

Отже, для даних параметрів складок, отримуємо:  $R_{wp} = 11,07P_{o1} + 0,3P_{o2}$ . Рапорт базового переплетення по основі довільний, від 6 і більше ниток.

Для створення поздовжнього рубчика доцільно обирати переплетення півторашарової тканини з додатковим утоком з метою використання меншої кількості ремізних рамок.

Для потовщення рубчика у півторашаровій ділянці можна використовувати основну пряжу більшої лінійної густини, ніж у одношаровій смужці. Тканини з перемінною структурою за рахунок присутності в їхніх конструкціях півторашарових ділянок забезпечують стійке формування деталей швейних виробів.

#### Висновки:

1. В статті представлений зовнішній вигляд, канвовий рисунок, мікрозріз та параметри тканини з перемінною структурою «La neige», яка являється базовою для проектування матеріалу, що використовується для пошиву моделей одягу зі складчастими поверхнями.

2. Теоретичні дослідження дозволили запропонувати параметри тканини для деталей зі складками з паралельним розширенням і певним метричним або ритмічним рядом.

3. Надані рекомендації щодо вибору кількості твірних систем тканини у півторашаровій ділянці та лінійної густини пряжі.

4. Використання спроектованої тканини значно полегшує процес крою та пошиву моделі, оскільки на поверхні матеріалу присутні деякі конструктивно-декоративні лінії.

#### Література

1. Чепелюк О.В. Технология проектирования рельефа ткани с учетом кроя деталей одежды / О.В. Чепелюк, А.В. Чуріна, В.В. Чурін // Вестник Херсонского национального технического университета. – 2005. – №23. – С. 195-198.

2. Чепелюк О. В. Розвиток наукових основ будови та умов формування тканини з урахуванням її ергономічних і естетичних характеристик : дис... доктора. техн. наук: 05.19.04 / Чепелюк Олена Валеріївна – Херсон, 2011. – 418 с.

3. Швець Г.С. Удосконалення методу проектування складчастих поверхонь в конструкціях жіночого поясного одягу : дис... канд. техн. наук: 05.19.04 / Швець Галина Станіславівна – Хмельницький, 2006. – 245 с.

4. Чугин В.В. Прогнозирование технологичности структуры ткани. Монография для специалистов в области технологии тканей / В.В. Чугин, Е.В. Чепелюк. – Херсон: ХГТУ, 2003. – 180с.

5. Мартынова А.И. Конструктивное моделирование одежды / А.И. Мартынова, Е.Г. Андреева. – М. : МГАЛП, 2002. – 216 с.

6. Мамчич О.С. Візуалізація образу та проектування костюма в різних художніх системах: Навчальний посібник для студентів спец. 6.020210.01, 7.020210.01, 8.020210.01 до курсів «Основи художнього проектування» і «Художнє проектування костюма» / О.С. Мамчич, П.В. Гаркін. – К.: КНУТД, 2010. – 72с.

Надійшла 7.5.2012 р.

Рецензент: д.т.н., професор, декан факультету технологій та дизайну ХНТУ

УДК 621.762.3.(088.8)

Г.О. СІРЕНКО, Л.М. СОЛТИС, М.Б. СКЛАДАНЮК

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, м. Івано-Франківськ

В.І. КИРИЧЕНКО

Хмельницький національний університет

## БАГАТОСТАДІЙНИЙ ПРОЦЕС ВІДНОВЛЕННЯ МІДІ НА ПОВЕРХНІ КАРБОНОВОГО ВОЛОКНА

*Досліджено зміни в кристалічній структурі поверхневих шарів при покритті карбонових волокон міддю, яке здійснювалося в процесі металізації за модифікованою формальдегідною та цинковою технологіями. Встановлено, що вміст міді у покритті мідь – оксиди міді можна збільшити за рахунок двошарового покриття почергово цинковим та модифікованим формальдегідним способами.*

*The changes of surface layers crystal structure of carbon fibres in the course of copper-plating have been investigated. The metallic coating process using modified formaldehyde and zinc technology was realized. It is established, that copper content in copper-copper oxide increases when using two-layer alternately modified formaldehyde and zinc method.*

Ключові слова: карбонове волокно, металізація, мідь.

**Вступ.** За [1] металізація високомодульних графітованих волокон збільшує здатність матриці-полімеру до утворення регулярних структур, що уповільнює деструктивні процеси в ній при терті та зношуванні, при цьому термоокисні процеси в самих волокнах уповільнюються в ряду покривних металів:

$Al > Sn > Pb > Fe > Cu$ , тобто мідь найменше гальмує термоокисні процеси.

Відомо [2-4], що мідні покриття збільшують теплопровідність графітованих волокон, а наявність у волокон розгалуженої поверхні може сприяти процесу вибіркового переносу міді при терті, значно зменшуючи зношування суміжної пари.

Можна очікувати, що карбонові волокна (КВ), які отримані за ХМА-технологією [5, 6], будуть більше придатними до окисних процесів при мідненні, ніж за звичайною технологією. Проблема полягає в тому, що міднення діелектричних поверхонь, якими є поверхні карбонізованих за 1123-1873 К волокон, на відміну від графітованих за 2073-2673 К волокон, додатково ускладнено антипіренами  $Na_2V_4O_7$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ , що приводить в процесах відпалення до утворення поліфосфорних і поліборних кислот, поліфосфатів і поліборатів,  $V_2O_5$ ,  $V_4C$  та аморфного піровуглецю [7], які присутні на поверхні як в процесі карбонізації і графітизації КВ, так і при наступних операціях модифікації та металізації готових карбонізованих волокон.

**Мета роботи** полягала у вивченні фазового складу поверхневих шарів міді, отриманих за формальдегідною технологією (ф) [8], модифікованою в [6], та цинковою технологією (ц) [9] металізації карбонізованих волокон та детальному аналізі результатів [10, 11].

**Експериментальна частина.** Об'єктами дослідження були карбонові волокна УТМ-8, отриманих шляхом просочення вихідних гідратцелюлозних (віскозних) тканин антипіренами  $(NH_4)_2HPO_4$  і  $Na_2V_4O_7 \cdot 10H_2O$  з подальшим відпаленням за  $723 \pm 20$  К в  $CH_4$  та за  $1123 \pm 50$  К в  $CH_4$ . Отриману карбонізовану тканину піддали порізки на шматки від  $4 \times 4$  до  $6 \times 6$  см і подрібненню в дробарці МРП-1 з подовими ножами за 7000 обертів за хвилину (частота обертання  $117 \text{ с}^{-1}$ ) протягом  $\sim 3,3$  хв. до насипної густини  $\sim 400$ - $600 \text{ кг/м}^3$ . Карбонові волокна мали числовий та масовий (об'ємний) розподіл Вейбулла або гама-розподіл за довжинами в межах 20-1000 мкм [12].

Рентгенограми волокон знімали на установці УРС-60 у хромовому нефільтрованому  $K_\alpha$ -випромінюванні методом Дебая-Шеррера в камерах РКД (діаметр камери 57,3 мм). Фазовий склад поверхневих шарів мідного покриття карбонізованих волокон досліджували шляхом X-променевої зйомки на дифрактометрі ДРОН-3, використовуючи  $Cu K_\alpha$ -випромінювання.

Поверхні зразків карбонізованих волокон, закріплених у матриці ПТФЕ, досліджували на растровому електронному мікроскопі РЕМ-200 із здатністю до розв'язання об'єкту 30-50 нм та збільшення від 20 до 26.000. Збільшення змінювали ступенями з компенсацією при зміні прискорюючої напруги та цифрової реєстрації. Зразки знімали у звичайному режимі та з використанням «у»-модуляції. Поверхня зразка перед зйомкою ретельно очищала розчином хроміка і етиловим спиртом.

#### Результати та обговорення.

**1. Розробка модифікованої формальдегідної технології.** Відома формальдегідна технологія [8] міднення графітованих поверхонь шляхом відновлення йонів міді (II) з водних розчинів сірчаної кислоти міді формальдегідом  $CH_2O$  у присутності луку – тартрату натрію-калію. Недоліками відомого формальдегідного способу міднення графітованих поверхонь є те, що цей процес складний, багатостадійний і довго протікає у часі (10-20 год.). Міднення протікає лише на графітованих волоконках з виділенням  $Cu^0$ . У більшості рецептів розчинів хімічного міднення вміст формальдегіду у кілька разів перевищує ту кількість, яка необхідна для реакції, що пов'язано з участю  $CH_2O$  в лужному середовищі в реакції Канніцаро та іншими процесами.

Але через пасивацію поверхні міді границя нарощування мідного покриття із свіжого розчину не перевищує 75-78 % від маси графітованого волокна. Процес вимагає травлення поверхні графітованих волокон  $HNO_3$ , активації їх поверхні розчином  $SnCl_2$  з концентрацією 37 г/л у кислому середовищі (40 мл/л конц.  $HCl$ ) і сенсibiliзації поверхні розчином  $PdCl_2$  з концентрацією 0,05-0,1 г/л у кислому середовищі (10 мл/л конц.  $HCl$ ). Кожна операція підготовки і міднення КВ вимагає багаторазової промивки водою і фільтрації.

При мідненні високодисперсних карбонізованих волокон, отриманих за ХМА-технологією [5, 6], проблема пасивації поверхні міді набуває особливого значення у зв'язку з тим, що металічна мідь, яка осідає на розвинуту поверхню КВ, має надвисоку каталітичну активність, викликаючи при цьому екзотермічні окисаційні процеси утворення  $Cu_2O$  і  $CuO$ .

Рентгенограми карбонізованих волокон текарм (близького за технологією отримання УТМ-8), що знімали на установці УРС-60, показують на рентгено-аморфний характер об'єкта дослідження. А X-дифрактограми, які зняті на дифрактометрі ДРОН-3 цього ж волокна, яке покрито міддю за відомою формальдегідною технологією [8], підтверджують, що на поверхні модифікованого карбонізованого високодисперсного волокна утворюються шари  $Cu^0$  (hkl 111, 200, 220),  $Cu_2O$  (hkl 111, 220, 311, 222) та  $CuO$  (hkl 002, 200, 202, 113, 310, 222).

Відновлення пасивованих плівок хімічним і електрохімічним способом показало, що вони складаються у більшості з  $Cu_2O$ , товщина якої при мідненні за кілька хвилин досягає 10-30 мкм, а при промиванні водою свіжоутвореного покриття міді шар  $Cu_2O$  зростає до 200-300 мкм. З електронної мікрофотографії поверхні КВ текарм видно, що частинки шару  $Cu^0 + Cu_2O + CuO$  утворюються в окремих точках поверхні волокна і виростають до розмірів від  $16 \times 16$  до  $24 \times 40$  мкм з «ніжкою» 4-5 мкм, якою закріплена частинка до волокна.

Таким чином, мідне покриття на карбонізованих волоконках неоднорідне, важко відтворюється за властивостями, має різну товщину. Процес міднення таких волокон вимагає інтенсивного перемішування суспензії, тобто міднення відбувається в об'ємі розчину, а виділений водень сорбується частинками волокна,

внаслідок чого частина КВ спливає на поверхню розчину, що вимагає їх постійного повернення в об'єм. Інтенсивне перемішування призводить до сильної аерації кисню повітря у розчин. Це приводить до утворення  $\text{Cu}_2\text{O}$  внаслідок як відновлення міді, так і внаслідок окиснення поверхні міді на волокні за схемами реакцій:



На стадії фільтрації міднених КВ спостерігається сильний розігрів маси, що прискорює процес окиснення високоактивної поверхні міді до  $\text{Cu}_2\text{O}$  за схемою:



Для зменшення явища пасивації поверхні міднених волокон досліджено вплив на формальдегідну технологію таких факторів:

1) на стадії міднення – підтримання рН розчину на рівні  $12,5 \pm 0,3$ ; підтримання температури на рівні  $293 \pm 5$  К; введення стабілізуючих добавок, наприклад діетилдитіокарбоната натрію, – 5-10 мл; інтенсивне перемішування суспензії КВ у розчині міднення з барботуванням через розчин азоту;

2) на стадії фільтрації металізованих волокон – промивка волокон на фільтрі водним 5-7 % розчином формаліну з NaOH (до рН = 11,5-12), потім водою і ацетоном; сталість розчину оцінювали за періодом індукції розкладу після введення 1 мл розчину  $\text{PdCl}_2$  (1 г/л) в 50 мл розчину міднення за 298 К.

Виявлено, що на швидкість міднення найбільше впливає концентрація  $\text{Cu}^{2+}$  і добавок та лужність розчину. Сталість розчину міднення залежить від концентрації  $\text{CH}_2\text{O}$  і добавок. Концентрацію  $\text{CH}_2\text{O}$  можна зменшити до 15-20 мл/л, при цьому сталість розчину зростає, а швидкість міднення КВ зменшується. Введення таких операцій у технологію міднення було покладено в модифіковану формальдегідну технологію (мф).

Електронна мікрофотографія поверхні волокна підтвердила, що за модифікованою формальдегідною технологією міднення досягнуто рівномірне покриття на КВ.

Для непокритого карбонового волокна текарм спостерігається наноаморфна структура поверхневих шарів. Близька дифрактограма приведена в [13] для карбонового волокна УТМ-8. Для непокритого карбонового волокна УТМ-8 після 3,3 хв. дроблення в МРП-1 спостерігається невелика рентгенівська упорядкованість шарів з параметрами:  $d(002) = 0,386$  нм і  $L(002) = L_c = 0,614$  нм. При збільшенні часу дроблення в МРП-1 до 11 хв. упорядкованість турбостратної структури зростає, але її ступінь залишається малою. Як для карбонового волокна текарм, так і УТМ-8, судити про розмір структурних елементів утруднено, тому що значний вміст аморфної фази карбону.

У табл. 1 приведені результати фазового аналізу зразків карбонового волокна УТМ-8, яке покрито одним (табл. 1 (а)) або двома (табл. 1 (б)) шарами міді за модифікованою формальдегідною технологією. У табл. 1:  $2\theta$  – подвійний кут відбиття спектру; I – інтенсивність відбиття; d – розмір структурного елемента (експеримент);  $d_{\text{розра.}}$  – розмір структурного елемента (розрахований).

Таблиця 1

**Результати фазового аналізу зразків карбонового волокна УТМ-8 ( $T_k = 1123$  К), покритого міддю за формальдегідною (ф) і цинковою (ц) технологіями, на дифрактометрі ДРОН-3.0**

Експеримент			Розрахунок (фазовий склад)					
$2\theta$ , град.	I, %	d, нм	$\text{Cu}^0$			$\text{Cu}_2\text{O}$		
			I, %	$d_{\text{розра.}}$ , нм	hkl	I, %	$d_{\text{розра.}}$ , нм	hkl
1	2	3	4	5	6	7	8	9
а) одношарове покриття за формальдегідною технологією: I(ф)								
35,302	2	0,2540				<b>[2]</b>	<b>0,2543</b>	<b>020</b> *
36,287	17	0,2474				17	0,2471	111
38,646	1	0,2328				<b>[1]</b>	<b>0,2323</b>	<b>200</b> *
42,230	8	0,2138				6	0,2140	002
43,174	100	0,2094	100	0,2094	111			
50,259	44	0,1814	46	0,1814	002			
61,186	6	0,1513				4	0,1513	022
61,186	6	0,1513				<b>[3]</b>	<b>0,1509</b>	<b>131</b> *
б) двошарове покриття за формальдегідною технологією: I(ф)+II(ф)								
36,206	72	0,2479				72	0,2473	111
42,100	24	0,2144				25	0,2142	002
43,056	100	0,2099	100	0,2099	111			
50,150	36	0,1817	46	0,1818	002			
61,193	23	0,1513				18	0,1514	022

1	2	3	4	5	6	7	8	9
в) двошарове покриття: перший шар – за формальдегідною, другий шар – за цинковою технологіями: I(ф)+II(ц)								
29,554	5	0,3020				8	0,3019	011
36,408	100	0,2466				100	0,2465	111
42,298	35	0,2135				36	0,2135	002
43,310	64	0,2087	63	0,2087	111			
50,440	27	0,1808	29	0,1808	002			
61,370	32	0,1509				26	0,1509	022
г) одношарове покриття за цинковою технологією: I(ц)								
29,495	9	0,3025				8	0,3019	011
36,396	100	0,2468				100	0,2465	111
42,186	29							
43,120	6							
50,256	3							
61,196	18							
73,809	5							
г) двошарове покриття: перший шар – за цинковою, другий шар – за формальдегідною технологіями: I(ц)+II(ф)								
36,128	2	0,2484				1	0,2484	111
43,031	100	0,2100	100	0,2096	111			
50,152	37	0,1817	46	0,1815	002			
73,809	23	0,1283	19	0,1283	022			
д) двошарове покриття за цинковою технологією: I(ц)+II(ц)								
29,417	1	0,3034				2	0,3027	011
36,262	28	0,2475				28	0,2472	111
42,154	8	0,2142				10	0,2140	002
43,171	100	0,2094	100	0,2093	111			
50,302	45	0,1812	46	0,1813	002			
61,219	8	0,1513				7	0,1513	022
е) тришарове покриття: перший і другий шар – за цинковою, третій шар – за формальдегідною технологіями: I(ц)+II(ц)+III(ф)								
36,128	2	0,2484				1	0,2484	111
43,031	100	0,2100	100	0,2096	111			
50,152	37	0,1817	46	0,1815	002			
73,809	23	0,1283	19	0,1283	022			
е) тришарове покриття за цинковою технологією: I(ц)+II(ц)+III(ц)								
29,423	3	0,3033				5	0,3030	011
36,266	71	0,2475				70	0,2474	111
42,148	20	0,2142				25	0,2143	002
43,156	100	0,2094	100	0,2094	111			
50,288	42	0,1813	46	0,1813	002			
61,216	22	0,1513				18	0,1515	022
ж) чотиришарове покриття: перший, другий і третій шари – за цинковою, четвертий шар – за формальдегідною технологіями: I(ц)+II(ц)+III(ц)+IV(ф)								
36,128	1	0,2484				1	0,2484	111
43,031	100	0,2100	100	0,2096	111			
50,302	47	0,1812	46	0,1813	002			
73,809	23	0,1283	19	0,1283	022			

\* CuO

Як видно з табл. 1 (а), склад одношарового покриття I(ф) на карбоновому волокні УТМ-8 має такі фази: Cu<sup>0</sup> (hkl 111, 002), Cu<sub>2</sub>O (hkl 111, 002, 022) та CuO (hkl 020, 200, -131), при цьому максимальна інтенсивність піків відповідає Cu<sup>0</sup> (інтенсивність піка J<sub>5</sub> = 100% для 2θ<sub>5</sub> = 43,174град.; J<sub>6</sub> = 44% для 2θ<sub>6</sub> = 50,259град., решта Cu<sub>2</sub>O (J<sub>2</sub> = 17% для 2θ<sub>2</sub> = 36,287град.; J<sub>4</sub> = 8% для 2θ<sub>4</sub> = 42,230град.; J<sub>7</sub> = 4% для 2θ<sub>7</sub> = 61,186град.); CuO (J<sub>1</sub> = 2% для 2θ<sub>1</sub> = 35,302град.; J<sub>3</sub> = 1% для 2θ<sub>3</sub> = 38,646град.; J<sub>7</sub> = 2% для 2θ<sub>7</sub> = 61,186град.). Сталі ґратки фази Cu<sup>0</sup> становлять: а, b, с = 0,36271(3)нм; γ = 90град.; фази Cu<sub>2</sub>O: а, b, с = 0,42803(10)нм; γ = 90град.; фази CuO: а = 0,46840(0)нм; b = 0,51290(0)нм; с = 0,34250(0)нм; γ = 99,5град.

Як видно з табл. 1 (б), для двошарового покриття I(ф)+II(ф) на карбоновому волокні УТМ-8 за формальдегідною технологією характерна відсутність рефлексів піків, що відносяться до CuO, але вміст Cu<sub>2</sub>O збільшується, бо зростає інтенсивність піків відбиття (111) у ~ 4,24 рази, (002) ~ у 3 рази та (022) ~ у 5,75 рази, і зменшується J для (022) у 1,2 рази. Фазовий склад двошарового покриття є такий: Cu<sup>0</sup> (hkl 111, 002), Cu<sub>2</sub>O (hkl 111, 002, 022), при цьому максимальна інтенсивність піків відповідає Cu<sup>0</sup> (J<sub>3</sub> = 100% для 2θ<sub>3</sub> = 43,056град.; J<sub>4</sub> = 36% для 2θ<sub>4</sub> = 50,150град.) та Cu<sub>2</sub>O (J<sub>1</sub> = 72% для 2θ<sub>1</sub> = 36,206град.; J<sub>2</sub> = 24% для 2θ<sub>2</sub> = 42,100град.; J<sub>5</sub> = 23% для 2θ<sub>5</sub> = 61,193град.). Сталі ґратки фази Cu<sup>0</sup>: а, b, с = 0,36352(2)нм; γ = 90град.; фази

$\text{Cu}_2\text{O}$ : a, b, c = 0,42832(21)нм;  $\gamma = 90^\circ$ град.

**2. Створення цинкової технології.** Дослідами знайдено, що практично всі перераховані недоліки формальдегідної технології [8] можуть бути усунені, якщо відновлення йонів міді проводити цинковим порошком у сірчанокислому розчині [9]. Ефект досягається за рахунок відновлення  $\text{Cu}^0$  цинком за контактнo-хімічним твердофазним механізмом в об'ємі розчину на міжфазній поверхні газ-рідина-тверде тіло за рахунок швидкого виділення активного водню та інтенсивного барботуванням його через весь шар суспензії [9]. Схему хімічних рівнянь за цинковою технологією можна представити таким чином:



Рівняння (5) – (8) вказують на багатостадійність механізму міднення за цинковою технологією, що веде до зниження енергії активації процесу і, відповідно, до зниження оптимальної температури міднення.

Розроблена технологія [6, 9, 14, 15] полягає в тому, що КВ обробляють у розчині, який містить 20-40г/л  $\text{CuSO}_4$ , 0,05-0,2 г/л  $\text{ZnSO}_4$ , 18-35 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.), потім при перемішуванні КВ з розчином у співвідношенні 20 г:1 л за 293 К періодично додають частками по 1-2 г порошку  $\text{Zn}^0$  на протязі 0,5-1 год. до вмісту його у розчині 15-46 г/л, після чого продовжують обробку КВ за 293К, суспензію мідненого КВ фільтрують, промивають на фільтрі водою до рН = 7, потім ацетоном і висушують на повітрі. За рахунок введення  $\text{ZnSO}_4$  досягається пришвидшення осадження міді, що обумовлено електролітичним механізмом процесу: необхідність створення в розчині міднення окисно-відновленої напівпари  $\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}$ , що досягається за рахунок створення мінімальної вихідної концентрації йонів  $\text{Zn}^{2+}$  перед введенням  $\text{Zn}^0$ .

Дослідження цинкової технології показало, що можна за один цикл досягнути привісок міді на волокні (одношарове покриття) до 250% від маси КВ.

Розроблена цинкова технологія міднення дозволяє:

- не проводити попередню трудомістку підготовку поверхні КВ;
- спростити процес міднення, виключивши використання формаліну, багатостадійні операції підвищення змочуваності вуглецевої поверхні травлення, активації і сенсibiliзації поверхні коштовними реактивними, багаточисленні промивки і сушки (формальдегідна технологія вимагає 10 стадій, цинкова – 3) та проводити процес на КВ з  $T_k = 673\text{-}3273\text{K}$ ;
- пришвидшити процес міднення КВ (формальдегідна технологія 3-8 год., цинкова 1-2 год.) та скоротити загальну тривалість процесу (формальдегідна технологія 10-20 год., цинкова 2-3 год.);
- зробити дешевшим процес за рахунок виключення коштовних реагентів та багаторазового використання розчину міднення;
- підвищити хімічну і покривну однорідність покриття.

Дослідження поверхні КВ, підданого мідненню за цинковою технологією, методом електронної мікроскопії показало, що поверхня рівномірно покрита шаром матеріалу.

Як видно із результатів фазового аналізу зразків карбонового волокна УТМ-8 (табл. 1), покритого одним (табл. 1 (г)), двома (табл. 1 (д)) та трьома (табл. 1 (е)) шарами за цинковою технологією міднення, фазовий склад є таким:  $\text{Cu}^0$  (hkl 111, 002) +  $\text{Cu}_2\text{O}$  (hkl 011, 111, 002, 022), при цьому, при збільшенні кількості шарів, зростає інтенсивність відбивання для  $\text{Cu}^0$ .

Так, для одношарового покриття І(ц) на волокні УТМ-8 (за цинковою технологією) (табл. 1 (г)) максимальна інтенсивність піків відповідала  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $J_2 = 100\%$  для  $2\theta_2 = 36,264^\circ$ град.;  $J_1 = 14\%$  для  $2\theta_1 = 29,420^\circ$ град.;  $J_3 = 28\%$  для  $2\theta_3 = 42,156^\circ$ град.;  $J_6 = 4\%$  для  $2\theta_6 = 61,217^\circ$ град.), а для  $\text{Cu}^0$  інтенсивність піків була менша ( $J_4 = 22\%$  для  $2\theta_4 = 43,162^\circ$ град.;  $J_5 = 9\%$  для  $2\theta_5 = 50,295^\circ$ град.). Сталі ґратки становили: для  $\text{Cu}_2\text{O}$  а, b, c = 0,42762(18)нм,  $\gamma = 90^\circ$ град.; для  $\text{Cu}^0$  а, b, c = 0,36244(4)нм,  $\gamma = 90^\circ$ град.

При цьому, з об'єму розчину міднення при покритті одним (першим) шаром КВ УТМ-8 за цинковою технологією методом фільтрації була видалена тверда фаза, склад якої містив  $\text{Cu}^0$  (hkl 111, 002),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (hkl 011, 111, 002, 022) та неідентифіковане відбиття спектру з  $J_2 = 3\%$  для  $2\theta_2 = 30,625^\circ$ град. Максимальна інтенсивність піків відповідала  $\text{Cu}^0$  ( $J_5 = 100\%$  для  $2\theta_5 = 43,265^\circ$ град.;  $J_6 = 45\%$  для  $2\theta_6 = 50,389^\circ$ град.) зі сталими ґратки: а, b, c = 0,36189(0)нм,  $\gamma = 90^\circ$ град. Менша інтенсивність піків відповідала  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $J_1 = 3\%$  для  $2\theta_1 = 29,579^\circ$ град.;  $J_3 = 40\%$  для  $2\theta_3 = 36,373^\circ$ град.;  $J_4 = 13\%$  для  $2\theta_4 = 42,260^\circ$ град.;  $J_7 = 13\%$  для  $2\theta_7 = 61,311^\circ$ град.) зі сталими ґратки: а, b, c = 0,42729(10)нм,  $\gamma = 90^\circ$ град.

Для двошарового покриття І(ц)+ІІ(ц) на волокні УТМ-8 за цинковою технологією (табл. 1 (д)) максимальна інтенсивність піків відповідала  $\text{Cu}^0$  (hkl 111, 002) ( $J_4 = 100\%$  для  $2\theta_4 = 43,171^\circ$ град.;  $J_5 = 45\%$  для  $2\theta_5 = 50,302^\circ$ град.) зі сталими ґратки: а, b, c = 0,36253(4)нм,  $\gamma = 90^\circ$ град., а для  $\text{Cu}_2\text{O}$  інтенсивність піків була менша (hkl 011, 111, 002, 022) ( $J_1 = 1\%$  для  $2\theta_1 = 29,417^\circ$ град.;  $J_2 = 28\%$  для  $2\theta_2 = 36,262^\circ$ град.;  $J_3 = 8\%$  для  $2\theta_3 = 42,154^\circ$ град.;  $J_6 = 8\%$  для  $2\theta_6 = 61,219^\circ$ град.) зі сталими ґратки: а, b, c = 0,42808(18)нм,  $\gamma = 90^\circ$ град.

Для тришарового покриття І(ц)+ІІ(ц)+ІІІ(ц) на волокні УТМ-8 за цинковою технологією (табл. 1 (е)) максимальна інтенсивність піків також відповідала  $\text{Cu}^0$  (hkl 111, 002) ( $J_4 = 100\%$  для  $2\theta_4 = 43,156^\circ$ град.;  $J_5 = 42\%$  для  $2\theta_5 = 50,288^\circ$ град.) зі сталими ґратки: а, b, c = 0,36263(5)нм,  $\gamma = 90^\circ$ град. Для  $\text{Cu}_2\text{O}$  інтенсивність піків була менша (hkl 011, 111, 002, 022) ( $J_1 = 3\%$  для  $2\theta_1 = 29,423^\circ$ град.;  $J_2 = 71\%$  для  $2\theta_2 = 36,266^\circ$ град.;  $J_3 = 20\%$

для  $2\theta_3 = 42,148$ град.;  $J_6 = 22\%$  для  $2\theta_6 = 61,216$ град.) (табл. 1 (є)) зі сталими ґратки:  $a, b, c = 0,42857(8)$ нм,  $\gamma = 90$ град.

Таким чином, вміст фази  $\text{Cu}_2\text{O}$  максимальний для одношарового покриття, значно зменшується для двошарового покриття і знову зростає для тришарового покриття за цинковою технологією.

Спроба зменшити пасивацію поверхні мідненого волокна діелектриком  $\text{Cu}_2\text{O}$  за рахунок синтезу мідного комплексу діетилдитіокарбоматової кислоти на волокні текарм дала такий результат: фазовий склад поверхні мідненого КВ складався виключно з  $\text{Cu}_2\text{O}$  (hkl 111, 002, 022, 113), при цьому максимальна інтенсивність піків відповідала  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $J_6 = 100\%$  для  $2\theta_6 = 36,261$ град.;  $J_7 = 35\%$  при  $2\theta_7 = 42,129$ град.;  $J_8 = 26\%$  при  $2\theta_8 = 61,226$ град.;  $J_9 = 19\%$  для  $2\theta_9 = 73,372$ град.). Сталі ґратки фази  $\text{Cu}_2\text{O}$  становили:  $a, b, c = 0,42865(3)$ нм,  $\gamma = 90$ град. Неіндексовані відбитки спектру в межах  $J_{1-5} = 4-16\%$  відносилися до  $2\theta_1 = 23,945$ град.;  $2\theta_2 = 24,481$ град.;  $2\theta_3 = 27,858$ град.;  $2\theta_4 = 33,279$ град.;  $2\theta_5 = 35,548$ град. і з великою ймовірністю їх можна віднести до мідного комплексу діетилдитіокарбоматової кислоти.

**3. Відновлення міді за двома методами покриття.** Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна можна досягнути за рахунок двошарового покриття почергово за формальдегідною і цинковою або цинковою і формальдегідною технологіями. Табл. 1 показує на зміну фазового складу покриття при таких маніпуляціях.

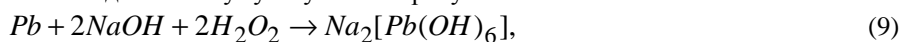
Як видно з (табл. 1 (в)), для двошарового покриття I(ф)+II(ц) на карбоновому волокні УТМ-8, яке утворене за модифікованою формальдегідною (перший шар) та цинковою (другий шар) технологіями, зменшується вміст фази  $\text{Cu}^0$  і збільшується вміст фази  $\text{Cu}_2\text{O}$  порівняно з двошаровим покриттям за формальдегідною (табл. 1 (б)) або цинковою (табл. 1 (д)) технологіями. Фази склалися з  $\text{Cu}_2\text{O}$  (hkl 011, 111, 002, 022) та  $\text{Cu}^0$  (hkl 111, 002). Максимальна інтенсивність піків відповідала  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $J_1 = 5\%$  для  $2\theta_1 = 29,554$ град.;  $J_2 = 100\%$  для  $2\theta_2 = 36,408$ град.;  $J_3 = 35\%$  для  $2\theta_3 = 42,298$ град.;  $J_6 = 32\%$  для  $2\theta_6 = 61,370$ град.) (табл. 1 (в)) зі сталими ґратки:  $a, b, c = 0,42694(3)$ нм,  $\gamma = 90$ град., а для  $\text{Cu}^0$  інтенсивність піків була менша ( $J_4 = 64\%$  для  $2\theta_4 = 43,310$ град.;  $J_5 = 27\%$  для  $2\theta_5 = 50,440$ град.) зі сталими ґратки:  $a, b, c = 0,36154(0)$ нм,  $\gamma = 90$ град.

Як видно з (табл. 1 (г)), для двошарового покриття I(ц)+II(ф) на карбоновому волокні УТМ-8, яке утворене за цинковою (перший шар) та модифікованою формальдегідною (другий шар) технологіями, домінує фаза  $\text{Cu}^0$  (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю ( $J_2 = 100\%$  для  $2\theta_2 = 43,031$ град.;  $J_3 = 37\%$  для  $2\theta_3 = 50,152$ град.;  $J_4 = 23\%$  для  $2\theta_4 = 73,809$ град.) зі сталими ґратки:  $a, b, c = 0,36303(16)$ нм,  $\gamma = 90$ град. На дифрактограмі виявлений лише один пік малої інтенсивності  $\text{Cu}_2\text{O}$  (hkl 111) ( $J_1 = 2\%$  для  $2\theta_1 = 36,128$ град.) зі сталими ґратки:  $a = 0,42965$  нм;  $b, c = 0,43025(0)$ нм,  $\gamma = 90$ град. Порівняння даних табл. 1 (в) та табл. 1 (г) явно підтверджує, що відновлення  $\text{Cu}^0$  відбувається, якщо покриття волокна здійснюється у послідовності нанесення шарів: I(ц)+II(ф).

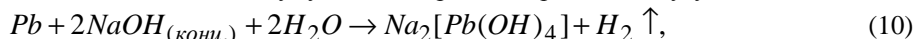
Якщо карбонове волокно УТМ-8 покрито трьома шарами (перший і другий шар – за цинковою, а третій – за модифікованою формальдегідною технологіями) I(ц)+II(ц)+III(ф), то вміст фази  $\text{Cu}^0$  ще більше зростає (табл. 1 (є)), при цьому ці результати близькі до тих, що наведені в табл. 1 (г): домінує фаза  $\text{Cu}^0$  (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю ( $J_2 = 100\%$  для  $2\theta_2 = 43,031$ град.;  $J_3 = 37\%$  для  $2\theta_3 = 50,152$ град.;  $J_4 = 23\%$  для  $2\theta_4 = 73,809$ град.) зі сталими ґратки:  $a, b, c = 0,36292(16)$ нм,  $\gamma = 90$ град. На дифрактометрі виявлений лише один пік малої інтенсивності  $\text{Cu}_2\text{O}$  (hkl 111) ( $J_1 = 2\%$  для  $2\theta_1 = 36,128$ град.) зі сталими ґратки:  $a = 0,43025(0)$ нм,  $b, c = 0,42985(0)$ нм,  $\gamma = 90$ град.). Таким чином, чергування покриття КВ міддю за цинковою, а потім модифікованою формальдегідною технологіями приводить до майже повного відновлення  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{Cu}^0$ . Ці процеси відбуваються в однаковій мірі на двох досліджених типах карбонових волокон УТМ-8 та текарм, які відрізняються вихідними органічними ГЦ-волокнами і технологією термообробки. Тришарове покриття на карбоновому волокні текарм (перший і другий шари – за цинковою, а третій – за модифікованою формальдегідною технологіями) складається майже з однієї фази  $\text{Cu}^0$  (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю піків  $J_2 = 100\%$  для  $2\theta_2 = 43,110$ град.;  $J_3 = 36\%$  для  $2\theta_3 = 50,297$ град.;  $J_4 = 20\%$  для  $2\theta_4 = 73,809$ град. зі сталими ґратки:  $a, b, c = 0,36273(15)$ нм,  $\gamma = 90$ град.; на дифрактограмі спостерігається лише один пік малої інтенсивності, що віднесений до  $\text{Cu}_2\text{O}$  (hkl 111):  $J_1 = 3\%$  для  $2\theta_1 = 36,273$ град. (сталі ґратки:  $a, b, c = 0,42859(0)$ нм,  $\gamma = 90$ град.).

Якщо карбонове волокно покрито чотирма шарами I(ц)+II(ц)+III(ц)+IV(ф) (перші три шари – за цинковою технологією, четвертий шар – за формальдегідною технологією), то практично  $\text{Cu}_2\text{O}$  повністю відновлюється: домінує фаза  $\text{Cu}^0$  (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю  $J_2 = 100\%$  для  $2\theta_2 = 43,031$ град.;  $J_3 = 47\%$  для  $2\theta_3 = 50,302$ град.;  $J_4 = 23\%$  для  $2\theta_4 = 73,809$ град. та  $\text{Cu}_2\text{O}$  (hkl 111) із інтенсивністю  $J_1 = 1\%$  для  $2\theta_1 = 36,128$ град.

**4. Модифікація мідного покриття на карбоновому волокні.** Модифікацію мідного покриття на карбоновому волокні здійснювали шляхом міднення волокна у присутності наддрібнокристалічного PbS. Пошук технології отримання наддрібнокристалічних частинок PbS здійснювали за [16-19], отримуючи гідроксипломбат натрію під час взаємодії Плюмбуму з лугами в присутності сильних окисників:

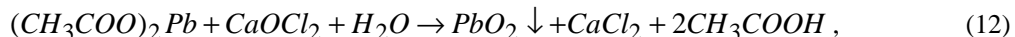
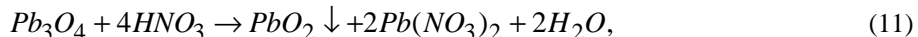


або гідроксипломбіт натрію під час взаємодії Плюмбуму з концентрованим розчином луґу:



з яких, під час взаємодії з тіосечовиною, отримували PbS.

Іншим шляхом на першому етапі отримували PbO<sub>2</sub>:



а на другому етапі отримували гідроксиплюмбат натрію:

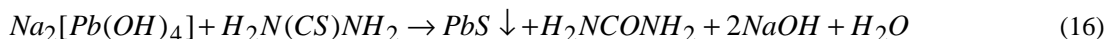
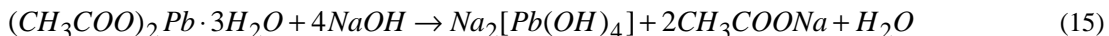


Пошук відбувся і у безпосередньому отриманні PbS при взаємодії:



За цими технологіями наддрібнокристалічного PbS отримати не вдалося.

Тому синтез PbS здійснювали у лужному середовищі при додаванні до ацетату тіосечовини за хімічними реакціями (15)-(16):



За реакціями (15)-(16) в об'ємі розчину та на поверхні карбонового волокна отримали наддрібнокристалічні частинки PbS. Крім того, такі частинки добре осідали на омідненому карбоновому волокні, утворюючи щільне покриття, та на покритті PbS на волокні при мідненні утворювався щільний шар Cu<sup>0</sup> або Cu<sup>0</sup>+Cu<sub>2</sub>O.

X-проміневим аналізом отримали дифрактограми: карбонових волокон УТМ-8 і текарм, покритих PbS; твердої фази, видаленої з об'єму розчину при нанесенні PbS на карбонове волокно; карбонового волокна УТМ-8 і текарм, покритих двома шарами: PbS [перший шар (I)] + Cu [другий шар (II)] (за цинковою технологією); карбонового волокна текарм і УТМ-8, покритого двома шарами: PbS (I) + Cu (II) (за модифікованою формальдегідною технологією); Cu (I) (за модифікованою формальдегідною технологією) + PbS (II); твердої фази, видаленої з об'єму розчину мідніння при нанесенні PbS на карбонове волокно з покриттям Cu<sup>0</sup> за модифікованою формальдегідною технологією; карбонового волокна УТМ-8, покритого трьома шарами: Cu [перший шар (I)] за модифікованою формальдегідною + Cu [другий шар (II)] за модифікованою формальдегідною технологіями + PbS [третій шар (III)]; Cu (I) за цинковою + Cu (II) за цинковою технологіями + PbS (III); Cu (I) за модифікованою формальдегідною + Cu (II) за цинковою технологіями + PbS (III); Cu (I) за цинковою + Cu (II) за модифікованою формальдегідною технологіями + PbS (III).

Порівняння дифрактограм карбонового волокна УТМ-8 і текарм, покритого PbS, приводить до висновків, що стан поверхонь карбонових волокон, що утворилися за відмінними технологіями впливають на стан як основної фази PbS, так і комплексів Pb (Ag) та PbO (Ag), PbO<sub>2</sub> (Ag). Для підтвердження цього висновку з об'єму робочого розчину покриття PbS на карбонове волокно була видалена тверда фаза, фазовий склад якої містить лише PbS, неідентифіковані відбиття спектру відсутні, тобто в об'ємі відсутні комплекси Pb (Ag) та PbO (Ag), PbO<sub>2</sub> (Ag). Для фази PbS характерні рефлекси hkl 002, 111, 022, 113, 222, 004, що відповідає дифрактограмі текарм + PbS. Це дає підстави стверджувати, що невідмита поверхня УТМ-8 після продуктів взаємодії Карбону з CH<sub>4</sub>, антипіренами сполук P і B та продуктів розкладу органічного волокна за температури відпалу 723 К створює іншу за властивостями поверхню під час подальшого відпалу за 1123 К, що впливає на процеси осадження PbS та утворення комплексів.

Порівняння дифрактограм карбонових волокон УТМ-8 і текарм, покритих двома шарами: PbS (I) + Cu (II) (за цинковою технологією) показує, що зміна технології отримання карбонового волокна (з технології УТМ-8 на технологію текарм) привела до: появи піка, що віднесено до Cu<sup>0</sup>; зменшення у ~2 рази числа неідентифікованих піків (з 16 до 7) та їх інтенсивності з 1 – 17 % [середня (ср.) 6,38 %] до 2 – 6% (ср.4,14 %), що підтвердило значний вплив поверхневих сполук вихідного карбонового волокна і на процес оміднення за цинковою технологією його поверхні, покритої PbS.

Порівняння дифрактограм карбонового волокна УТМ-8 і текарм, покритого двома шарами: PbS (I) + Cu (II) (за модифікованою формальдегідною технологією) і Cu (I) (за модифікованою формальдегідною технологією) + PbS (II) показує, що зміна послідовності нанесення шарів на карбонові волокна з PbS (I) + Cu (модифікована формальдегідна технологія) (II) на Cu (модифікована формальдегідна технологія) (I) + PbS (II) з одночасною зміною волокна з текарма на УТМ-8 приводить до зникнення піків Cu<sub>2</sub>O.

Порівняння дифрактограм карбонового волокна УТМ-8, покритого трьома шарами: Cu (I) за модифікованою формальдегідною + Cu (II) за модифікованою формальдегідною технологіями + PbS (III) та Cu (I) за цинковою + Cu (II) за цинковою технологіями + PbS (III), показує, що перехід від формальдегідної до цинкової технології нанесення перших двох мідних шарів під час формування тришарового покриття (PbS (III шар)) приводить до появи відбиття у спектрі піка Cu<sub>2</sub>O малої інтенсивності.

Порівняння дифрактограм карбонового волокна УТМ-8, покритого трьома шарами: Cu (I) за модифікованою формальдегідною + Cu (II) за цинковою технологіями + PbS (III) та Cu (I) за цинковою + Cu (II) за модифікованою формальдегідною технологіями + PbS (III), показує, що зміна технології міднення (I + II) шарів з наступним нанесенням PbS (III) з Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (I) + Cu (за цинковою технологією) (II) на Cu (за цинковою технологією) (I) + Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (II) приводить до зростання числа неідентифікованих піків з 2 до 4 та їх інтенсивності від 3-7% до 6-19%.

**Висновки.**

1. Вміст міді  $\text{Cu}^0$  у покритті  $\text{Cu}^0 - \text{Cu}_2\text{O}$  можна збільшити за рахунок багатошарового покриття почергово цинковою [перші шари: (I); (I+II); (I+II+III)] та модифікованою формальдегідною [(II); (III); (IV) шари відповідно] технологіями.

2. При захисній дії PbS (III шар), обидві змінні технології нанесення: Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (I шар) + Cu (за цинковою технологією) (II шар) та Cu (за цинковою технологією) (I шар) + Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (II шар), мають позитивний ефект, але перевагу слід надати технології Cu (за цинковою технологією) (I шар) + Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (II шар) + PbS (III шар).

**Література**

1. Бурга А.И., Дубкова В.А., Кобета А.В. Антифрикционные материалы на основе термопластов, армированных металлоуглеродными волокнами // *Материалы Международ. Симпозиума «Трение фрикционных материалов»*, т.1. – Ярославль, 1991. – С. 45-49.
2. Гаркунов Д.Н. Триботехника. – М.: Машиностроение, 1985. – С. 267-319.
3. Поляков А.А., Гаркунов Д.Н. Избирательный перенос // *Трение, изнашивание и смазка. Справочник, Кн.2 / Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина.* – М.: Машиностроение, 1979. – С.23-48.
4. Повышение износостойкости на основе избирательного переноса / Под ред. Д.Н. Гаркунова. – М.: Машиностроение, 1977. – 215с.
5. Способ получения антифрикционной композиции «флубон»: А.с. №1736171 (СССР) / Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник. Заяв. №4741996 від 3.10.89. Оpub. 22.01.92.
6. Сіренко Г.О. Створення антифрикційних композиційних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. ...доктора техн. наук. – К.: Ін-т матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, 1997. – 431с.
7. Сіренко Г.О., Федоришин О.І., Мідак Л.Я. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2006. – т.7, № 2. – С. 274-288.
8. Шалкаускас М., Вашкаліс А. Химическая металлизация пластмас. – Л.: Химия, 1985. – 144 с.
9. Способ химического меднения углеродных материалов: А.с. №1604862 (СССР) / В.Н. Кириченко, Г.А. Сиренко, Л.М. Кириченко. Заяв. №4465219 від 16.05.88. Оpub. 7.11.90.
10. Сіренко Г.О., Квич М.Б., Кириченко В.І. Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2006. – Т.7, №3. – С. 544-550.
11. Квич М.Б., Сіренко Г.О., Кириченко В.І. Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна // *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В.Стефаніка. Серія Хімія, Вип. V.* – 2008. – С. 84-91.
12. Сіренко Г.О., Шийчук О.В. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнення полімерів // *Композиційні полімерні матеріали.* – 2003. – т.25, № 1. – С. 49-53.
13. Антифрикционные термостойкие полимеры / Г.А.Сиренко, В.П.Свидерский, В.Д.Герасимов, В.З.Никонов. – К.: Техніка, 1978. – 246 с.
14. Кириченко В.И., Сиренко Г.А., Кириченко Л.М. Получение и работоспособность антифрикционных материалов с медненным наполнителем // *Вопросы химии и химической технологии.* – 1991. – № 94. – С. 113-118.
15. Кириченко В.І., Сіренко Г.О., Кириченко Л.М. Трибоактивація хімічних процесів у нових високоефективних композитних матеріалах // *Тези допов. наук.-практ. конф. «Науково-місткі технології подвійного призначення».* – К., 1994. – с. 76.
16. Реми Г. Курс неорганической химии. – Москва: Химия, 1963. – С. 250-254.
17. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – Москва: Химия, 1981. – С. 379-392.
18. Раецкая Ю.И. Свинец // *БСЭ.* – Т. 23. – 1976. – С. 77-78.
19. Андреев В.М. Свинец // *Краткая химическая энциклопедия.* – Москва: Химия. – 1965.

Надійшла 21.05.2012 р.

Статтю представляє: д.т.н. Сіренко Г.О.