

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии PhD по специальности 6D072000- «Химическая технология неорганических веществ» **Абжалова Рамшада Садыковича**
на тему «Разработка технологии химических покрытий с использованием фотохимических процессов»

Актуальность работы. Металлизация непроводящих материалов позволяет получать изделия с совершенно новыми функциональными и декоративными, защитными свойствами. Традиционно к материалам, подлежащим металлизации, относятся различные полимеры (пластмассы), стекло, керамика, волокна (хлопок, синтетика), натуральные материалы и т. д. В целом металлизированные пластмассы стали очень важным композитным материалом как в быту, так и в промышленности. Сегодня технология химической покрытий стремительно развивается в связи с прогрессивным характером науки и технологий. Актуальным является получение многофункциональных и прочных покрытий на поверхности из различных материалов. Во многих развитых странах активно ведутся работы по увеличению или изменению свойств диэлектрических материалов путем нанесения на их поверхности покрытия. Среди таких покрытий большое значение имеет процесс нанесения на диэлектрические материалы покрытий из меди, серебра, золота и никеля. Такие пленки обладают рядом полезных свойств, поэтому они широко используются в различных областях современной науки и техники: химии и медицине, электронике, авиакосмической и авиационной промышленности, при изготовлении декоративных изделий и т.д. Нанесения металлических покрытий на диэлектриков может быть использована в машиностроении, автомобилестроении и приборостроении, а также при производстве бытовой техники. Экономическая и экологическая эффективность получения металлических покрытий на поверхности диэлектрических материалов высока. Палладий и его соли традиционно используются в качестве восстановителей при производстве таких пленок, которые обладают несколькими свойствами.

Сегодня актуально получение многофункциональных полезных покрытий на поверхности различных бытовых, медицинских и специальных материалов в больших масштабах. Актуальность усиления технологии получения покрытий с защитными, декоративными и токопроводящими свойствами на поверхности диэлектрических и тканевых материалов со временем возрастает. Такая покрытия может быть использована при производстве медицинских изделий, различной военной формы, спортивной одежды, чехлов для оружия, а также изделий, способных защитить от различных микроорганизмов.

В частности, медные и серебряные пленки обладают высокими защитными бактерицидными свойствами. Например, бактерицидная способность золота в 2-3 раза ниже, чем у серебра. Для повышения

бактерицидных свойств покрытий из этих металлов необходима разработка технологии получения смешанных покрытий. Увеличивая бактерицидные свойства металлов (меди, серебра), они усиливают бактерицидную способность друг друга. Однако из-за сложности и стоимости методов получения тонких пленок из этих металлов существует необходимость в разработке и исследовании эффективных технологических методов.

Теоретически известно, что большинство одновалентных соединений металлов (меди и серебра) в подгруппе меди легко разлагаются под действием света при небольшом нагревании. Кроме того, галогениды этих металлов относятся к бинарным полупроводникам. То есть существует связь между свойствами полупроводников и свойствами светочувствительности.

Существует множество методов получения металлических покрытий на диэлектрические поверхности. Но некоторые из них требуют сложного и дорогостоящего оборудования или проходят через различные восстановители. Основное преимущество фотохимического метода состоит в том, что нет необходимости добавлять восстановитель в реакционную среду. Фотохимический процесс обеспечивается фотонами света. Это снижает сложность и стоимость технологии. По результатам работы разработаны инновационные эффективные методы фотохимического получения меди и ее аналогов, изучены их бактерицидные свойства и доказана их устойчивость к известным бактериям.

Цель и задачи исследования. Разработка технологии фотохимического осаждения пленок меди и серебра на различные диэлектрические материалы, разработка механизма фотохимического разложения и исследование физико-химических, механических и бактерицидных свойств пленок, полученных фотохимическим способом. При анализе фотохимических покрытий использовались надежные, современные методы физико-химического анализа. Состав и структура пленок различных образцы изучались на растровом электронном микроскопе ISM-6490-LV (JEOL, Япония) и дифрактометре D8 Advance (Bruker).

В зависимости от цели работы планируется решить следующие задачи:

- определение оптимальных физико-химических параметров процесса получения медных и серебряных покрытий;
- внедрение (I) валентного хлорида меди с полупроводниковыми свойствами на поверхность твердофазных диэлектрических материалов;
- определить кинетические характеристики фотохимического процесса, используемого при производстве медных и серебряных покрытий;
- определить защитную способность медных и серебряных покрытий от вредных электромагнитных лучей;
- определить эффективность фотохимической активации методом химического никелирования газофазным фосфином;
- исследование бактерицидных свойств медных и серебряных покрытий;
- разработка принципиальной схемы производства медных и серебряных покрытий с использованием фотохимических процессов;

- математическая обработка процесса восстановления хлорида меди на поверхности хлопчатобумажной ткани.

Методы исследования: в исследовании использованы современные физические и химические, физико-химические методы, растровый электронный микроскоп (РЭМ, JSM6490 LV JEOL), спектральный электронный микроскоп (СЭМ, NOVA 2000 Nano-SEM), D8 Advance (Bruker) маркалы дифрактометрі.

Объекты исследования. Хлопчатобумажная ткань (AA011228), пластмасса и стекло.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Защитные свойства тканевых материалов модифицированных пленками меди и серебра от вредного воздействия электромагнитных волн бытовых приборов (сотового телефона и выпрямительного устройства) измеренного с помощью детекторов SM204-SOLAR и DT-1130 показывают снижение плотности потока этих волн на 96-97%.
2. Оптимальными условиями для активирования поверхности тканевых материалов частицами меди или серебра фотохимическим методом являются концентрация соответственно CuCl_2 50-100 г/л, AgNO_3 1-10 г/л, экспонирование под лучами солнца при температуре 25-40⁰С в течение 40-60 минут.
3. Для получения пленок меди и серебра рекомендуемая плотность потока солнечного света составляет соответственно 1000-1200 Вт/м² и 500-600 Вт/м².
4. Результаты исследований антибактериальных свойств модифицированных материалов показывают, что их бактерицидная способность против бактерий *St. Epidermidis* проявляется в Ag (24 мм (100%)), Cu-Ag (22 мм (91%)), Cu (19 мм (82%)).
5. Путем дополнительной обработки фосфином получены никельсодержащие пленки. СЭМ изображения показали, что при фотохимической активации на поверхности диэлектрика образуется пленка содержащая 38,27% Ni, на которую гальваническим путем можно осадить никель требуемой толщины.

Научная новизна работы. В соответствии с целью работы разработана технология фотохимического осаждения покрытий из меди и серебра на различные диэлектрические материалы, изучены их механические, физико-химические и бактерицидные свойства.

В диссертации получены следующие научные результаты:

1. Впервые установлена связь между содержанием дисперсных частиц металла в поверхностном слое диэлектрика, полученных при использовании фотохимических процессов, и изменением степени черноты поверхности. Это позволило использовать эту величину в качестве индикатора при фотохимических исследованиях.
2. Впервые осуществлен процесс получения частиц серебра на основе полупроводникового хлорида серебра полученного трансформацией монохлорида меди (получен патент на полезную модель № 4342).

3. Разработана научно обоснованная методика проведения исследований в области фотохимических процессов (авторское свидетельство №4911).
4. Впервые предложено фотохимическое активирование поверхности диэлектрика перед нанесением химического покрытия (получен патент на полезную модель № 5088).
5. Впервые выявлена светочувствительность процессов протекающих в бинарных полупроводниковых пленках галогенидов металлов подгруппы меди, позволяющая проводить избирательную металлизацию диэлектриков.
6. Впервые определена защитных способность (96-97%) покрытий на поверхности диэлектрических материалов, полученных фотохимическим восстановлением от вредных, резких солнечных лучей.
7. Впервые показано, что движущей силой фотохимического восстановления галогенидов металлов подгруппы меди на поверхностях хлопчатобумажных тканей является фотоокисление молекул целлюлозы входящих в состав ткани.
8. В поверхностном слое хлопчатобумажного материала изучена устойчивость пленок с содержанием меди и серебра, полученных фотохимическим методом, к бактериям *S.epidermidis* (тест-культура ATCC 14990) (серебро (24 мм (100%)), медь-серебро (22 мм (91%)), медь (19 мм (82%)).
9. Осуществлен процесс образования фосфида меди путем обработки монохлоридной пленки меди газообразным фосфином.
10. Разработана аналоговая простая технология получения медных, никелевых и серебряных покрытий с применением фотохимических процессов на поверхности диэлектрических материалов.
11. Определены оптимальные параметры осуществления процесса фотохимического восстановления (50-200г/л по концентрации CuCl_2 , AgNO_3 1-20 г/л, 40-60минут по времени, 25-40⁰С по температуре, CuCl_2 -1000-1200Вт/м² по плотности потока солнечного света, AgNO_3 - 500-600Вт/м²).
12. Применены методы математического планирования процесса образования металлической меди в результате восстановления хлорида меди (II), установлены линейные и квадратичные функции.

Теоретическая и практическая значимость результатов. По результатам исследований разработана простая аналогичная технология получения покрытий из меди, никеля и серебра на поверхности диэлектрических материалов с использованием фотохимических процессов и метод активации поверхности диэлектрических материалов перед металлизацией. Результаты исследований показали высокую теоретическую и практическую ценность металлизации поверхностей диэлектрических материалов и получения наноразмерных покрытий с многофункциональными свойствами.

Полученные результаты внедрены в учебный процесс и производству на кафедре «Химическая технология неорганических веществ» университета им. М. Ауэзова.

Связь с научно-исследовательскими работами и государственными программами. Диссертационная работа выполнена в соответствии с научным направлением Южно-Казахстанского университета имени М.Ауэзова, проводимым в рамках госбюджетной темы Б-16-02-03 НИР кафедры ХТНВ «Композиционные покрытия различного функционального назначения».

Личный вклад докторанта. Проведен анализ литературных данных и патентные исследования по теме диссертации. Сам автор выполнил анализ, формулировку, обобщение и обработку результатов экспериментальных исследований на основе реализации намеченного направления исследований, определения целей и задач и анализа литературы, представления материалов на научных конференциях и в форме научных трудов.

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления статьи *Studies of the Application of Electrically Conductive Composite Copper Films to Cotton Fabrics* в журнале *Journal of Composites Science*. 2022, 6, 349. <https://doi.org/10.3390/jcs6110349>.

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления статьи *Chemical Copper Plating of Cotton Fabrics by Photochemical Activation of the Surface* в журнале *Revista de Chimie (Rev. Chim., 71 (8), 2020, –P. 90-97. Bucharest. Romania)*.

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления статьи *Photochemical Method of Depositing Silver Films on the Surface Cotton Fabrics* в журнале *Oriental Journal of Chemistry* (2018; 34(6). –P. 2755-2761, India).

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления статьи *Способ нанесения пленок серебра на поверхность хлопчатобумажных материалов* в журнале *Вестник КазНУ* (№1 (131) 2019. -С.571-576).

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления статьи *Получение антибактериальных медьсодержащих нанопленок на диэлектрических поверхностях* в журнале *Вестник КазНУ* (№5 (141) 2020.747-753 б).

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления статьи *Combined Method of Nickel Plating of Cotton Fabrics* в журнале *Revista de Chimie (Rev. Chim., 71 (12), 2020, –P. 76-84. Bucharest. Romania)*.

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления статьи *Химические меднение диэлектрических*

материалов фотохимической активацией в сборнике Proceedings of III International scientific practical conference “Post-crisis development of education and science in Europe and Asia” (2020, –P. 112-118. Aachen, Germany).

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления статьи Obtaining chemical copper coating of dielectric materials by photochemical activation of surface в журнале International conference on integrated innovative development of Zarafshan region: achievements, challenges and prospects (2019. –P.322-327.. Uzbekistan. Navoi).

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления статьи Использование бромидов меди для фотохимического серебрения тканей в сборнике международной научно-практической конференции «Ауэзовские чтения - 16» (2018, -С. 291-294).

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления статьи Method for introducing graphite and titanium dioxide into composite coatings в сборнике международной научно-практической конференции «ICITE – 2018» (2018. Volume I. –P.272-277).

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления статьи Chemical copper plating of metallic and non-metallic materials by photochemical activation of surface в сборнике международной научно-практической конференции «ICITE – 2019» (2019. Volume II. –P.338-343).

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления статьи Метод химического меднения путем активации поверхности диэлектрических материалов без палладия в сборнике международной научно-практической конференции «Куатбековские чтения: уроки независимости» (2021. II том, -С. 4-6).

Докторант подготовил экспериментальные данные для публикации монографии «Получение функциональных пленок на диэлектрических материалах» (2018. УДК 621.793. ББК 34. П 53. Типография «Алем». Шымкент).

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления патента на полезную модель №4133 (Опубл. В бюл. №4342 от 04.10.2019г) на Способ нанесения пленок серебра на поверхность хлопчатобумажных материалов.

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов для оформления патента на полезную модель №5088 (Опубл. В бюл. №5088 от 26.06.2020г) на Способ активирования поверхности диэлектриков перед химической металлизацией.

Докторант принимал непосредственное участие в получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации результатов экспериментов для выдачи авторского свидетельства на метод фотохимического восстановления галогенидов меди металлов (№4911 14.08.2019).

Информация о публикациях. По результатам исследования опубликована 1 монография, 16 статей, в том числе 3 статьи в изданиях, утвержденных приказом Комитета по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан, 2 статья в высокорейтинговых журналах (входит в Scopus и Web of Science), 7 статьи опубликованы на международных научно-практических конференциях за рубежом, 2 статьи в научных трудах ЮКУ им. М. Ауэзова, 3 статьи в сборнике научных трудов магистрантов, PhD студентов и молодых ученых ЮКУ им. М. Ауэзова. Получено патенты на 2 полезные модели Республики Казахстан (патент ПМ №4342 опубликовано 04.10.2019; патент ПМ №5088 опубликовано 26.06.2020). Кроме того, по результатам научно-исследовательской работы было получено 2 авторских свидетельства (№949 от 13.12.2018; №4911 от 14.08.2019) на опубликованные работы.

Структура и объем диссертации. Научная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Диссертация представлена на 152 страницах, включает 67 рисунков, 24 таблиц. Библиография содержит список научно-технической литературы, состоящий из 179 оригинальных работ отечественных и зарубежных авторов.