повысить количество осажденной на волокно меди и электропроводность получаемых волокон.

Для химически никелированного волокна электропроводность волокна линейно повышается с увеличением силы тока на 2-ом катоде. Вместе с тем для увеличения силы тока свыше 5 А необходимо повысить напряжение до значений, превышающих 16 В., что отрицательно сказывается на процессе гальванического меднения.

Следует также отметить, что при меднении химически никелированного волокна электропроводность на 1,5-2 десятичных порядка ниже, чем в случае медного покрытия химико-гальванически никелированного волокна при примерно равном содержании гальванической меди. Это обусловлено разным электрическим сопротивлением исходных волокон, подвергаемых металлизации ($\rho_{V \text{ хнв}}=5 \cdot 10^{-5}$, $\rho_{V \text{ хгнв}}=5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м).

Как и при проведении предварительных экспериментов наблюдалось, что медное покрытие на химически никелированном волокне менее устойчиво к атмосферным воздействиям и достаточно быстро подвергается окислению.

Также изучено влияние времени электролиза на количества осажденной меди и соответственно на электрическое объемное сопротивление никелированных волокон.

Полученные результаты (таблице №4) свидетельствуют о том, что для химико-гальванически никелированного волокна с увеличением содержания меди, повышается электропроводность, равномерность покрытия и равномерность электрофизических свойств.

Таблица №4

Влияние времени металлизации на свойства волокон, подвергнутых электролитическому меднению

Тип волокна	Время металлизации мин.	Содержание меди на волокне, C_{Cu} %	Коэффициент вариации содержания меди, KB_{Cu} , %	Удельное электрическое сопротивление волокна, $\rho_v \cdot 10^{-6}$ Ом·м	Коэффициент вариации, KB_{ρ_v} , %
Химико-гальванически никелированное волокно	4	3,4	27,7	10,1	45,3
	6	5,25	24,5	6,4	38,1
	8	8,3	16,8	5,9	34,0
	10	11,7	13,8	5,2	26,3
Химически никелированное волокно	10	4,83	28,9	386,7	35,5
	12	6,2	30,0	320,4	52,0
	18	13,2	27,2	216,8	86,6
	24	21,2	28,0	206,0	107,7

При меднении химически никелированного волокна, коэффициент вариации по электрическому объемному сопротивлению с увеличением содержания меди повышается, а коэффициент вариации по содержанию меди и электрическое сопротивление падают. Это по-видимому можно объяснить тем, что окисление в процессе сушки гальванической меди происходит тем интенсивнее, чем больше ее количество и обусловлено это прямым контактом гальванической меди с сульфидом никеля, всегда присутствующим в химически никелированном волокне.

В случае меднения химико-гальванически никелированного волокна такой контакт отсутствует, так как гальваническая медь соприкасается с гальваническим никелевым покрытием, что и объясняет более высокую стойкость медного покрытия.

Необходимым условием широкого использования медьсодержащих металлизированных волокон является возможность их дальнейшей текстильной переработки в различные материалы (пряжу, ткань, трикотаж и др.) и изделия на их основе. Такая возможность может быть обеспечена при условии достаточно высоких физико-механических показателей металлизированных волокон. В связи с этим, существенный интерес представляло изучение изменения физико-механических свойств

медьсодержащих волокон в зависимости от количества осажденной на них меди.

В таблице №5 представлены экспериментальные данные о влиянии количества осажденной меди на физико-механические показатели различных никелированных волокон.

Таблица №5.

Физико-механические показатели подвергшихся металлизации металлизированных волокон

№ п/п	Тип волокна	Прочность, Н/текс	Удлинение, %
1	Волокно нитрон	240-260	30-40
2	Волокно химически никелированное	266	40
3	Волокно химически никелированное с медным покрытием:		
	а) $C_{Cu}=4,83\%$	240	28,2
	в) $C_{Cu}=6,2\%$	268	26,6
	с) $C_{Cu}=13,2\%$	245	26,2
	д) $C_{Cu}=21,2\%$	235	29,9
4	Волокно химико-гальванически никелированное	250-260	26
5	Волокно химико-гальванически никелированное с медным покрытием		
	а) $C_{Cu}=5,25\%$	275	25,7
	в) $C_{Cu}=8,3\%$	262	21,2
	с) $C_{Cu}=11,7\%$	253	21,3

Для сравнения в таблице №5 приводятся сведения о физико-механических показателях серийно-выпускаемого волокна Нитрон, а также химически и химико-гальванически никелированных волокон. Как видно из Рис 3 и Рис 4 физико-механические показатели медьсодержащих волокон незначительно отличаются от исходных (подвергаемых меднению) и промышленного волокна Нитрон. При омеднении прочность волокна практически не снижается, а удлинение несколько падает, по сравнению с серийно-выпускаемым волокном Нитрон.

Физико-механические свойства медьсодержащих волокон достаточно высокие, что обуславливает возможность их успешной дальнейшей текстильной переработки в пряжу, ткани, трикотаж, нетканые материалы и т.д.

Проведённые исследования позволили установить следующее:

1. Получены электропроводящие волокна с различным содержанием меди.
2. Установлены закономерности изменения электрофизических свойств волокон в зависимости от содержания в них меди;
3. Исследования показали, что с увеличением содержания меди, повышается электропроводность, равномерность покрытия и равномерность электрофизических свойств (для химико-гальванически никелированного волокна).
4. В случае меднения химически никелированного волокна, коэффициент вариации по электрическому сопротивлению с увеличением времени металлизации повышается, несмотря на то, что содержание меди растёт, а коэффициент вариации по содержанию меди и электрическое сопротивление падают
5. Физико-механические показатели медьсодержащих волокон незначительно отличаются от исходных (подвергаемых меднению) и промышленного волокна Нитрон. При омеднении прочность волокна практически не снижается, а удлинение несколько падает, по сравнению с серийно-выпускаемым волокном Нитрон.
6. Физико-механические свойства медьсодержащих волокон достаточно высокие, что обуславливает возможность их успешной дальнейшей текстильной переработки в пряжу, ткани, трикотаж, нетканые материалы.

Использованная литература

1. *И.П.Шкилева, М.Ю.Ракитин, Э.М.Сульман Электрохимия. Растворы электролитов. Электрохимическая термодинамика Тверь, 2015*
2. *А.В. Введенский Современная теоретическая и прикладная электрохимия. кинетика электрохимических процессов Воронеж, 2017 ИПЦ- "Научная книга"*
3. *Р.М.Левит "Электропроводящие химические волокна", Москва, Химия, 1986*
4. *И.В.Левина "Химические волокна", 1986,*
5. *Н.Ф. Мелашенко Гальванические покрытия диэлектриков Мн.: Беларусь, 1987..*
6. *Пат. Японии 49-35119. Способ осаждение металлических покрытий на пучок электропроводящих волокон. Носида Фульшо, Кобаяси Кейсукэ. 1975*

VOLUME-1, ISSUE-4

7. Патент Японии 05295991 A "Electroconductiv fluvo-fidre paper with high heat and camical resistance. 1976.
8. Патент Японии 04060320 A Composite filter for purifying air 1980.
9. Н.Г.Зубова, Исследование свойств пан волокон, модифицированных раствором сульфата гидроксомеди // Молодой ученый. 2015. № 24.1 С. 26-28.
10. R.D.Akbarov, D.N.Akbarov, B.H.Baymuratov «Investigation of the electrical characteristics of electrically conducting yarns and fabrics»17th World Textile Conference AUTEX 2017- Textiles - Shaping the Future, Greece., стр. 2-8.2017 Textiles - Shaping the Future, Greece.
11. Металлизация текстильных изделий / [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.textile-press.ru>

