

## Модификация ПАН-волокнистых материалов путём металлизации их поверхности

Н. А. Коннова<sup>\*,1</sup>, Н. В. Борисова<sup>\*</sup>, Т. П. Устинова<sup>\*\*</sup>

*\* Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.» (ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю. А.), Энгельс, Россия*

### Аннотация

В работе установлены перспективы применения модификации поверхности волокнистых материалов на основе полиакрилонитрила путем их химической металлизации. В работе показаны режимы и составы растворов электролитов химической металлизации ПАН–ТЖ материалов, которые позволяют получать прочные покрытия, равномерные по всей длине волокнистого материала, имеющие характерный цвет покрываемого металла и хорошую адгезию. Результаты данного исследования подтверждают целесообразность проведения процесса обезжиривания ПАН-волокнистых материалов при температуре 60°C, так как при этой температуре наблюдается наименьшее снижение разрывной нагрузки медненных ПАН-волокнистых материалов при сохранении способности к деформации. Предлагаемая технология металлизации волокнистых материалов на основе ПАН в малокомпонентном электролите является перспективной, при этом снижается экологическая напряженность за счет отсутствия вредных компонентов электролита (кислот при травлении) и промывных вод. Металлизированная ткань по альтернативной технологии может применяться в качестве защитного экрана от излучения электромагнитных волн радиочастотного диапазона от 30 Гц до 3000 ГГц.

### Ключевые слова

Полиакрилонитрильные волокнистые материалы, модификация, химические меднение, альтернативная технология, радиозащитный экран

### Введение

В настоящее время основным и наиболее перспективным направлением расширения ассортимента, а также улучшения свойств текстильных материалов, является не только разработка новых видов химических веществ для производства текстильных волокон, но и модификация уже

существующих волокон и готовых текстильных материалов с целью придания им новых свойств, например, путем металлизации их поверхности.

Высокий спрос на металлизированные текстильные материалы объясняется уникальным комплексом свойств, они обладают прекрасными декоративными,

<sup>1</sup> Для переписки

Email: nata.krafz@mail.ru

антистатическими, бактерицидными, свето- и теплоотражающими, экранирующими и радиомаскирующими свойствами [1]. А рост количества источников электромагнитного «загрязнения» окружающей среды, вызванного появлением сотовой связи, персональных компьютеров и других источников ВЧ- и СВЧ-излучения представляет особую актуальность выбранной темы.

Поэтому целью работы являлось: исследование структуры и свойств металлизированных ПАН-волокнистых материалов и выявление возможности их применения для защитной одежды от вредного воздействия электрического поля радиочастотного диапазона. Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

- выбор технологии и параметров химического меднения ПАН-волокнистых материалов;
- анализ режимов металлизации и влияния их на свойства ПАН-волокнистых материалов;
- изучение возможности использования металлизированных ПАН-волокнистых материалов в качестве защитного экрана от электромагнитных излучений радиочастотного диапазона.

#### **Материалы и методы решения задач, принятые допущения**

В качестве объектов исследования были выбраны:

1. Жгутик полиакрилонитрильный для специальных целей (ТУ 2272-001-82666421-2009, с изм.1): 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 20 %.

2. Полиакрилонитрильная ткань, СТО 75969440-012-2009: поверхностная

плотность 450 г/м<sup>2</sup>; разрывная нагрузка полоски ткани размером 50x200 мм по основе 260 кГс, по утку 100 кГс; удлинение при разрыве полоски ткани размером 50x200 мм по основе 40 %, по утку 30%.

На сегодняшний день известно множество способов химического меднения волокнистых материалов. Для сравнения были взяты два способа химического меднения. Первый представлял собой классическую схему металлизации пластмасс согласно Информационного технического справочника ИТС 36-2017. Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических или химических процессов (традиционное меднение), в соответствии с которой технологическая линия включала следующие стадии [2]: 1 — обезжиривание; 2 — травление; 3 — сенсбилизацию; 4 — активацию; 5 — акселерацию; 6 — химическое меднение. Вторым, альтернативным способом химического меднения полимерных материалов, который включал только четыре основные стадии [3]: 1 — обезжиривание щелочным раствором определённой концентрации; 2 — первичная активация поверхности; 3 — вторичная активация; 4 — химическое меднение.

#### **Результаты**

Полученные образцы волокнистых материалов металлизировали разными способами и оценивали по значению удельного электрического сопротивления (таблица 1). По данным таблицы 1 установлено, что медненные по альтернативной технологии химической металлизации ПАН-волокнистые материалы имели сопротивление почти в 2 раза ниже, а последующая электрохимическая металлизация снижала сопротивление до 0.2 Ом, приближаясь к сопротивлению меди 0.0172 Ом·мм<sup>2</sup>/м.

**Таблица 1** — Сравнительная характеристика способов меднения ПАН-волоконистых материалов по удельному сопротивлению

Способ меднения	Удельное сопротивление, Ом·м, $\rho$
Традиционная химическая технология	$1.6 \cdot 10^3$
Альтернативная химическая технология	$0.9 \cdot 10^3$
Традиционная электрохимическая технология	1.2
Альтернативная электрохимическая технология	0.2

Проведенный анализ поверхности ПАН-волоконистого материала, металлизированного гальваническим способом с предварительным химическим меднением как по традиционной, так и по альтернативной технологиям, показал, что покрытия в двух случаях имели характерный цвет меди, но более равномерными по всей поверхности волоконистого материала были образцы, полученные по альтернативной технологии (рисунок 1).

Для исследования оценки влияния параметров проведения выбранной технологии меднения на структуру и свойства ПАН-волоконистых материалов предстояло изучить влияние температуры электролита обезжиривания на свойства медненных ПАН-волоконистых материалов.



**По традиционной технологической схеме**



**По альтернативная технологической схеме**

**Рисунок 1** — Микроструктура покрытия на ПАН-волоконистых материалах после электрохимического меднения,  $n=200$

**Таблица 2** — Свойства медного покрытия на ПАН-ТЖ при разных температурах обезжиривания процесса химического меднения

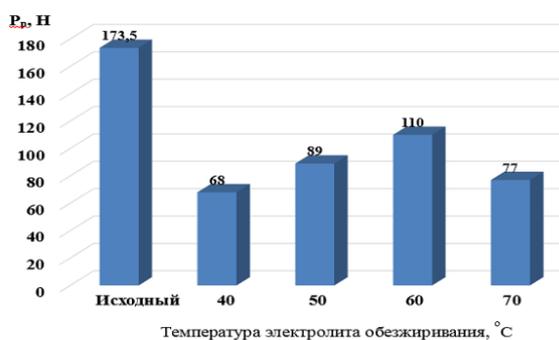
Температура электролита обезжиривания, °С	Масса привеса $m_{пр} \times 10^{-4}$ , г	Средняя толщина покрытия $\delta_{ср}$ , мкм	Содержание меди в покрытии, %	Сопротивление $\rho \times 10^3$ , Ом
40	22.5	0.7	80.91	2.2
50	28.8	0.9	82.26	1.9
60	38.5	1.2	87.79	1.1
70	35.24	1.1	89.09	1.2

Качество получаемого медного слоя оценивали согласно требованиям стандарта (ГОСТ 9.302-88 «Покрyтия металлические и неметаллические неорганические») [4]. Из приведенных данных таблицы 2 видно, что наибольшая толщина медного покрытия характерна для медненных ПАН-волоконистых материалов, полученных при температуре обезжиривания 60 °С, и составляет 1.2 мкм, при этом содержание меди в покрытии 87.79 % и как следствие наименьшее значение электрического сопротивления  $1.1 \times 10^3$  Ом.

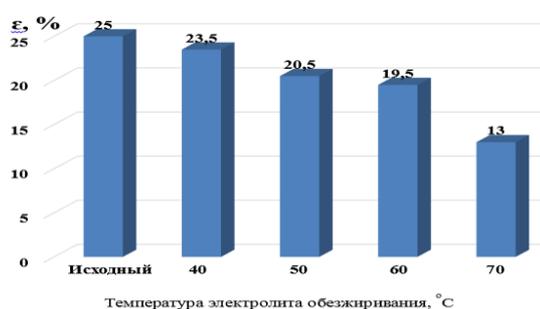
В процессе эксплуатации будущий защитный экран, полученный на основе ПАН-волоконистых материалов, может подвергаться различным воздействиям: физическим, механическим и деформационным. Поэтому были изучены деформационно-прочностные свойства металлизированных ПАН-волоконистых материалов (рисунок 2).

Полученные результаты на рисунке 2 подтверждают целесообразность проведения процесса обезжиривания ПАН-волоконистых материалов при температуре 60 °С, так как при этой температуре наблюдается наименьшее снижение разрывной нагрузки медненных ПАН-волоконистых материалов при сохранении способности к деформации.

Предлагаемый способ металлизации ПАН-волоконистых материалов включает активацию поверхности покрываемого материала, осуществляемую из раствора, содержащего соли меди, в качестве активатора используют щавелевую кислоту, а в качестве стабилизатора дисперсности – тетраэтиленгликоль, формалин, как восстановитель, а также гидроксид натрия для поддержания требуемого уровня pH.



Изменение разрывной нагрузки



Изменение относительного разрывного удлинения

**Рисунок 2** — Деформационно-прочностные свойства медненных ПАН-волоконистых материалов от температуры процесса обезжиривания химической металлизации

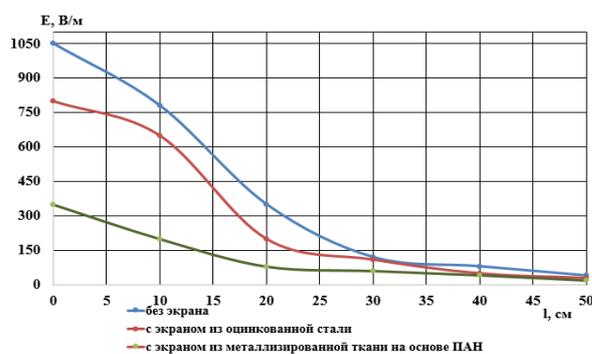
**Таблица 3** — Содержания меди в покрытии на ПАН-ТЖ при разных температурах активирования

Стадии технологического процесса	Температура активации, °С			
	40	50	60	70
Первичное активирование	64.42	60.86	65.9	62.6
Химическое меднение	95.21	97.49	97.80	96.2

Исследование содержания меди в металлической пленке на поверхности ПАН-волоконистого материала после проведенного процесса активирования согласно данных таблицы 3 показало, что покрытие, полученное при температуре 60 °С имеет наибольшее содержание меди как после активирования, так и после химического меднения и составляет 65.9 и 97.80 % соответственно.

Полученные результаты подтверждают целесообразность проведения процесса активирования при температуре 60 °С.

Металлизированная по альтернативной технологии ткань 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) (рисунки 3).



**Рисунок 3** – Зависимость напряженности электрического поля (E) от расстояния (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, при этом эффективность защитного экрана на 45 % выше по сравнению с экраном из оцинкованной стали.

### Заключение

В работе установлены перспективы применения модификации поверхности волоконистых материалов на основе полиакрилонитрила путем их химической металлизации. В работе показаны режимы и составы растворов электролитов химической металлизации ПАН-ТЖ материалов, которые позволяют получать прочные покрытия, равномерные по всей длине волоконистого материала, имеющие характерный цвет покрываемого металла и хорошую адгезию. Результаты данного исследования подтверждают целесообразность проведения процесса обезжиривания ПАН-волоконистых материалов при температуре 60 °С, так как при этой температуре наблюдается наименьшее снижение разрывной нагрузки медненных ПАН-волоконистых материалов при сохранении способности к деформации. Предлагаемая технология металлизации волоконистых материалов на основе ПАН в малокомпонентном электролите является перспективной, при этом снижается экологическая напряженность из-за отсутствия вредных компонентов электролита (кислот при травлении) и промывных вод. Металлизированная по альтернативной технологии ткань может применяться в качестве защитного экрана от излучения электромагнитных волн радиочастотного диапазона от 30 Гц до 3000 ГГц.

Разработана технологическая схема металлизации ПАН-волоконистых материалов, обоснованы параметры проведения процесса.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Сильченко Е. В. Разработка тканей для специальной профессиональной одежды с защитой от электромагнитного излучения: дис. ... канд. техн. наук: 05.19.02. Москва, 2018, 147 с.

[2]. ИТС 36-2017. Информационный технический справочник. Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических или химических процессов. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. М.: Бюро НДТ, 2017, 238 с.

[3]. Алексеева А. В., Ананьев Е. М., Андрух О. Н. и [др.]. Патент № 2682577 С1 Способ меднения лавсановых нитей с недеформирующей активацией поверхности. Заявка № 2018119910 от 30.05.2018, опубл. 19.03.2019. Бюл. 8.

[4]. Борисова Н. В., Мавлютова Л. М. Меднение волокнистых материалов на основе полиакрилонитрила. Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий, 2019, Т. 81, № 3, с. 187–191.

**Коннова Наталья Александровна** — студент, кафедра «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» (Российская Федерация, 413100, Саратовская обл., Энгельс, пл. Свободы, 17).

**Борисова Наталья Валерьевна** — канд. техн. наук, доцент, кафедра «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» (Российская Федерация, 413100, Саратовская обл., Энгельс, пл. Свободы, 17).

**Устинова Татьяна Петровна** — д-р техн. наук, профессор, кафедра «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» (Российская Федерация, 413100, Саратовская обл., Энгельс, пл. Свободы, 17).

## Modification of PAN-fibrous materials by metallization of their surface

N. A. Konnova<sup>\*1</sup>, N. V. Borisova<sup>\*</sup>, T. P. Ustinova<sup>\*</sup>

*\* Engels Institute of Technology (branch) Yuri Gagarin State Technical  
University of Saratov, Engels, Russia*

---

### Abstract

The paper establishes prospects for the application of surface modification of fibrous materials based on polyacrylonitrile by their chemical metallization. The modes and compositions of solutions of electrolytes of chemical metallization of PAN-TJ materials have been worked out in the work, which make it possible to obtain strong coatings uniform along the entire length of the fibrous material, having a characteristic color of the coated metal and good adhesion. The results of this study confirm the feasibility of carrying out the degreasing process of PAN-fibrous materials at a temperature of 60 °C, since at this temperature there is the least reduction in the breaking load of copper-coated PAN-fibrous materials while maintaining the ability to deform. The proposed technology of metallization of fibrous materials based on PAN in a low-component electrolyte is promising, while reducing environmental stress due to the absence of harmful electrolyte components (acids during etching) and washing waters. Metallized fabric using an alternative technology can be used as a protective shield against radiation of electromagnetic waves of the radio frequency range from 30 Hz to 3000 GHz.

### Keywords

Polyacrylonitrile fibrous materials, modification, chemical copper plating, alternative technology, radiation shield

---

### REFERENCES

[1]. Silchenko E. V. Razrabotka tkaney dlya spetsial'noy professional'noy odezhdy s zashchitoy ot elektromagnitnogo izlucheniya [Development of fabrics for special professional clothing with protection from electromagnetic radiation]: dis. ... Candidate of Technical Sciences: 05.19.02. Moscow, 2018, 147 p. (In Russ.)

[2]. ITS 36-2017. Informatsionnyy tekhnicheskiy spravoch-nik. Obrabotka poverkhnostey metallov i plastmass s

ispol'zovaniyem elektro-liticheskikh ili khimicheskikh protsessov. Informatsionno-tekhnicheskiy spravochnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiyam [Informational technical reference. Surface treatment of metals and plastics using electrolytic or chemical processes. Information and technical handbook on the best available technologies]. Moscow: Bureau of NDT Publ. 2017, 238 p. (In Russ.)

---

<sup>1</sup> *Corresponding author*

*Email: nata.krafz@mail.ru*

[3]. Alekseeva A. V., Ananyev E. M., Andruk O. N. et al. Patent No. 2682577 C1. Sposob medneniya lavsanovykh nitey s ne-destruktiruyushchey aktivatsiyey poverkhnosti [Method of coppering lavsan threads with non-destructive activation of the surface]. Application No. 2018119910 dated 30.05.2018, publ. 19.03.2019. Byul. 8. (In Russ.)

[4]. Borisova N. V., Mavlyutova L. M. Medneniye voloknistykh materialov na os-nove poliakrilonitrila [Copper plating of fibrous materials based on polyacrylonitrile] Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologiy [Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies], 2019, vol. 81, No. 3, pp. 187–191. (In Russ.)

**Konnova N. A.** — Student, Department of the Technology and Equipment of Chemical, Oil and Gas and Food Industries, Engels Institute of Technology (branch) of the Saratov State Technical University named after Gagarin Yu.A. (Svobody Sq., 17, Saratov region, Engels, 413100, Russian Federation).

**Borisova N. V.** — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of the Technology and Equipment of Chemical, Oil and Gas and Food Industries, Engels Institute of Technology (branch) of the Saratov State Technical University named after Gagarin Yu.A. (Svobody Sq., 17, Saratov region, Engels, 413100, Russian Federation).

**Ustinova T. P.** — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Department of the Technology and Equipment of Chemical, Oil and Gas and Food Industries, Engels Institute of Technology (branch) of the Saratov State Technical University named after Gagarin Yu.A. (Svobody Sq., 17, Saratov region, Engels, 413100, Russian Federation).

**Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Модификация ПАН-волоконистых материалов путём металлизации их поверхности / Н. А. Коннова, Н. В. Борисова, Т. П. Устинова // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 4(6). С. 76 – 83.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-4(6)-76-83

**Please cite this article as:**

Konnova N. A., Borisova N. V., Ustinova T. P. Modification of PAN-fibrous materials by metallization of their surface. Industrial processes and Technologies, 2022, vol. 2, no. 4(6), pp. 76 – 83

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-4(6)-76-83