

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті

ӘОЖ 544.522.1

Қолжазба құқығында

АБЖАЛОВ РАМШАД САДЫКОВИЧ

**Фотохимиялық процестерді қолдану арқылы химиялық
қаптамалар технологиясын әзірлеу**

6D072000 - Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы

философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Отандық ғылыми кеңесшілер:
т.ғ.д., профессор Сатаев М.С.
т.ғ.к., доцент Қошқарбаева Ш.Т.

Шет елдік ғылыми кеңесші:
Ташкент химия-технологиялық
институтының профессоры, техника
ғылымдарының докторы Эркаев А.У.

Қазақстан Республикасы
Шымкент, 2023

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР АНЫҚТАМАЛАР БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР КІРІСПЕ

1	ӘДЕБИ ШОЛУ. ДИЭЛЕКТРЛІК МАТЕРИАЛДАРДЫ МЕТАЛДАНДЫРУ ПРОЦЕСІ	13
1.1	Диэлектрлік материалдар туралы түсініктеме.....	13
1.2	Диэлектрлік беттердегі металл қаптамаларын алу әдістері және олардың қасиеттеріне шолу.....	15
1.2.1	Мыстың физика-химиялық қасиеттері.....	25
1.2.2	Химиялық мыстау процесіне шолу.....	28
1.2.3	Никельдің физика-химиялық қасиеттері.....	30
1.2.4	Химиялық никельдеу процесіне шолу.....	32
1.2.5	Күмістің физика-химиялық қасиеттері. Химиялық күмістеу процесі	34
1.2.6	Күміс нанобөлшектерінің қасиеттері және алу технологиясы.....	40
1.2.6.1	Күміс нанобөлшектерін алу.....	40
1.2.6.2	Күміс нанобөлшектері қолданылатын салалар.....	41
1.3	Фотохимия. Фотохимиялық процестер.....	42
1.4	Бактерицидтік қабықшаларға сипаттама.....	48
2	ЗЕРТТЕУ НЫСАНДАРЫ МЕН ӘДІСТЕРІ	51
2.1	Зерттеу нысандары.....	51
2.2	Зерттеу әдістері.....	51
2.2.1	Қаптама алу әдістері.....	51
2.3	Қаптамалардың қалыңдығын және бактерицидтік қасиеттерін анықтау әдістемесі.....	56
2.4	Қаптама сапасына бақылау жасау.....	65
3	ФОТОХИМИЯЛЫҚ ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРУ АРҚЫЛЫ МЕТАЛЛ ҚАПТАМАЛАРЫН АЛУДЫҢ МЕХАНИЗМІ, ХИМИЗМІ, ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ЖӘНЕ КИНЕТИКАЛЫҚ КӨРСЕТКІШТЕРІ	67
3.1	Мыстың мақта-мата бетінде фотохимиялық тұну механизмі.....	67
3.2	Металл түзілу процесінің кинетикалық заңдылықтары.....	75
3.3	Фотохимиялық тотықсыздандыру арқылы мыс қаптамаларын алу және зерттеу.....	81
3.4	Фотохимиялық тотықсыздандыру арқылы никель қаптамаларын алу және зерттеу	91
3.5	Фотохимиялық тотықсыздандыру арқылы күміс қаптамаларын алу және зерттеу.....	104
3.6	Мата бетіндегі мыс және күміс құрамды қаптамалардың рентген-фазалық талдауы.....	114
3.7	Газфазалы тотықсыздандырғыш қатысында диэлектрлік материал бетінде химиялық қаптама алу.....	118

3.8	Фотохимиялық тотықсыздандыру арқылы қаптама алудың принципіалды сызбасы.....	121
4	ФОТОХИМИЯЛЫҚ ЖОЛМЕН АЛЫНҒАН ҚАПТАМАЛАРДЫҢ ҚАЛЫҢДЫҒЫН, ДОЗИМЕТРЛІК КӨРСЕТКІШТЕРІН ЖӘНЕ БАКТЕРИЯҒА ҚАРСЫ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ.....	123
4.1	Фотохимиялық қабықшалардың қалыңдығын анықтау.....	123
4.2	Фотохимиялық қаптамаларға дозиметрлік талдау жасау.....	124
4.3	Металданған үлгілердің бактерияға қарсы қасиетін зерттеу.....	125
4.4	Мыс (II) хлоридінің металдық мысқа дейін тотықсыздану процесі бойынша тәжірибелік мәліметтердің математикалық өңделуі.....	131
	ҚОРЫТЫНДЫ.....	135
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ.....	136
	ҚОСЫМША А – Сынақ-енгізу актісі «AzalaTextile».....	148
	ҚОСЫМША Ә – Сынақ-енгізу актісі «Шымкент механика зауыты»	150
	ҚОСЫМША Б - Оқу процесіне енгізу актісі.....	152

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Бұл диссертацияда төмендегі стандарттарға сілтемелер қолданылды:

МЕСТ 7.1-84. Ақпарат, кітапханалық және баспа ісі бойынша стандарттар жүйесі. Құжаттың библиографиялық сипатталуы. Жалпы талаптар мен құрастыру ережелері.

МЕСТ 7.9-95 (ISO 214-76). Ақпарат, кітапханалық баспа ісі бойынша стандарттар жүйесі. Реферат және аннотация. Жалпы талаптар

МЕСТ 4165-78. Реактивтер. Мыс (II) сульфаты (5-сулы). Техникалық шарттар.

МЕСТ 1277-75. Реактивтер. Күміс (I) нитраты. Техникалық шарттары.

МЕСТ 4164-79. Реактивтер. Мыс (II) хлориді. Техникалық шарттары.

МЕСТ 1770-74. Зертханалық өлшегіш шыны ыдыстар. Цилиндрлер, мензуркалар, колбалар, пробиркалар. Жалпы техникалық шарттар.

МЕСТ 25336-82. Зертханалық шыны ыдыстар мен құрал-жабдықтар. Түрлері, негізгі параметрлері мен өлшемдері.

МЕСТ 9.305-84. Металдық және металл емес бейорганикалық қаптамалар өндірісінің технологиясы.

МЕСТ 9.008-82. Қаптамалар. Терминдер.

МЕСТ 9.306-85. Қаптамалар. Белгіленулер.

МЕСТ 9.313-89. Пластмассадағы қаптамалар.

МЕСТ 9.060–75. Маталар. Микробиологиялық жойылымға қарсы тұрақтылықты зертханалық жағдайда сынау әдісі.

ҚР СТ ISO 20743-2012. Тоқыма. Бактерияға қарсы өңделімі бар бұйымдардың бактерияға қарсы белсенділігін анықтау.

АНЫҚТАМАЛАР

Бұл диссертациялық жұмыста төмендегі терминдерге сәйкес анықтамалар пайдаланылған:

Диэлектрлік материалдар – электрөткізгіштігі бойынша металдар мен жартылай өткізгіштерден нашар болатын, электр кедергісі мәні өте жоғары ($j = 10^{-6}/10^{-16}$ Ом·м), қатты, сұйық және газ тәрізді болып келетін заттар.

Фотохимиялық реакциялар– химиялық реакцияға түсетін заттардың бірі сәуле квантын өзіне сіңіріп, нәтижесінде өзі белсенді бөлшекке айналып одан әрі жүретін реакциялар.

Фотон – жарық жылдамдығымен қозғалатын электромагниттің квант бөлшегі.

Фотохимиялық белсендіру – химиялық металдандыруға дейінгі металданатын дене бетінде белсенді қабат алу процесі.

Майсыздандыру – бұл өңделетін материалды физикалық тұрғыда өзгеріске ұшыратпай яғни, ерітпей, сонымен бірге оның ісінуін және шытынауын болдырмай, оның бетіндегі май дақтарын жою процесі.

Қышқылмен өңдеу (травление) – бұл материал бетінің химиялық құрамы мен құрылысының өзгеруімен жүретін химиялық процесс.

Қаптама – қапталушы беткі қабатта жасанды түрде алынатын материалдың бір немесе бірнеше қабаттары;

Қаптама қалыңдығы – қапталушы негізгі материалдың беткі қабаты мен қабықшаның сыртқы қабаты арасындағы арақашықтық;

Қаптама алудың химиялық әдісі– электр тогының көмегінсіз металл не болмаса металл емес бейорганикалық қаптаманы сұйық фазалы тұз ерітінділерінде алу тәсілі;

Бактерицидтік қаптама – химиялық әдіс көмегімен алынатын бактерицидтік қабілеті барметалдық қаптамалар.

Staphylococcus epidermidis – патогенді кокктардың, яғни патогенді, пішіні шар тәрізді, мөлшері 0,5-1,5 мкм болатын бактериялар тобы.

Эндо ортасы– әртүрлі бактерияларды өсіруге арналған дифференциал-диагностикалық тағам ортасы.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

δ – қаптаманың қалыңдығы, мкм;
 τ – процестің ұзақтылығы, мин;
t- температура;
h ν - жарық кванты;
рН – сутектік көрсеткіш
 γ - алынатын қабаттың салмағы, г
d - тығыздық, г/см³
S - аудан, см³
% - пайыз
мг – миллиграмм
м² – шаршы метр
м³ – текше метр
мкм – микрометр
нм – нанометр
мкЗв – микрозиверт
сағ – сағат
г – грамм
л – литр
E⁰ - тепе-теңдік потенциалы, В
E_{ст} – стационарлы потенциал, В
АБС - пластиктер;
УК - ультракүлгін сәулелері;
БПР – беттік плазмалық резонанс;
ПЭГ - полиэтиленгликоль;
Nano-SEM - сканерлеуші электрондық микроскоп;
ЭДС – энерго-дисперсионды спектроскопия;
АТСС - типтік мәдениеттердің американдық коллекциясы;
ЖСА – сарғылт-тұзды-агар тағамдық ортасы;
КТБ – колония түзуші бірлік
БАЗ - беттік активті заттар;
СЖЗ – синтетикалық жуғыш заттар;
РЭМ – растрлы электронды микроскопия.
DT-1130 – электромагнитті сәулелерді өлшеу детекторы
SM204-SOLAR – күн сәулесі өткірлігін өлшеу детекторы

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс ғылым мен техника саласының өзекті әрі іргелі бағытының бірі болып табылатын химиялық қаптамалар технологиясын дамытуға және зерттеуге бағытталған. Жұмысты орындау барысында диэлектрлік материалдар (тоқыма материалдар, пластмасса, шыны), оның ішінде мақта-мата материалдарының бетінде мыс және күміс құрамды металл қаптамаларды фотохимиялық тұндыру әдісі ұсынылды. Зиянды өткір сәулелерден және бактериялар әсерінен қорғаныштық қасиеті бар мыс және күміс құрамды қаптамалар алудың оңтайлы шарттары табылды, соның нәтижесінде заманауи физика-химиялық әдістерді қолдана отырып қарапайым күн сәулесі көмегімен мақта-мата бетінде мыс және күмісті фотохимиялық тұндырудың механизмі мен олардың қорғаныштық қасиеттері зерттелді.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Өткізгіш емес материалдарды металдандыру мүлдем жаңа функционалдық және сәндік, қорғаныштық қасиеттері бар өнімдер алуға мүмкіндік береді. Дәстүрлі түрде металдануға ұшырайтын материалдар қатарына әр түрлі полимерлер (пластмасса), шыны, керамика, талшықтар (мақта-мата, синтетикалық), табиғи материалдар және т.б. жатады. Жалпы металданған пластмасса үйде де, өндірісте де өте маңызды композиттік материалға айналды. Бүгінгі таңда химиялық қаптамалар алу технологиясы ғылым мен техниканың прогрессивті сипат алуына байланысты өте қарқынды даму үстінде. Өртүрлі материалдар беттерінде көп функциялы әрі берік қаптаулар алу өзекті мәселе болып табылады. Көптеген дамыған мемлекеттерде диэлектрлік материалдардың бетін қаптау арқылы олардың қасиеттерін арттыру немесе өзгерту жұмыстары жақсы жолға қойылған. Сондай қаптамалардың ішінде әсіресе, диэлектрлік материалдарды мыс, күміс және никель қабықшалармен қаптау процесінің маңыздылығы жоғары. Мұндай қабықшалар бірнеше пайдалы қасиеттерге ие болғандықтан оларды қазіргі заманғы ғылым мен техниканың түрлі салаларында кеңінен қолданады: химия және медицинада, электроникада, байланыс техникасында, ғарыштық және авиация саласында, декорациялық бұйымдар өндірісінде және т. б. Сондай-ақ, диэлектриктердің металмен қапталуы машина жасауда, автомобиль жасауда және аспаптар жасауда, сонымен қатар тұрмыстық техника өндірісінде қолдануға болады. Диэлектрлік материалдар бетінде металл қабықшалар алудың экономикалық және экологиялық тиімділігі жоғары болып табылады. Бірнеше қасиетке ие болатын мұндай қабықшаларды алу барысында дәстүрлі әдістер бойынша палладий және оның тұздары тотықсыздандырғыш ретінде қолданылады. Металдар тотығу-тотықсыздану процесі нәтижесінде металдық және иондық күйге ауысып отырады.

Бүгінгі таңда ауқымды масштабта медицинада және арнайы мақсаттағы түрлі материалдардың бетінде көпфункционалы пайдалы қаптамалар алу маңызды орынға қойылған. Диэлектрлік және мата материалдарының бетіне қорғаныш, декоративті және өткізгіштік қасиетке ие қаптамалар алу

технологияларын нығайту маңыздылығы уақыт өткен сайын артуда. Мұндай қаптамаларды медициналық мақсаттағы бұйымдарды, әртүрлі әскери киімдерді, спорттық киімдерді, қару-жарақтардың қақпақтарын, сондай-ақ, түрлі микроорганизмдерден қорғайтын қабілетке ие бұйымдар дайындауда пайдалануға болады.

Нақтылап айтқанда, қорғаныштық қасиеті бар яғни, бактерицидтік қасиетке ие мыс және күміс қабықшаларының қасиеттері жоғары болып табылады. Мәселен, алтынның бактерицидтік қабілеті күмістен 2-3 есе төмен. Аталған металдардан алынатын қабықшалардың бактерицидтік қасиетін көтеру үшін қоспа қабықшалар алу технологиясын әзірлеу керек. Бактерицидтік қабілеті бар металдардан (мыс, күміс) қоспа дайындау арқылы олар бір-бірінің бактерицидтік қабілетін арттырады. Алайда аталмыш металдардан өте жұқа қалыңдықтағы қаптамалар алудың дәстүрлі әдістері қолжетімсіз, яғни күрделілігі жоғары әрі өзіндік құны жоғары болғандықтан жан-жақты тиімді технологиялық әдістерді әзірлеу және зерттеудің қажеттілігі туындады.

Мыс топшасындағы металдарды диэлектрлік материалдардың бетіне ендіруге арналған көптеген әдістер бар. Алайда олардың көпшілігі өзіндік бағасы жоғары құрылғылар арқылы сонымен қатар, таптыра бермейтін бағалы тотықсыздандырғыштар қатысында орындалады. Фотохимиялық әдіспен тотықсыздандыру арқылы қаптама алудың негізгі артықшылығы реакция ортасына арнайы тотықсыздандырғыш қосу қажет емес. Фотохимиялық процестің жүруін жарық фотонымен қамтамасыз ету жеткілікті болып табылады. Бұл өз кезегінде технологияның күрделілігін және өзіндік құнын арзандатады. Зерттеу жұмысының нәтижелері бойынша мыс және күміс құрамды қаптамаларды фотохимиялық жолмен алудың озық, тиімді әдісі жасалынып, олардың физика-химиялық және бактерицидтік қасиеттері зерделеніп-зерттеліп, бактерияларға қарсы қабілетінің тұрақтылығы анықталды.

Зерттеудің мақсаты мен міндеттері. Әртүрлі диэлектрлік материалдарға мыс және күміс қаптамаларын фотохимиялық жолмен енгізу технологиясының негізін әзірлеу, фотохимиялық ыдырау механизмін жасау және фотохимиялық жолмен алынған қабықшалардың физика-химиялық, механикалық және бактерицидті қасиеттерін зерттеу. Фотохимиялық әдіспен алынған қаптамаларға талдау жасау барысында заманауи озық физика-химиялық талдау әдістері қолданылды. Сонымен қатар, растрлы электронды микроскоп (ISM-6490-LV, JEOL, Жапония) және D8 Advance (Bruker) маркалы дифрактометрі бетінде қаптамасы бар әртүрлі үлгідегі қаптамалардың құрылымы мен құрамын зерттеу мақсатында қолданылды.

Жұмыстың мақсатына сәйкес мынадай міндеттерді шешу жоспарланды:

- мыс және күміс құрамды қаптамалар алу процесінің оңтайлы физика-химиялық параметрлерін анықтау;
- жартылай өткізгіштік қабілеті бар мыс (I) хлоридін қатты фазалы диэлектрлік материалдар бетіне енгізу;

- мыс және күміс құрамды қаптамалар алу барысында қолданылатын фотохимиялық процестің кинетикалық заңдылықтарын анықтау;
- мыс және күміс құрамды қаптамалардың зиянды өткір сәулелерден қорғаныштық қабілетін анықтау;
- газ фазалы фосфин көмегімен химиялық никельдеуді жүзеге асыру арқылы фотохимиялық белсендірудің тиімділігін анықтау;
- мыс және күміс құрамды қаптамалардың бактерияға қарсы қасиеттерін зерттеу;
- фотохимиялық процестерді қолдану арқылы мыс және күміс құрамды қаптамалар алудың принципіалды сызбасын жасау;
- мақта-мата бетіндегі мыс хлоридінің тотықсыздану процесіне математикалық өңдеу жасау.

Зерттеу жұмысының ғылыми жаңалығы. Диссертациялық жұмысқа қойылған мақсатына байланысты әртүрлі диэлектрлік материалдарға мыс және күміс құрамды қаптамаларды фотохимиялық тұндырудың технологиясы жасалып, алынған қаптамалардың механикалық, физика-химиялық және бактерицидтік қасиеттері зерттелді.

Диссертациялық жұмыста келесі ғылыми нәтижелер алынды:

1. Фотохимиялық процестерді қолдану арқылы алынған диэлектриктің беткі қабатындағы дисперсті металл бөлшектерінің құрамы мен беттің қараю дәрежесінің өзгеруі арасындағы байланыс құрылды.

2. Алғаш рет мыс монохлоридін трансформациялау нәтижесінде алынған жартылай өткізгіш күміс хлориді негізінде күміс бөлшектерін алу процесі жүзеге асырылды (ПМ патенті №4342 жария. 04.10.2019).

3. Фотохимиялық процестер саласында ғылыми зерттеулер жүргізудің ғылыми негізделген әдістемесі жасалды (№4911 авторлық куәлік).

4. Алғаш рет химиялық металдандыру алдында диэлектрлік материалдар бетін фотохимиялық активтендіру әдісі (ПМ патенті №5088 жария. 26.06.2020) жасалынды.

5. Мыс топшасы металдары галогенидтерінің бинарлы жартылай өткізгіш қабықшаларында пайда болатын процестердің жарыққа сезімталдығы анықталды, бұл ары қарай диэлектриктердің таңдамалы металдануын жүзеге асыруға мүмкіндік береді.

6. Алғаш рет фотохимиялық тотықсыздандыру арқылы алынған диэлектрлік материалдар бетіндегі қаптамалардың зиянды электромагниттік сәулелерінен қорғаныштық қабілеті (96-97%) анықталды.

7. Мақта-матасының бетіндегі мыс топшасы металдары галогенидтерінің фотохимиялық тотықсыздануының қозғаушы күші мата құрамындағы целлюлоза молекулаларының фотототығыуы болып табылатындығы көрсетілген.

8. Мақта-мата материалының беткі қабатында фотохимиялық әдіспен алынған мыс және күміс құрамды қабықшалардың *S.epidermidis* (АТСС 14990 тест-мәдениеті) бактериясына қарсы тұрақтылығы (күміс (24мм (100%)), мыс-күміс (22мм (91%)), мыс (19мм (82%)) зерттелді.

9. Мыс монохлориді қабықшасын газ тәрізді фосфинмен өңдеу арқылы мыс фосфидінің түзілу процесі жүзеге асырылды.

10. Диэлектрлік материалдар бетінде фотохимиялық процестерді қолдану арқылы мыс, никель және күміс қаптамаларын алудың аналогтік қарапайым технологиясы жасалынды.

11. Фотохимиялық тотықсыздану процесін жүзеге асырудың оңтайлы параметрлері (CuCl_2 концентрациясы бойынша 50-200г/л, AgNO_3 1-20 г/л, уақыт бойынша 40-60минут, температура бойынша 25-40⁰С, күн сәулесі ағынының тығыздығы бойынша CuCl_2 -1000-1200Вт/м², AgNO_3 - 500-600Вт/м²) анықталды.

12. Мыс (II) хлоридінің тотықсыздануы нәтижесінде металдық мыс түзілу процесі бойынша математикалық жоспарлау әдістері қолданылып, сызықтық және квадраттық функциялар орнатылды.

Жұмыстың практикалық құндылығы. Орындалған зерттеу жұмыстарының нәтижелері бойынша диэлектрлік материалдар бетінде фотохимиялық процестерді қолдану арқылы мыс, никель және күміс қаптамаларын алудың жаңа аналогтік қарапайым технологиясы және металданудың алдында диэлектрлік материалдар бетін белсендіру әдісі жасалды. Жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижелері, диэлектрлік материалдардың бетін металдандыру процестерінде және көп функциялы қасиетке ие наноөлшемді қаптамаларды алудың теориялық және практикалық мәнінің жоғары екенін айқындады.

Зерттеу жұмыстарынан алынған нәтижелер өндірістік сынақ тәжірибесіне және М.Әуезов атындағы ОҚУ "Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы" кафедрасында оқу процесіне енгізілді.

Зерттеу нысаны. Мақта-мата (AA011228), пластмасса және шыны.

Зерттеу әдістері. Зерттеу жұмыстарында қазіргі заман талабына сай физикалық және химиялық, физика-химиялық әдістері, растрлы электронды микроскоп (РЭМ, JSM6490 LV JEOI), сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ, NOVA 2000 Nano-SEM), D8 Advance (Bruker) маркалы дифрактометрі пайдаланылды.

Зерттеу пәні. Фотохимиялық процестерді қолдану арқылы химиялық қаптамалар технологиясын әзірлеу.

Тақырыптың ғылыми жұмыстардың жоспарларымен байланысы. Бұл ғылыми жұмыс «М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан Университеті», «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» кафедрасының жоспарлы ғылыми-зерттеу жұмыстары аясында Б-16-02-03 "Әртүрлі функционалды мақсатта қолданылатын композициялық қаптамалар" атты мемлекеттік бюджеттік тақырыбына сәйкес орындалды және «Электрохимиялық процестер технологиясы» зертханасында және Ташкент химия-технологиялық институтының (Өзбекстан) «Электрохимия» зертханасында зерттеу жұмыстары жүргізілген.

Қорғауға ұсынылатын қағидалар:

1. Мыс және күміс қабықшасымен модифицирленген тоқыма материалдарының тұрмыстық құрылғылардағы (ұялы телефон мен реттегіш құрылғылардың) электромагнитті толқындардың зиянды әсерінен қорғаныштық қасиетін SM204-SOLAR және DT-1130 детекторларының көмегімен анықтау барысында толқын ағынының тығыздығы 96-97% төмендейді.

2. Фотохимиялық әдіспен тоқыма материалдарының бетін мыс немесе күміс бөлшектерімен белсендірудің оңтайлы шарттары CuCl_2 концентрациясы, сәйкесінше – 50-100 г/л, AgNO_3 1-20 г/л, 25-40⁰С температурада күн сәулесімен әсер ету уақыты 40-60 мин болып табылады.

3. Мыс пен күміс қабықшаларын алу үшін ұсынылатын күн сәулесі ағынының тығыздығы сәйкесінше 1000-1200 Вт/м² және 500-600 Вт/м² құрайды.

4. Модифицирленген материалдардың бактерияға қарсы қасиеттерін зерттеу олардың *St. Epidermidis* бактерияларына қарсы бактерицидтік қабілеті Ag (24мм (100%)), Cu-Ag (22мм (91%)), Cu (19мм (82%)) көрсетеді.

5. Фосфинмен қосымша өңдеу арқылы никель құрамды қабықша алынады. СЭМ нәтижелері диэлектрлік материал бетін фотохимиялық белсендіру барысында гальваникалық жолмен талап етілген қалыңдықтағы никельді қондыруға болатын 38,27% Ni құрамды қабықша алынатынын көрсетеді.

Жұмыстың талқылануы. Диссертациялық жұмыстың нәтижелері мынадай конференцияларда баяндалды: "Әуезов оқулары - 16: атты халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында (Шымкент, 2018 жыл); М.Әуезов атындағы ОҚМУ базасында дәстүрлі түрде өткізілетін ICITE халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында (Шымкент, 2018-2019); «Зарафшан аймағының интеграцияланған инновациялық дамуы бойынша халықаралық ғылыми конференция: жетістіктер, қиындықтар мен перспективалар» халықаралық конференциясында (Өзбекстан, Навои, 2019); Eurasian education, science and innovation journal. Proceedings of the II international scientific practical conference "European perspective on the development of science and education in 2020" (Аахень, Германия, 2020) баяндалды; «Қуатбеков оқулары-1: тәуелсіздік тағылымы» халықаралық ғылыми-теориялық конференциясында (Шымкент, 2021) баяндалды; Сонымен бірге, диссертациялық зерттеу жұмысының негізгі нәтижелері өндірістік-сынақтық тәжірибеге енгізу актілерімен бекітілген (А,Ә қосымшалары) және Қазақстан Республикасының пайдалы модельге патент ретінде мойындалған.

Докторанттың жеке үлесі. Әдеби мәліметтерді талдау және диссертациялық жұмыстың тақырыбы бойынша патенттік ізденіс жүргізу жұмыстарын орындады. Жоспарланған зерттеу жұмысының ғылыми бағыттағы жұмыстарын орындау, мақсаты мен міндеттерін анықтау және әдебиеттерді жинап сараптама жасау негізінде алған тәжірибелік зерттеу нәтижелерін талдау, саралау, нәтижелерді өңдеу және қорытындылау, зерттеу нәтижелерін ғылыми конференцияларда баяндап, ғылыми мақалаларды баспада басып шығару сияқты жұмыстарды автор өзі орындады.

Жарияланымдар туралы мәліметтер. Жүргізілген ғылыми зерттеу жұмыстарының нәтижелері бойынша 1 монография, 16 мақала жарық көрді. Атап айтсақ, Scopus және Web of Science базасына енетін сілтемелендіру индексі жоғары журналында 2 мақала, Білім және ғылым министрлігі білім және ғылым саласын бақылау комитеті тарапынан бекітілген басылымдарға 3 мақала, Отандық және шетелдік халықаралық ғылыми конференцияларда 10 мақала және басқада ғылыми баспаларда 1 мақала жарияланды. Қазақстан Республикасының 2 пайдалы модельге патент куәлігі алынды (ПМ өнертабыс №4342 жария. 04.10.2019; ПМ өнертабыс №5088 жария. 26.06.2020). Сонымен қатар, ғылыми зерттеу жұмысының нәтижелері бойынша жарияланған еңбектерге 2 авторлық куәлік (№949 жария. 13.12.2018; №4911 жария. 14.08.2019) алынды. Сонымен қатар, ғылыми зерттеу жұмыстарының нәтижелері оқу процесіне енгізіліп, актісі дайындалды (Б қосымшасы).

Диссертацияның көлемі мен құрылымы. Дайындалған диссертациялық жұмыс кіріспеден, 4 бөлімнен, қорытындыдан, пайдаланылған әдебиеттер тізімінен және қосымшалардан тұрады. Диссертациялық жұмыста 67 сурет, 24 кесте келтірілген және 152 бетте мазмұндалған. Библиографияда шетелдік және отандық ғалымдардың 179 түпнұсқалық негіздегі еңбектерінен құралған ғылыми-техникалық әдебиеттер қамтылған.

1 ДИЭЛЕКТРЛІК МАТЕРИАЛДАРДЫ МЕТАЛДАНДЫРУ ПРОЦЕСІ

1.1 Диэлектрлік материалдар туралы түсініктеме

Диэлектрлік (dielectric) – электрөткізгіштігі металдар мен шала өткізгіштермен салыстырғанда біршама төмен, электр кедергісінің мәні өте үлкен ($j = 10^{-6}/10^{-16}$ Ом·м) болып келетін сонымен қатар, қатты, сұйық және газ тәрізді болатын заттар.

Ғылым мен техника дамыған қазіргі уақытта металл емес түрлі материалдардың бетінде әртүрлі пайдалы қасиеттерге ие қаптамалар алу маңызды дүние болып есептеледі. Көптеген дамыған елдерде диэлектрлік материалдардың бетін металмен қаптау нәтижесінде сол материалдардың қасиеттерін арттыру үлкен маңызға ие болып табылады.

Диэлектрик (немесе диэлектрлік материал) – қолданбалы электр өрісі арқылы поляризациялануы мүмкін электр оқшаулағышы. Диэлектрлік материалды электр өрісіне орналастырған кезде электр зарядтары электр өткізгіштегідей материал арқылы өтпейді.

Өткізгіш емес материалдарды металдандыру мүлдем жаңа функционалдық және декоративті қасиеттері бар өнімдер алуға мүмкіндік береді. Дәстүрлі түрде металдануға ұшырайтын материалдар қатарына әр түрлі полимерлер (пластмасса), шыны, керамика, талшықтар, табиғи материалдар және т.б. жатады.

Бұйымдардың беткі қабатында қаптама алу кезінде конструктивті ерекшеліктері мен өндіріс ауқымына байланысты көптеген химиялық-технологиялық операциялар мен өңдеу операциялары қолданылатын технологиялық процестердің әр түрлі нұсқалары қолданылады [1].

Диэлектрлі материалдар беттерінде және тесіктерінде жоғары адгезиясы бар химиялық және электрохимиялық мыстың тұтас қабатын алу үшін қаптама алудың әртүрлі әдістері қолданылады.

Бұл тапсырманы орындау үшін екі негізгі міндетті шешу қажет:

- 1) диэлектрлік беттің сапалы дайындығын қамтамасыз ету;
- 2) металдандыру процесін бастау үшін (мыспен қаптауды қосқанда) диэлектриктің немесе металдың қапталған беті каталитикалық тұрғыдан белсенді болуы керек.

Белсендіру - бұл өңделген бетте металл бөлшектері түрінде каталитикалық белсенді орталықтар құруға әкелетін процесс.

Металдандырылатын беттің жоғары каталитикалық белсенділігі ықшамды, берік және біркелкі металл қабықшалардың тұнуын қамтамасыз етеді.

Диэлектрлік бетті белсендірудің бірнеше әдісі бар. Белсендіру әдістерін екі үлкен топқа бөліп қарастыруға болады:

- 1) физикалық әдістер;
- 2) химиялық әдістер.

Әртүрлі материалдар бетінде қаптама алу өндірісінің жаңа технологияларын дамытудағы перспективалық бағыттардың бірегейі - диэлектрлік материалдарды химиялық металдандыруға дейінгі палладийсіз белсендіруді қолдана отырып, үнемді технологиялық процестерді құру.

Палладийсіз белсендіруді қолдана отырып диэлектрлік материалдарды металдандыру процесі бірнеше дәйекті кезеңдерден тұратын күрделі әрі көп сатылы процесс болып табылады.

Анағұрлым тұрақты белсендіруші ерітінді – Cu (I) негізіндегі ерітінділер жатады. Диэлектрлік материал бетінің тұтас металдануын жүзеге асыру үшін оның бетінде каталитикалық белсенді орталықтардың жеткілікті көп мөлшерін алу керек. Бұған ерітіндідегі мыс (I) концентрациясын арттыру немесе активация қабатының қалыңдығын арттыру арқылы қол жеткізуге болады [2].

Металға тән қасиеттерді көрсете алмайтын көптеген материалдарды металдандырудың негізгі мақсаты әртүрлі бұйымдарға жаңа қасиеттер беру (электрөткізгіштік, жылу өткізгіштік, әртүрлі толқындарды жұту немесе сіңіру, мықтылық т.б.), жаңа материалдар алу. Яғни, металл емес бұйымдарды металдандыру үшін қапталушы денені ерітіндіге батыру және арнайы құрылғылардың көмегімен жүзеге асырылады [3].

Диэлектрлік материалдардан жасалатын бұйымдарды металдандыруға арналған көптеген әдістер мен тәсілдер бар. Солардың ішіндегі негізгілеріне тоқталайық:

- механикалық – қаптама етіп қондыратын металды алдымен жұқа етіп өңдеп алады не болмаса қажеттілікке қарай белгілі бір кескінге ие қабық етіп жасап алады, сосын гальванопластикалық жолмен оны диэлектрлік бұйымның бетіне отырғызады;

- физикалық – қаптама етіп қондыратын металды ең алдымен буға (вакуумдық жолмен) не болмаса сұйық күйге (батыру, шашыратып металдандыру) айналдырып алады, осыдан соң қапталатын бұйымның бетіне жағады және нәтижесінде жұқа қабық алынады;

- химиялық – қаптама ретінде отыратын металл қапталатын диэлектрлік материалдың беткі қабатында жүретін химиялық реакция нәтижесінде тотықсыздану арқылы түзіледі.

Активтендірілген қабат қалыңдығының жоғарылауы металл қаптаманың одан әрі қалыңдауына әкеледі. Активатордың жұқа қабатын алу барысында беткі қабаттағы мыс концентрациясы 1 мг/дм^2 болуы керек. Осы шартты орындау үшін активтендіретін ерітіндідегі мыс (I) хлоридінің концентрациясы 0,3 - 0,5 моль/л болуы керек. Мыс (I) хлоридінің концентрациясының төмендеуі металл қаптамасы сапасының нашарлауына және адгезияның төмендеуіне әкеп соғады [4].

Жаңа материалдардың алынуы мен енгізілуінен тыс техника мен технологияның дамуы мүмкін емес дүние. Материалтану ғылымы – техникалық материалдардың қасиеттері мен құрылымын зерттейді. Бұл ғылымның негізгі міндеті материалдардың құрамы мен құрылымы, қасиеті арасында болатын байланысты анықтау. Қазіргі кезде жоғары температураларда жұмыс жасауға

кабілетті материалдар алуға үлкен назар аударылуда. Осы бағытта мынадай жұмыстар іске асырылуда:

1. Модификацияланған интерметалдық құймалар дайындау.

2. Арнайы силикатты (қыш) материалдар дайындау. Қыш материалы қыздыру барысында балқымайды, металдар сияқты кішкентай тесіктерді бекіте алмайды.

3. Композициялық (қатты фазалы) материалдар дайындау.

Жоғарыда келтірілген 3 бағытта да қатты материал құрамы мен құрылымындағы ақаулықтардың қасиеттерін зерттеуге негізделген қатты материал физикасы мен химиясы сипатталады.

Металл құрылымдар, зауыттар мен фабрикалардың жабдықтары, бөлшектері құрылғылар мен машиналар және басқа да металл бұйымдар ұзаққа жарамды болуы керек. Ол үшін механикалық беріктіктен басқа барлық бұйымдар химиялық төзімділікке ие болуы қажет және атмосфералық коррозиядан қорғалуы керек. Металдардың коррозиясы ұлттық экономикаға өте үлкен зиянды әсер етеді. Жыл сайын мыңдаған дайын өнім коррозияға ұшырайды. Әсіресе, әр түрлі өндіріс салалары үшін негізгі материал болып табылатын құрылымдар, машиналар және көптеген тұтыну тауарлары т.б. бұйымдар жасалатын қара металдар бұзылады.

Қара металдарды коррозиядан қорғау әдістері әр түрлі. Техникада бояу-лак, химиялық және гальваникалық қаптамаларкеңінен қолданылады.

Көптеген жағдайларда механикалық беріктігі, төзімділігі жоғары қаптамалар алуда гальваникалық әдістер кеңінен қолданылады.

Техникада бұйымдарды әртүрлі пайдалы қасиеттерге ие жабындармен қаптаудың гальваникалық әдісінен басқа, химиялық қаптамалар да жиі қолданылады [5].

Отырғызылған мыс қабаттарын ескере отырып, химиялық мыстау ерітінділерін жұқа және қалың қабатты мыс қаптауға арналған құрамдарға бөлуге болады. Жұқа (0,5 - 1,0 мкм-ге дейін) мыс қабаттары әр түрлі диэлектрлік бұйымдарды металдандыру процестерінде, ал қалың қабаттар (20-40 мкм-ге дейін) аддитивті технологияда баспа бұйымдары немесе икемді кабельдер ретінде қолданылады. Тиісті ерітінділер құрамы, пайдалану шарттары мен тұну жылдамдығындағы айырмашылыққа ие, бұл олардан алынған қабаттардың қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді [6].

1.2 Диэлектрлік беттердегі металл қаптамаларын алу әдістері және олардың қасиеттеріне шолу

Диэлектрлік материал бетінде алынатын металдық қаптама сапасы (жабысқақтығы, иілгіштігі, электрөткізгіштігі т.б.) қапталатын бетті металдандыруға дейінгі дайындалуымен анықталады. Бұл жағдайда төмендегідей екі түрлі талап қойылады:

- диэлектрлік материал бетінің қолайлы сипаттамалары (беттік біркелкілік және кедір-бұдырлығы);

- металдың тотықсыздану процесінің мыс қаптау ерітіндісінің көп бөлігінде емес, диэлектрлік материал бетінде оқшаулануын қамтамасыз ететін белсенді орталықтардың үстіңгі деңгейінің жеткілікті жоғары концентрациясы [7].

Электр тогын өткізбейтін материалдарды металдандыру мүлдем жаңа функционалдық және сәндік қасиеттері бар өнімдер алуға мүмкіндік береді. Дәстүрлі түрде металдануға ұшырайтын материалдар қатарына әр түрлі полимерлер (пластмасса), шыны, керамика, талшықтар (мата түрлері), табиғи материалдар және т.б.

Металдандырылған материалдар үйде де, өндірісте де маңыздылығы жоғары композиттік материалға айналды. Бірақ бастапқы полимердің құны бүкіл металданған өнімнің өзіндік құнының 20-30% құрайды. Сондықтан арзан және әмбебап металдандыру процесі өнімнің өзіндік құнын төмендетуге әкеледі.

Егер қапталушы материал беті химиялық металдандыру барысында негізгі ерітінді әсеріне тұрақты болған жағдайда қандайда болмасын материал бетінде металдық қаптама алуға әбден болады. Химиялық металдандаруда қолданылатын ерітінділер құрамында металдың суда ерігіш қосылысы мен белгілі бір тотықсыздандырғыш болады. Кей жағдайда тотықсыздандырғыш қызметін қапталатын металдың өзі атқарады, мысалы иммерсионды металдандырылуда. Бүгінгі күні осы химиялық әдістің көмегімен оннан аса металдан және олардың құймаларынан көптеген композициялық қаптамалар алу жақсы жолға қойылған. Алынатын қаптамалардың қалыңдығы 0,01-100 мкм шамасында болады. Мұндай қаптамалар электрөткізгіштік қасиетке ие қабықша сапында гальваникалық қаптамалар алуда қолданылады [8].

Электр тогының қатысынсыз металдық қаптамаларды химиялық жолмен алу баспа бұйымдарын өндіруде, пластмассалар мен бейорганикалық материалдарды (мысалы, керамика) металдауда, сондай-ақ металдарға функционалды жабындарды жағуда қолданылады.

Әдіс металдың иондарының металдық немесе металл емес электродтың каталикалық белсенді бетіндегі ерітіндідегі тотықсыздандырғыш әсерінен тотықсыздануына негізделген.

Химиялық әдіспен бірқатар металдардың иондары тотықсыздануы мүмкін: Ni, Co, Fe, Cr, Sn, Pd, Pt, Cu, Ag, Au. Тотықсыздандырғыштар ретіндегі құрамында бейметалл компоненттері бар (көміртек, фосфор, бор т.б.) құймаларға қосымша химиялық тұндырғышты алуға болады. Жалпы химиялық тотықсыздандыру көп жағдайда кәдімгі тотығу-тотықсыздану реакцияларына негізделеді:



бұл жердегі R – таңдалып алынған тотықсыздандырғыш.

Тотықсыздандырғыш ретінде бірқатар қосылыстарды қолдануға болады. Мысалы, гидразин, натрийдің гипофосфитін, гидразинборанды,

диэтиламинборанды және формальдегидті қолдану тиімді. Бұл қосылыстардың сілтілік ортадағы тотықсыздану потенциалы -1В-тан гөрі теріс, бұл стандартты потенциалдардың теріс мәндерімен металл иондарының тотықсыздануына мүмкіндік береді. Химиялық металдандыру әдісінің артықшылығы мыналар: металдарды кез-келген материалдарға тұндыру мүмкіндігі, химиялық металдандыру жергілікті жердің кез-келген бөлігінде, сондай-ақ электр тогын беру қиын болатын ішкі қуыстарда жүзеге асырылуы мүмкін, химиялық металдандыруды қолдана отырып жабындарды тұндырудың контактілі әдісінен айырмашылығы болуы мүмкін қалыңдығы жоғары және адгезияға беріктігі жоғары металл қабаттары қолданылады. Күрделі пішінді бұйымдарда қаптама алу барысында қапталатын беттің барлық аудандарында қаптаманың химиялық тұну жылдамдығы бірдей болатындықтан сыртқы ток көзін қолдана отырып алынған жабындармен салыстырғанда химиялық жолмен металдандырудың тиімділігі жоғары. Электрлік тұндыру жолымен қаптамаға бере алмайтын кейбір қасиеттерді химиялық металдандыру арқылы қаптамаларға бірнеше функционалдық қасиеттер беруге болады: қаттылықтың артуы, коррозияға беріктігі, магниттік қасиеті. Әдістің өзіндік кемшіліктерін атап айтсақ:

- процесс барысында негізгі металдандыру ерітіндісін жиі ауыстырып отыру керек;
- салыстырмалы бағалы реактивтер мен күрделі құрал-жабдықтардың қажеттілігі туындайды;
- ерітіндіні қолданған кезде металды тұндыру процесінің жылдамдығының төмендеуі;
- процестің жоғары температурасы;
- қалдық ерітінділерін бейтараптандыруға және қалпына келтіруге жоғары шығындар.

Химиялық металдандырудың технологиялық процесі металдың электр тұнуына қарағанда қиынырақ болады, ол бірқатар параметрлерді реттеу арқылы (температура, ортаның рН, жуу уақыты, жұмысшы ерітіндінің тұрақсыздығы т.б.) бірнеше операциялар сатыда жүретін күрделі процесс. Әдістің кемшіліктеріне және оның қымбаттығына қарамастан, бұл металдар мен диэлектрлік материалдарға, күрделі пішінді бұйымдарға біркелкі қаптамаларды алудың жалғыз әдісі болып табылады.

Металдандырудан бұрын металдардың бетінде оларды гипофосфит-фосфит ерітіндісінде катодты поляризациялау барысында фосфор құрамды қабықша алуға болады. Ал, химиялық никельдеу ерітіндісіне фосфор құрамды қабықша тотығып, никель тотықсызданады. Соның нәтижесінде, қапталушы бет каталитикалық белсенді бетке айналады. Тотықсыздандырғыш ретінде гипофосфиті бар ерітінділерде химиялық металдандыру үшін қарастырылатын негізгі заңдылықтар басқа тотықсыздандырғыштарға, мысалы, боран мен диалкиламиноборанға, сондай-ақ гидразин, гидразинборан, формальдегид және т.б. Бор құрамды қосылыстар тотықсыздандырғыш ретінде қолданылған кезде, шөгінділерде бор болады,

бұл оларға ерекше физика-химиялық қасиеттер береді. Фосформен немесе бормен құйма болып табылатын жекелеген металдардан басқа, химиялық металдандыру арқылы көптеген екілік және үштік құймаларды алуға болады [9].

Химиялық металдандырудың алдында қапталушы материал бетін каталитикалық тұрғыда белсенді ету керек. Мұндай каталитикалық қабатты жасау үшін диэлектрлік материалдарды күрделі әрі арнайы белсендіруге ұшырату қажеттілігі туындайды.

Белсендіру. Бұл металл жабынды алудан бұрын өте жұқа инертті қабықшаны алу үшін жасалатын химиялық операция. Химиялық белсендіру кезінде өнімдер сұйытылған күкірт қышқылы және тұз қышқылында (50-100 г / л) немесе олардың қоспаларында 15-тен 30°C-қа дейінгі температуралық жағдайда және 1 минут сақталады. Физикалық әдістерге металдандыруға арналған арнайы материалдарды дайындау кіреді, олардың құрамында 1-5% каталитикалық белсенді металл белсендіргіші (Pd, Ag) не болмаса арнайы өңдеу арқылы катализаторға оңай айналатын заттар бар. Активация қабаты акселерация немесе вакуумдық конденсациясы арқылы түзіледі, содан кейін қыздыру немесе сәулелену арқылы жүреді [10].

Беттік қабаттағы белсендіргіштің саны белсендіру тиімділігіне тікелей әсерін тигізеді. Белгілі бір уақыт аралығында тұрақты ерітінділердің көмегімен химиялық металданатын бетті аз мөлшерлі белсенділікке ие бола алады, яғни процеске жетерлік ұзақ уақыт бірлігінде беткі қабат металмен қапталмаса одан әрі қаптама алу мүмкіндігі азаяды.

Металдық қаптаманы қондыру. Диэлектрлік материалдардың бетінде металдық қасиетке ие қаптама алудың химиялық жолмен металдандыру ерітіндісіне батыру не болмаса беткі қабатқа бүрку арқылы орындалады. Металданатын бұйымдарды ілгіштерге іледі не болмаса арнайы қорапша, ыдыстарға салады. Ілгіштің көмегімен металданатын бұйымның беткі қабатының металдандырушы ерітінді көлеміне қатынасы 2-4 дм²/л шамасында болуы керек. Қажетті жағдайда осы көрсеткішті 100 дм²/л дейін арттыруға болады. Өңдеу жұмысын белсендіру ерітінділерін қолдану арқылы акселерация мен химиялық металдандыруды қатар жүргізу арқылы металл қаптамасын алуды екі сатыға қысқартуға мүмкіндік пайда болады [11].

Жалпы химиялық металдандыру барысында қолданылатын ванналар инертті қабатты және химиялық тұрғыда тұрақты болуы тиіс. Азот қышқылымен пассивтендіру арқылы және анодты қорғанышты пайдалана отырып тотығуға төзімді болаттан дайындалған ванналардың қабырғасына ерітінді құрамындағы металдың отыруының алдын-алуға болады.

Кейбір жағдайда көлемі үлкен ыдыстарды химиялық жолмен никельдеу не болмаса химиялық күмістеу барысында осы аталған ыдыстарды алдын-ала өңдеуден өткізіп, қабырғаларын белсендіре отырып металдандыруға арналған ванна ретінде тұтынады.

Қаптамалар функционалды сипатына қарай бірнеше түрге бөлінеді:

- төзімді (тозуға төзімді, коррозияға төзімді, ыстыққа төзімді, эрозияға төзімді, радиацияға төзімді және т.б.);
- механикалық және беріктік (беріктік, жанасу, тұтқырлық, пластикалық, шаршау және т.б.);
- сәндік (акпараттық, фактуралы, декоративті-қорғаныс және т.б.);
- жылу техникасы (оқшаулағыш, суыққа төзімді, ыстыққа төзімді);
- жарықтандырушы (шағылысатын, жарық сіңіргіш, жарыққа тұрақты және т.б.);
- электр және радиотехникалық (электр өткізгіш, электр оқшаулағыш, жартылай өткізгіш және т.б.);
- физико-химиялық (генерациялайтын, жинақталатын, физикалық сіңіру, сіңіру және т.б.);
- қалқалаушы (оқшаулағыш, тосқауыл, бөлгіш және т.б.);
- беттік-белсенді (тұрақтандырушы, белсендіретін, белсендірілмейтін және т.б.);
- конвертер (фосфор, люминесцентті, арнайы трансформациялау және т.б.);
- биохимиялық (бактерицидті, санитарлық-химиялық, пестицид, биологиялық және т.б.);
- арнайы (тәуелсіз, технологиялық белгілер және т.б.) [12].

Диэлектрлік материалдарды металдандыру технологиясын жетілдіру – кезек күттірмейтін міндет. Мұндай технологияларды бірқатар маңызды салаларда қолдануға ұсынуға толық негіз бар. Атап айтқанда, металдарды гидрометаллургиялық жолмен алуда, каталитикалық белсенді материалдарды алуда, түсті және бағалы металдар өндірісінде және кейбір металдарды ерітінділерінен тотықсыздандыруда.

Ерітінділерде бағалы металды активтендіруді қолдану және процестің көп операциялық сипаты металдандырылған полимер материалдарды пайдалануға кедергі келтіреді, сондықтан полимер материалының беткі қабатын белсендірудің дәстүрлі емес және арзан әдістерін, содан кейін оған каталитикалық белсенді орталықтар құрумен қызықты әрі маңызды.

Полимерді активтендірудің палладийсіз әдістерін қолданудың артықшылықтары мен перспективаларына байланысты, әдебиет мәліметтеріне сүйене отырып, экономикалық тұрғыдан тиімді активтендіру әдісін жасау қажет.

Диэлектрлік материал мен металл қабатының адгезия күші металдандырылған өткізгіштің маңызды физико-химиялық сипаттамасы болып табылады.

Қазіргі кезде металл қабатының полимер материалына жабысу механизмін түсіндіретін адгезияның механикалық және химиялық теориялары дамыған.

Адгезияның механикалық теориясына сәйкес, металл қабатының пластике адгезия күші оның бетінде біркелкі микродепрессиялар құру арқылы

қол жеткізіледі, олар металл иондарының химиялық тотықсыздану процесінде металмен толтырылады.

Адгезияның химиялық теориясы табиғаты ядролар мен атомдардың электрондарының кулондық өзара әрекеттесуімен анықталатын пластмасса мен металдың арасында химиялық байланыс түзуге негізделген.

Бұл процестерде бетті металдандыруға алдын-ала дайындау кезеңдері маңызды рөл атқарады. Сондықтан ерітінділердің тиімді композицияларын және бетті өңдеудің оңтайлы режимдерін табу өте маңызды [13-16].

Каталитикалық белсенді металдың аз мөлшерін бетіне жағып, беткі қабатын химиялық металдандыру ерітіндісінде шөгілген металдың иондарын азайтуға қабілетті күшті тотықсыздандырғыш заттармен қанықтыру үшін полимер материалы мен пластмассадан жасалған сынамалардың беті келесі схемаларға сәйкес белсендіріледі:

1) қалайы тұздарының ерітінділерін қолданып сенсбилизациялау операцияларынан және күміс тұздарының ерітінділеріндегі кейіннен активтендіруден тұратын классикалық;

2) полимер материалы мен пластмассаның бетін палладийсіз активтендірудің ұсынылған әдісі, активатордан полимер материалы мен пластмассаның бетіне активаторды қолдану, үдеткіш ерітіндісінде көміртегі материалы мен пластмассаны өңдеу. Сонымен қатар, полимер материалы мен пластмассаның белсендірілген беті 40°C температурада 5 мин және 90°C температурада 5 мин құрғатылып, поликристалды қабықша алынды. Белсендіргішті енгізу келесі құрамдағы 30-40°C температурада активтендіретін ерітіндіден қолданды, г/л: бірвалентті мыс хлориді – 0-100; хлорсутек қышқылы – 230-250; смола – анионит – 0,4-1; диметилформид – 615-660; аминпропилотриэтоксилан – 30-40.

Өңдеудің келесі кезеңінде құрамында натрий сілтісі – 300г/л, формальдегид – 15г/л бар акселерация ерітіндісімен 2-3 минутқа пластмасса мен полимерлі материалдың беті өңделеді.

Одан кейін беті белсендірілген үлгілерді 90°C-та термиялық өңдеуден өтеді. Салыстырмалы тұрғыда ұсынылған жоғарыдағы әдіс дәстүрлі сызбаға қарағанда кішігірім сатылы технологиялық процесс болып табылады [17].

Полимерлі материал мен пластмасса бетін дайындаудың ұсынылған әдісі бойынша жүргізгеннен кейін электродты мыспен қаптау ерітіндісіне орналастырады. Химиялық мыспен қаптау процесі стандартты мыспен қаптау ерітіндісінде жүзеге асырылды. Бұл ерітінді құрамы өте тұрақты. Мыстың шөгу жылдамдығы 2,5-4,5 мкм / сағ, жүктеме тығыздығы 2-2,5 дм² / л болғанда. Мыспен қаптаудың ұзақтығы 20-30 минут алады.

Диэлектрлік материалдарды металдандыру оларға жаңа физика-химиялық, механикалық және декоративті қасиеттер беру үшін қолданылады. Түсті металдар мен жеңіл құймаларды әдетте металдандырылған пластмассадан жасалған бұйымдар алмастырады, бұл өнімнің өзіндік құнына айтарлықтай әсер етеді. Пластмасса бұйымдардың бағасы 2 есе арзан болып табылады және ұқсас металдарға қарағанда бірнеше есе жеңіл. Қазіргі уақытта металданған

пластмассалар декоративті жабындар ретінде кеңінен қолданылады. Ең көп қолданылатын декоративті металдандырылған пластмассалар автомобиль және аспап жасау саласында қолданылады.

Диэлектрлік материалдың түріне қарай қаптама алу мақсатында әр түрлі металдандыру әдістері ұсынылады, олардың ішінде ең көп қолданылатыны химиялық-электролиттік металдандыру болып табылады. Бұл жағдайда диэлектриклік материалдардың металдануы оның бетінде каталитикалық активті металл қабаты (палладий) пайда болуынан басталады. Ол үшін диэлектрлік материалдың беті палладий қосылысымен өңделеді, содан кейін хлорлы қалайы арқылы қалпына келтіру (сенсбилизация) жүзеге асырылады. Ал, бұл қабат өз кезегінде химиялық никельдеуде қажетті никель-фосфор қабатының тұнуына үлкен ықпал жасайды. Алайда, өзіндік бағасы жоғары әрі тапшы металл болып табылатын палладийдің қолданылуы мен электролиттерді пайдалану деңгейінің төмендігі әдістің кемшілігі болып табылады. Мәселе мынадай, сенсбилизация кезінде пайда болған белсенді палладий бөлшектері негізбен байланысын жоғалтып, химиялық никельмен қаптаудың электролиттік ерітіндісіне өтуі мүмкін. Бұл жағдайда никельді жалату процесі диэлектриктің бетінде ғана емес, сонымен қатар электролиттің көлемінде де жүреді және оның тез сарқылуына әкеледі.

Диэлектрлік материалдарда қабықша алу кезінде процестің келесі ерекшеліктері анықталған. Бейорганикалық диэлектриктер: керамика, шыны (күңгірттеуден кейін), сондай-ақ ағаш, мата олардың бетінде жеткілікті мөлшерде ерітінді сақтайды және фосфинмен тотықсызданғаннан кейін максималды қалыңдығымен (0,5-0,6 мкм) фосфидті қабықшалар түзеді. Бұл қабықша жеткілікті электр өткізгіштікке ие және гальваникалық қаптау арқылы металл қабатын одан әрі құруға мүмкіндік береді (1.1-кесте). Бұл жағдайда кеуекті материалдар металданғаннан кейін де өзінің бастапқы кеуектілігін толығымен сақтайды.

Кесте 1.1 - Әр түрлі диэлектрлік материалдардағы мыс-фосфорлы қабықшаның қалыңдығы және оның гальваникалық қаптама алу қабілеті

№ п.№	Қапталатын негіз	Алдын-ала дайындау	Мыс-фосфорлы қабықша қалыңдығы	Гальваникалық қаптама қондыру мүмкіндігі
1.	Жылтыр полиамид	Ерітіндіде өңдеу: $K_2Cr_2O_7$ - 35 г/л; $H_2SO_4(98\%)$ - 640 - 680 мл; H_2O - до 1л	0,1-0,2	-
2.	Шыны	Ерітіндіде күңгірттеу: NaF – 120 г/л, CH_3COOH - 40 г/л, C_2H_5OH - 300г/л.	0,5-0,6	+
3.	Керамика	өңдеусіз	0,5-0,6	+
4.	Ағаш	өңдеусіз	0,5-0,6	+
5.	Мата	өңдеусіз	0,6-0,7	+

Алынған қаптаманың адгезиялық қабілеті бетінің күйіне байланысты. Сондай-ақ, беті жеткілікті кедір-бұдырлы материалдарда (керамика, ағаш, мата және басқалары) ылғалдылықты қамтамасыз ету үшін майсыздандыру жеткілікті. Металл емес тегіс материалдар үшін (шыны, пластмасса және т.б.) жеткілікті адгезиясы бар жабынды алу үшін қосымша өңдеуді қажет етеді. Өңдеу барысында фосфидпен толтырылатын және бетке жабысумен қамтамасыз ететін микротесіктер пайда болады. Ерітіндіні аздап кептіру кезінде фосфиннің терең қабаттарға диффузиясы жеңілдейді.

Химиялық мыстау мен химиялық никельдеу процестеріне дейінгі диэлектрлік материалдар бетіндегі күмістің фотохимиялық тотықсыздануының нәтижесінде өте жұқа яғни, наноөлшемді қабықшаларды алудың маңыздылығы жоғары. Химиялық қаптамаларды алудың дәстүрлі әдісі бойынша негізгі тотықсыздандырғыш ретінде палладий және палладий қосылыстары қолданылады. Палладий металының өзіндік бағасы жоғары қымбат металдар қатарына жататындықтан, оны тотықсыздандырғыш ретінде қолданудың экономикалық тиімсіздігі туындайды. Сондықтан, тотықсыздандырғыш ретінде күн сәулесінің фотондарын пайдаланып, мыс қатары металдарын қосылыстарынан металдық күйге дейін тотықсыздандырудың маңыздылығы өте жоғары. Күн сәулесін пайдалана отырып, химиялық қаптамалар алудың бірнеше тиімділігі бар:

- сарқылмайтын қуат көзі;
- экономикалық тұрғыда тиімді;
- экологиялық зиянсыз тотықсыздандырғыш;
- қолжетімді шикізат.

Физикалық-химиялық қасиеттерінің көптеген ерекшеліктеріне байланысты диэлектрлік материалдарды мыс топшасының металдарымен (мыс, күміс) және никель қаптамасымен жабу технологияда кең қолданыс тапты. Бұл ерекшеліктерге мыналар жатады: жемірілуге төзімділік, жоғары электр және жылу өткізгіштік, уақыт бойынша төмен және тұрақты өтпелі кедергі, каталикалық белсенділік, бактерицидтік, декоративті көрініс т.б. [3,8,18].

Мыс топшасы металдары (мыс, күміс) ежелден-ақ бактерицидтік қасиеттерімен танымал болған. Мыс топшасының металдары ішінде әсіресе күміс жоғары бактерицидтік қасиетке ие. Күмістің бактерияға қарсы әсер ету спектрі бактериялардың 650 түрін қамтиды, ал кез-келген антибиотиктің бактерияға қарсы спектрі бактериялардың тек 5-10 түрін ғана қамтиды [19,20].

Күмістің микроқұрамды қаптамаларының өзі жоғары бактерицидтік қасиетке ие болып табылады. Жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижесі бойынша және теориялық мәліметтер бойынша күміс пен алтынның наноөлшемді қабықшаларының бактерияға қарсы жойылымдық қасиетке ие деп айтуға әбден болады. Сондай-ақ, күміс пен алтынның нано қаптамаларының емдік, сәндік және қорғаныштық қасиеттерінде жоғары болып табылады.

Соңғы жылдары бактериялардың таралуына қарсы профилактикалық шара ретінде мысты қолдану кеңінен танымал болуда. Мыстың микробқа қарсы

әсері күміске қарағанда 4-5 есе әлсіз болғанымен, бұл металдар (мыс, күміс) бір-бірінің қасиеттерін арттырады [21].

Мыстың осы және басқа бактерицидтік қасиеттерінің маңыздылығын АҚШ-та қоршаған ортаны қорғау агенттігі мыс пен бірнеше мыс құймаларын бактерицидтік қабаты бар заттардың мәртебесін ресми түрде белгілегендігімен дәлелдейді [22].

Мыс-фосфор жабындарын алу процесі каталитикалық емес болғандықтан оны мыс тұздарының ерітінділері мен суланған кез-келген беттерге қолдануға болады. Процесс бөлме температурасында жүретіндіктен, бұл әдіс кез-келген диэлектрлік материалдарды металдау үшін қолдануға болады [23-28]. Химиялық никельмен қаптау процесінің каталитикалық қасиеттері металдың одан әрі өсуіне оң ықпал етеді. Мыс фосфорлы қабықшаны пайдаланып диэлектрлік материалдарды металдандыру үшін қажетті негізгі процестер 1.2 - кестеде көрсетілген. Бұл технология полимерлі материалдардан, шыныдан, керамикадан, маталардан және ағаштан жоғары сапалы электр өткізгіш қабықшаларды алу үшін қолданылған.

Белсендіру уақыты аяқталғаннан кейін, пластмасса үлгі алынып, салқын сумен жақсылап жуылды. Алынған электрөткізгіш, болат түсті, қалыңдығы 0,4-0,5 мкм қабықшаға химиялық никель-фосфорлы қаптама келесі ерітінді құрамының көмегімен отырғызылды (моль/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -0,1; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -0,2; NH_4Cl -1 немесе электролиттік ерітінді (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 170; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -35; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -60; NaCl -300; H_3BO_3 -25. Ток тығыздығы $=0,6 \text{ A/дм}^2$, $\tau = 10-12$ минут.

Кесте 1.2 - Диэлектрлік материалдарды металдандырудағы негізгі операциялар

№	Операция атауы	Операцияны өткізу мақсаты	Жетістігі
1	Өңдеу немесеобразивті өңдеу	Микротесіктер құру	Төсемікпен қабықшаның берік жабысуы
2	Майсыздандыру	Беттен майлы дақтарды кетіру	Ылғалдандыруды жақсарту
3	Мыс сульфаты ерітіндісінде өңдеу	Бетте мыс сульфаты ерітіндісі қабықшасын құру	Беттік мыс сульфаты қабықшасын алу
4	Жекелеген кептіру	Артық ылғалды кетіру	Адгезияны жақсарту
5	Фосфинқұрамды газбен өңдеу	Мыс сульфатының фосфидке ауысуы	Мыс фосфидінің мықты қабықшасын алу
6	Гальваникалық немесе химиялық қаптама отырғызу	Қажет қалыңдықтағы металданған қабықшалар алу	Бұйымға қажетті тауарлық қасиет беру

3×3см өлшемдегі шыны үлгіні натрий фториді ерітіндісіне (120г/л) батырып, үстіне құрамы мынадай г/л: CH_3COOH -40, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{рект.}}$ -300 ерітінді құйылды және шыны беті күңгірттенгенше өңделді. Содан кейін үлгіні 100-200

г/л концентрациядағы мыс тұзының ерітіндісінде өңделді. Бөлме температурасында кептіріліп, фосфинқұрамды газы бар камераға орналастырылды. Фосфин газымен өңдеу процесі 15-20 минут уақыт орындалды. Нәтижесінде шыны бетін алдағы металдандыруға қажетті шыны бетінде қалыңдығы 0,4 мкм электр тогын өткізетін қара түсті қабықша алынды. Ал, ағаштан жасалған 8×3см өлшемді үлгіні 100-200г/л мыс тұзының ерітіндісімен ылғалданып, 30-40⁰С температурада 30 минут кептірілгеннен кейін фосфин құрамды газы бар камераға орналастырылды. Алынған 0,4-0,5 мкм күңгірт болат түсті электр тогын өткізетін қабықшаның үстіне химиялық әдіспен никель-фосфорлы қаптама отырғызылды.

Мақта-мата үлгіні 100-200г/л мыс тұзының ерітіндісімен ылғалданып, 30-40⁰С температурада 10-20 минут кептірілді. Алынған қалыңдығы 0,6-0,7 мкм, электрөткізгіш мыс-фосфорлы қабықшаның үстіне химиялық әдіспен немесе электрохимиялық әдіспен никель-фосфорлы қаптама отырғызылды. Жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижесінде пластмасса және шыны бетінде жартылай жылтыр металл қаптама алынды, ал басқа диэлектрлік материалдарда да осындай қаптамалар алынды. Алынған жартылай жылтыр қабықшакүңгірт болат түстен қараға дейінгі түсті көрсетгі және қалыңдығы 0,3-0,6 мкм құрайды. Металдық жылтыры бар және электр тогын жақсы өткізетін қабықша алынды. Өзірленген әдіс металл емес материалдарда қымбат және тапшы палладийді қолданбай қаптамаларды алуға мүмкіндік береді, жоғары температураны қажет етпейді, бұл әсіресе ыстыққа төзімсіз полимерлік материалдарды металдандыру үшін өте маңызды, сайып келгенде, кеуекті материалдардың ішкі беттерін жабуға мүмкіндік береді.

Егер алынған қаптаманың қалыңдығы жеткіліксіз болса, оны химиялық никельмен қаптау немесе гальваникалық әдіспен қаптау арқылы арттыруға болады.

Гальваникалық қаптама алу үшін әдеттегі гальваникалық қондырғы пайдаланылды, бұл қадамдық ток күшіне мүмкіндік берді. Металл қабатын әрлеу кезінде ток күші 50-100 мА-дан 500-1000 мА-ға дейін болады. Бұл процестің алғашқы сәтінде қабықшаның жанып кетуіне жол берілмеді. Металл емес материалдар үшін ұсынылған мыстау пен никельдеу ерітінділері электролит ретінде пайдаланылды. Материалдың жылуға төзімділігіне байланысты химиялық никельмен қаптаубарысында стандартты қышқыл электролит немесе бейметалл материалдарға арналған сілтілі электролит қолданылды. Ыстық қышқыл электролитті қолданған кезде ерітіндіні стаканға құйып, термостатпен жабдықталған электрлік ыстық тақтайшаның көмегімен 98-100⁰С температура орнатылды. Содан кейін үлгілерді стаканға іліп, 30-40 минут уақыт ұсталды. Электролиттер, әдетте, ерітінді никель тұзының немесе гипофосфит сарқылғанша қолданылады. Ерітіндінің сарқылуы газ бөлінуінің тоқтауымен анықталады.

Қажет болған жағдайда, мыс фосфидті қабықшаны күміс қабықшаға айналдыруға болады. Мұны орындау үшін оны күміс нитратының ерітіндісінде өңдеу жеткілікті. Бұл үлкен практикалық маңызы бар, өйткені күмістің

бактерицидтік қасиеті жоғары. Бұл әдіс кез-келген қалыңдықтағы қаптамаларды алуға мүмкіндік береді, сондықтан минималды күміс құрамы бар бактерицидтік материалдарды алуға болады [29-33].

1.2.1 Мыстың физика-химиялық қасиеттері.

Мыс - соғылғыш, иілгіш, созылғыш, майысқақ, қызғылт түсті ауыр металл; атомдық салмағы - 63,54; тығыздығы - 930 кг/м³; меншікті электр кедергісі -0,017·100м·м; жылуөткізгіштігі - 819,50 Вт/(м·К). Химиялық қосылыс түзгенде мыс бір валентті немесе екі валенттілікті химиялық қасиетіне сәйкес көрсетеді. Мыстың стандартты потенциалы, бір валентті болған кезде $\text{Cu}/\text{Cu}^+=+0,521$ В, ал екі валентті болғанда потенциал мәні $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}=+ 0,337$ В. Электрохимиялық эквиваленті 2,372 және 1,186 г/(А·сағ) тең. Мыс-азот қышқылында HNO_3 , сонымен қатар күкірт қышқылында H_2SO_4 қарқынды ериді, ал тұз қышқылында HCl ерімейді.

Таза мыс - жылу және электр тогын өте жақсы өткізеді, бұл жағынан күмістен кейінгі екінші орында. Құрғақ ауада мыс айтарлықтай өзгермейді, өйткені оның бетінде пайда болған жұқа оксидті қабықша одан әрі тотығудан жақсы қорғаныш қызметін атқарады. Бірақ ылғал мен көмірқышқыл газы болған жағдайда мыс беті гидроксид-мыс карбонатының $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ жасыл жабынымен жабылған.

Мыс кейде саф күйінде сирек кездеседі, көп жағдайда қосылыс түрінде кездеседі. Металды кендерде болатын мыстың маңызды әрі негізгі минералдары: мысты колчедан – CuFeS_2 және мыс жылтыры – Cu_2S , сиректеу кездесетіндері куприт – Cu_2O , малахит – $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$.

Мыс өндірісі Қазақстанда кеңінен қолданылады. Себебі, біздің еліміздегі мыс кендерінің қоры мол. Мыс ең көп өндірілетін металдар қатарына жатады.

Кен құрамында мыс мөлшері көп болмағандықтан, ол кендерді алдымен байытады (флотация).

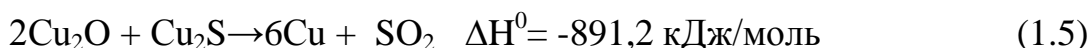
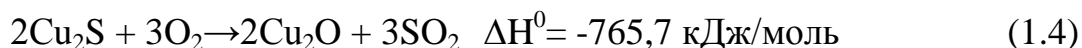
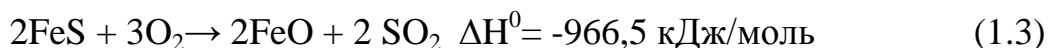
Кенде мыс оксид түрінде болса оны тотықсыздандырып алады:



Мысты өндіруде пирометаллургиялық және гидрометаллургиялық процестер қолданылады.

Мысты темір мен күкірттен тазалау үшін, балқыған штейнді конверторларға аударып, конвертордың астыңғы жағына қатты қысылып, сығылған ауа үрлеп, тотығу-тотықсыздану реакцияларын өткізеді.

Конверторда мынадай реакциялар болады:



Конверторға қажетті 1100⁰С – 1200⁰С температура өздігінен болады, себебі, бұл реакциялар экзотермиялық реакцияларға жатады. Конвертордан құрамында қоспалары (никель, мырыш, темір, күміс, алтын т.б.) бар тазартылмаған мыс 95-98% алынады. Құрамы 99,5% мыс алу үшін рафинирлеу арқылы кенге ауа үрлеп, қайта балқытады.

Аз мөлшердегі қоспаның өзі металдардың электрөткізгіштік қабілетін төмендететіндіктен электр желілерін дайындауға қажетті мыс металы аса таза болуы тиіс. Осы деңгейдегі таза мысты электролиздеу арқылы алуға болады. Оны орындау үшін мыс сульфаты ерітіндісі электролит қызметін атқарады, анод ретінде шикі мыс, катод ретінде таза мыс қолданылады. Процесс барысында жіберілген электр тогының әсерінен анодтағы тазартылмаған мыс пен мыстан белсендірек қоспалар (мырыш, никель, темір) катион ретінде ерітіндіге ауысады, анодтық қоқыр деп аталатын басқа қоспалар электролиздің төменгі жағына отырады. Нәтижесінде тазалығы өте жоғары мыс катодта алынады. Ал, анодтық қоқырдан өте бағалы алтын, күміс, селен тағы басқада бағалы материалдар алынатындықтан өндіріске жұмсалатын шығынның орнын толтырады.

Мыс (I) оксиді қыздыру барысында мыс (II) оксидіне тотығады. Сонымен қатар, S, Se, HNO₃, H₂SO₄ және галогендермен реакцияласады, ал аммиак және цианды қосылыстармен кешенді қосылыстар түзе әрекеттеседі. Құрамы сульфидті кендерді балқыту арқылы тотықтырып, электролиттік тәсілмен тазартылады. Ал, гидрометаллургиялық әдіс арқылы мыс құрамды минералдарды күкірт қышқылымен өңделіп әрі қарай электролиздеп таза мыс алынады. Алынған металдық мыс желілер мен электр қондырғылардың ток өткізгіш детальдарын жасауда және құймалардың (қола, жез, никель-мыс т.б.) компоненті ретінде пайдаланылады.

Мыс (I) хлориді – ақ түсті кристалл, суда ерімейді. Тұрақсыз қосылыстар қатарына жатады. Ылғал кезінде ауада тез тотығады, диспропорциялану және гидролиз реакцияларына бейім болып келеді. Жарық әсерінен тез ыдырайды. Таза күйінде мыс монохлоридін алу қиын. Көп жағдайда алынған өнімдер жасыл түсті болып келеді, ақ түсті етіп алу үшін синтез кезінде тотығудан сақтаған дұрыс. Қараңғы, ауа кірмейтін әрі салқын жерде сақталады.

Мыс бір валентті хлоридін екі әдіс арқылы алынады. Мыс (II) қосылыстарын әртүрлі органикалық және минералдық тотықсыздандырғыштармен тотықсыздандыруға болады. Мыс (I) оксиді мен тұз қышқылын реакцияға түсіру арқылы мыс моновалентті хлориді алынады:



Кешенді қосылыстың ыдырауы нәтижесіндеде алуға болады:



Өнеркәсіптік салада мыс (I) хлоридін алудың бірнеше әдісі бар:

1 Мыстың артық мөлшерін 450⁰С температурада хлорлау арқылы алынады:

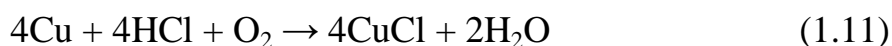
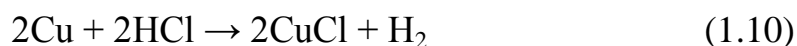


2 Мыс пен мыс (II) хлоридін тотықсыздандыру (80⁰С):



Сонымен қатар, соңғы әдіс зертханалық жағдайда кең тарағаны болып табылады.

Тазалығы жоғары реактивті мыс пен хлор сутекті әрекеттестіріп алуға болады (500-600⁰С):



Мыс сульфатын күкірт (IV) оксидімен тотықсыздандыру тиімді әдіс:



Сульфиттердің көмегімен тотықсыздандыру арқылы да алынады:



Кері диспропорциялану реакциясы арқылы да алуға болады (70⁰С):



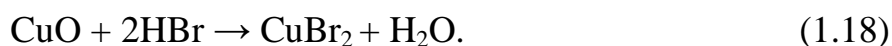
Мыс (II) хлоридін термиялық ыдырату арқылы мыстың (I) хлоридін алу (~1000⁰С):



Мыс (I) хлориді немесе бромиді зертханалық жағдайларда төмендегі реакциялар бойынша алынады:



Мыс (II) хлориді мен бромидін мынадай реакция бойынша алады:

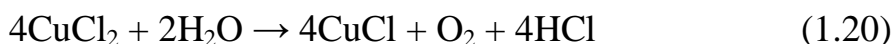


Мыс монохлоридінің химиялық қасиеттері:

Мыстың (I) хлоридінің суспензиясын 100⁰С температурада қыздырғанда диспропорциялану реакциясы жүзеге асады:



Жалпы мыс (II) валентті қосылыстарын мыс (I) валентті қосылыстарына дейін тотықсыздандыру арқылы алуға болады [34]:



Мыс монохлориді құрғақ ауада тұрақты, ал ылғалда негіздік тұз түзе тотығады:



Қышқыл ортада тотығып, мыстың жұп валентті тұздарын түзеді (95⁰С):



1.2.2 Химиялық мыстау процесіне шолу

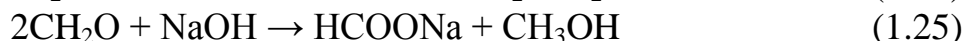
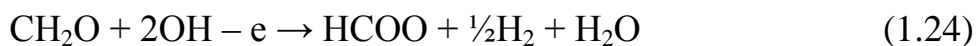
Диэлектрлік материалдарды химиялық жолмен мыстау өте кеңінен қолданылып келе жатқан, бірнеше қабатты сәндік, радио және телевизия қондырғылардың ұсақ детальдарын жасауда осы қондырғылардың жұмысына кедергі келтіруші электромагнитті толқындарға қарсы қабат жасауға негізделген мақсаты бар күрделі процесс. Әртүрлі пластиктерге Ni-P, Ni-B, Cu сонымен қатар, екі қабатты Ni-Cu, Cu-Ni химиялық қаптамаларының 0,1-1000 МГц жиілік арасында оқшаулаушы әсері бар зерттеулер көрсеткендей, химиялық жолмен отырғызылған мыс қаптамасы химиялық никель қаптамасымен салыстырғанда электромагниттік сәулеленуден қорғау қабілеті 1000-100000 есеге артатыны дәлелденген [34].

Химиялық мыс қаптау каталитикалық механизмге негізделген, онда мыстың тұндырылуы белсендірілген бетте жүреді және мыс қабатында автокаталитикалық түрде жалғасады. Палладийдің классикалық активациясы арқылы диэлектриктерді металлизациялау кезінде диэлектриктің бетінде 0,3-0,5 г / м² палладий болған кезде мыс қаптау пайда болады.

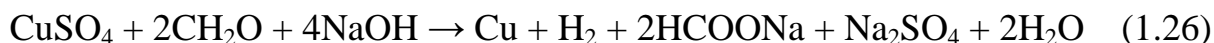
Химиялық тұндырылған мыстың меншікті электрлік кедергісі металлургиялық мысқа қарағанда жоғары және химиялық қаптау ерітіндісінің құрамына байланысты.

Химиялық мыстау барысында жүретін катодтық реакцияда – мыстың түзілуі, ал анодтық реакцияда – реакциядағы негізгі тотықсыздандырғыштың тотығуымен арқылы беткі қабатта электрохимиялық процесс жүреді.

Тотықсыздандырғыш ретінде формальдегидті қолданғандағы анодтық процестің жалпы теңдеуін төмендегідей келтіруге болады:



төменде сілтілік ортада металдың түзілуінің реакциясы:



Химиялық мыстау ерітінділерінің құрамы бірнеше компоненттерден тұрады: мыс (II) тұзы, тотықсыздандырғыш, сілті, мыстың ерітіндідегі концентрациясын арттыратын сондай-ақ мыспен кешенді қосылыс түзетін лигандалар. Кең таралған негізгі тотықсыздандырғыш формальдегид болып есептеледі. Оның тиімділігі сондай, тотықсыздандырғыштық әсері бөлме температурасында байқалады. Бұл жағдайда мыстың тотықсыздануы сілтілік ортада $\text{pH} > 11$ жүреді. Ерітіндідегі формалиннің концентрациясы артқан сайын мыс иондарының металға дейін тотықсыздануының жылдамдығыда артатыны анық [35].

Аз концентрлі химиялық мыстау ерітіндісі қайта түзетуге тиімді әрі ұзақ уақыт жарамды болып табылады. Химиялық мыстаудың концентрлі ерітінділері тұрақсыз болғанымен мыс қаптамасының түзілуі қарқынды жүреді.

Бұйымдарды химиялық мыстау үшін қолданылатын кейбір негізгі ерітінділердің құрамдары төмендегідей болып келеді, г/л:

1) 15 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3 NiCl_2 , 35 Na_2CO_3 , 15 NaOH , 60 сегнет тұзы, 15-20 мл/л формальдегид (38%), $\text{pH} - 12$.

2) 20 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 55 трилон Б, 30-32мл(10%) NaOH , 10 мл/л формальдегид (38%) $\text{pH}-12$.

3) 15 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3 NiCl_2 , 35 Na_2CO_3 , 15 NaOH , 60 сегнет тұзы, 15-20 мл/л формальдегид (38%), 0,005-0,0010 натрий тиосульфаты, $\text{pH}-11,5$.

Химиялық мыстау ерітіндісін қолданғанда негізгі тотықсыздандырғыш қызметін формальдегид атқарады. Процесс бөлме температурасында Cu^{2+} ионының металдық мысқа тотықсыздануына алып келеді. Формальдегидтен басқада тотықсыздандырғыштарды қолдануға болады. Мысалы, гидразин мен гипофосфит сияқты. Алайда, мұндай тотықсыздандырғыштар қатысында процесс жоғары температурада ғана жүреді [12].

Жоғарыда келтірілген ерітінділер құрамы диэлектрлік материалдарды мыстауға арналған тұрақты ерітінділер болып табылады. Бірақ әрқайсысындағы мыстың тотықсыздану яғни, мыстың тұнбаға отыру жылдамдығы әрқелкі болады. Мысалы, 2 құрамды ерітіндідегі мыстың тұнбаға түсу жылдамдығы 2-4 мкм/сағ тең. 3 құрамды ерітінді болаттан жасалған бұйымдарды мыстауға тиімді болып табылады. Жоғарыда келтірілген 3 құрамды ерітіндіні қолдану жағдайы $18-25^\circ\text{C}$, ал жүктеу тығыздығы $2,5 \text{ дм}^2/\text{л}$ [36].

Құрамында Трилон Б бар ерітінділерді қолдана отырып химиялық мыстауды регенерациялау әдісі арқылы жүргізу үнемділікті арттырады [37].

Жоғарыда келтірілген химиялық мыстау ерітінділерінің құрамын диэлектрлік материалдарды мыстау барысында қолдану тиімді әрі нәтижелі болады.

Мысты қаптамаларды қолдану және пайдалану салалары:

1 Қара металдарды коррозиядан, сонымен қатар бұйымдарды және су құбырларын қорғайды.

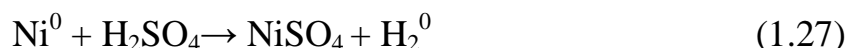
2 Бензин, т.б. майлардан қара металдарды (болат, шойын) қорғайды.

3 Үй тұрмысында қолданатын ыдыстарды, телеграф сымдарды, сымдардан жасалған бұйымдарды коррозиядан қорғайды. Бұйымдардың коррозиялық тұрақтылығын және олардың сәнділігін арттыру үшін, оларды пассивті ерітінділерде ерітеді, бұл ерітінділерде хромның қосылыстары болу керек.

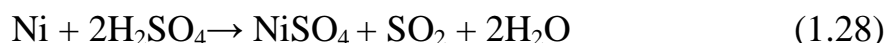
1.2.3 Никельдің физика-химиялық қасиеттері.

Никель – күмістей ақ түсті металл; атомдық салмағы 58,71 г., тығыздығы 8900 кг/м³, балқу температурасы 1452°C, температуралық коэффициенті 12,5 · 10⁻⁶ К⁻¹, меншікті электр кедергісі 9,068 · 10⁻⁶ Ом·м, электрохимиялық эквиваленті 1,095 г/А·сағ., стандартты потенциалы E = -0,25В.

Күкірт қышқылында температурааны жоғарылатқан кезде никельдің еруін байқауға болады.



Ал ыстық концентрациялы күкірт қышқылында және сұйылтылған азот еріп, екі зарядты иондарға айналып тотығады:



Никельдің электродтық потенциалы темірге қарағанда катодтық болып табылады да, қапталған бұйымды сыртқы атмосферадан жақсы қорғайды.

Никель электротеріс металдар қатарына жататын болғандықтан, кәдімгі атмосфералық жағдайда пассивтелуіне байланысты ұзақ уақытқа дейін беттік жылтыры сақталады. Никельді қаптаманы мына металдардың бетіне Fe, Cu, Ti, Al, Be, W және құймаларына алуға болады.

Никель – созылғыш, иілгіш, сарғылт ақ түсті, өтпелі металл, ауадағы қалыпты температурада ол жұқа оксидті қабықшамен жабылады. Химиялық белсендігі төмен. Жер қыртысындағы никельдің массалық үлесі 8 · 10⁻³ %. Никель табиғатта көбінесе күкіртпен, күшәнмен қосылыстар түзеді, оларға миллертит NiS, никель жылтыры NiAsS, купперникель NiAs жатады.

Никель – өте қатты, жоғары жылтырлық қасиетке ие, магнитке жақсы тартылады. Ол коррозияға жоғары төзімділігімен сипатталады, яғни,

атмосферада, суда, сілті мен қышқылдарда тұрақты. Азот қышқылында жақсы ериді. Никельдің химиялық төзімділігі оның енжарлануға бейімділігімен - бетінде күшті қорғаныш әсері бар оксид қабықшаларының түзілуіне байланысты.

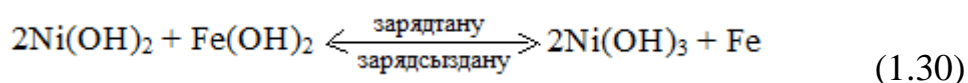
Никель тұздарын электролиздегенде катодта таза күйдегі металл никельді бөліп алуға болады немесе металдардың оксидтерін жоғары температурада сутегімен тотықсыздандырады. Никель метеориттерде кездеседі, жер қыртысында дербес кездеспейді.

Никельді құймаларға көптеу қосса коррозияға ұшырамайды, сол себепті никельді құймалар дайындауда кеңінен қолданылады. Аталмыш құймалар өнеркәсіпте ұшақ, кеме, түрлі аппаратуралар жасауда кең қолданыс тапқан. Ал құрамына никель азырақ қосылған құймалардан тиын ақшалар әзірленеді. Никельдің олардан басқада маңызды құймалары бар. Мысалы, сағат және түрлі құралдардың механизмі жасалатын никель-болатты құйма инвар, электрқызырғыш пештер жасауда қолданылатын нихром, электр желілерін жасауда қолданылатын мыспен біріккен құймалары константин және никелин.

Никельдің сыртқы d-орбиталі электронмен қаныққандықтан атомының тұрақтылығы жоғарылау болады. Осы себепті, кобальт және темір сияқты бірқатар металдарға қарағанда никельдің химиялық тұрғыда белсенділігі бәсеңдеу келеді.

Никель (II) оксиді жасыл-сұр түсті тұрақты қосылыс, ал оның гидроксиді ашық жасыл түсті тұнбаны береді. Оны сілтілермен никель тұздарын әрекеттестіру арқылы алуға болады, ал ол қыздыру барысында оксидке айналады.

Никельдің Ni_2O_3 , Ni_3O_4 сияқты оксидтері бар. Ni_2O_3 300-400⁰C жоғары температурада айрылып Ni_3O_4 , ақырында NiO айналады. Ni_2O_3 күшті тотықтырғыш, оның гидроксиді де $Ni(OH)_3$ күшті тотықтырғыш болғандықтан темір-никель аккумуляторларында қолданады. Аккумуляторды зарядтағанда, анодтық тотықтыру арқылы $Ni(OH)_3$ алынады, ол енді $Ni(OH)_3$ қайтадан $Ni(OH)_2$ айналатын кері процесте электр тогы бөлініп шығады:

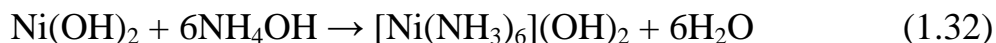


Никель (II) гидроксидін күшті тотықтырғыштармен әрекеттестіріп, қара қоңыр түсті никель (III) гидроксидін алуға болады:



Қызған никельді галогендер, күкірт, селен, фосфор, күшән, сүрме т.б. тотықтыра алады. Басқа да d-электронды элементтер сияқты никель олармен металдық байланысты қосылыстар түзеді, мысалы Ni_2S_3 , Ni_3Se_2 , Ni_3P , $NiAs$, Ni_3C , Ni_2B , NiB . Сутекпен никель қатты ерітінді түзеді, сутекті өте көп мөлшерде сіңіріп алады.

Аммиактың артық мөлшерін тұнбадағы никель гидроксидіне немесе никельдің басқада тұздары ерітінділеріне әсер ету арқылы никельдің гексааммонидгидроксиді деп аталатын комплексті қосылысы алынады:



Никельдің комплекс қосылыстарының ішінде калийдің тетрациано никелатының (II) $\text{K}_2[\text{Ni(CN)}_4]$ маңызы зор, өйткені ол металдарды электролиттік жолмен никельмен қаптауға арналған ерітіндінің құрамына кіреді. Никель негізінен легирленген болаттар алуға, заттарды никельдеуге, басқа металдардың құймаларын алуға қолданылады. Никель қосылған құймалар өте көп.

1.2.4 Химиялық никельдеу процесіне шолу

Гальванотехникада темір тобына жататын металдардың ішінде кең түрде қолданылатыны – никель (Ni). Темірден және түсті металдардан жасалған бұйымдарды коррозиядан қорғау үшін, бұйымдардың бетін декоративті өңдеу үшін, механикалық тозуға кедергісін жоғарылату және тағы басқа мақсаттармен оларды никельмен қаптайды.

Никельді қаптаманың кең түрде қолданылу себебі: атмосферада, сілтілі ерітінділерде, кейбір органикалық қышқылдарда коррозияға тұрақтылығы өте жоғары және осы ортада күшті пассивтенілетінімен түсіндіріледі. Ауада қалыпты температура кезінде никельдің сыртқы беті өзгермейді, ал атмосфераның құрамында SO_2 және SO_3 сияқты әртүрлі газдар болса, никель коррозиясын бірден байқауға болады. Сілті ортада никель тұрақты, ал тотықтырғыш ортада – тұрақсыз болып келеді. Никель қышқыл орталардың әсеріне тұрақсыз. Мысалы, түрлі концентрациялы азот қышқылында ериді [38]. Ал, күкірт қышқылында жоғары температураларда никельдің еруі байқалады. Жалпы никельдің электродтық потенциалы бірқатар металдарға (мысалы, темір) қарағанда катодты болғандықтан сыртқы ортаның әртүрлі қолайсыз жағдайларынан қапталушы бұйымды жақсы қорғайды.

Никель электротеріс металдар қатарына жататын болғандықтан, кәдімгі атмосфералық жағдайда пассивтелуіне байланысты ұзақ уақытқа дейін беттік жылтыры сақталады. Никельді қаптаманы мына металдардың бетіне Fe, Cu, Ti, Al, Be, W және құймаларына алуға болады.

Технологиялық прогресті жеделдету мата өндірісінде жаңа міндеттер қояды. Олардың бірі - белгілі бір функцияны орындайтын металдандырылған маталар жасау. Олардың арасында никельмен металдандырылған маталар маңызды орын алады. Никель – салыстырмалы түрде арзан, химиялық төзімділігі жоғары және сыртқы түрі жақсы металл.

Маталарды никельмен қаптау оларға келесі функцияларды береді және тоқыма бұйымдарын сәйкес салаларында қолдануға мүмкіндік береді:

- декоративтілік, электрөткізгіштік, маталарға антистатикалық қасиет береді [39,40];

- матаның бетінде токтың химиялық көздері мен қондырғыларға қажет қажетті қабаттың белсенді каталитикалық қабатын құру [41,42].

- маталарға белгілі бір электр кедергісін беру оларды икемді электр өткізгіш элементтер, қыздырғыш элементтері бар киім ретінде пайдалануға мүмкіндік береді [43].

- электромагниттік сәулеленуді қорғау және әртүрлі қорғаныс құрылғыларында қолдану [44-46].

- заманауи өндірісте және әсіресе әскери-өнеркәсіптік кешен өнімдерінде кеңінен қолданылатын радио жұтқыш қасиеттері [47].

Мата материалдарын қолдану ұсынымдарына байланысты никель қаптамаларын арудың келесі әдістері қолданылады.

Синтетикалық маталарда жұқа беттік никель қаптамаларын алу үшін никель қабатын ионды-плазмалық тозаңдау [39] немесе вакуумдық тозаңдау [42] қолданылады. Процестер арнайы қондырғыларда жүзеге асырылады. Мұндай маталар жақсы сәндік қасиеттерімен және жоғары электр өткізгіштігімен ерекшеленеді, бұл оларды икемді электр өткізгіш элементтер ретінде және smart-тоқыма бұйымдарын жасау кезінде пайдалануға мүмкіндік береді [43].

Матаның жіптерін никель немесе құрамында никель бар полимер жіптерімен біріктіру арқылы электромагниттік сәулеленудің қалқаны бола алатын тоқыма материалы алынады [44-46]. Әрине, бұл жағдайда қиындықтар қосымша жіптерді құрумен байланысты.

Төменде химиялық никельдеуге арналған ерітінділердің құрамдары келтірілген, г/л:

1) 28,1 NiSO₄, 24,8 NaH₂PO₂, 35 NH₄Cl, 60 сегнет тұзы, 20-22 мл/л NH₄OH (25%), pH – 8,2.

2) 59 NiSO₄, 34 Ca(H₂PO₂)₂, 10 NaH₂PO₂, 5 CH₃COONa, 1 янтарь қышқылы, pH – 4,5.

3) 20 NiSO₄, 25 NaH₂PO₂, 10 CH₃COONa, 20 алма қышқылы, 0,003 тиомочевина, pH – 4,5. 90⁰С.

1 ерітіндінің құрамы бойынша диэлектрлік материалдарды никельдеу барысында қолдануға болады, себебі 1 ерітіндіні қолданып үлгілерді химиялық никельдеу қолжетімді әрі тиімді. Бөлме температурасында және аз уақытта химиялық никельдеу процесін жүргізуге болады.

Металдандырудың химиялық әдістері арнайы мақсаттағы тоқыма материалдарын алу үшін де қолданылады. Осылайша, химиялық газ фазалық металдандыру металды никель тетракарбонилінің буларын тоқылған немесе тоқыма емес материал арқылы таяз вакуумда айдау арқылы жүзеге асырылады. Бастапқы материал будың ыдырауының басталу температурасына дейін қызады. Бұл жағдайда металл жабыны сусымалы материалдың бүкіл қалыңдығына жағылады [44]. Процестің кемшілігі - никель тетракарбонилін алу және процесті жүргізудегі қиындықтар.

1.2.5 Күмістің физика-химиялық қасиеттері. Химиялық күмістеу процесі

Күміс - созылғыш, соғылғыш, пластикалық қабілеті жоғары металл болып табылады, күміс металының меншікті салмағы $10,5 \text{ г/см}^3$, салыстырмалы атомдық массасы 107,88; валенттілігі 1-ге тең; стандартты потенциалы +0,81в, электрохимиялық эквиваленті $4,025 \text{ г/а-с}$; $t_6=960^\circ\text{C}$. Меншікті электрөткізгіштігі $62 \cdot 10^4 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ тең. Күміс – ақ түсті жылтыр, жұмсақ, электрөткізгіштігі мен жылуөткізгіштігі жоғары металл. Күміс жұмсақ металл болғандықтан түрлі тұрмыстық бұйымдар жасауда жиі қолданылады. Тұрмыстық бұйымдар жасау үшін кең қолданыстағы құймасының құрамы 87,5% күміс, 12,5% мыс болады. Күмістің басым көпшілігі әртүрлі мақсатта басқа металдардың бетіне жалатуға жұмсалады. Күміс өзінің жоғары электрөткізгіштігімен, шағылдырғыштық қасиетінің жоғарылығымен және көптеген агрессивті ортада (мәселен, сілтілер мен көптеген қышқылдарда) химиялық тұрақтылығымен ерекшеленеді. Жалпы, күміс химиялық тұрғыда енжар металл болып табылады. Тек концентрлі қышқылдарда ғана аздап әрекеттесу болады. Мысалы, күкірт қышқылы күмісті тек қайнатқанда, ал азот қышқылы қыздырғанда ғана еріте алады [48].

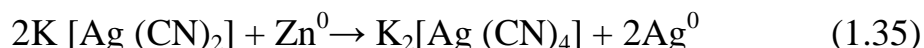
Күмістің белсенділігі төмен болғандықтан оны медицинада, тұрмыста және шаруашылықтың көптеген салаларында қолданылатын бұйымдар жасалады. Химиялық тұрғыда күміс енжар металдар қатарына жатады. Сонымен қатар, күмістің бактерияларға жойылымдық қабілеті жоғары болғандықтан медициналық мақсатта да көптеп қолданылады.

Табиғатта таралуы бойынша күміс қосылыс күйінде, саф күйінде кездеседі. Оның негізгі минералдары күміс (I) хлориді AgCl және күміс жылтыры Ag_2S .

Металл күйдегі күмісті өзінің қосылыстарынан түрлі әдістермен алуға болады. Мысалы, цианды қосылыстар ерітінділерімен күміс қосылыстарына әсер еткенде күміс иондары біртіндеп комплекс құрамына енеді:



Жоғарыдағы реакциядан алынған комплексті ерітіндінің үстіне мырыш металының ұнтағын араластырғанда, күмістің металдық күйге дейін тотықсыздандырылғаны байқалады:



Күміс иондары күшті тотықсыздандырғыштардың қатарына жататындықтан күміс (I) оксидінің аммиактағы ерітіндісіне тотықсыздандырғыш, мысалы, құмырсқа альдегидін қосқанда күміс тотықсызданады:



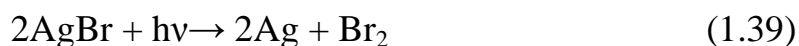
Осындай реакцияларды айнаны, термосты т.б. бұйымдарды күміспен қаптауға қолданылады.

Күмістің (I) маңызды тұздарына AgNO_3 , AgCl , AgBr жатады.

Күміс нитраты AgNO_3 айна өндіруде, гальванотехникада күміспен әртүрлі бұйымдардың бетінде қаптама алуда, күмістің өзінің басқа тұздарын алуда да қолданылады, мысалы:



Күміс (I) хлориді мен күміс (I) бромидін фотоматериалдар дайындауда қолданылады. Өйткені, бұл қосылыстар квантты жарық фотондарын сіңіре отырып, күміске және жай зат галогенге айналатын қасиет көрсетеді.



Бұл процесс суретке түсіру барысында фотоаппарат қағазына фотон түсу арқылы жүзеге асады. Суретке түсіру кезінде көзге көрінбейтін қабықшада заттық бейне сақталады, оның себебі түзілген күмістің аз болуы. Көрінетін бейне жасау үшін фотоқабықшаға органикалық тотықсыздандырғышпен, мысалы, гидрохинонмен әсер етеді. Бұдан күміс бөлініп, заттың бейнесін көрінетін етеді:

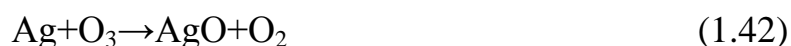


Қажет болған кезде бұл әсер етуді тоқтатады да бейнені тұрақты ету үшін натрий тиосульфатын қосу арқылы қабықшадан пайдаланылмаған күміс бромидін кетіреді.

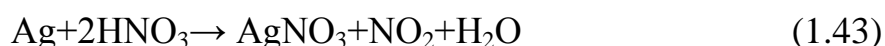


Тазартылып дайындалған кереғар бейненің таңбасын (оңтайлы) алу үшін пайдаланылады.

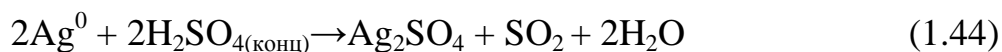
Күміс белсенді металл емес (кернеу қатарының соңында орналасқан). Іс жүзінде ауада да, оттеkte де тотықпайды. Ал, озонмен әрекеттескенде, қара түсті күміс (II) оксидін түзеді:



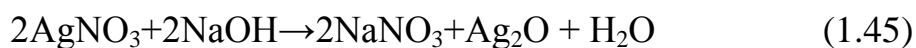
Күміс концентрлі азот қышқылында ғана ериді, нәтижесінде күміс нитраты AgNO_3 түзіледі:



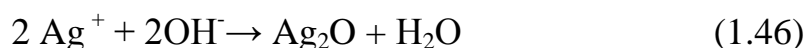
Қайнатқанда концентрлі күкірт қышқылында да ериді:



Күміс нитратының ерітіндісіне сілтімен әсер еткенде күміс гидроксиді AgOH түзіледі, бірақ әлсіз қосылыс болғандықтан тез айрылып Ag_2O айналады:



реакция иондық түрде былай жазылады:

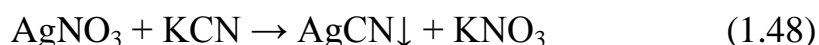


Күміс (I)оксидін металл күйдегі мырышпен әрекеттестіру нәтижесінде металдық күміске дейін тотықсызданады



Күміс нитраты (AgNO_3). Күміс нитратын кейде ляпис деп те атайды. Ляпис – түссіз, суда жақсы еритін мөлдір кристалл. Бұл тұз айна жасау барысында, гальванопластикада, түрлі ойыншықтар жасауда, декоративті бұйымдар жасауда, фото саласында және медицина саласында жараларды емдеуге қолданылады.

Күміс бромиді (AgBr). Күміс бромиді – фото пластинкалар құрамына, фото қағаз бетіндегі жарық сезгіш қабатының құрамында болады. Бұл тұз жарықтың әсерінен жылдам айрылып құрамындағы күміс ұсақ бөлшектер күйінде қара түсті болып бөлінеді. Күмісте комплекс түзгіш зат. Күміс нитратының ерітіндісіне аздап калий цианидін қосқанда, кешенді тұз $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ түзіледі:



Күміс иондары бактериялардың дамуын тежейді және төмен концентрацияның өзіндеауыз суды (шамамен 1-10 моль / л) зарарсыздандырады. Медицинада шырышты қабықтарды дезинфекциялау үшін арнайы қоспалармен тұрақтандырылған күмістің коллоидтық ерітінділері (протаргол, колларгол және т.б.) қолданылады.

Күмістеу күнделікті өмірде қорғанышты-декоративті және декоративті қаптамалар ретінде кеңінен таралған. Күміс қаптамаларының қалыңдығы атмосфералық коррозияның жеңіл жағдайларында 5мкм-ден кем болмауы қажет, орташа жағдайлар үшін – 10 мкм және қатаң жағдайлар үшін – 20мкм-ден кем болмауы қажет. Фаралар, прожекторлар электрлік контактілер үшін

күміс қаптамаларының қалыңдығы шамамен 10-20мкм, ал сілтіде жұмыс жасайтын химиялық құралдар мен ыдыстар үшін 10-100мкм арасында болуы керек.

Күмістің аса бағалы қасиеттілігі оның жоғары электр өткізгіштігі, жарық шағылыстырғыштығы және қаптамасының сәнді декоративтілігі болады. Арнайы жағдайда дайындалған күміс жабындысының жарықты сындырғыш коэффициенті 99%. Күміс сілті ерітінділерде және көптеген органикалық қышқыл ерітінділеріне химиялық тұрақты, бірақ атмосфералық ауада күкіртсутектің болмаса басқа күкірт қосылыстарының азғантай мөлшерінің болуы күмістің қарайып, күміс сульфиді қабатының пайда болуына әкеліп соғады. Күмісті қараюдан сақтау үшін бұйымды түссіз лактармен және родий, палладийдің жұқа қабатымен жауып, болмаса кадмий, палладий құймасын алады. Күміспен көбінесе мыс және оның құймаларынан жасалған бұйымдарды жалатады.

Күмістеу радиоэлектроникада, электротехникада және өндірістің басқа салаларында беттік электрөткізгіштікті жоғарылату үшін және жанасу бетіндегі кедергілерді төмендету үшін сол сияқты бұйымдар бетінің оптикалық қасиетін жоғарылату үшін қолданылады. Әшекей бұйымдар өндірісінде күміспен қаптау түсті металдардан жасалған бұйымдарды әрлеп қорғау үшін қолданылады. Соңғы кездерде күмістің жетіспеуіне байланысты оның шығыны басқа металдармен және оның құймаларымен алмастырылу арқылы шектеліп қысқартылды [49].

Шыны бетінде жарық шашыратушы қаптама алуда ертеден химиялық күмістеу қолданылып келеді. Күмісті металл емес материалдар бетіне жалатудың мақсаты оның сәндік, емдік және қорғаныштық қабілетімен түсіндіріледі. Бұл процесс цианидті және аммиакатты ерітіндінің немесе күміс қосылысы мен түрлі тотықсыздандырғыштардың (формалин, сегнет тұзы т.б.) аралас комплекстерін қосқанда күміс иондарының металдық күміске дейін тотықсыздануына негізделген. Орын алған реакция нәтижесінде шыны бетінде қалыңдығы 1мкм шамасында күміс қаптамасы отырады. Қаптама алуда қолданылатын ерітінділердің құрамында бағалы металдар (Au, Ag т.б.) болса, ондай ерітінділер бір рет қана қолдануға жарамды және ол экономикалық жағынан тиімділігі өте төменболып табылады. Мұндай ерітінділердің тұрақтылығын арттыру мақсатында арнайы қоспалар қосуға болады. Мысалы, электртерістілігі жоғары алюминий немесе магний сияқты металдарды пайдаланып контактілі-химиялық күмістеу процесін жүргізіледі. Сондай-ақ, бұл әдіс кең қолданылып келеді. Бұл әдістің артықшылығы бұйымдардың ішкі жақтауларында және күрделі құрылымды өте ұсақ бұйымдарды күміспен қаптауда қалыңдығы 5-15мкм шамасында болатын қаптама алуға мүмкіндік береді.

Соңғы кезде пластмассаларды, шыныны, керамикалық заттарды және басқада диэлектрлік материалдарды, сонымен қатар металдарды қаптау барысында химиялық күмістеу кеңінен қолданылып келеді. Химиялық күмістеуде қолданылатын ерітінділердің құрамы МЕСТ 9.305-84 стандартына

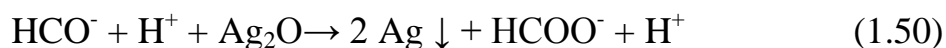
сүйеніп, мынадай құрамды ерітінділер қолданылады, г/л: 1,2-2,4 KAg(CN)₂, 6-12 KCN, 1-2 гидразинборан, рН 10,2-10,5, 40-50⁰С, күмістің меншікті тұндырылу жылдамдығы 4,5-6,5 мкм/сағ тең болады. Бұйымдарда күмісті қаптамалар алуға құрамы келесі цианидті ерітіндіні де қолдануға болады, г/л: 2 AgCN, 0,2 KCN, 10 NaH₂PO₂, рН 7,0; 90⁰С [50].

Әртүрлі материалдар бетінде химиялық жолмен металдық қаптамалар алуда қолданылатын құрамы тұрақты болып табылатын ерітінділерді ұзақ уақыт қолдану мүмкіншілігі негізгі ерітіндінің концентрациясына байланысты болады. Химиялық күмістеуде қолданылатын қышқылдық ортаны көрсететін цианидті ерітіндіде металдың анодтық еруіне күміс арқылы контактілеу мүмкіндігі ұсынылады [51].

Контактілі-химиялық күмістеуде қапталушы бұйымдардың электртерістігі жоғары металмен электрлік контактісі бұйым орналасқан ваннадан тыс жүзеге асады. Химиялық күмістеудің қышқылдық цианидті ерітіндісінің құрамы мынадай, г/л: 10 AgCN, 20 NaCN, 10 NaH₂PO₂, 50⁰С. Ал, контактілеу үшін қолданылатын алюминий қосалқы электрод ретінде керамикалық диафрагмаға салынады. Оның іші 20 г/л NaCN және 10 г/л NaOH қоспасымен толтырылады.

Химиялық күмістеу барысында цианидсіз ерітіндіні қолдану арқылы аз қуысты, біркелкі қалыңдықтағы және дәнекерлеуге икемді қаптама алуға болады. Ұсақ бұйымдарды күмістеу үшін барабанды немесе қоңыраулы электролизер қолданылады [52].

Айна өндірісінде химиялық күмістеу кеңінен қолданылады. Сонымен қатар, кейбір жағдайларда әртүрлі пластмассалар, балауыз композициялары мен металдар күміспен қапталады. Айна өндірісіндегі химиялық күмістеу күміс-айна реакциясына негізделген:



Химиялық күмістеу процесі күмісті оның қосылыстарынан тотықсыздандыруға негізделген. Әдетте, күміс тұзы нитрат, цианид немесе аммиак кешені түрінде негізгі компонент ретінде қолданылады. Гидразин, формальдегид, пирогаллол, сегнет тұзы сияқты қосылыстарды тотықсыздандырғыш ретінде қолдануға болады. Жалпы химиялық күмістеу жоғары температураны қажет етпейді, себебі тотықсыздандырғыштардың ықпалы төмен болғандықтан процесс баяу жүре отырып, айнадағы қабықша түзіледі. Химиялық күмістеудің екі түрлі негізгі әдісі бар. Біріншісі, бұйымды ерітіндіге батыру болса, екіншісі күмістеу ерітіндісін бүрку әдісі. Күмістеу ерітіндісінің шығынын 10 есеге жуық азайтатын ең үнемді әдіс – бүрку болып табылады.

Шыныны химиялық күмістеуге арналған ерітіндінің құрамы мынадай: (бірінші ерітінді) күміс нитраты 5г; натрий гидроксиді 3,5г; тазартылған су 1л; (екінші ерітінді) глюкоза 5г; тазартылған су 1л. Күмістеу ерітіндісі осылай дайындалады: күміс нитратын 1 литр тазартылған суда ерітіңіз; натрий

гидроксиді (немесе калий гидроксидінің эквивалентті мөлшері) суда бөлек ерітіліп, араластырылады.

Күміс пен тотықсыздандырғыштың ерітінділері бөлек сақталады және күмістен бұрын бірден араластырылады, ал екі көлемді күрделі күміс-аммоний тұзына бір көлем глюкоза ерітіндісі алынады. Күміс ерітіндісін ұзақ уақыт сақтағанда жарылғыш заттар (күміс азиді және күміс нитридi) пайда болуы мүмкін. Сондықтан, күмістеумен жұмыс істеу өте мұқият болуды және қауіпсіздік ережелерін сақтауды талап етеді. Осы себепті күмістеуге арналған пайдаланылмаған құрамында күкірт қышқылының артық мөлшері бар ерітіндінің қалдықтарын күмістің аммиакты кешенін бұзу үшін қоқыс құйғышқа құю керек.

Күмістеуден бұрын шыны бетін жақсылап тазалап, майсыздандыру керек. Күмістелетін бұйымдарды кюветаларға салады, азот қышқылымен толтырады (тығыздығы 1,4), 5-10 минут ұстайды, содан кейін қышқылды ағызады және бұйымдарды сумен жақсылап жуады, содан кейін 15-20% сілті ерітіндісімен суланған тампонмен сүртеді және тағы да дистилденген сумен жуылады. Бұйымдар 0,05-0,1% қалайы хлоридінің тұрақты ерітіндісінде бірнеше минут өңделеді, сумен жуылады және күмістеуден бұрын дистилденген суда сақталады.

Пластмассадан жасалған бұйымдарды олардың бетін қалайы хлориді ерітіндісімен белсендіргеннен кейін бүрку арқылы күмістендіруге болады. Күмістеу және тотықсыздандырғыштың ерітінділері екі форсункалы тозаңдатқышқа бөлек беріледі, тек күміспен жабылған бөліктің бетінде ерітінділер араласады. Ұнтақтау әдісімен күмістеуге арналған ерітінділердің құрамы балауыз бен балауыз композицияларын күмістеу үшін бұрын ұсынылғанға ұқсас болады. Химиялық күмістеуді төменгі температурада жүргізуге болады, алайда 80-120С температурада сапалы қаптамалар шығады. Алынған күміс қаптамасының қалыңдығы 0,1-0,2 мкм тең. Егерде қаптаманың қалыңдығын арттыру қажет болғанда, жүргізілген операцияларды қайталау керек. Процесс біткен соң дайын өнімді дистилденген сумен жуып тазартады, содан кейін кептіреді.

Құрамы күміс нитраты 60г/л және аммоний гидроксиді 70мл 25% болып келетін қоюланған ерітіндіні полимер бұйымдарды химиялық жолмен күмістеуде қолданған тиімді болады. Тотықсыздандырғыш ретінде құрамында глюкоза 100 г/л глюкоза және 65 мл/л 40% формалин бар ерітінді қолданылады. Бұл тотықсыздандырғыштар күміс қабықшаның бұйым бетімен адгезиясына әсер етеді. Мысалы, глюкоза арқылы адгезияның максималды мәнiн, формалин арқылы минималды мәнiн, ал сегнет тұзымен адгезиялық қабілеті аралық мәнге ие болып табылады.

Қаптау қалыңдығы 10-20 мкм болатын күрделі пішінді бұйымдарды күміспен қаптаған жағдайда құрамында күмістің күрделі цианидті тұзы бар ерітінді және тотықсыздандырғыш - гипофосфит қолданылады. Мысал ретінде әдебиетте келесі ерітінді құрамы(г / л) келтірілген: калий дицианоаргентат 2;

калий цианиді 0,2; натрий гипофосфиті 10; рН 13,5. Процесс 96⁰С температурада жүзеге асырылады.

Күмістеу ерітінділері дайындалған ыдыстар, сондай-ақ күмістеуге арналған ванналар мен кюветалар бірден сұйылтылған азот қышқылымен жуылуы керек. Күмістеу үшін химиялық таза реагенттер қолданылады. Қордағы ерітінділер қараңғы, салқын жерде әрі қараңғы шыны ыдыстарда сақталады [53].

1.2.6 Күміс нанобөлшектерінің қасиеттері және оларды алу технологиясы

Антибиотиктер мен антисептиктерге төзімді микробтық инфекциялар санының көбеюімен күресті күшейту аясында биологиялық белсенді металл нанобөлшектерін (НБ) құруға бағытталған зерттеулер ерекше өзектілікке ие болуда. Жаппай және ионды формалармен салыстырғанда нанобөлшектер әсерінің артықшылығы, олардың тұздарының уыттылығымен салыстырғанда НБ-тің төмен уыттылығы, орталық ядро мен тұрақтандырушы компоненттер материалдарының қасиеттерінде синергизмнің көріну мүмкіндігі медицинада, техникада және технологияда қолдану үшін жаңа тиімді антимикробтық реагенттер құру перспективаларын ашады [54-56].

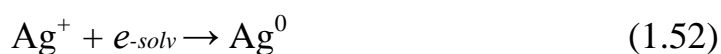
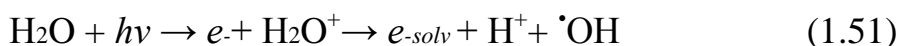
Бүгінгі таңда ғылым күмістің бактерицидтік, вирусқа қарсы және антисептикалық әсері бар екенін және өткір инфекцияны қоздыратын патогендік микроорганизмдерге қарсы тиімділігі жоғары дезинфекциялаушы ретінде қызмет ететінін дәлелдеді. Алайда күміс - ауыр металл, оның қаныққан ерітінділері адамға зиянды: күмістің рұқсат етілген шекті концентрациясы - 0,05 мг / л. 2 г күміс тұзын қабылдаған кезде улы құбылыстар пайда болады, ал 10 г дозада өлімге әкелуі мүмкін. Сондықтан, күміс НБ-рін қолданудың болашағы зор.

1.2.6.1 Күміс нанобөлшектерін алу

Әр түрлі ортада (суда, полярлы және полярлы емес еріткіштерде) күміс НБ-ін алу үшін тұрақтандырғыш агент рөлін атқаратын беттік активті заттарды немесе полиэлектролиттерді қолдана отырып, физикалық және химиялық көптеген әдістер жасалды. Дәстүрлі түрде күміс НБ-ін Туевич цитратының әдісімен алуға болады [57], күміс тұздарын натрий борогидридiмен тотықсыздандырғанда [58], органикалық заттармен (фруктоза, глюкоза, формальдегид және т.б.) тұрақтандырғыштардың қатысуымен (Толлендер реакциясы) [59]. НБ мөлшерін бақылау үшін катионды және ионды емес БАЗ-дар қатысқан кезде AgNO₃ химиялық немесе фотохимиялық тотықсыздануы болған кезде оларды кері мицеллаларда синтездеу ыңғайлы. Күміс НБ-ін алудың физикалық әдістеріне мыналар жатады: сұйық орталарда немесе аэрозольдердегі микробөлшектерде металл күмістің сусымалы сынамаларын лазерлікпен жою [60]; радиолитикалық әдістер (электрондардың әсер етуі немесе гамма-сәулелену); металды вакуумдық буландыру, күміс НБ атом атомынан тікелей синтезделуі мүмкін. Микроорганизмдерді қолдана отырып

күміс НБ-ін алатын бөлек жұмыстар бар, мысалы: *Pseudomonaz stutzeri* бактерияларының штаммы, *Verticillium* саңырауқұлақтарының штаммы (25 - 37 нм), *Fusariumoxysporum* саңырауқұлақтарының штамдары [61].

Күміс НБ-ін алудың ең перспективалы әдісі - ультракүлгін әсерінен AgNO_3 -тің әртүрлі ортада тотықсыздануы. Қазіргі уақытта реакцияны жүзеге асырудың екі нұсқасы бар: үлгінің көрінетін немесе ультракүлгін аймағында сәулеленудің үздіксіз әсер етуі немесе импульсті лазерлерді қолдану. Күміс НБ-нің түзілу механизмі AgNO_3 бар сулы ерітінділерге құрамында ультракүлгін әсерінен сольваттанған электронның пайда болуын көздейді. Бұл Ag^+ ионымен әрекеттескенде НБ көзі болып табылатын атомдық металды индукциялай алатын өте белсенді бөлшекке жатады [62-65]:



Реакциялық ортада органикалық қосылыстар болған кезде метал иондарының тотықсыздандырғыштары болып табылатын органикалық радикалдардың пайда болуының екінші реттік процесі жүруі мүмкін [66].

1.2.6.2 Күміс нанобөлшектері қолданылатын салалар

Күміс НБ-ін спектрлік-таңдамалы жабын ретінде күн энергиясын сіңіру үшін [67], химиялық реакциялардың катализаторы ретінде [68] және микробқа қарсы зарарсыздандыру үшін кеңінен қолданылады. Қолданудың соңғы саласы ең маңызды болып табылады және әртүрлі орауыштар, таңу материалдары және су негізіндегі бояулар мен эмальдар өндірісінде қамтиды. НБ түрінде күмісі бар бактерияға қарсы материалдар тіпті металдың төмен концентрациясында да күшті әсер етеді. НБ-тер күмістің бактериялармен немесе вирустармен жанасу аймағында [69], соңғылары ыдырағанда да ұлғаяды. Күмістің НБ-і бактерияға қарсы қасиеттерін көрсететін негізгі механизм - бұл бекіту және жасуша қабырғасына ену, дефосфорлану көмегімен сигналдарды модуляциялау [70]. Күмістің НБ-і бактерияға қарсы әсері селективті - олар тек вирустарға әсер етеді. НБ-р зақымданған кезде олардың қабығы арқылы оттегі енуін тоқтатады, бұл микроорганизмде глюкозаның тотығуы мүмкін емес және ол энергия көзінсіз қалады [71]. Бұл жағдайда адамдар мен жануарлардың нығайтылған жасушалық қабырғалары зақымдалмайды.

Күміс НБ-мен модификацияланған маталар, шын мәнінде, өздігінен залалсыздандырады және медициналық халаттар, төсек жапқыштары, балалар киімдері, ауру туғызушы саңырауқұлақтарға қарсы аяқ киімдер және т.б. үшін таптырмас заттар. Күміс НБ-і көптеген қатты фазалы бұйымдарға (мысалы, шыны, мата, пластмасса, керамика және т.б.) жағылғаннан кейін бактерицидтік қасиеттерін ұзақ уақыт сақтауға қабілетті. Бұл тұрмыста қолдану үшін жоғары

тиімді ұзақ уақытқа созылатын дезинфекциялық аэрозольдерді құруға мүмкіндік береді [72].

Соңғы уақыттарда әдебиеттерде күмістің күшті иммуномодулятор екендігі туралы ғылыми негізделген ақпараттар келтіріліп жүр [73]. Күміс НВ-і әсерінен иммуноглобулиндердің мөлшері көбейетіні, Т-лимфоциттердің шекті мөлшерінің пайызы өсетіні анықталған.

Күмістегі нанобөлшектер дезинфекциялық қасиеттерден басқа жоғары электр өткізгіштікке ие, бұл микроэлектроника үшін әр түрлі өткізгіш желімдер жасауға мүмкіндік береді [74].

1.3 Фотохимия. Фотохимиялық процестер

Фотохимия - жарық әсерінен пайда болатын химиялық процестердің жүру заңдылықтарын зерттейтін физикалық химияның бөлімі. Жарық әсерінен болатын негізгі процесс - фотодиссоциация немесе молекулалардың қозуы.

Ресей ғалымы Гротгус (1817 ж.) және АҚШ ғалымы Дрэйпер (1839 ж.) бір-біріне тәуелсіз өз бетінше заңды тұжырымдады, оған сәйкес реакция қоспасымен жұтылатын сәулелер ғана химиялық белсенді болады. Бұл заң анық және ешқандай ерекшелік жоқ. Реакцияға сіңетін сәулелер фотохимиялық белсенді деген керісінше тұжырым шындыққа сәйкес келмейді, өйткені олардың барлығы фотохимиялық реакцияны тудырмайды. Гротгус-Дрепер заңы жарықтың химиялық әсерін оның затпен жұтылуымен тікелей байланыстырады.

1760 жылы Ламберт қалыңдығы dl қабаты арқылы берілетін жарық dI интенсивтілігінің әлсіреуі қабаттың қалыңдығына және түскен жарықтың қарқындылығына тура пропорционалды екенін туралы шешімге келді, ал 1853 жылы Бер жұқа қабатпен жұтылу бөлшектердің (молекулалардың) санына немесе олардың концентрациясымен тура пропорционалды болатындығын анықтады. Біріктірілген Ламберт - Бер заңы былай жазылады:

$$I = I_0 e^{-knl} \quad (1.1)$$

I_0 - сіңіргіш қабатынан өткенге дейінгі жарық ағынының қарқындылығы;

I - қалыңдығы l қабатында сіңіргеннен кейін бірдей;

n - 1 см^3 -те молекуладағы сіңірілетін жарық саны;

k - молекулалық сіңіру коэффициенті деп аталатын пропорционалдылық көбейтінді.

Вант-Гофф (1904ж) химиялық өзгерген зат мөлшері зат жұтылған жарық энергиясының мөлшеріне тура пропорционалды екенін көрсетті. Уақыт бірлігіне сіңірілген Q энергиясының мөлшерін Ламберт-Бер заңынан табуға болады:

$$Q = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-knl}) \quad (1.2)$$

Сонда фотохимиялық реакцияның жылдамдығы $\left(-\frac{dn}{dt}\right)$ заттың уақыт бірлігіне сіңірген энергия мөлшеріне пропорционалды болады:

$$-\frac{dn}{dt} = KI_0 (1 - e^{-knl}) \quad (1.3)$$

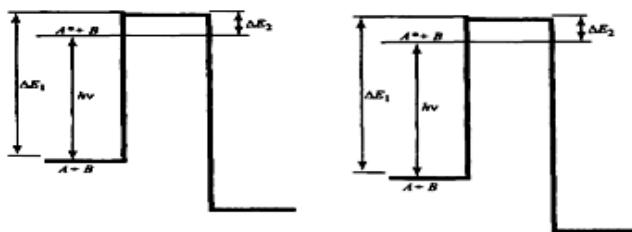
K –пропорционалдық көбейтінді.

Фотохимиялық реакциялардың жүру механизмін түсінуге мүмкіндік беретін ең қызықты және маңызды заң – фотохимиялық эквиваленттіліктің Штарк-Эйнштейн заңы (1912), бұл сәулеленудің әрбір жұтылған кванты бір модификацияланған молекулаға сәйкес келеді. Штарк-Эйнштейн заңы - фотохимияның негізгі заңы.

Берілген толқын ұзындығында бір моль заттың фотоыдырауы үшін қажет энергия мөлшері $N_A h\nu = 6,02 \cdot 10^{23}$ құрайды және Эйнштейн деп аталады. Бір Эйнштейннің сандық мәні тербеліс жиілігіне тәуелді. Мысалы, 700нм толқын ұзындығындағы 1 Эйнштейн 170,7 кДж / мольға, ал 200 нм толқын ұзындығы 598,3 кДж / мольға тең [75,76].

Алғаш рет Т.Гротгус фотохимияның бірінші заңын тұжырымдаған болатын. Оның тұжырымы «Химиялық қосылыста тек сіңірілетін фотондар ғана химиялық белсенді болып келеді» деп сипатталады. 1912 жылы А.Эйнштейн фотохимияның екінші заңы – квант-эквиваленттік заңын ұсынды. Эйнштейннің бұл заңы бойынша жұтылатын сәуленің әрбір кванты тек қана бір молекуланы түрлендіруге қатысатынын түсінуге болады. Фотохимиялық белсендіру кезінде жарық сәулелерінің әсерінен молекулалар атомдарға не болмаса атом топтарына ыдырайды. Осы ыдырау нәтижесінде пайда болған бөлшектердің жоғары белсенділік көрсетуі олардағы бос валенттілікке тәуелді болады. Квант шығымы бойынша жүретін фотохимиялық процестердің тиімділігін анықтайды. Квант шығымы реакция өніміндегі молекула санының жұтылған квант санына қатынасына тең болады. Фотохимиялық реакциялардың бірнеше типтері бар. Атап айтсақ фото димерлену, фото конденсаттану, фото иондану, фото тотықтыру, фото гидролиз т.б. [77].

Сәуле кванты, яғни жарық ықпалынан қозған молекуланың реакциялық белсенділігіне бірнеше факторлар әсер етеді. Молекуланың реакциялық қабілеті қозған электронның энергетикалық деңгейінің жағдайына тәуелді болады. 1.1-суретте осы деңгейдің энергетикалық кедергіден өтуді қамтамасыз етуі көрсетілген.



ΔE_1 - көлеңкелі реакцияның белсендіру энергиясы; ΔE_2 - берілген: $A^* + B \rightarrow P$ ($\Delta E_1 > \Delta E_2$) фотохимиялық реакцияның белсендіру энергиясы

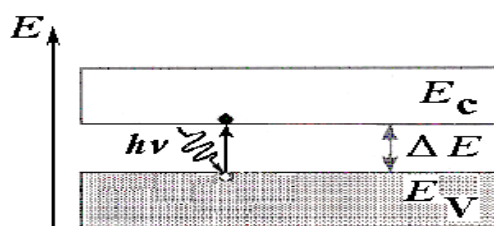
Сурет 1.1 – $A^* + B \rightarrow P$ фотохимия үрдісінің энергетикалық нобайы

Кез-келген фотохимиялық реакция біркванттық механизм бойынша жүреді (яғни, реакцияға түсетін молекула жарықтың тек бір квантын жұтады). Молекуланың екінші квантты жұтуы тек күшті лазерлі сәулеленудің әсерінен ғана мүмкін болады және молекуланың екі фотонды қозуы жүзеге асады. Одан әрі молекула жоғары қозған деңгейлерге көше бастайды [78].

Фотохимиялық реакция барысында жартылай өткізгіштерде жарық фотондарының жұтылуы салдарынан өзіндік заряды бар бос тасымалдаушылардың генерациясы көрініс табады: электрондар мен тесіктер, осы құбылыс нәтижесінде заттардың электрөткізгіштігі жоғарылайды. Мұны ішкі фотоэффект не болмаса фотоөткізгіштік деп атайды [79].

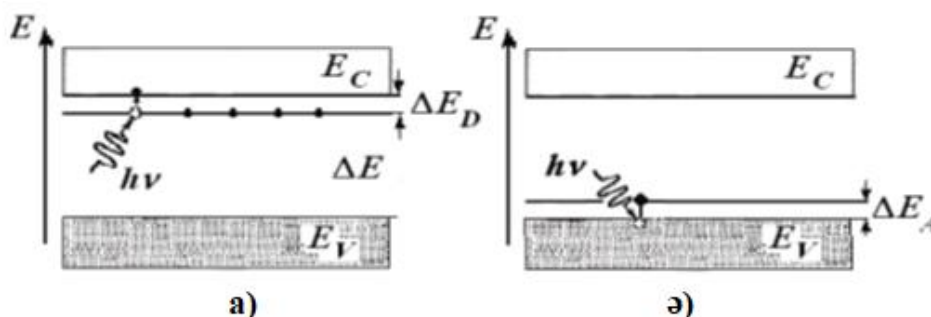
Фотонның жұтылуы нәтижесінде электрон қабылдаған қосымша энергияны былай өрнеуге болады: $E_2 - E_1 = h\nu$. Теңдеудегі E_1 – қозғанға дейінгі электрон энергиясы; ал E_2 – қозғаннан кейінгі электрон энергиясы, h - Планк тұрақтысы, ν - электромагниттік толқындар жиілігі.

1.2-суретте фотонды сіңіретін электрон валенттік аймақтан өткізгіштік аймаққа ауысуының әсерінен зарядты тасымалдаушылардың қосымша жұбының түзілуі келтірілген.



Сурет 1.2 – Заряд тасымалдаушының қосалқы жұптары - электрон мен саңылау

Фотохимиялық процесте фотон энергиясы қоспалы жартылай өткізгіштерде донорлықтан өткізгіштік аймаққа тасымалдауға жұмсалады не болмаса электронның валенттік аймақтан (1.3-сурет) бос акцепторлы деңгейге тасымалдануына жұмсайды.



а - электрондық фотоөткізгіштік; ә - саңылаулы фотоөткізгіштік

Сурет 1.3 – Электрондық және саңылаулы фотоөткізгіштің нобайы

Фотохимиялық конверсия процесін үш кезеңге бөлуге болады:

- 1) электронды қозған күйде пайда болатын жұтылу актісі;
- 2) электронды қозған күйлер қатысатын бірінші фотохимиялық процестер;
- 3) біріншілік процестердің нәтижесінде пайда болған әр түрлі химиялық заттардың қайталама немесе «қараңғы» (жылулық) реакциялары.

Фотохимиялық реакцияның механизмін толық түсіну үшін жоғарыда аталған сатылардың әрқайсысын егжей-тегжейлі қарастырған жөн. Осы жағдайда туындайтын көптеген сұрақтарды күрделі математикалық аппараттың көмегімен ғана қатаң талдауға болады.

Жалпы фотохимияның келесі жалпы сұрақтарына жауап беруге арқылы ауқымды материалдарды меңгеруге болады:

1) Ультракүлгін немесе көзге көрінетін жарық арқылы молекулаға «айдалатын» энергияның «тағдыры» қандай?

2) Әр түрлі электронды қозған күйлердің химиялық табиғаты қандай?

Осы екі сұраққа жауап ала отырып, фотохимиялық реакцияның жүру жолын және оны қолдану мүмкіндіктерін болжауға болады.

Біріншіден, біз кейбір маңызды фотохимиялық процестердің энергетикасы мен жылдамдығын қарастырамыз. Содан кейін біз фотохимиялық реакциялардың табиғатын түсінуге қажетті теориялық негіздермен танысамыз. Соңында, алғашқы бөлімдерде қарастырылған кванттық механикалық тұжырымдамаларды қолдануға тырысып, бірқатар типтік фотохимиялық реакцияларды талқылаймыз. Органикалық қосылыстардың фотохимиясына жан-жақты шолу жасаудың қажеті жоқ, өйткені бұл тақырыпта бірнеше тамаша заманауи шолу мақалалары бар [80-86].

Фотохимиялық активтендіру. Фотохимиялық активтендірудің термиялық активациямен салыстырғанда ерекше ерекшелігі - оның таңдамалылығы. Сіңірілген жарық кванты белгілі бір молекуладағы жеке байланысты немесе топты қоздырады немесе белсендіреді. Еріген молекулаларға тән қоздырғыш жарықтың жиіліктерін қолдана отырып, оларды еріткіш молекулаларына әсер етпестен белсендіруге болады. Бұған қоздыру жарығы үшін мөлдір еріткішті таңдау арқылы қол жеткізіледі. Бірдей молекулалардың немесе байланыстардың термиялық активтенуіне қоршаған молекулалардың жалпы энергиясын көбейту арқылы ғана қол жеткізуге болады.

Энергия бірлігі. Жарықты молекуламен жұтудың алғашқы әрекеті және осы қоздырғыш қатысатын барлық процестер электронды қозған күйінде бола отырып, алғашқы фотохимиялық процестер деп аталады. Молекуланы қоздыру үшін қажет энергияны осы молекуланың жұту немесе сәулелену спектрлерінен теңдікті қолдану арқылы анықтауға болады

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (1.4)$$

мұндағы h – Планк тұрақтысы, ν – жиілік (сек^{-1}), сіңіру жүретін кезде, $E_2 - E_1$ - сәйкесінше молекуланың соңғы және бастапқы күйлерінің энергиясы.

Сіңіру жолағының орналасуы көбінесе толқын ұзындығымен (λ) ангстремдерде немесе толқын санымен ($\nu = 1 / \lambda$) өзара сантиметрде беріледі. Мысалы, $\lambda = 3000 \text{ \AA}$ толқын санына сәйкес келеді

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{3000\text{\AA}} = \frac{1}{3 * 10^{-5}\text{см}} = 3,33 * 10^4 \text{см}^{-1}$$

немесе жиілікте

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 * 10^{10} \text{см/сек}}{3 * 10^{-5} \text{см}} = 10^{15} \text{сек}^{-1}$$

Теңдік келесі түрде жазылуы мүмкін:

$$E_2 - E_1 = h \tilde{\nu} c = 2,86 * 10^{-3} \tilde{\nu} \quad (1.5)$$

немесе

$$E_2 - E_1 = \frac{2,86 * 10^5}{\lambda} \quad (1.6)$$

мұндағы $E_2 - E_1$ бір мольге килокалориямен, ал $\tilde{\nu}$ және λ - сәйкесінше кері сантиметрлер мен ангстремдерде көрсетіледі.

Берілген толқын ұзындығындағы 1 моль фотонға ($6.02 * 10^{23}$ фотон) эквивалентті энергия мөлшері 1 Эйнштейн ретінде қабылданады. Сонымен, 7000 \AA (14300 см^{-1}) толқын ұзындығындағы 1 Эйнштейн тең болады.

$$E_2 - E_1 = \frac{2,86 * 10^5}{7000 \text{ \AA}} = 40,8 \text{ккал/моль}$$

ал 1 эйнштейн 2000 \AA болғанда

$$E_2 - E_1 = \frac{2,86 * 10^5}{2000 \text{ \AA}} = 143 \text{ккал/моль}$$

1.3-кестеде толқын ұзындығы әртүрлі бірліктерде көрсетілген фотон энергиясымен салыстырылады. 2000 -ден 7000 \AA дейінгі толқын ұзындығы диапазоны органикалық фотохимия үшін практикалық маңызы бар, өйткені қысқа толқын ұзындығы жағынан кварцтың берілуімен, ал ұзын толқын ұзындығынан - инфрақызыл аймақтың басталуымен шектеледі.

Химиялық өнімділік пен кванттық шығымның арасындағы айырмашылықты нақты түсіну қажет. Химиялық шығым жанама реакциялардың үлесін және сіңірілген кванттардың санына қарамастан бастапқы заттың өнімге айналуының соңғы тиімділігін көрсетеді. Органикалық қосылыстардың көптеген фотохимиялық реакциялары белгілі, олар жалпы

химиялық өнімі жоғары, бірақ абсолютті кванттық шығымы салыстырмалы түрде төмен.

Кесте 1.3 - Толқын ұзындығы, толқын саны және фотон энергиясы

$\lambda, \text{Å}$	$\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$E_2 - E_1$	
		ккал/моль	эВ
2000	50000	143,0	6,20
2500	40000	114,4	4,96
3000	33333	95,3	4,13
3500	28571	81,7	3,54
4000	25000	71,5	3,10
4500	22222	63,5	2,76
5000	20000	57,2	2,48
5500	18182	52,0	2,25
6000	16666	47,7	2,07
6500	15385	44,0	1,91
7000	14286	40,8	1,77

Фотохимия заңдары. Фотохимияның (оның ішінде органикалық фотохимияның) негізгі заңдары келесідей тұжырымдалуы мүмкін:

1. Фотохимиялық өзгерістер тек жүйе жұтатын жарықтың әсерінен болады.
2. Әрбір сіңірілген фотон немесе жарық кванты бастапқы актіде тек бір молекуланы активтендіруге қабілетті.
3. Әрбір фотонды молекула жұтып қойғанда, не ең төменгі қозғалған синглетті S_1 күйін, немесе ең төменгі триплетті күйін T_1 толтырудың белгілі бір ықтималдығы бар.
4. Ерітінділерде кездесетін органикалық фотохимиялық процестердің көпшілігінде не қоздырылған синглет күйі, не төменгі триплет күйі қатысады. Бірінші заң кейде Гротгус-Дрепер заңы деп аталады (сәйкесінше оны 1818 және 1843 жылдары өз бетінше тұжырымдаған ғалымдардың есімдерінен кейін), екіншісі - фотохимиялық эквивалент заңы немесе Эйнштейн заңы (1912 жылы ашылған). Бұл заңдар кез-келген фотохимиялық реакцияға қолданылады. Үшінші және төртінші заңдарды американдық физик М.Каша тұжырымдады және олар негізінен органикалық қосылыстардың фотохимиясына қатысты.

Кванттық шығым. Фотохимиялық реакциялар жарықпен активтендіруді қажет етеді. Реакцияға түскен немесе түзілген молекулалар саны мен уақыт бірлігінде сіңірілген кванттар саны арасындағы сандық қатынас Φ кванттық шығуын анықтайды, яғни

$$\Phi = \frac{\text{Белгілі бір процестен өтетін молекулалар саны}}{\text{Жұтылған жүйедегі кванттардың саны}} \quad (1.7)$$

Уақыт бірлігінде реакцияға түскен немесе түзілген молекулалардың саны әдеттегі аналитикалық әдістермен, ал уақыт бірлігінде жүйеге сіңірілген фотондар саны актинометрмен өлшенеді (фотондарды «санауға» қабілетті химиялық немесе физикалық құрылғы). Сонымен, егер әрбір сіңірілген фотон белгілі бір фотохимиялық процеске молекуланы тарта алса, онда бұл процестің кванттық шығымы бірлікке тең болады. Егер қарастырылып жатқан процеске бәсекелес басқа процестер болса, онда кванттық шығым бірден аз болуы керек. Фотохимиялық реакциялардың кванттық шығымы маңызды сипаттама болып табылады, өйткені бұл молекуланың электронды қоздыру энергиясын жұмсау тәсілдерін анықтауға мүмкіндік береді.

Бастапқы фотохимиялық процестің Φ кванттық шығымы жалпы немесе өлшенетін кванттық шығымнан ϕ өзгеше болуы мүмкін. Мысал ретінде фотохимиялық ыдырауға ұшырайтын молекуланы қарастырайық, содан кейін молекуланың қалыптасқан бөліктері қайтадан бірігіп, бастапқы молекуланы береді. Фотореакцияның жалпы немесе өлшенген кванттық шығымы нөлге тең болғанымен, алғашқы әрекеттің кванттық шығымы (диссоциация) үлкен болуы мүмкін.

Фотохимиялық процестер. Барлық фотохимиялық реакциялар электронды қозған күйден өтеді. Әрбір қозған күйдің белгілі бір энергиясы, өмір сүру уақыты мен құрылымы болады. Бұл қасиеттер бір күйден екінші күйге өту кезінде біршама өзгеруі мүмкін. Сонымен қатар, қозған күй негізгі күйден химиялық жағынан ерекшеленеді және оның өзін басқаша ұстайтынын түсіну керек. Фотохимиялық процестерді түсіну үшін электронды қозған күйдегі қуатты, құрылымы мен жасау уақыты жөніндегі мәліметтер маңызды.

Электрондардың қозудағы күйі. Төменде фотонның сіңірілуі кезіндегі A молекуласына қажетті энергияны жұмсау жолдары келтірілді [87]:

$$A * \frac{\text{Сәулелену}}{A_0} + h\nu \quad (1.8)$$

$$A * \frac{\text{Сәулеленбейтін}}{\text{конверсия}} A_0 + \text{Жылу} \quad (1.9)$$

$$A * \frac{\text{Химиялық}}{\text{реакция}} \text{Өнім} \quad (1.10)$$

1.4 Бактерицидтік қабықшаларға сипаттама

I Б топшасындағы металдар (Cu, Ag) ежелден жоғары бактерицидтік қабілетке ие. Сондықтан бұл металдар биотехнология, медицина, фармацевтика, аэроғарыш, спорт және әскери салаларда үлкен сұранысқа ие болып табылады.

Әдебиеттерден мыстың бактериялардың таралуын болдырмау мақсатында кеңінен қолданылатыны аян. Мыстың микробқа қарсы қабілеті күмістен 4-5 есе аз болады, бірақ олар біріккен формада бір-бірінің бактерияға қарсы қабілетін бірнеше есе арттыратыны анық [88].

Америкалық Қоршаған ортаны қорғау агенттігі тарапынан мыс металының осындай бактерияға қарсы қабілеттеріне байланысты мыс пен оның бірқатар құймаларына бактерицидтік қабілеті бар заттар мәртебесі берілген [22].

I Б топшасындағы металдар арасында бактерицидтік қабілеті ең жоғарысы – күміс. Күмістің бактерияға қарсы жойылымдық қабілетін кез-келген антибиотиктермен салыстыру барысында күмістің 650 түрлі бактерияға жойылымдығы бар болса, ал антибиотиктердің спектрі 10-ға жуық бактерияны ғана қамтиды [19,22].

Бүгінде күмістің бактерицидтік нанобөлшектерін әртүрлі мақсатта тұтынылатын тұрмыстық, медициналық және басқада қолданыстағы тоқыма бұйымдарға енгізу процестері кеңінен қолданыс тапқан [20,147,89]. Күмістелген маталар өз кезегінде медициналық жабдықтар, әскери және спорт киімдері, төсек-орындар мен түрлі қару жапқыштарын дайындауда қолданылады [109, 90,91].

Мыс тобына жататын металдардың бактерицидтік қабілеттері жоғары екендігі көптеген әдебиеттерде келтірілген. Бірақ ол металдардың қабілеттерінде салыстырмалы сипатта. Мысалы, күмістің бактерицидтік қабілеті алтыннан 2-3 есе жоғары. Алайда, ол екі металдың қоспасы $Ag/Au = 5$ аталмыш қабілетті бірнеше есе арттырады [157]. Күміс нанобөлшектері енгізілген материал бактерияға қарсы киімдер әзірлеуде күмістің ұзақ уақыт әсер етуіне мүмкіндік туғызады [92].

Күмістің жоғары бактерицидтік қасиетіне байланысты әрі алтынмен салыстырғанда өзіндік құны арзандығына қарай түрлі тұрмыстық, медициналық, әскери және спорттық киімдер мен бұйымдарды дайындауда кеңінен қолданыс тапқан.

Қазіргі кезде ғылым күмістің бактерицидтік, яғни вирусқа қарсы, айқын саңырауқұлаққа қарсы және антисептикалық әсері бар екенін және өткір инфекцияны қоздыратын патогендік микроағзаларға қарсы тиімділігі жоғары дезинфекциялаушы қасиеті дәлелденді. Алайда, күміс - ауыр металл, оның қаныққан ерітінділері адамға зиянды болғандықтан: оның рұқсат етілген шекті концентрациясы - 0,05 мг/л. 2г күміс тұзын қабылдаған кезде улану құбылысы пайда болады, ал 10 г дозада өлімге әкелуі мүмкін. Сондықтан күміс нанобөлшектерін қолданудың болашағы зор [93].

Күміс нанобөлшектерін спектрлік-таңдамалы жабын ретінде күн энергиясын сіңіру үшін [67], химиялық реакциялардың катализаторы ретінде [68] және микробқа қарсы зарарсыздандыру үшін кеңінен қолданылады. Қолданудың соңғы саласы ең маңызды болып табылады және әртүрлі орауыштар, таңу материалдары және су негізіндегі бояулар мен эмальдар өндірісінде қамтиды. Нанобөлшектер түрінде күмісі бар бактерияға қарсы материалдар тіпті металдың төмен концентрациясында да күшті әсер етеді. Нанобөлшектер күмістің бактериялармен немесе вирустармен жанасу аймағында [69], соңғылары ыдырағанда да ұлғаяды. Күмістің нанобөлшектері бактерияға қарсы қасиеттерін көрсететін негізгі механизм - бұл бекіту және

жасуша қабырғасына ену, дефосфорлану көмегімен сигналдарды модуляциялау [70]. Күмістің нанобөлшектері бактерияға қарсы әсері селективті - олар тек вирустарға әсер етеді. Нанобөлшектер зақымданған кезде олардың қабығы арқылы оттегі енуін тоқтатады, бұл микроорганизмде глюкозаның тотығуы мүмкін емес және ол энергия көзінсіз қалады [71]. Бұл жағдайда адамдар мен жануарлардың нығайтылған жасушалық қабырғалары зақымдалмайды.

Күміс нанобөлшектермен модификацияланған маталар, шын мәнінде, өздігінен залалсыздандырады және медициналық халаттар, төсек жапқыштары, балалар киімдері, саңырауқұлақтарға қарсы аяқ киімдер және т.б. үшін таптырмас заттар. Күміс нанобөлшектері көптеген қатты денеге (мата, шыны, пластмасса, ағаш, керамика және т.б.) жағылғаннан кейін бактерицидтік қасиеттерін ұзақ уақыт сақтауға қабілетті. Бұл тұрмыста қолдану үшін жоғары тиімді ұзақ уақытқа созылатын дезинфекциялық аэрозольдерді құруға мүмкіндік береді [72].

Соңғы уақыттарда әдебиеттерде күмістің күшті иммуномодулятор екендігі туралы ғылыми негізделген ақпараттар келтіріліп жүр [73]. Күміс НБ-і әсерінен иммуноглобулиндердің мөлшері көбейетіні, Т-лимфоциттердің шекті мөлшерінің пайызы өсетіні анықталған.

1 бөлім бойынша тұжырым. Диссертациялық жұмыстың әдебиеттік шолу бөлімінде мыс, күміс және никель металдарының және олардың маңызды қосылыстарының түрлі химиялық, физикалық, бактерицидті (бактерияға жойылымдық) қасиеттері сипатталып, аталмыш қаптамаларға тән негізгі қасиеттерінің ерекшеліктері келтірілді, сонымен қатар оларды алу жолдары нақты қарастырылды. Диэлектрлік материалдарды металдандырудың озық әдіс-тәсілдері келтірілді. Химиялық жолмен металдандыру барысында жүзеге асатын тотығу-тотықсыздану, ыдырау реакциялары келтіріліп, қапталушы бұйымның бетінде орын алатын негізгі процестер - химиялық мыстау, химиялық күмістеу және химиялық никельдеу процестерінің ерекшеліктері сарапталды. Диэлектрлік материалдарды металдандырудың заманауи химиялық және фотохимиялық әдістеріне шолу жасалынды.

Сонымен қатар, диссертациялық жұмыстың бұл бөлімінде құрамында мыс және күміс қабықшалары бар қаптамалардың микробтарға қарсы қасиеттері қарастырылған. Күміс нанобөлшектерінің алынуына, физика-химиялық қасиеттеріне және аталмыш нанобөлшектердің қолданылатын салаларына көптеген деректер келтірілді. Металданатын материалдың беттеріндегі жүретін фотохимиялық процестер туралы, олардың механизмдері мен фотохимиялық заңдылықтарға түсініктеме берілді.

2 ЗЕРТТЕУ НЫСАНДАРЫ МЕН ӘДІСТЕРІ

2.1 Зерттеу нысаны

Жұмыста артикулы АА011228 мақта-мата, пластмасса және шыны материалы зерттеу нысаны ретінде қолданылды.

Мақта-мата – табиғи және экологиялық таза материал, ол қарапайым әрі қолжетімді. Сондай-ақ, әртүрлі салада кеңінен қолданылады. Негізгі артықшылықтары: Ылғалды жақсы сіңіреді (адгезия), ауа өткізеді, жуу барысында созылмау қасиеттері оның негізгі артықшылықтары болып табылады. Зерттеу нысаны ретінде алынған матаның артикулы АА011228, тығыздығы 60 г/кв.м, құрамы 100% мақтадан (98% целлюлоза) тұрады.

Пластмасса – жоғары сапалы пластикалық материал, яғни түрлі бұйымдарды дайындауда маңыздылыққа ие иілгіштік пен созылғыштық қасиет көрсететін, кристалдық не болмаса шыны сияқты бейнесін сақтайтын полимерлі материалдар болып табылады. Пластмассалардың диэлектрлік қасиеті жоғары болып келетін сыртқы атмосфераның ықпалына тұрақты, механикалық тұрғыда мықты болады. Жалпы кез-келген пластмассаның негізгі құрамдас компоненті болып полимерлер (фенол-формальдегид, ПВХ т.б.) болып табылады. Полимерлерден басқа пластмассалардың құрамына пластификаторлар мен стабилизаторлар, толықтырғыштар, бояғыш заттар енеді. Пластмассаның негізгі қолданылу салалары: антикоррозиялық, агрессияға төзімді, электротехникалық, конструкциялық және жылу оқшаулағыш бұйымдар өндірісі. Әр алуан материалдардың жақсы қасиеттері пластмассалардан табылады. Мысалы, химиялық төзімділігі алтын мен платинадан жоғары. Сол себепті, ғылым мен техникада ең қажет, баламасы өте аз материал ретінде кеңінен қолданылады. Атап айтсақ, жеңіл, иілімді, электр тогынан қорғау, сыртқы орта факторларының әсеріне беріктігі сияқты бірқатар қасиеттерге ие.

Шыны – терезе шынысы, бейорганикалық, силикатты материал. Шыныдан өнеркәсіптің, технологияның, құрылыстың және күнделікті өмірде әр түрлі салаларда қолданылатын көптеген өнімдер шығарылады. Тығыздығы - $2,2-8,1 \text{ г/см}^3$. Жылуөткізгіштік коэффициенті - $1,25-5,0 \text{ кдж/(м}\cdot\text{с}\cdot\text{град)}$. 20°C және 2 Мгц жиіліктегі диэлектрлік өткізгіштігі - $3,75-40$. Шыны тұтқырлығы температураға байланысты және өте үлкен интервалда өзгереді. 20 -дан 1500°C аралығында шыны тұтқырлығы 18 реттік шамаға өзгереді. Қатты күйдегі шынының тұтқырлығы шамамен $1019 \text{ Па}\cdot\text{с}$ болады. Құрамы SiO_2 (71,8%), Na_2O (14,8%), CaO (6,7%), MgO (4,1%), Al_2O_3 (2,0%), Fe_2O_3 (0,1%), SO_3 (0,5%).

2.2 Зерттеу әдістері

2.2.1 Қаптама алу әдістері

Қапталатын бетті дайындау. Қаптама алу барысында алдымен қапталатын бұйымның беткі қабатын дайындайды. Өйткені, алынатын қаптаманың төсеменен жақсы байланысуы үшін, қаптама бетінің біртегіс болуы үшін, сыртқы көрінісі әдемі болуы үшін механикалық өңдеу жүргізген дұрыс. Таза сапалы қаптамалар алу үшін бұйым беті әртүрлі лас заттардан (тотық, май т.б.)

тазартылады. Егер бұйым беті дұрыс тазаланбаса, онда алынған қаптама біртегіс болмайды, аз уақытта қабыршақтанып бұзылады, кейде қарайып кетеді. Металл қабықша алынатын бетті дайындау және металдандыру тәсілдері бұйымның жасалған материал түріне, өлшемі мен пішініне де байланысты. Металдандыруға мүмкіндігінше монокристаллді әрі таза материалдарды қолданған жөн. Ал, қаптама алынатын материал кеуекті болса, кеуек толтырушы заттармен тегістейді немесе өткізгіш эмальдармен жабады. Химиялық-гальваникалық металдандырылатын бұйымның пішініне оның толық ауданы бойында электр тогының еркін таралуына мүмкіндік тудыратын және отырғызылған қаптамалар қалыңдығын біркелкі әрі тегіс болуын қамтамасыз ететін бірқатар талаптар қойылады. Бұйымдарды құрастыру барысында контактілеу орындары қарастырылады [94].

Механикалық өңдеу. Кез-келген металданатын бұйымның бетін механикалық өңдеудің маңызы өте жоғары. Себебі, механикалық өңделген бұйымның бетінде біртегіс, жылтыр, сапалы қаптама алу ықтималдығы жоғары болып табылады. Металданатын заттың беткі қабатын тазалау және бөгде заттардан арылту үшін металл емес заттарды кейде механикалық өңдеуге – күңгірттендіреді (зімпара қағазымен қыру, киізден не болмаса кенеп матамен өңдеу т.б.). Бұйымдарды механикалық өңдеу үшін гальванотехникадағы қарапайым әрі қолжетімді заттар пайдаланылады [95].

Майсыздандыру. Металданатын бұйымды майсыздандыру – үлгілерді сілтімен химиялық өңдеп, дистилденген сумен мұқият шаю арқылы орындалады. Кейде қатты немесе майлы заттардан толық тазарту мақсатында бұл операцияны қайталап жасауға тура келеді. 60-90⁰С-та сода, сілті және фосфатты ерітінділердің көмегімен үлгілердегі майлы ластауларды жылдам жойылады. Қапталуы тиіс болған бетпен осал байланысып тұрған ластағыш заттар кетірудің ең тиімді жолы оларды механикалық тұрғыда мұқият өңдеп арнайы реактивтерді (сілті, органикалық еріткіштер) пайдалана отырып шайылады [96].

Қаптама алуға кедергі келтіретін факторларға тек пластмасса үлгілердің бетіндегі бөгде заттар (май, жақпамайлар, тер, еріткіш буы, шаң-тозаң, микроорганизмдер т.б.) сияқты сыртқы факторлар ғана емес, сондай-ақ, мономердер, тұрақтандырғыштар, түрлі бояғыштар мен басқада қоспалардан тұратын пластмасса негізіне де байланысты. Өңделген бұйымдарды 2 тәулік бойына ұстау беттегі ластаушы заттарды толық жоюға септігін тигізеді.

Жалпы, металданатын үлгілерді майсыздандыру үшін әртүрлі реактивтер қолданылады. Барлық материалға бірыңғай еріткіш қолданылмайды. Пластмасса үлгілерді майсыздандыруға үлгіні ертіпейтін әрі пішінін өзгертіп жібермейтін органикалық еріткіштерді қолданған дұрыс. Майсыздандыруды жүзеге асыру үшін мынадай кең таралған бірқатар органикалық еріткіштер ұсынылады [97]:

- этанол (этил спирті) – полистирол мен полиакрилметилакрилатқа арналған;

- метанол (метил спирті) – поликарбонат, полистирол, ПВХ, полиакрилат, шайыр, фенопластарға арналған;

- ацетон – полиолефиндер, ПВХ, фторопласт, полиэфир, полиформальдегид, фенопластарға арналған;

- трихлорэтилен – поликарбонат, полистирол мен оның полимерлері, ПВХ мен фенопластарға арналған;

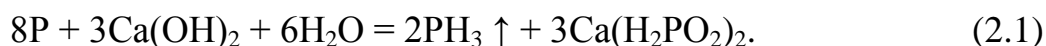
- ксилол – полиолефин мен фторопласттарға арналған;

- фреон – көптеген пластмассаларға арналған.

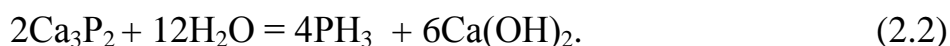
Металданатын пластмасса үлгілердің бетіндегі прессформалардан бөлінетін майлы заттардан тазарту үшін төменде келтірілген құрамдағы қоспаны қолданған ыңғайлы болып табылады %: этил спирті-50, этилацетат - 25, бутил спирті-15, целлюлоза-10.

Газ фазалы фосфин - өткір иісті, түссіз, улы газ; химиядағы күшті тотықсыздандырғыштарға жатады, ауада +150°C-та өздігінен тұтанады. Фосфиннің құрылымы аммиактағыдай пирамида тәрізді болып келеді. Фосфиннің ыдырамаған жұп электрон бұлты нашар гибридтенгендіктен оның электронды беру қабілеті яғни, донорлық қасиеті аммиакқа қарағанда әлсіздеу, сондықтан фосфин аммиак сияқты емес, қосылу реакцияларына қабілеті төмендеу. Фосфоний тұздары әрітұрақсыз болып келеді. Фосфин суда ериді, бірақ тұрақты қосылыс түзе алмайды. Фосфин - күшті тотықсыздандырғыш болып табылатындықтан, зертханалық жағдайда тотықсыздандырғыш ретінде қолданылады [98].

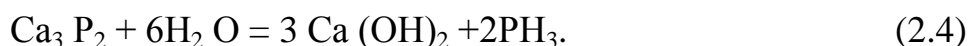
Фосфин газын ақ фосфор мен сілтіні әрекеттестіре отырып алады:



Сонымен қатар, фосфидтерге су немесе қышқылмен әсер етіп алынуы да мүмкін:



Қалыпты жағдайда фосфин суда нашар ериді ал, өте төмен температурада қатты клатрат атты зат түзеді $8PH_3 \cdot 46H_2O$. Оны қажетті жағдайда еріту үшін органикалық еріткіштер қолданылады (бензол, диэтил эфирі т.б.). Фосфор белсенді металдармен қосылғанда фосфидтерді түзеді. Фосфидтер суда жеңіл ыдырап, жағымсыз иісті, улы фосфин газын PH_3 түзіледі:



Күкірт қышқылы. Бұл қышқыл – екі негізді әрі оттекті күшті қышқыл, күкірттің жоғары тотығу дәрежесін көрсететін (+6) қышқыл. Күкірт қышқылы –

суда жақсы еритін, ауыр, ұшпайтын, майлы, түссіз, иіссіз сұйықтық. Тығыздығы $1,84 \text{ г/см}^3$.

Күкірт қышқылы сулы ерітінділерде иондарға толық H^+ , HSO_4^- және SO_4^{2-} ыдырайды. Концентрлі күкірт қышқылы өте күшті тотықтырғыш.

Күкірт қышқылы өндірістің барлық саласында дерлік қолданылады: металлургияда, уран өндірісінде, мұнай өндіруде, тыңайтқыштар алууда, кейбір аккумуляторлар алууда, бейорганикалық тұздар және қышқылдар өндірісінде және т.б. Сондықтан күкірт қышқылын «Өндірістің наны» деп те атайды. Күкірт қышқылының алыну механизмі:



Тұз қышқылы. Тұз қышқылы – біртегізді, оттегісіз, күшті қышқыл. Тұз қышқылы түссіз, өткір иісті, ауыр, майлы сұйықтық. Тұз қышқылы өте күшті тотықтырғыш. Сулы ерітінділерінде тұз қышқылы толықтай H^+ және Cl^- иондарына диссоциацияланады. Тұз қышқылының өндірістік маңызы зор болғандықтан өндірістің көп салаларында қолданылады. Металлургияда, мұнай-газ саласында, фармацевтикада, бояу өндіруде, химия өнеркәсібінде, медицинада т.б. салада кеңінен қолданылады. Тұз қышқылы суда жақсы еритін, күшті қышқыл. Ол түссіз, өткір иісі бар, ауада өздігінен түтінденетін қышқыл. Бірқатар металдармен әрекеттесуінің нәтижесінде ерігіш хлоридтер алынады. Тұз қышқылының алынуы:

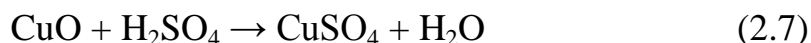


Мыс (I) хлориді. CuCl . Түссіз қатты зат. $t_{\text{балқу}} = 430^\circ\text{C}$, $t_{\text{қайн}} = 1359^\circ\text{C}$, тығыздығы $3,7 \text{ г/см}^3$. Суда, эфирде және ацетонда аз ериді. Аммиакта, тұз қышқылында, сілтілік металдар хлоридтерінде және пиридинде ериді. Құрғақ ауада тұрақты. Жарық пен ылғал әсерінен тотығады. Мыс (I) хлоридін мысты немесе мыс (I) оксидін тұз қышқылымен әрекеттестіріп алады.

Мыс (II) хлориді. CuCl_2 . Көк-жасыл түсті, моноклинді әрі кристалды зат. $t_{\text{балқу}} = 537^\circ\text{C}$, $t_{\text{қайн}} = 954-1032^\circ\text{C}$, тығыздығы $3,054 \text{ г/см}^3$. Суда, аммиакта, пиридинде, эфирде және спиртте ериді. Белгілі кристаллогидраты $\text{CuCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1, 2, 3, 4$). 25°C кезіндегі молярлы электрөткізгіштігі $265,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$. Мысты хлормен әрекеттестіріп алады немесе мыс (II) сульфатына тұз қышқылымен әсер етіп алады.

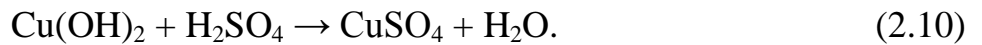
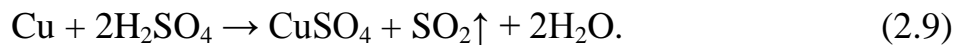
Тотайын. Мыс сульфаты – ақ түсті кристалл, иондық қосылыс, суда жақсы еритін, күкірт қышқылының 5 сулы мыс тұзы. Кейде мыс купоросы немесе тотияйын деп те атайды. Ол көптеген салада қолданылады.

Өндіріс саласында мысты немесе мыс оксидін күкірт қышқылында ерітіп, қосымша ауа үрлеу арқылы да алуға болады сонымен қатар, мыс сульфидтерін сульфаттандыру арқылы да алынады:





Ал, зертханалық жағдайда қыздыра отырып, концентрлі күкірт қышқылымен мысқа әсер ету арқылы алуға болады:



Мыс (II) сульфаты – суда жақсы еритін күшті электролит. Ол өз кезегінде тура бағытта иондарға ыдырайды, ыдырау барысында Cu^{2+} катионына және SO_4^{2-} анионына дейін ыдырайды:



Өңдеуден кейінгі металданатын бетті бағалау. Беткі қабатты өңдеу әдістерінің көп болуы мен әртүрлілігіне қарамастан металдандырмас бұрын ерітінді құрамы мен өңдеу режимін тәжірибе жүзінде дұрыс таңдау қажет, себебі өңделгеннен кейінгі беткі қабаттың адгезиялық қасиеті металданатын материалдың алдыңғы жағдайына байланысты болып табылады (шикізат, өңдеу әдістерінің түрлері т.б.). Металл қаптамаларының жабысу беріктігі көп жағдайда механикалық өңдеуге тәуелді болғандықтан, сапалы өңделген бұйымның беті кедір-бұдырлы болуы керек. Бірақта бекем әрі жақсы жабысудың оптимальді құрылымы эмпирикалық түрде есептелінетін металл қаптамасы мен металданатын беттің механикалық қасиеттері арқылы анықталады. Бұйымның қасиеттерін бағалау қаптаманың металданатын бетпен жабысу беріктігіне және металданған бұйымның термотігістерге тұрақтылығына қарай іске асырылады.

Қаптаманың дене бетімен жабысу деңгейін анықтау мақсатында қаптама бетіне жапсарласқан біліктің жылдамдығын 0,1-0,2 см/мин етіп алу не болмаса ені бойынша біркелкі мөлшерде тұрақты жылдамдықта (1-5 см/мин) ұсақтау кезінде күш салуды өзгертіп жібереді. Жабысу беріктігінің жоғарғы шекті өлшемі қапталатын төсеме мен металдық қаптаманың механикалық беріктігімен шектелетіндігі туралы мәліметтер айтылған.

Термотігістерді металданған үлгілерді қайта-қайта қыздырып, салқындату арқылы іске асырылады, осының салдарынан жабысу беріктігі төмен болғанда немесе аралық қабат жарамсыз болғанда қаптаманы бұзушы термиялық кернеулер шығады. Соның нәтижесінде қаптама ұсақталады, ол өз кезегінде ісінуі және жібуі арқылы байқалады. Термотігістерді жүргізудің көптеген режимдері пайдаланылады және нақты ұсынылған.

2.3 Алынған қаптамалардың қалыңдығын және бактерицидтік қасиеттерін анықтау әдістемесі

Химиялық жолмен алынған қаптамалардың қалыңдығын анықтау маңызды болып табылады. Қаптаманың қалыңдығын бақылау әдістері объектіге әсер ету дәрежесі бойынша екі топқа бөлінеді: бұзбайтын бақылау және бұзылатын. Бұзбайтын бақылау әдістерін біртепті бұйымдардың көлемдік санының 100% бақылауы қажет өндіріс орындарында, сондай-ақ, күрделі құрылымды әрі аз пішінді, құнды бұйымдарды өндіруде кең қолданылады [3].

Қаптама қалыңдығын өлшеудің бұзатын әдістері химиялық және физикалық болып жіктеледі. Бұл әдістерді қолдану барысында бұйым беткі қабатын бұзуға тура келеді.

Қаптама қалыңдығын өлшеудің бұзбайтын әдістеріне тоқталайық:

Электромагнитті әдістер. Жұмыс жасау принципі магниттік тартылу күші бойынша жүргізіледі және магнитті бұйым мен ферромагнитті бұйым арасындағы тартылыс күшінің ферромагнитті қабықшаның қалыңдығына тәуелділігіне негізделген әдіс болып табылады.

Бұл әдістің кемшіліктеріне мыналарды жатқызуға болады: беткі қабаттың әркелкілігі, өлшемдік пішіндері, магниттік қасиеттерін өлшеу нәтижелеріне тәуелділігі.

Магниттік-индукциялық әдіс. Бұл әдістер салыстырмалы түрде заманауи әдіс болып табылады. Бұл әдіс қаптаманың қалыңдығын өлшеудегі индукциондық түрөзгерткіштің сигналдық орамының электр қозғаушы күш өзгерісін тіркеуге негізделген. Бірақта, бұл әдісті қолданғанда, нәтиже тетіктің қалпына байланысты болады. Қаптамалардың қалыңдығын өлшеуде, әсіресе, жұқа қабықшалардың қалыңдығын өлшеу барысында біршама қателіктер орын алады. Магниттік-индукциялық әдіс ұсақ пішінді, күрделі құрылымды сонымен қатар беті нашар тазаланып, өңделген бұйымдардың бетіндегі қаптаманы бақылауға мүмкіндік береді.

Радиометриялық әдіс. Бұл β -сәулелендіру арқылы оксидтік қабықшалардың қалыңдығын анықтайтын қайтымды шашыратуымен ерекшеленетін кең қолданыстағы әдіс болып табылады. Сонымен қатар, бұл әдіс арқылы металл және диэлектрлік материалдар бетіндегі кез-келген қаптаманың қалыңдығын өлшеу барысында қолдануға болады. Әдістің артықшылығы: уақыт бойынша тиімді яғни жылдам орындалады, нақты мәліметтер алынады және ыңғайлы. Белгілі бір ортада жылжып отыратын β -бөлшектердің ағымы арту үшін осы бөлшектердің өзіндік қозғалу бағытын кері қарай өзгерту керек, кері шашыратылған β -сәулелендірудің тығыздығы жоғарылайды. Сонымен қатар, бөлшектің энергиясы мен затқа сіңірілу мүмкіншілігі де артады. Сол себептен, қаптама қалыңдығы артқан сайын ағымның өсуі төмендейді және қанығу қалыңдығы шектік мәнге ие болады. Өз кезегінде бұл қаптама қалыңдығын анықтауға мүмкіндік туғызады.

Химиялық әдістер. Бұл әдіс қаптама аумағына сәйкес электролитте тұрақты токтың ықпалымен анодты мұқият ерітуге бағытталған. Қабықшаны зертхана жағдайында ерітуге қажет электр тогының көрсеткіші осы қаптаманың

қалыңдығына пропорционал болады. Бұл әдіс арқылы өткізгіш, жартылай өткізгіш, диэлектрлік материалдарға қапталған бірқабатты және көпқабатты қаптамалардың қалыңдықтарын анықтауға болады.

Гравиметриялық әдіс. Бұл әдіс бұйымды аналитикалық таразыда қаптауға дейінгі және қаптағаннан кейінгі өлшеуге негізделген. Өз кезегінде бұл әдіс жоғары дәлдігі бар ұсақ бұйымдарға арналған (200г дейін) [99-101].

Қаптаманың орташа қалыңдығын төмендегі формула бойынша есептеуге болады (мкм):

$$P_{ор} = (m_1 - m_2) \cdot 10000 / S. \quad (2.1)$$

мұндағы: m_1 –беткі қабатты қаптағаннан кейінгі массасы, г;

m_2 –беткі қабатты қаптағанға дейінгі массасы, г;

S – қапталған беттің ауданы, см²;

ρ –қаптамалы металдың тығыздығы, г/см³.

Аралас қаптамалардың қалыңдығын анықтау үшін тек тура өлшеу әдісі қолданылады. Сол себепті, әдістің мәні бұйымның бетін қаптауға дейінгі және қаптағаннан кейінгі өлшемдерін өлшеуде болып есептеледі. Өлшеу жұмыстарын микрометр немесе оптиметр көмегімен іске асырылады. Микрометр арқылы тек ірі өлшемді қаптамаларды өлшейді.

Жоғарыда қарастырылған әдістердің барлығы бірыңғай металдық не болмаса металл емес қаптамалар үшін қолданылады. Сонымен қатар, аталған әдістер өлшемі микрометр қалыңдықтағы және арнайы қаптамалар қалыңдығын өлшеуге ғана қолданылады. Сол себепті, мұндай әдістер диэлектрлік материалдар беттерінде фотохимиялық тотықсыздандыру мен химиялық әдісті қолдана отырып алынған аз өлшемді қаптамалардың қалыңдығын өлшеуде өзіндік қиындықтар туындатады.

Осыған байланысты диэлектрлік бұйымдардың беттеріне фотохимиялық әдіспен алынған қаптамалар үшін, қаптамаларды енгізуге дейінгі және енгізгеннен кейінгі жіптәрізді үлгілердің электронды кескіндерін алу арқылы қаптамалар қалыңдығын өлшеудің салыстырмалы жаңа әдісі әзірленді. Қаптаманы отырғызу нәтижесінде жіптің диаметрінің өзгеруінен алынған қаптаманың қалыңдығын анықтауға болады. Жіптердің электрондық кескіндері бойынша салыстыра отырып, талдау жасау үшін жіп тәрізді үлгілерді кескіннің бір кадрына орналастыру тиімді болады.

Қазіргі кезде наноөлшемді бөлшектердің электронды кескіндерін алуға болатын электронды микроскоптар шығарылып, зерттеу жұмыстарында кеңінен қолданылуда. Сондықтан, ұсынылған әдіспен өте жұқа өлшемді жіптердің беріктігі мен олардың бетінде алынған қаптамалардың қалыңдығын анықтау тиімді болып табылады. Осы тұрғыда зерттеу объектісі ретінде диаметрі 100-200 мкм кем болмайтын жіптерді қолдануға болады.

Жүргізілген тәжірибелерде орташа диаметрі 200 мкм шамасында болып келетін полистирол жіп қолданылды. Тәжірибелік жіпті алдын-ала өңдей отырып, құрамында 10г/л күкірт қышқылы және 150 г/л хромды ангидридті ерітіндісінде қажет параметрлерді сақтай отырып ($t=60^{\circ}\text{C}$, $\tau=15$ сек), гидрофильді, біртегіс қабат алынады. Одан кейін жақсылап дистилденген сумен жуып, кептіреді. Тазартылған үлгіні құрамы натрий сілтісі – 50г/л, натрийдің кремнийлі тұзы – 20г/л, фосфорлы натрий тұзы – 20г/л, сульфанола НП-1 болатын ерітіндіде мына жағдайларды ескере отырып $t=80-90^{\circ}\text{C}$, $\tau=15$ минут өңдейді. Осы операциялардан кейін жіп үлгілерін салқын ағызынды сумен және ыстық сумен жуып, кептіргіште 50°C және 40 минут уақытында кептірілді [95]. Қаптау процесі аяқталған соң, дайын жіп үлгілердің электрондықкескін-бейнелерін алу мақсатында JSM – 6490 LV (JEOL, Жапония) маркалы электронды микроскобының көмегіне сүйенеміз. Бұл микроскоптан алынған нәтижелерді алғашқы металданбаған бастапқы үлгінің кескіндері арқылы қалыңдықты есептеуге қажетті мәліметтер алынды. Соның нәтижесінде алынған ультраұсақ қаптамалардың қалыңдығы анықталады (2.1-кесте).

Алынған қаптама қалыңдығын төмендегі формула көмегімен анықтайды:

$$\delta = 0,5(d_1 - d_0). \quad (2.2)$$

мұндағы: δ -қаптама қалыңдығы.

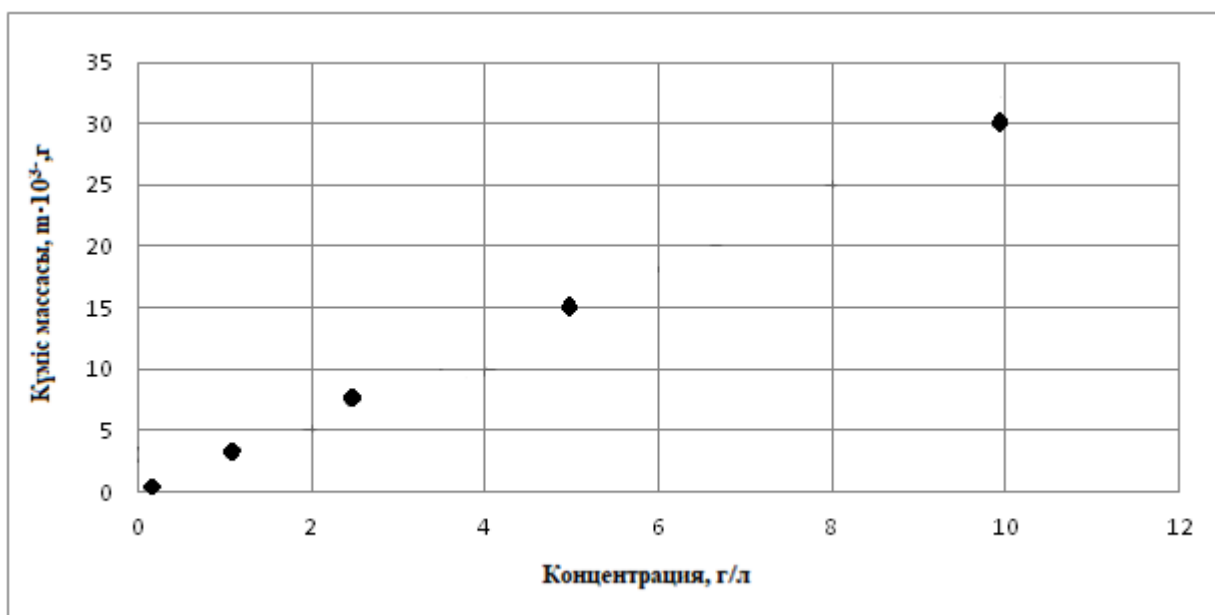
d_0 - бастапқы үлгі қалыңдығының диаметрі (мкм);

d_1 - күміс қаптамасы бар үлгі қалыңдығының диаметрі (мкм);

Кесте 2.1- Бастапқы үлгі мен қаптамасы бар үлгінің қалыңдықтары арасындағы айырмашылығы

$C_{\text{конц}}$	d_0 (нм) бастапқы жағдай	d_1 қаптамалы	δ (нм) айырмасы	Математикалық есептеулер бойынша δ_2 (нм)	Абсолютті қателік
10 г/л	184,82	244,62	$59,8 \cdot 0,5 = 29,90$	$60/2 = 30$	-0,10
5 г/л	184,82	214,73	$29,9 \cdot 0,5 = 14,95$	$30/2 = 15$	-0,04
2,5 г/л	184,82	199,80	$14,98 \cdot 0,5 = 7,49$	$15/2 = 7,5$	-0,01
1 г/л	184,82	190,78	$5,96 \cdot 0,5 = 2,98$	$6/2 = 3,0$	-0,02
0,1 г/л	184,82	185,43	$0,61 \cdot 0,5 = 0,30$	$0,6/2 = 0,3$	0,05

Күміс (I) нитраты концентрациясының қаптама массасына әсерінің динамикасын 2.1 – суреттен анық көруге болады. Концентрация артқан сайын қаптама массасы артатыны байқалады. Ал, қаптама массасына қарап беттің ауданы белгілі болғандықтан оның қалыңдығын анықтауға болады.



Сурет 2.1 – Күміс нитраты концентрациясының қаптама массасына әсері

Концентрациясы 10г/л AgNO_3 (100 мл) ерітінді аламыз. Оған ауданы 10см^2 болатын үлгіні саламыз. Үлгінің ерітіндіге батырылу уақыты 20-25с, ал кептіру уақыты 30-40 мин.

Енді күмістің көлемін табамыз, ол үшін күмістің тығыздығын $\rho=10,50\text{г/см}^3$ қолданамыз.

$$m = V \cdot \rho; \quad V = \frac{m}{\rho}. \quad (2.3)$$

$$V=0,00064\text{г} : 10,50 \text{ г/см}^3 = 0,000060 \text{ см}^3$$

$$V = S \cdot \delta; \quad \delta = \frac{V}{S}. \quad (2.4)$$

$$\delta = 0,000060\text{см}^3 / 10\text{см}^2 = 60\text{нм}$$

Концентрациясы 5г/л AgNO_3 (100 мл) ерітінді аламыз. Оған ауданы 10см^2 болатын үлгіні саламыз. Үлгінің ерітіндіге батырылу уақыты 20-25с, ал кептіру уақыты 30-40 мин.

Енді күмістің көлемін табамыз, ол үшін күмістің тығыздығын $\rho=10,50\text{г/см}^3$ қолданамыз.

$$m = V \cdot \rho; \quad V = \frac{m}{\rho}. \quad (2.5)$$

$$V=0,00032\text{г} : 10,50 \text{ г/см}^3 = 0,000030 \text{ см}^3$$

$$V = S \cdot \delta; \quad \delta = \frac{V}{S}. \quad (2.6)$$

$$\delta = 0,000030\text{см}^3 / 10\text{см}^2 = 30\text{нм}$$

Концентрациясы 2,5г/л AgNO_3 (100 мл) ерітінді аламыз. Оған ауданы

10см² болатын үлгіні саламыз. Үлгінің ерітіндіге батырылу уақыты 20-25с, ал кептіру уақыты 30-40 мин.

Енді күмістің көлемін табамыз, ол үшін күмістің тығыздығын $\rho=10,50\text{г/см}^3$ қолданамыз.

$$m = V \cdot \rho; \quad V = \frac{m}{\rho}. \quad (2.7)$$

$$V=0,00016\text{г} : 10,50 \text{ г/см}^3 = 0,0000150 \text{ см}^3$$

$$V = S \cdot \delta; \quad \delta = \frac{V}{S}. \quad (2.8)$$

$$\delta = 0,0000150\text{см}^3 / 10\text{см}^2 = 15\text{нм}$$

Концентрациясы 1 г/л AgNO₃ (100 мл) ерітінді аламыз. Оған ауданы 10см² болатын үлгіні саламыз. Үлгінің ерітіндіге батырылу уақыты 20-25с, ал кептіру уақыты 30-40 мин.

Енді күмістің көлемін табамыз, ол үшін күмістің тығыздығын $\rho=10,50\text{г/см}^3$ қолданамыз.

$$m = V \cdot \rho; \quad V = \frac{m}{\rho}. \quad (2.9)$$

$$V=0,00006\text{г} : 10,50\text{г/см}^3 = 0,0000060 \text{ см}^3$$

$$V = S \cdot \delta; \quad \delta = \frac{V}{S}. \quad (2.10)$$

$$\delta = 0,0000060 \text{ см}^3 / 10\text{см}^2 = 6\text{нм}$$

Концентрациясы 0,1 г/л AgNO₃ (100 мл) ерітінді аламыз. Оған ауданы 10см² болатын үлгіні саламыз. Үлгінің ерітіндіге батырылу уақыты 20-25с, ал кептіру уақыты 30-40 мин.

Енді күмістің көлемін табамыз, ол үшін күмістің тығыздығын $\rho=10,50\text{г/см}^3$ қолданамыз.

$$m = V \cdot \rho; \quad V = \frac{m}{\rho}. \quad (2.11)$$

$$V=0,000006\text{г} : 10,50\text{г/см}^3 = 0,00000060 \text{ см}^3$$

$$V = S \cdot \delta; \quad \delta = \frac{V}{S}. \quad (2.12)$$

$$\delta = 0,00000060 \text{ см}^3 : 10\text{см}^2 = 0,6\text{нм}.$$

Растрлы электрондық микроскопия. Растрлі электронды микроскоп (РЭМ) және сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) біз көзімізбен көре алатындай максималды жақын кескінді береді. Бұл микроскоптың айқындық тереңдігінің оның көлденең бағытындағы бөлінуінен біршама үлкен болуы адам көзінің кескінді бейнелеуіне сипатта болуына байланысты көрінеді. Егер оптикалық немесе жарықтандырғыш электронды микроскоптағы кескіндер «жазықтық» болып табылса, онда растрлы электронды микроскопта көтеріңкі жерлері мен төмен жерлердегі жарық және көлеңке ойығына ұқсас кескіндер

береді. РЭМ кескінінің жоғары сапасы мен жоғары айқындық тереңдігі, яғни оптикалық ось бойынша едәуір жылжуы кезіндегі детальдарына дейін байқау мүмкіндігі сканирлеуші микроскоптың ғылым мен техниканың барлық облыстарында тез таралуына әкелді. Растрлы электронды микроскопта шоғыр диаметрі 2нм-ге дейін төмендетілуі мүмкін. Өкінішке орай, осыған сәйкес оның тоғын аса төмендетуге тура келеді. Сәйкесінше, сигналды күшейту үшін кейде шоғыр диаметрін 1мкм-ге дейін жоғарылатады. РЭМ-да электрондардың бос жүру тереңдігіне сәйкес реті 1мкм өлшемді материал көлемі үшін локальді рентгендік сандық талдау жүргізіледі. Бірқатар себептерге байланысты ең жақсы рентгенді элементті карталарды реті 100x100 мкм² өлшемді облыстарда алынады. РЭМ үшін үлгіні дайындау қарапайым. Үлгіге қойылатын негізгі талаптардың маңыздысы бетте электростатикалық зарядтар болмауы керек. Беттік зарядтардың өзгерісі екіншілік электрондардың шығуын өзгертеді, айыру қабілетін төмендетеді және кескінді бұрмалайды. Сондықтан өткізбейтін үлгі бетінде электр өткізгіштік пен кескіннің айқындылығын арттыру үшін әдетте ауыр металл немесе көміртекті тозандандыра отырып қаптайды. Тозандандырылған металл (алтын немесе палладий құймасы) жеке иондар ағынын береді және ұсақ тамшылары 5нм ғана болатындай етіп қаптайды. Бұл металдар кескіннің айқындылығын елеулі жақсартады және айыру қабілетіне тек өте жоғары ұлғайту дәрежесінде ғана әсер етеді. Алайда, олар химиялық микроталдауда қиындықтар тудырады және микроскоптың айыру қабілеті максималды болса да, химиялық микроталдауға жарамайды. Көміртекті жабу (қапталған көміртек) микроскоптың шешу шегінен төмен аса ұсақ бөлшектерден (жуық шамамен 2нм) тұрады.

Энергия-дисперсиялық және рентгендік спектроскопия қондырғысы. ЭДС қосымша құрылғылы NOVA 2000 Nano-SEM маркалы микроскобы - бұрын соңды болмаған, ластанған немесе өткізілуі өте қиын наноматериалдарды зерттеу жұмыстарын жүргізуге мүмкіндік беретін озық қондырғы. Аталған қондырғыда екі жұмыс жасау технологиясы біріктірілген: магнитті-иммерсионды линзалар және табиғи орталар. Бұл екі технология да 20 ғасырдың 90-жылдарынан қолданыла бастаған және олар өз кезегінде біріге отырып төмен вакуум жағдайы мен табиғи ортада жоғары ультра ажыратымдылыққа ие бола алады [102].

JSM-6490 сериясының қазіргі таңдағы заманауи қондырғылар – 3 нм ажыратылымдыққа ие сенімді әрі қолдануға ыңғайлы растрлы электронды микроскобы. Бұл модельмен жұмыс жасауда сумен қаныққан не болмаса күрделі үлгілерді шашыратпай, төмен вакуум жүйесінде зерттеуге мүмкіндік мол. Осы қондырғылар диаметрі 8 дюймге дейінгі объектілерді зерттеу мүмкіндігіне ие [103].

DT-1130 электромагниттік сәулелену детекторы. Бұл құрылғы - бұл электромагниттік сәулелену өнімдерінің соңғы әзірлемесі. Үлкен артықшылығы - шығынның төмендеуі және оның тұрақтылығы. Жиілік диапазоны кең, ол арзан бағамен анықтаудың көп түрлерін қабылдай алады. Бұл құрылғы өте тұрақты, әсіресе ұялы телефонның радиациясын сынау кезінде. Құрылғы

сенімді және қолдануға ыңғайлы. Сәнді дизайны және әдемі сыйлық орамасы бар құрылғы.

Құрылғының сипаттамалары: а) үйде жұмыс істейтін электроника, электр сымдары, өндірістік жабдықтар және т.б. электромагниттік сәулеленудің беріктігін анықтай алады; ә) анықталатын жүйеліліктің кең ауқымы; б) электромагниттік сәулеленуді барлық жерде анықтай алады; в) портативті.

Қолданылатын жағдайлар: а) қоршаған ортадағы электромагниттік сәулеленуді анықтау үшін: бөлмеде, кеңседе, компьютер бөлмесінде, өндірістік басқару бөлмесінде, электр желісінде, жоғары вольтты сымда, мониторда және т.б.; ә) тұрмыстық электрониканы анықтау үшін: ұялы телефон, компьютер, теледидар, ксерокс, факс аппараты, кондиционер, тоңазытқыш және т.б.

SM204-SOLAR күн сәулесін өлшеу детекторы. Бұл өлшегіш жарық қарқындылығын өлшейтін дәл құрал болып табылады. Ол күн радиациясын өлшеуде, күнді зерттеуде, физикалық және оптикалық эксперименттерде, метеорологияда және ауыл шаруашылығында қолданылады. Сондай-ақ, оны әйнектің қасиеттерін тексеру үшін әйнектің жарық қарқындылығын өлшеу үшін қолдануға болады. Мысалы: Автомобиль терезелері арқылы жарықтың қарқындылығын өлшеу. Құрылғының негізгі ерекшеліктері: а) екі бірліктен таңдалады: Вт / м² және Вtu; ә) 4-1 / 2 сандық дисплей; б) деректерді сақтау функциясы; в) реттелмеген кең өлшеу диапазоны. Құрылғының техникалық сипаттамалары: а) ажыратымдылық: 0,1 Вт / м², 0,1 ВTU / (ft²-сағ); ә) диапазон: 0,1 ~ 1999,9 Вт / м², 0,1 ~ 1999 ВTU / (ft²-с); б) толқын ұзындығы диапазоны: 340 ~ 1100нм; Қалыпты бағыттың түсу бұрышы ± 45 градустан аз; Толқын ұзындығы 900 нм; в) Үлгі алу уақыты: 2,5т/с; г) жұмыс температурасы мен ылғалдылығы: 0°C-тан 400°C <RH% 80; д) сақтау температурасы мен ылғалдылығы: -100С-тан 500С <70% RH; е) өлшемдері мен салмағы: 132 (L) x 60 (W) x 38 (H) mm.

DT-830B көп функциялы мультиметр. Құрылғы мынадай негізгі өлшемдерге арналған: а) электр тогының мәндері; ә) электр тізбегіндегі 2 нүкте арасындағы кернеуі; б) ток кедергісі т.б. Сонымен қатар, DT-830B мультиметрі төмендегідей көптеген қосымша қызметтер атқарады: 1) тізбекті кедергісі 50 Ом төмен дыбыстық дабылы бар қоңырау; 2) жартылай өткізгіш диодтың үздіксіздігін тексеріп, оның тікелей кернеуін анықтаңыз; 3) жартылай өткізгіш транзисторды тексеру; 4) өлшеу және индуктивтілік; 5) термодары арқылы температураны өлшеу; 6) гармоникалық сигналдың жиілігін анықтау. DT-830B көпфункционалы мультиметрінің техникалық сипаттамасы: 1) айнымалы кернеу диапазоны: 200 V и 700 V; 2) Тұрақты кернеу диапазоны: 200 mV; 2000 mV; 20 V; 200 V; 1000 V; 3) өлшенетін кедергінің диапазоны: 200 ом; 2000 ом; 20 Ком; 200 Ком; 2000 Ком; 4) тұрақты ток диапазоны: 200 мкА; 2000 мкА; 20 mA; 200 mA; 10 A.

D8 Advance (Bruker) дифрактометрі - α-Cu, түтіктегі кернеу 40 кв, ток 40 ма аппаратында жүргізіледі. Алынған дифрактограмма деректерін өңдеу және объектаралық қашықтықты есептеу EVA бағдарламалық жасақтамасының көмегімен жүргізіледі. Үлгілерді декодтау және фазалық іздеу PDF-2 ұнтақты

дифрактометриялық мәліметтер базасын қолдана отырып, Search/match бағдарламасы бойынша жүргізіледі. Бұл қондырғы көмегімен мыс және күміс құрамды қаптамалардың компоненттік құрамына талдау жасауға да қолданылады.

Алынған қабықшалардың бактерицидтік қасиеттерін анықтау әдістемесі. Фотохимиялық тотықсыздандыру арқылы алынған қаптамалардың бактерияға қарсы, яғни бактерияларға жойылымдық қасиетін анықтау үшін белгілі стандарттардың ережелеріне сүйене отырып, зерттеу жүргізілді. Тоқыма материалдарының оның ішінде зерттеу объектісі ретінде алынған мақта-матаның антибактерицидтік қабілеттері микробиологиялық жойылымдарға тұрақтылығына лабораториялық тәжірибе әдістері, бактерияға қарсы қабілетінің белсенділігін анықтауға арналған сынақтардың сандық және сапалық әдістерін қолдану арқылы анықталды. Сондай-ақ, 3 түрлі стандарт ережелері бойынша зерттеу жұмыстары жүргізілді (МЕСТ 9.060–75, МЕСТ 9.048-89, ҚР СТ ISO 20743-2012) [104-106].

Сапалық және сандық әдістерді қолдану арқылы есептік жұмыстар жүргізілді. Зерттеу нысандарынан өңдеуге дейінгі және өңдеуден кейінгі алынған сынамаларды залалсыздандырудың тиімділігін бағалаудың сапалық әдісінде дифференциалды-диагностикалық орталарда өсіріліп, өңдеуге дейінгі және өңдеуден кейінгі кезеңдерде микроорганизмдердің қатысын анықтай отырып олардың арнайы өсімінің есебі жүргізілді.

Мақта-матаны өңдеу кезіндегі антибактериалдық әсерлерінің тиімділігін анықтау *St. Epidermidis* ATCC 14990 тест-мәдениетін жасанды контаминациялау тәсілі арқылы жүргізіледі.

Стафилококктар - *St. Epidermidis* патогенді кокктардың, яғни патогенді бактериялардың тобы. Кең түрде топырақта, ауада, адамдар мен жануарларда кең тараған. Пішіні шар тәрізді (2.2-сурет), мөлшері 0,5-1,5 мкм болатын бактериялар тобы. Бұл топқа тері қабаттарын зақымдайтын адамға зиянды патогенді бактериялар жатады. *St. Epidermidis* – аэробты және анаэробты жағдайда, 35-37⁰С температурада, рН 7,2-7,4 ортада қарапайым қоректік ортада жақсы өседі.



Сурет 2.2 – Агар ортасындағы *St. Epidermidis* ATCC 14990 тест-мәдениетінің пішіні

Бактерияларды дайындау барысында бөліп алуға арналған қоректік орталар:

Қоректік ортасы – жануарлар немесе өсімдіктерден туындайтын заттектерден микроағзаларды өнеркәсіпте және зертханада өндіру үшін жасалған қатты немесе сұйық қоспа болып табылады. Қорек орталар түрлі критерийлерге қарай жіктеледі.

Эндо ортасы (дифференциал-диагностикалық тағамдық орта). Құрамында 1% сүт қанты бар кептірілген, негізгі фуксин индикаторынан тұратын ұнтақ түрінде агар тағамы. Қолданудан бұрын ұнтақтың қажетті мөлшерін дистилденген суға салып, қайнатады. Аздап суытқаннан кейін Петри табақшаларына құяды. Жаңа орта алғашқыда түссіз не болмаса бозшыл-қызылт түсті көрсетеді. Сүт қантты оң бактериялардың өсімін олардың қоңырқай қызғылт түсті металдай жылтыр түстің пайда болуы арқылы анықталады. Ал, сүт қантты теріс бактериялар болса түссіз колонияларды туындатады. Осы өзгерістер арқылы олардағы өсімділік анықталады.

Сарғылт-тұзды-агар (ЖСА) - құрамында 10% натрий хлориді бар, кокктарды бөліп алу үшін қолданылатын орта болып табылады.

Тоқыма материалдарының (мата) бактерицидтік қабілетін зерттеу үшін зерттеудің бірнеше әдістері арасынан 3 әдісіне тоқталдық:

1. Диффузия әдісі арқылы микробқа қарсы белсенділікті анықтау. Тоқыма материалдардың антимикробтық белсенділігін анықтау микроорганизмдерді өсіруге негізделген. Инкубациядан кейін дифференциал-диагностикалық ортада өсіріліп, өңдеуге дейінгі және өңдеуден кейінгі кезеңдерде анықталған микроорганизмдердің қатысын ескеріп олардың арнайы өсімінің есебі тиянақты жүргізілді.

Стерилизацияланған Петри табақшаларына 20мл агар құйылады. Агарлық қабаттың қалыңдығы алынатын нәтижелерге тікелей әсер ететіндіктен тағамдық ортаның көрсетілген мөлшерінен асырмай сақтаған жөн. Тағамдық орта ретінде эндо, ЖСА орталары пайдаланылды.

Микроорганизмдер бойынша өсірілім жұмыстарын жүргізу үшін ҚР СТ ISO 20743 стандарты бойынша қоспа дайындалады. Дайындалған агар өсіру жұмыстары жүргізіледі. Петри табақшаларын 30 минут бөлме температурасында ұстап, инокуляцияланғаннан кейін агардың кепкен бетіне микробқа қарсы қасиеті бар үлгіні қояды. Табақшаларды 30 минут бөлме температурасында ұстап, кейін 28-37⁰С температурада 1 тәуліктен 5 тәулікке дейін термостатқа қойылды. Микробтық өсулердің желіну аумақтарын миллиметрлік сызғыш көмегімен өлшенеді.

2. Мақта-матаны өңдеу кезінде бактериялық өнуді анықтау. Зерттеу жұмыстарының көмегімен аэробты (ауасы бар жерде) жағдайларда өсе алатын микробтар мен бактериялардың мөлшерін сандық тұрғыда сипаттауға жол ашады. Аэробты микроорганизмдердің жалпы санын анықтауды Петри табақшасында өсіру әдісімен (беттік қабат тереңдігінде) жүргізіледі.

Колония түзуші бірліктерді анықтау үшін зерттелуші үлгінің 10 грамын 100мл буферлі ерітіндіде суспензиялайды. Үлгілерді күнде бақылап отырады.

Ерітілген және суытылған агардан 15-20 мл көлемде қосылады және тез араластырылады. Агар қатқаннан кейін табақшаны айналдыра отырып инкубациялайды, содан кейін колония саны саналады.

Колония санын есептеуді 1 тәулік (алғашқы) және 5 тәуліктен (соңғы) соң жүргізеді.

Алынған нәтижелерді өңдеу және талдау колония саны 15 пен 300 аралығында болғанда колония түзуші бірлік саны бар табақшалар бойынша жүргізеді. Көшірме анықтаулардың арифметикалық ортасын есептегеннен кейін, төмендегі формула бойынша редукция факторы (RF) есептелінеді:

$$\text{Log RF} = \log (\text{КТБ } K_0) - \log (\text{КТБ } D). \quad (2.13)$$

формуладағы:

КТБ K_0 – қосымша құралсыз мл шаққандағы КТБ саны;

КТБ D – қосымша құралдың әсерінен кейінгі мл шаққандағы КТБ саны.

3. Тоқыма материалдарының микроорганизмдерге қарсы тұрақтылығын зерттеу. Зерттелетін үлгілердің бактерияларға тұрақтылығын анықтау барысында егілген микроорганизмдердің өміршеңдігін анықтау үшін оларды жаңадан дайындалған ЭНДО және ЖСА тағамдық орталарына отырғызады. Үлгілер тест-штамм ерітінділерімен өңделген соң Петри табақшасына салынады. Содан соң қажетті ылғалдылықты жасау үшін эксикаторға салынады. Жалпы инкубациялау процесі 30-37⁰С температурада, 1-2 тәулік уақыт бірлігінде жүзеге асырылды.

Жалпы, металл қабықшасы бар үлгілердің бактерицидтік қабілетін анықтау үшін жоғарыда келтірілген әдістерді қолдану арқылы зерттеу жұмыстарын аса ұқыптылықпен жүйелі түрде жүргізіледі.

2.4 Қаптамалардың сапасына бақылау жасау.

Әртүрлі беттерде алынатын қаптамалардың сапасын сипаттау үшін оның негізгі қасиеттерін анықтау керек. Осы қасиеттеріне декоративтік, қорғаныштық, сыртқы бейнесі, қалыңдығы, адгезиялық деңгейі, механикалық беріктігі, кеуектілігі және басқада ерекше қасиеттері жатады. Қаптамалардың пайда болуын бақылау тәртіппен жүзеге асырылады, кедір-бұдырлық, шұңқырдың кеуектілігі, қабыршақтану, механикалық зақымдану, өңінің тегіс еместігі, жылтыратудың сапасы нашар, беті өңделмеген ақауларды анықтау. Қабаттың жарамды және қабылданбайтын ақаулары салалық стандарттармен реттеледі. Қаптамалардың қалыңдығын бақылау химиялық немесе физикалық әдістермен жүзеге асырылады. Қапталушы бұйым бетінің таңдап алынған аймағында арнайы металдау ерітінділерінің еруіне негізделген химиялық әдістері арқылы қалыңдығын бақылауға болады. Алайда ол әдістердің дәлдік деңгейі әртүрлі болады. Мысалы, тамшылық әдісте 30% болса, реактивті-уақыт әдісінде 10% болады. Алынған қаптама қалыңдығын анықтайтын келесі әдіс бұзатын және бұзбайтын болып жіктелетін физикалық әдіс. Магниттік

жағдайдың ауысуына негізделген, дәлдігі 10% құрайтын бұзбайтын әдістер болып табылады.

Бұзатын әдістерге металлографиялық әдіс, көлденең қимадағы қаптаманың қалыңдығын 200 ... 500 есе үлкейтетін жіңішке кесінді микроскоппен анықтауға негізделген. Қаптаманың кеуектілігін бақылау пасталық әдісі арқылы және сүзгі қағазды қолдану арқылы жүзеге асырылады. Жабынмен байланыста болатын жабынның немесе сүзгі қағаздың сынақ бетіндегі тиісті реактивтерді пайдаланып, кеуектердің санына сәйкес боялған жерлердің санын есептеңіз. Қаптамалардың адгезияға беріктігін бақылау щеткамен, қыздыру, орау, иілу және сызаттар торын қолдану арқылы жүзеге асырылады. Металл қаптаманың қапталушы материалға жабысуы қаптаманы тазалауға қажет күшті өлшеу арқылы анықталады. Қаптамалардың қорғаныш қабілетін бақылау батыру немесе тамшылату әдістері арқылы жүзеге асырылады. Бұл әдістер сыналатын ерітінділердің әсерінен қаптаманың бұзылуына негізделген. Процесс барысында ерітінді түсінің ауысуы мен тотығу өнімдерінің пайда болуы жабындардың бұзылуын білдіреді. Бақыланатын параметрге оны жою (еріту) басталғанға дейінгі ерітіндінің қаптамаға әсер ету уақыты жатады [53].

2 бөлім бойынша тұжырым. Бұл бөлімде физика-химиялық талдауларды жүргізудің заманауи, озық әдістері қамтылды. Тәжірибелерден алынған нәтижелердің сенімділігі жалпы мойындалған зерттеу әдістерімен нақтыланды.

Ғылыми зерттеу жұмыстарын жүргізу барысында заман талабына сай техника мен технологиядағы тәжірибелік қондырғылардың жиынтығы қолданылды.

Зерттеу жұмыстарын жүргізу барысында беткі қабатты алдын-ала дайындау мен металдандырудың тиімді әдістерінің кезеңдерінақты келтірілді: қапталушы беткі қабатты дайындау, майсыздандыру, қышқылмен өңдеу, активтендіру.

Қаптаманы қондыруға қажетті ерітінділерді (CuCl_2 , AgNO_3) дайындаудың оптимальді әдістері келтірілді. Зертханалық жағдайда қаптамаларды алуда қосалқы тотықсыздандырғыш ретінде қолданылатын фосфин газын алудың сызбанұсқасы көрсетілді.

Диэлектрлік материалдардың бетінде алынған металдық қаптамалардың бактерицидтік қабілеттерін анықтауға қажетті әртүрлі тағамдық орталар мен микроорганизмдердің дайындалуы мен жүзеге асыруәдістері арнайы нұсқаулық бойынша орындалды.

Қорғаныштық, декоративті және арнайы қаптамалардың сапасына бақылау жасаудың негізгі критерийлері мен негізгі әдістері келтірілді.

3 ФОТОХИМИЯЛЫҚ ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРУ АРҚЫЛЫ МЕТАЛЛ ҚАПТАМАЛАРЫН АЛУДЫҢ МЕХАНИЗМІ, ХИМИЗМІ, ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ЖӘНЕ КИНЕТИКАЛЫҚ КӨРСЕТКІШТЕРІ

3.1 Мыстың мақта-мата бетінде фотохимиялық тұну механизмі

Фотохимиялық реакциялар – тікелей жарық кванты әсерінен жүретін реакциялар. Мұнда химиялық реакцияға қатысатын реагенттің біреуі жарық квантын жұтуының нәтижесінде белсенді бөлшекке айналады. Яғни, күн сәулесінің фотондары тотықсыздандырғыш қызметін атқаруының нәтижесінде тотығу-тотықсыздану реакциясы жүреді. Мысалы, мыс (II) хлоридінен жартылай өткізгіштік қабілетке ие мыс (I) хлориді түзіледі, ал жартылай өткізгіштік қабілеті бар мыс (I) хлориді металдық мысқа дейін тотықсызданады.

Термоядролық реакциялар нәтижесінде күн үлкен көлемде энергия бөледі. Атмосферадағы бірнеше қабаттардан өткенде күн сәулесінің бір бөлігі сіңіріледі және шашырайды. Күн сәулесі ағынының орташа тығыздығы кейбір елдерде 200-250 Вт/м² құрайды. Қазақстанда күн сәулесін барлық аймақта ыңғайлы климаттық жағдай болып табылады. Мысалы, температураның ең жоғары шкалаларын көрсететін энергияның күндік мөлшері шілдеде 1 м² бетте 6,4-7,5 кВт·сағ тең [87].

Кванттық шығым. Фотохимиялық реакциялар жарықпен активтендіруді қажет ететіндігі диссертацияның 1.3 бөлімінде айтылып кетті. Нақтырақ айтқанда процесс күн сәулесімен қамтамасыз етілген жағдайда фотохимиялық процесс жүзеге асады. Төменде кванттық шығым теңдеуі келтірілген:

$$\Phi = \frac{\text{Белгілі бір процестен өтетін молекулалар саны}}{\text{Жұтылған жүйедегі кванттардың саны}} \quad (1.7)$$

Фотохимиялық реакциялар – жарықтың әсерінен болатын әсіресе, электромагнитті сәулелер немесе толқындардың ықпалымен жүретін процестер. Табиғатта бұл жағдайға мысал бола алатын жағдайлар өте көп. Мысалы, үздіксіз фотосинтез процесінің жүруі, озонның бұзылуы немесе түзілуі, улы түтіндердің пайда болуы және басқада ластағыштардың айналымдары.

Фотохимиялық реакциялардың алғашқы кезеңін фотоқозу деп атайды. Мұнда фотосенсибилизатор фотондарды сіңіріп, қозуының нәтижесінде заттың энергиясы артып, жоғары қозған күйге ауысады. Ары қарай кері қарай жүретін процесте химиялық реагент фотоқозған күй жағдайында қайта белсенділікке ие болады. Фотоизомеризация процесінде фотоқозу негізгі қызметті атқарады. Жалпы, фотоқозу фотохимия мен люминисценцияда кеңінен қолданылады.

Фотохимия саласы болып табылатын химия жарықтың химиялық әсеріне қатысты. Әдетте, бұл термин сіңіру нәтижесінде пайда болатын химиялық реакцияны сипаттау үшін қолданылатын ультракүлгін (толқын ұзындығы 100нм-ден 400нм-ге дейін), көрінетін жарық (400-750 нм) немесе инфрақызыл сәулелену (750–2500 нм).

Табиғатта фотохимия өте маңызды, өйткені, ол фотосинтезді негіздеудің және оның қалыптасуының негізі болып табылады. Фотохимиялық реакциялар

температураға негізделген реакциялардан өзгеше жүреді. Фотохимиялық жолдар термиялық жолмен түзілмейтін жоғары энергетикалық аралықтарға қол жеткізеді, осылайша қысқа уақыт ішінде активацияның үлкен кедергілерін еңсереді және термиялық процестерде басқаша қол жетімді емес реакцияларға жол береді.

Фотохимиялық процестер. Барлық фотохимиялық реакциялар электрондық қозған күй жағдайында жүзеге асады. Әрбір қозған күйдің белгілі бір өзіндік энергиясы, тіршілік ету уақыты мен құрылымы болады. Өз кезегінде бұл қасиеттер бір күйден екінші күйге өту кезінде өзгеріске ұшырауы мүмкін. Сондай-ақ, қозған күй негізгі күйден химиялық тұрғыда ерекшеленеді. Фотохимиялық процестерді жақсы ұғыну үшін электронды қозған күйлердің энергиясы, тіршілік ету уақыты және құрылымы туралы нақты ақпарат керек.

Электрондық қозу жағдайы. Фотонды сіңірген кезде А молекуласы алатын қозу энергиясын төмендегі жолдардың кез-келгені арқылы жұмсауға болады [87]:

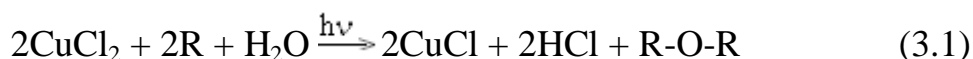
$$A * \frac{\text{Сәулелену}}{A_0} + h\nu \quad (1.8)$$

$$A * \frac{\text{Сәулеленбейтін}}{\text{конверсия}} A_0 + \text{Жылу} \quad (1.9)$$

$$A * \frac{\text{Химиялық}}{\text{реакция}} \text{Өнім} \quad (1.10)$$

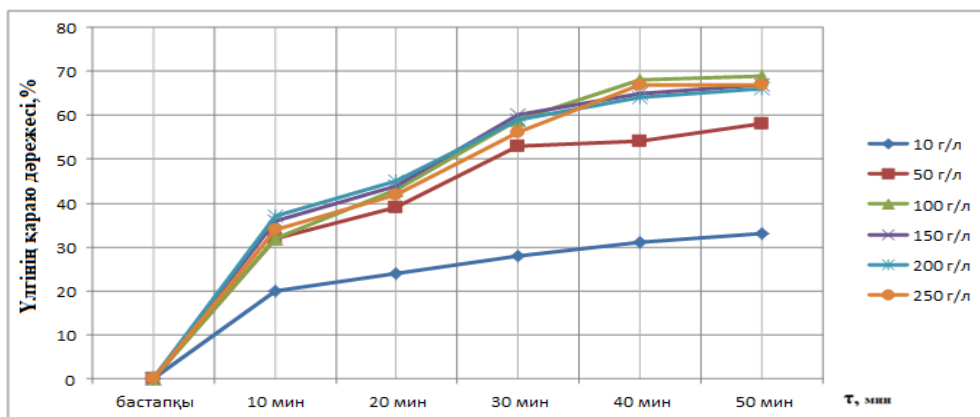
(жұлдызша белгісі молекуланың электронды қозған күйін білдіріп тұр.)

Жоғарыда келтірілген заңдылықтары бойынша диэлектрлі материалдардың бетінде жүретін фотохимиялық реакцияларға тоқталсақ. Жалпы қаптамаалу барысында металл тұздарынан металдың бөлініп шығуы тотықсыздануға негізделген. Теориядан белгілі металдардың өз тұздарының құрамынан металл күйге ауысуы үшін реакцияға маңызды тотықсыздандырғыштар қатысуы міндетті. Химиялық қаптамалар алудың дәстүрлі әдістері бойынша негізінен тотықсыздандырғыш ретінде өзіндік бағасы жоғары, яғни қымбат тұратын палладий және оның тұздары қолданылады. Палладий металын қолданып химиялық қаптамалар алудың барлық параметрлері мен заңдылықтары зерттеліп, өндіріске енгізіліп қойған. Ал, менің зерттеу жұмысымның негізгі мақсаты қаптама алу технологиясынан палладийді ығыстырып, орнына арзан әрі тиімді болып табылатын тотықсыздандырғыштар арқылы химиялық қаптама алу. Осы мақсатта күн сәулесі энергиясын пайдаланып, химиялық қаптама алудың технологиясы әзірленді. Мұнда күн сәулесі фотондары мыс (II) тұздарының құрамындағы мыстың металдық күйге дейін тотықсыздануымен қаптамасыз етеді. Жарық фотондары әсерінен мыстың ион күйден металдық күйге ауысуын фотохимиялық реакциялар арқылы негіздеуге болады. Жүретін реакцияның жалпы механизмі:



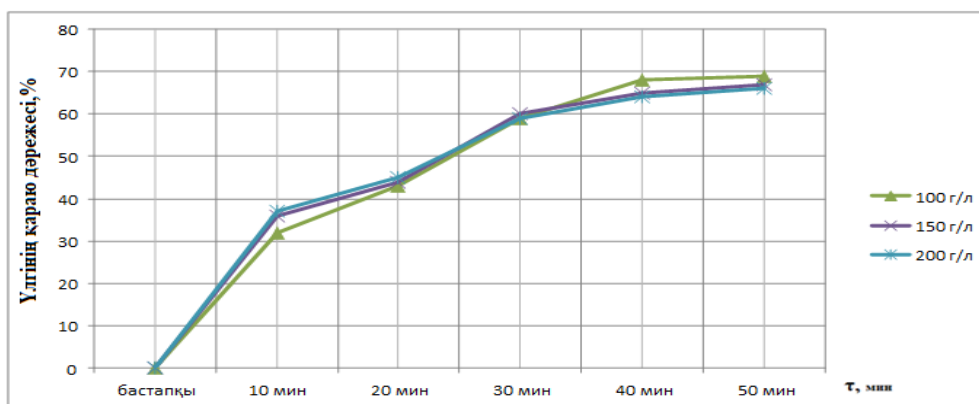


Мақта-мата үлгілерін мыс (II) хлоридінің ерітіндісімен өңдеу кезіндегі негізгі параметрлердің бірі уақыттың әсерін анықтау үшін 6 түрлі концентрациядағы ерітіндіге үлгіні ылғалдап, күн сәулесі тікелей түсетін кеңістікте кептірілді. Олардың қараю дәрежесін арнайы компьютерлік бағдарлама көмегімен анықтап, төмендегідей диаграммалар алынды [107]. Осы диаграммаларға қарай уақыттың оптимальді жағдайы анықталды (3.1а - сурет).



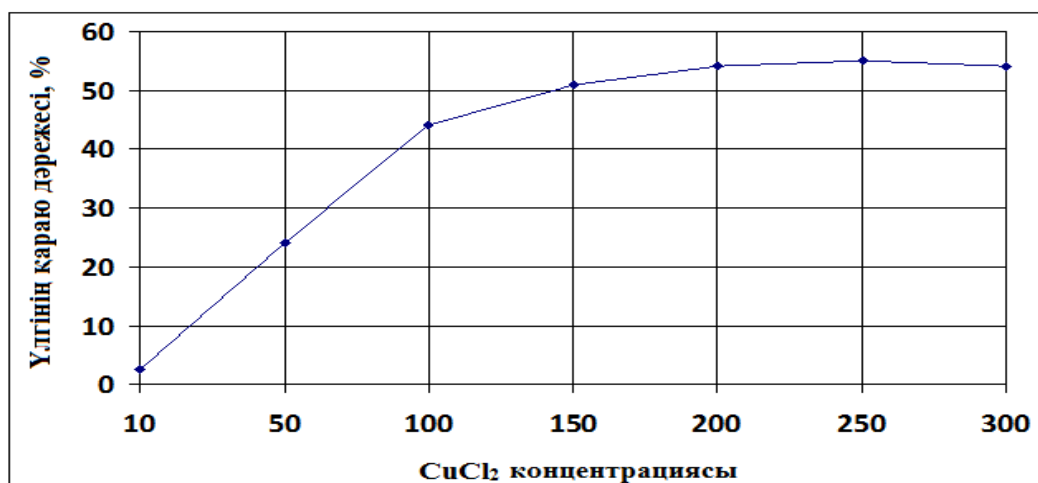
Сурет 3.1а - Мақта-мата бетінде мыс (II) хлоридінің фотохимиялық тұнуына уақыттың әсері

3.1-суреттен көріп тұрғанымыздай 100г/л ерітінді мен 200г/л ерітінді оптимальді деп қарастыруға толық негіз бар. Өйткені, әртүрлі концентрация бойынша динамиканың өсуі осы екі концентрацияда жақсы жүзеге асады. Ал, 200г/л-ден жоғары концентрацияларда динамиканың өсуі байқалмайды. Яғни, жоғары концентрацияларда артық шығын туындайтынын көруге болады. 3.1ә-суретте осы құбылысқа анық көз жеткізу мақсатында 100г/л, 150г/л және 200г/л концентрациядағы қисықтар жеке келтірілді.



Сурет 3.1ә - Мақта-мата бетінде мыс (II) хлоридінің фотохимиялық тұнуына уақыттың әсері

Мақта-мата үлгілерін мыс (II) хлориді ерітіндісінде өңдеуге қажетті уақыттың оптимальді жағдайын анықталғаннан кейін, зерттелуші ерітіндінің концентрациясының оптимальді жағдайын анықталды (3.2-сурет).

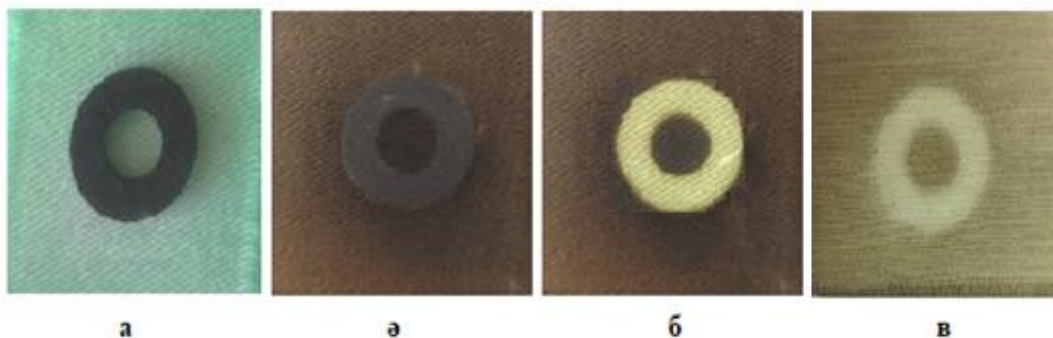


Сурет 3.2 - Мақта-мата бетінде мыс (II) хлоридінің фотохимиялық тұнуына концентрацияның әсері

$CuCl_2 \rightarrow CuCl \rightarrow Cu$ механизмі бойынша мыстың иондық күйден металдық күйге өту процесі жүреді. Осы ретпен, диэлектрлік материалдардың бетін химиялық мыстау және химиялық никельдеуге дейінгі жұқа қабықша (төсеме) алынды. Әдебиеттерден белгілі, мыстың (II) валентті хлоридінен мыстың (I) хлоридінің түзілуінің айғағы түсінің қараюы. Яғни, металдандыруға алынған диэлектрлік материалдардан дайындалған үлгілерді 200г/л мыстың (II) хлоридіне 30 минут батырып, күн сәулесі тікелей түсетін орынға орналастырылды. Күн сәулесі әсерінен кебу процесімен қатар, мыстың (I) хлоридінің түзілуі жүреді. Процестің технологиялық параметрлерін анықтау мақсатында өлшемі 2×5см мақта-мата үлгілеріне мыс қаптамаларын отырғызу жұмысы орындалды. Мақта-мата үлгінің сіңіретін ерітінді көлемі 0,6 мл. Осы көлемдегі ерітінді құрамындағы мыстың мөлшері $25 \cdot 10^{-3}$ г құрайды [108].

Мақта-мата материалдарының ерітіндіні сіңіру қабілеті жоғары болғандықтан аз уақытта және жеткілікті мөлшерде ерітіндіні бойына оңай сіңіріп, целлюлоза молекулаларының тереңінде де күн сәулесі фотондарының әсерінен тотықсыздану үрдісі жүзеге асады. Үрдістің жүруі барысында уақытты ескере отырып, әрбір сатысына бақылау жүргізіледі. Себебі, уақытқа байланысты өзгерістерге талдау жасау үшін әрбір сатысындағы үлгінің кескіні маңызды болып табылады.

Процесс барысында күн сәулесінің әсерін анықтау мақсатында үлгінің кейбір бөліктерін қара түсті пластмасса шайбамен оқшауланды (3.3-сурет).



а) ерітіндіде өңделген үлгінің бастапқы жағдайы; ә) күн сәулесі әсерінен қарайған үлгі; б) үлгінің қалқалау шайбасын алғаннан кейінгі жағдайы; в) үлгінің артқы беті

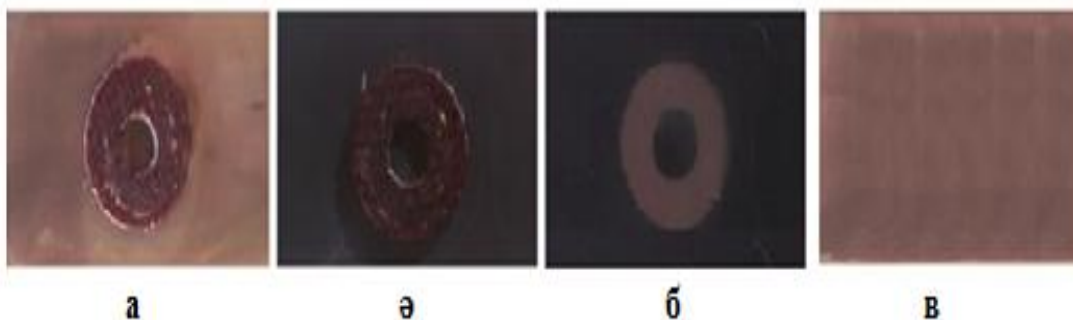
Сурет 3.3 - CuCl_2 сулы ерітіндісімен өңделген және күн сәулесінің әсеріне ұшыраған мақта-мата үлгісі

Құрамы 98% целлюлозадан тұратын мақта-мата үлгілерді ерітіндіде өңдеуден кейін Күн сәулесінде кептіру барысында үлгінің қарая бастайды. Үлгінің қарая бастауы әдебиеттерден белгілі жартылай өткізгіштік қабілеті бар мыс (I) хлоридінің түзілуін көрсетеді. Қараю дәрежесін анықтау арқылы процестің оптимальді жағдайы анықталды. Ол компьютердегі арнайы бағдарламаның көмегімен жүзеге асырылды. Неғұрлым қараю дәрежесі артса, соғұрлым күн сәулесі фотондарының әсерінен тотықсыздану процесінің қарқынды жүргетіндігі анықталды. Яғни, металдандырылатын диэлектрлік материалдардан дайындалған үлгілерде жүретін фотохимиялық реакциялардың жүруі арқылы жартылай өткізгіштік қабілеті бар қабықша алынды. Алынған қабықша ары қарай бетте химиялық жолмен алынатын металл қаптамалар үшін төсеме болып табылады. Химиялық мыстау және химиялық никельдеу процесінің алдында үлгілердің бетінде өте жұқа, жартылай өткізгіштік қабілетке ие қабықша алу үшін тотықсыздандырғыш ретінде күн сәулесі фотондары арқылы үлгілердің беті осы ретпен дайындалды [87].

Жоғарыда аталған механизмнің дұрыстығы мыс пластинасының беткі қабатында фотохимиялық реакцияларды жүргізу арқылы тәжірибелермен дәлелденді. Бұл тәжірибелерде үлгілерді мыс (II) бромидімен өңделді [109]. Процесс барысында бұл қосылыстар төменде келтірілген реакция бойынша мыстың беткі қабатында әрекеттесу жүреді:



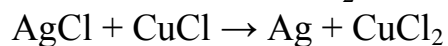
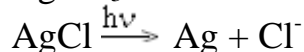
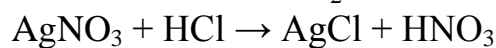
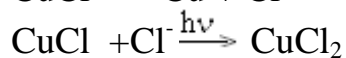
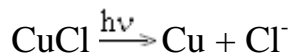
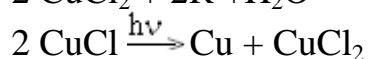
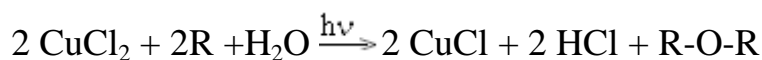
Беткі қабатты мыс (II) бромидімен өңдегеннен кейін бірден күн сәулесімен ықпал еткенде беткі қабат қараяды. Бұл жерде үлгінің қараяуы кебу құбылысымен қатар жүреді. Осы жерде ескеретін жағдай, күн сәулесінен зерттеу үлгісінің кей аумақтарын оқшаулағанда сол аймақтардың қара түске боялмайтыны белгілі болды. 3.4- суретте процестің әрбір сатысындағы мыс тақташасының түсінің өзгеруі келтірілген [110].



а) CuCl_2 200г/л ерітіндісінде өндегеннен кейінгі үлгінің беті; ә) күн сәулесімен өндеуден кейінгі үлгінің беті; б) күн сәулесімен өндеу кезінде кейбір бөліктерін оқшаулағаннан кейінгі үлгінің беткі қабаты; в) толық өндеуден кейінгі мыс тақташасының артқы беті

Сурет 3.4 - Мыс тақташасы бетінде жарыққа сезімтал қабатты алу процесі кезіндегі қаптама түстерінің өзгеруі

Мыс және күмістің күн сәулесі фотондарының әсерінен фотохимиялық тотықсыздануының химиялық реакциялары (3.4-3.11):

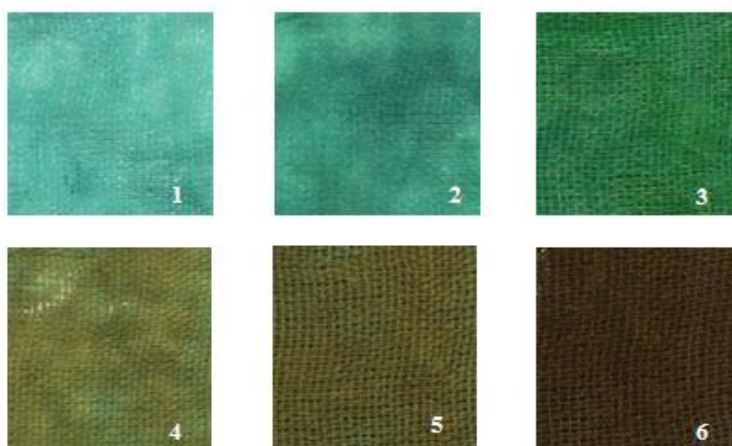


Жоғарыда реакциялардың негізінде металдандырылатын диэлектрлік материалдар бетінде көпфункционалы қасиеттерге ие металдық қаптама алынды. Мұндай фотохимиялық реакциялар арқылы химиялық қаптамалар алудың бірқатар ерекшеліктері бар: сатылы-тізбектелген процесс жүреді; жоғары температураны қажет етпейді; ұзақ уақытты қажет етпейді; қарапайым технология арқылы жүзеге асады; қолжетімді әрі экономикалық тұрғыда тиімді шикізаттар қолданылады; экологиялық қауіпсіз болып табылады т.б.

Жалпы мыстың фотохимиялық тотықсыздану жылдамдығын зерттеу процестің екі кезеңнен тұратындығын көрсетті. Бірінші кезең - сорбциялық (сіңіру) қабықшадан суды кетіру, бұл мыс хлориді концентрациясының жоғарылауына әкеледі. Бұл кезде мыс хлориді түсінің қарқындылығы жоғарылайды. Жартылай өткізгіш қабат пайда болғаннан кейін мыстың тікелей фотохимиялық тотықсыздануының екінші сатысы да мүмкін болады, бұл шамамен 30 минутты алады, содан кейін процестің күрт баяулауы жүреді. Процесс кезінде пайда болған қарапайым мыс бөлшектері химиялық

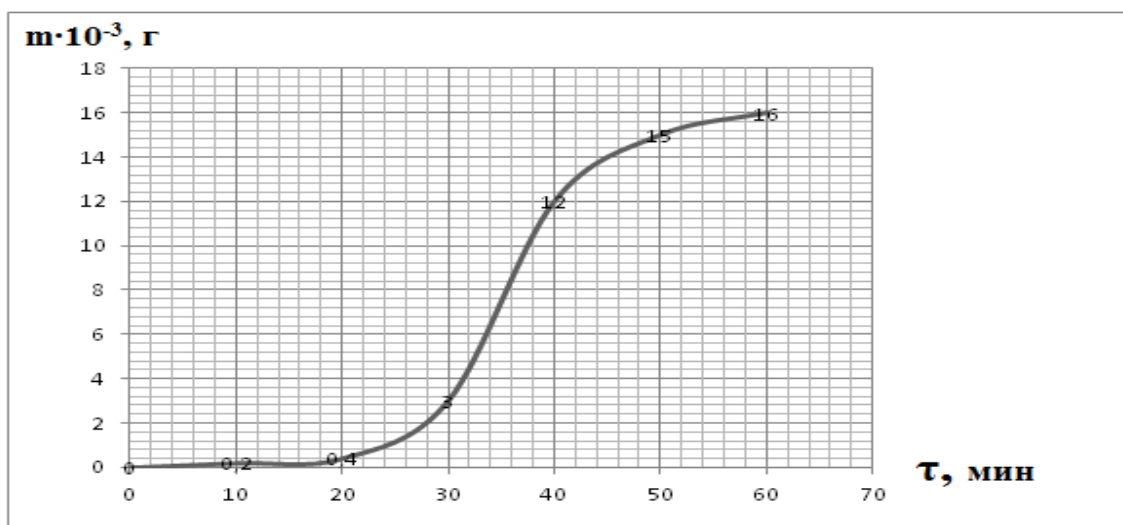
тотықсыздандырғыштар көмегімен тұзды ерітінділерден алынған ұсақ ұнтақтарға тән үлгі бетіне қою түсті береді (3.5-сурет, үлгідегі 4,5,6 сандары). Бұл жағдайда мыстың негізгі бөлігі (80%) айтарлықтай қиындықсыз тотықсызданады. Бұл кезеңде фотохимиялық реакция жылдамдығы химиялық немесе гальваникалық металдандыру жылдамдығымен салыстырылады (3.6-сурет).

Осылайша, күн сәулесінің әсер етуі сорбциялық қабаттың біртіндеп кебуі кезінде фотохимиялық реакция нәтижесінде бетінде элементтік және мыс (II) хлоридінен тұратын қабықшалар түзетін жартылай өткізгіш мыс бөлшектерінің пайда болуына әкеледі.



1- 10 мин; 2-20 мин; 3-30 мин; 4-40 мин; 5-50 мин; 6-60 мин.

Сурет 3.5 - Екі валентті мыс хлоридіне малынған және күн сәулесінің әсерінен кептірілген мақта- мата үлгісінің түсінің өзгеруі [171]



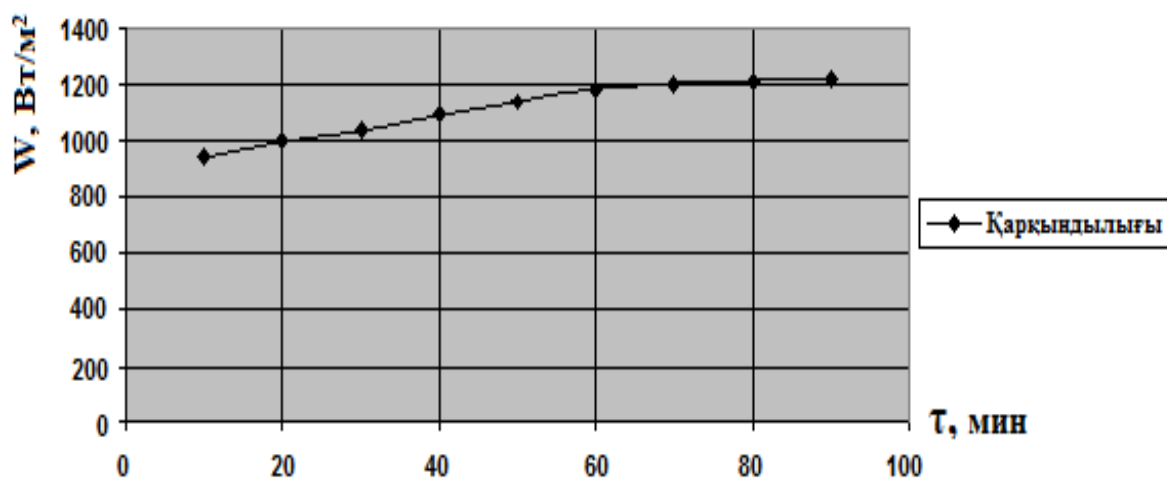
Сурет 3.6 - Күн сәулесінің әсерінен мыс (II) хлоридінің тотықсыздану жылдамдығы (қисықтағы сандар 3.5-суреттегі сандарға сәйкес келеді)

Мақта-матаға мыс хлориді ерітіндісін сіңіргеннен кейін оңтайлы деп алынған 25-40⁰С, 40-60 минут аралығындағы күн сәулесі әсерінен қараюының максималды деңгейіне жетуіне қажетті күн сәулесі ағынының тығыздығы 3.1-кестеде келтірілді.

Кесте 3.1 - Мыс (II) хлоридінің тотықсыздану үрдісіндегі күн сәулесі ағынының тығыздығы

τ \ t	10	20	30	40	50	60	70	80	90
25 ⁰ С	875	919	965	1010	1082	1165	1176	1188	1201
30 ⁰ С	920	964	1008	1055	1115	1182	1193	1204	1218
35 ⁰ С	969	1015	1059	1104	1154	1197	1209	1220	1233
40 ⁰ С	1033	1079	1123	1158	1188	1205	1216	1229	1241

Оңтайлы температура мен уақытты негізге ала отырып жүргізілген бірқатар зерттеу жұмыстарынан алынған сандық мәліметтер 3.1-кестеге жазылып, осы мәліметтер негізінде мыс хлоридінің тотықсыздануына күн сәулесі ағынының әсерінің динамикасы 3.7-суретте келтірілген.



Сурет 3.7 - Мыс (II) хлоридінің тотықсыздану үрдісіндегі күн сәулесі ағынының өзгеру динамикасы

Алдын-ала анықталған оңтайлы температура мен уақыт бірлігіне сүйене отырып жүргізілген ғылыми зерттеу жұмыстарының нәтижесі бойынша мыс хлоридінің мақта-мата бетінде тотықсыздануына қажетті күн сәулесі ағынының тығыздығы 1000-1200Вт/м² екені анықталды.

3.2 Металл түзілу процесінің кинетикалық заңдылықтары

Қазіргі таңда, күн сәулесі энергиясын қолдана отырып диэлектрлік материалдар бетінде металл қаптамалар алудың технологиясын әзірлеу өзекті әрі экономикалық тұрғыда тиімді болып табылады.

Диэлектрлік материалдар бетінде металл түзілудің кинетикалық заңдылықтарын анықтау мақсатында зерттеу бірқатар жұмыстар атқарылды. Металл түзілу процесінің жүруі барысында әсер етуші әртүрлі факторларды ескере отырып, бірнеше кинетикалық заңдылықтар анықталды. Мысалы, процестің жүруіне ерітінді концентрациясы, температура, уақыт сынды маңызды параметрлер өзіндік әсер етеді. Жалпы, химиялық кинетиканың негізгі заңдарына сүйене отырып, процестің жүруі барысында орын алатын заңдылықтар анықталды.

Мыс топшасының (I) валентті қосылыстарының көпшілігі аздап қыздырғанда немесе жарықтың әсерінен тез ыдырайтыны аян. Сондай-ақ, мыс топшасы металдарының хлоридтері мен бромидтері жартылай өткізгіштік қасиет көрсететіні әдебиеттерде анық жазылған [111]. Осы тұрғыда, жарыққа сезімталдық қасиет пен жартылай өткізгіштік қасиет арасында белгілі бір байланыс болады деуге негіз бар.

Хлоридтер мен бромидтердің жарыққа сезімталдығы металл қаптамаларын алуда сол қабаттарға бактерицидтік қасиеттер беру үшін қолданылады. Осы тұрғыда есік тұтқалары, перделер, сулықтар, таңғыштар, кейбір тұрмыстық құралдар, арнайы тағайындалымдағы киім-кешектерді атап айтуға болады [112,113].

Ұсақ құрылымды полимерлі бұйымдардың бетінде мыс және күміс, сондай-ақ алтын құрамды нанобөлшектерді фотохимиялық жолмен синтездеу жұмыстары жүйелі түрде жүргізіліп келеді [114,115]. Ұсақ құрылымды полимер бұйымдардың беткі қабаты металл нанобөлшектерін сіңіру орталығы болып табылады. Бірақ бұл әдістің өзіндік кемшілігі бар: металдың түзілуінің фотохимиялық реакциясы детальдің белгілі бір аймағында ғана жүретіндіктен тек наноөлшемді қабықша алуға мүмкіндік береді және де әдістің қолданылу аймағын кемітеді.

Мысты (II) валентті қосылыстарынан фотохимиялық тотықсыздандыру жылдамдығын зерттеу барысында процестің екі сатыдан тұратыны анықталды:

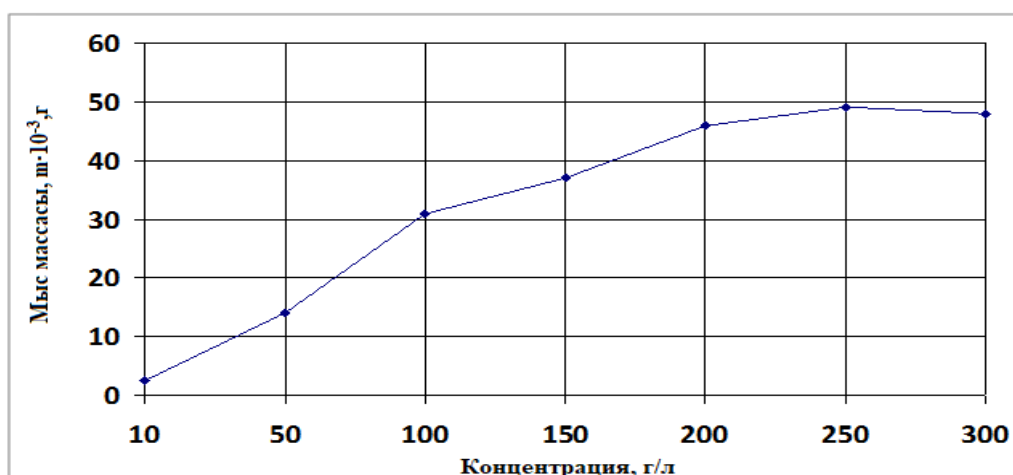
- алғашқы 30 минутта қаптама кебу барысында хлоридтер немесе бромидтер концентрациясының артуы салдарынан жартылай өткізгіштік қабатының түзілуі;
- диэлектрик бетінде жүретін фотохимиялық реакцияның жылдамдығының химиялық немесе гальваникалық металдандыру жылдамдығы арасында айырмашылықтың болмауы.

Диэлектрлік материал бетінде алынған қаптамаға температура мен мыс (II) хлориді концентрациясы әсерін анықтау арқылы қаптама алу барысында жүретін химиялық реакция механизмі зерттелді. Негізгі реактив мыс (II) хлоридінің концентрациясы артқанда қаптаманың қалыңдығының жоғарылайтыны 3.2- кестеде келтірілген.

Кесте 3.2 – Алынған қаптама қалыңдығына мыс (II) хлориді концентрациясының әсері (30 минут)

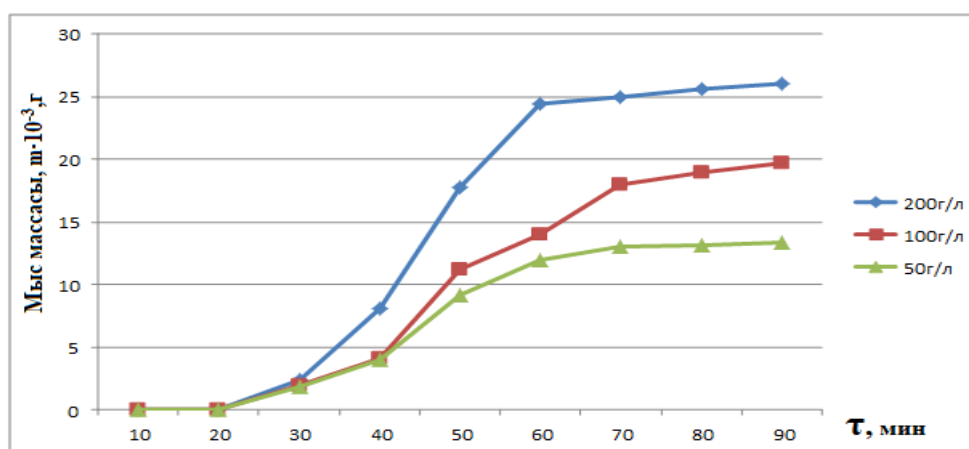
Мыс хлоридінің концентрациясы, г/л	10	50	100	150	200	250	300
Мыс массасы, мг	2,4	14±0,1	31±0,2	37±0,2	46±0,01	49	48

3.2 - кестедегі сандық көрсеткіштерден процестің өсу динамикасын көруге болады. Яғни, мыс (II) хлориді концентрациясы артқанда қаптамадағы мыстың массасының артатыны 3.8 - суретте келтірілген. Осы суретте көрініп тұрғандай 50-200 г/л концентрацияны оптимальді параметр деп алуға болады.



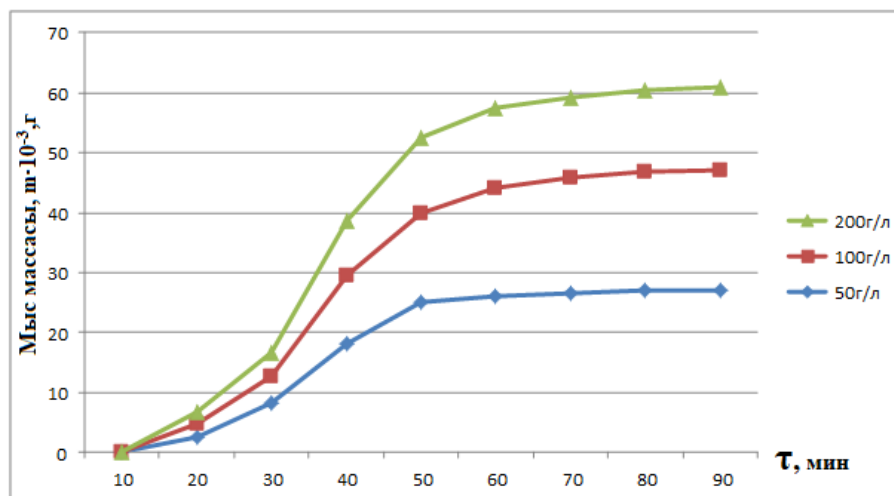
Сурет 3.8 - Мыс (II) хлориді концентрациясының алынған қаптама қалыңдығына әсері

3.9-суретте 25⁰С кезінде тотықсыздану процесі 20 минутта басталатынын көруге болады. Сонымен қатар, процесс біршама баяу жүреді. Алынған мыс қабықшаның массасы салыстырмалы түрде аз екенін байқауға болады.



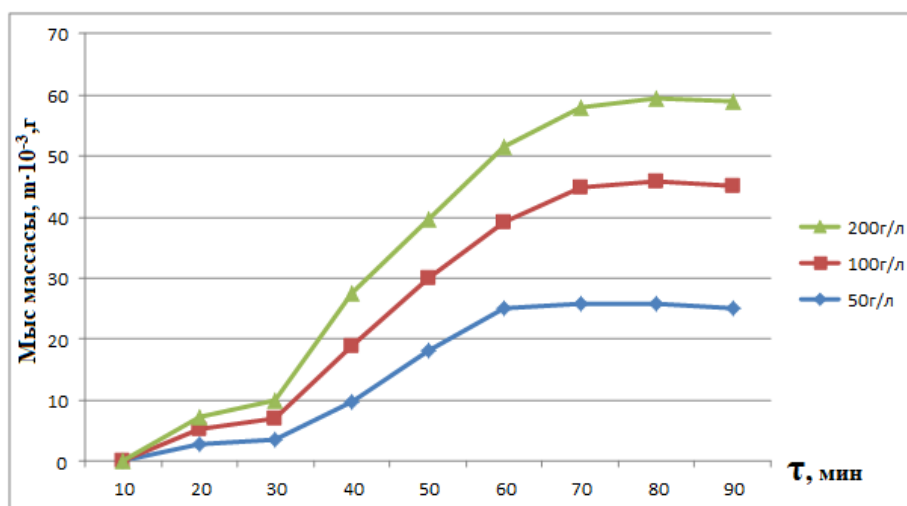
Сурет 3.9 –Мыс (II) хлоридінің күн сәулесінің әсерінен тотықсыздану жылдамдығы (25⁰С)

3.10-суретте 30°C кезінде процестің 10 минутта басталатыны байқалады және процестің жүруі қарқындайды. Алынған мыс қабықшаның массасы 25°C кезіндегіге қарағанда артқанын көруге болады.



Сурет 3.10 - Мыс (II) хлоридінің күн сәулесінің әсерінен тотықсыздану жылдамдығы (30°C)

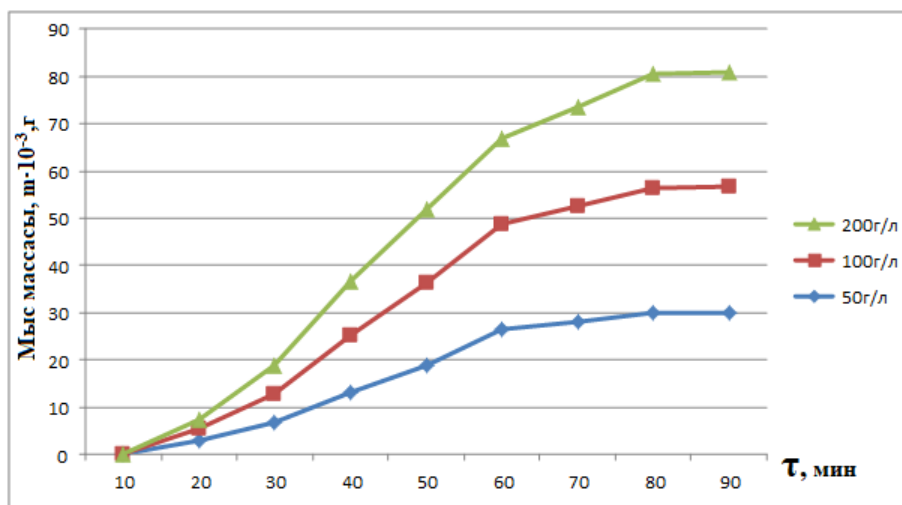
3.11-суретте 35°C температурада процесс 10 минуттан кейін басталатыны байқалады. Сондай-ақ, процестің жүру қарқындылығы мен алынған мыс қабықшасының массасы 30°C жағдайдан қатты айырмашылық жоқ екенін аңғаруға болады. Процестің қарқындылығы 60 минутта артады деп айтуға нақты негіз бар.



Сурет 3.11 - Мыс (II) хлоридінің күн сәулесінің әсерінен тотықсыздану жылдамдығы (35°C)

3.12-суретте 40°C температурада процесс 10 минутта жақсы қарқынмен басталатыны байқалып тұр. Сонымен қатар, процестің жүру қарқындылығы

мен алынған мыс қабықшасының массасы 35°C тағы жағдайға карағанда біршама артқанын көруге болады.

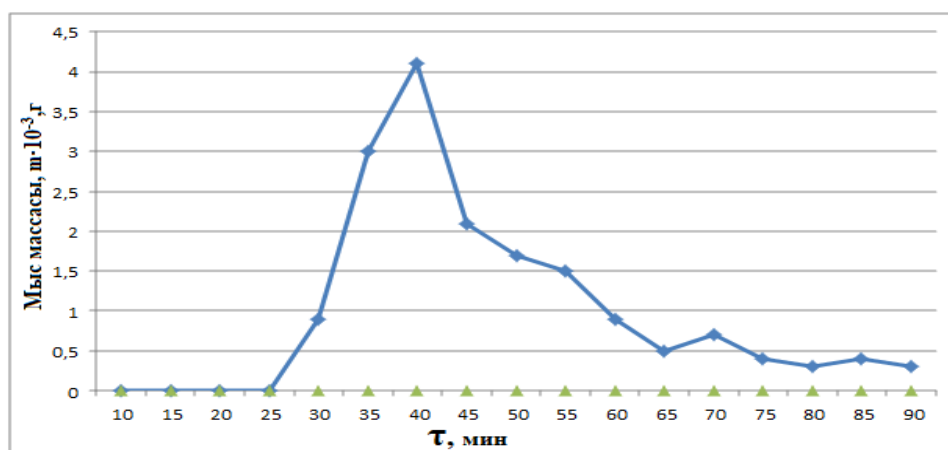


Сурет 3.12 - Мыс (II) хлоридінің күн сәулесінің әсерінен тотықсыздану жылдамдығы (40°C)

3.9-3.12 суреттердегі процестің динамикасына қарай 2 оптимальді параметрді келтіруге болады. Концентрация бойынша мыс (II) хлоридінің 100-200г/л оптимальді болса, ал уақыт бойынша 40-60минут аралығы оптимальді деп қорытындылауға болады.

Сондай-ақ, 3.13-3.15 суреттерге сәйкес мыс (II) хлоридінің әртүрлі концентрацияда алынған жағдайдағы реакция жылдамдығы зерттелді.

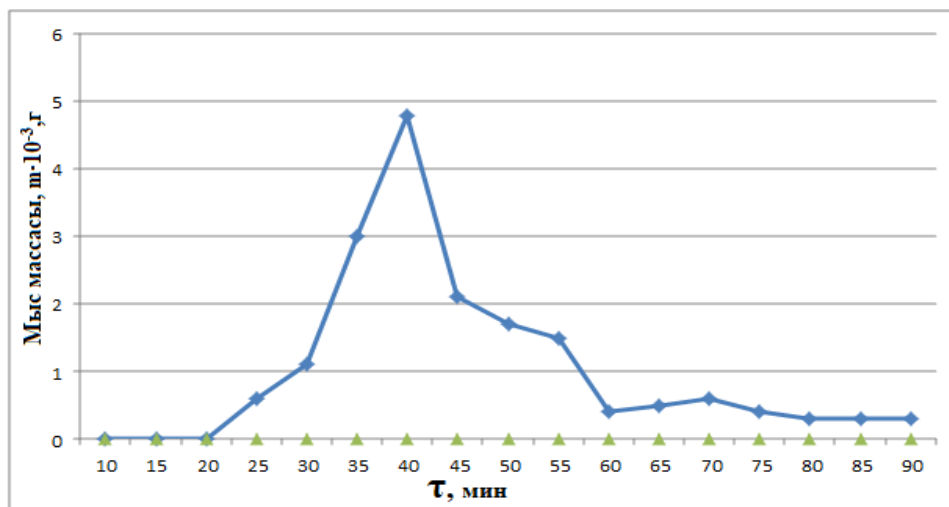
3.13-суретте 50г/л кезінде процестің 25 минутта басталатыны көрініп тұр. Сонымен қатар, процесс біршама баяу жүреді. Концентрация 50г/л болғанда түзілетін мыс қабықшаның массасының максимальді көрсеткіші 4,1мг болады.



Сурет 3.13 - 50 г/л концентрациялы мыс (II) хлоридінің күн сәулесі әсерінен тотықсыздану жылдамдығы

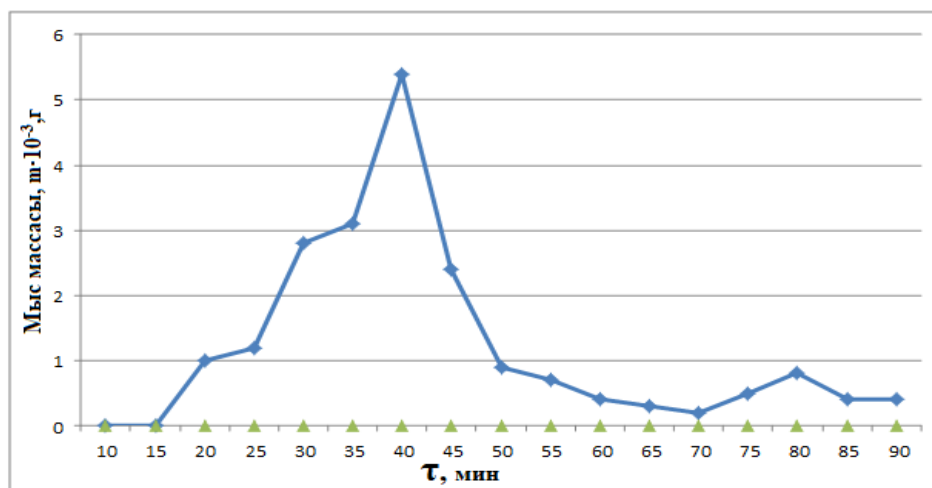
3.14-суретте 100г/л кезінде процестің 20 минутта басталатыны және де

процестің қарқындылығы артатыны көрініп тұр. Концентрация 100г/л болғанда түзілетін мыс қабықшаның массасының максимальді көрсеткіші 4,8мг болады.



Сурет 3.14 - 100 г/л концентрациялы мыс (II) хлоридінің күн сәулесі әсерінен тотықсыздану жылдамдығы

3.15-суретте мыс (II) хлоридінің концентрациясы 200г/л кезінде процестің 15 минутта қарқынды түрде басталатыны аңғарылады. Концентрация 200г/л болғанда түзілетін мыс қабықшаның массасының максимальді көрсеткіші 5,4мг тең.



Сурет 3.15 - 200 г/л концентрациялы мыс (II) хлоридінің күн сәулесі әсерінен тотықсыздану жылдамдығы

Реакцияның реті мыс (II) хлориді бойынша анықталды және де әртүрлі концентрациядағы реакциялардың жылдамдығы зерттелді.





Есептеулер Вант-Гофф әдісі бойынша (дифференциалдық әдіс) төмендегі формуламен жүргізілді:

$$n_i = (\lg W_1 - \lg W_2) / (\lg C_{0,1} - \lg C_{0,2}) \quad (3.1)$$

бұл жердегі: $W_1, W_2 - C_{0,1}, C_{0,2}$ мәндері бастапқы концентрациядағы реакцияның жылдамдықтары; n_i – концентрациясы C_0 тең құрамдас бойынша жеке реті.

3.3-кестеде есептеулердің нәтижесінде алынған мәліметтер келтірілді. Мұнда мыс хлоридінің үш түрлі концентрациясындағы процестің жүру жылдамдығы бойынша сандық көрсеткіштер анықталып, реакцияның шынайы жылдамдығы мен реакция реті анықталған.

Кесте 3.3 - Әртүрлі концентрациядағы мыс (II) хлоридінің реакция жылдамдығына әсері

Сипаттамасы	50г/л	100г/л	200г/л	Орта мәні	Стандартты ауытқу
Мыс хлориді концентрациясы, моль/л 10^{-3}	4,1	4,8	5,4	4,7	$\pm 0,3$
Реакцияның жылдамдығы, моль/л·с. 10^3	0,102	0,120	0,135	0,119	$\pm 0,013$
Реакцияның реті	0,366	0,366	0,364	0,365	$\pm 0,003$

Температураның уақыт бойынша реакцияның жылдамдығына тәуелділігін анықтау мақсатында жүргізілген зерттеу нәтижелеріне арқылы қаптама түзілуінің төмен концентрациялы процесі күнгірт-сұр түстен қара түске дейін өзгеріп отыратын жартылай жылтыр қаптама алуға мүмкіндік беретіні анықталды. Қаптама қалыңдығы мыс (II) хлориді концентрациясына, қапталушы материал мен оның беткі қабатының жағдайына қарай 0,4-1 мкм арасында болды. Осы ретпен күн сәулесі фотондарының әсерінен беткі сорбциялық қабаттың кебуі кезінде фотохимиялық реакция жүріп, нәтижесінде беткі қабатта металдық қаптамалар түзетін мыстың және күмістің жартылай өткізгіштік өте жұқа қабықша пайда болады. Мұндай жартылай өткізгіштік жұқа қабықша өткізгіш аса жұқа қаптамалар алуда қолданылады.

Молекула құрамында ұшатомды спиртті гидроксо тобы болатын тотықтырғыштарға сезімталдығы жоғары целлюлоза мақта-матаның негізгі (97-98%) компоненті болып табылады. Тотығу процесінің нәтижесінде целлюлоза молекуласында карбонилді және карбоксилді функционалды топтар түзіледі. Алдымен тотығу процесі беттің үстіңгі қабатында басталып, кейін біртіндеп терең қабаттарға жүреді. Яғни, күн сәулесі фотондарының әсерінен целлюлоза молекуласы тотығып, CuCl_2 тотықсыздануы жүзеге асады.

Мұндағы жүретін тотығу-тотықсыздану процесінің химизмін былай сипаттауға болады:



бұл жердегі: R – элементарлы радикал.

Бір валентті мыс хлоридін алу үшін мыс (II) хлориді ерітіндісіне натрий гипофосфитімен әсер етуге болады. Тәжірибе барысында құрамы $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ – 100 г/л және NaH_2PO_2 – 10 г/л болып келетін ерітіндіні қолдану арқылы пластмассаның бетінде қара түсті қабықша түзілді. Кәдімгі жағдайда әсерлесу жүрмейді. Алайда күн сәулесімен әсерінен компоненттердің концентрациясы өзгеріп, әрекеттесу жүреді:



Одан әрі $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuCl} \rightarrow \text{Cu}$ механизмі бойынша элементтік мыс түзілуі жүзеге асады [116,117].

3.3 Фотохимиялық тотықсыздандыру арқылы мыс қаптамаларын алу және зерттеу

Соңғы жылдары бактериялардың таралуын шектеу шарасы ретінде мысты қолдану кеңінен жаңартылды. Мыстың антимикробтық және вирусқа қарсы қасиеттерінің қатарында «супермикробтық» MRSA [118] және SARS-Cov-1,2 типті вирустар деп аталатын *aureus* стафилококктың метициллинге төзімді штамын тиімді инактивациялайтындығын атап өту керек [119]. Айта кету керек, «COVID-19» деп аталған SARS-Cov-2 ДДҰ биыл жариялаған пандемиямен байланысты. Құрамында мыс қаптамасы бар маталардың, сондай-ақ оның кейбір қосылыстарының қолдану аймақтары тұрақты түрде кеңеюде [120-123]. Мұндай маталарды медициналық мақсаттағы бұйымдарды, әскери формалардың әр түрлі түрлерін, спорттық киімдерді, іш киімдерді және оларды микроорганизмдердің әр түрінен қорғайтын қару-жарақтың мұқабаларын жасау үшін пайдалану ұсынылады. Ресейде «Қазіргі заманғы әлеуметтік технологиялар орталығы СОЦТЕХ» кеңінен жарнамаланады, ол құрамында 100-ден астам мыс бар иірілген жіптің «Magic Correg» маркасымен өнім ұсынады. Электромагниттік сәулеленуден қорғау үшін мыс жабыны бар диэлектрикалық материалдарды қолдану да өзекті болып табылады. Химиялық никельмен салыстырғанда химиялық қабаты бар мыс қабатының электромагниттік сәулеленуінен жоғары қорғаныс қабілеті бар [37].

Металл жабыны бар диэлектрлік материалдарды алудың бірқатар физикалық-химиялық әдістері жасалды, оларды мыс бөлшектерін жағу үшін де қолдануға болады.

Металдандырудың физикалық әдістерінде металл бөлшектерін газ фазасы, магнетрон, плазмалық вакуум немесе лазерлік тұндыру арқылы

қолданады [124-126]. Бұл процестер арнайы жабдықты қажет етеді; сонымен қатар металл бөлшектерін алдын-алу үшін қосымша операциялар қажет.

Металл жабындыларын химиялық тұндыру үшін тотықсыздандырғыштар газ фазасында қолданылады немесе электролит ерітіндісінде ерітілген.

Фосфин (PH_3) газ фазасында тотықсыздандырғыш ретінде ұсынылады [127, 128]. Фосфинді қолдану процесті төмен температурада жүргізуге мүмкіндік береді. Алынған металл тәрізді мыс фосфидінің электр өткізгіштігі жеткілікті және одан әрі металдандыру үшін қабат бола алады. Бірақ бұл әдіс осы газдың уыттылығына және процесті жабық құрылғыларда жүргізу қажеттілігіне байланысты белгілі бір қиындықтарға ие.

Техникада диэлектриктерді химиялық металдандырудың ең көп қолданылатын әдісі - каталитикалық металл иондарының тотықсыздану реакциясы бетте екі валентті қалайымен жүреді. Өңдеу асыл металдардың, негізінен палладийдің ерітінділерінде жүзеге асырылады. Диэлектрлік бетке адсорбцияланған қалайы иондары палладий иондарын тотықсыздандырады: германий (II), темір (II), титан (III) қосылыстары, кремний галогенидтері, қорғасын тұздары және кейбір бояғыштар сенсбилизатор ретінде ұсынылады. Палладийден басқа Pt, Ag, Au, Ro, Ru, Os және Ir катализатор металдар ретінде де аталады. Бұл әдістің кемшілігі - қымбат тұздарды қолдану. Яғни, экономикалық тұрғыда тиімсіз болып табылады.

Сұйық фазалы химиялық тотықсыздандырғыштар ретінде басқа қосылыстар ұсынылды: гидразин сульфаты, натрий гипофосфиті, формальдегид және диметилформамид [129]. Полимерлі микросфералардың бетіне [130-132] мыс нанобөлшектерінің (күміс пен алтынның) орналасуы фотохимиялық тәсілмен жүзеге асырылды. Металл нанобөлшектерінің сорбциялану орталықтары ретінде әрекет ететін полимерлі микросфералардың беттері соңғысын тұрақты дисперсия түрінде алуға мүмкіндік беретіндігі атап өтілген. Алайда, металды қаптамаларды алу үшін осы процесті іс жүзінде қолдану мүмкіндіктері қарастырылмаған.

Мұнда тоқыма материалдарындағы мыс топшасы металдарының қабықшаларын фотохимиялық өндірудің технологиялық параметрлері келтірілген [133,134]. Бұл зерттеулерде олардың бактерицидтік қасиеттері анықталды, ал қабықшалардың басқа функционалдық сипаттамалары қарастырылмады. Алынған қабықшалар бөлек дисперсті бөлшектерден тұрады және электрөткізгіштігі жоқ, бірақ мұндай бөлшектер химиялық металдандырудың катализаторы бола алады. Бұдан фотохимиялық әдістерді қолданып, металдық мыс қаптамаларын алу технологиялық тұрғыдан мүмкін, бірақ қосымша өңдеуді қажет етеді.

Медициналық мақсатта кеңінен қолданылатын мақта-мата (артикулы №АА011228) зерттеу үшін пайдаланылды. Бұл маталар 97-98% целлюлозадан тұрады. Целлюлоза макромолекуласының әрбір қарапайым буыны - ангидроглюкозаның құрамында үш алкогольді гидроксил бар, бұл оны тотықтырғыштардың әсеріне өте сезімтал етеді. Спирттік гидроксил топтарының тотығуы нәтижесінде целлюлоза макромолекулаларында жаңа

карбонил және карбоксил функционалды топтары түзіледі. Тотығу талшықтың бетінен басталады, содан кейін біртіндеп тереңірек қабаттарға ауысады, алдымен аморфты бөлігі, содан кейін кристалды бөлігі тотықтырылады [135]. Металл жабындарды алу үшін күн сәулесінің әсерінен электролит ерітінділерінің жұқа қабаттарында пайда болатын физикалық-химиялық процестердің технологиясын қолдану ұсынылады. Күн сәулесі көбінесе толқын ұзындығы 400-ден 700 нм-ге дейінгі көрінетін күн сәулелері ретінде қайта қосылады. Жер бетіне түсетін күн радиациясының энергия ағынының тығыздығы $1,4 \text{ кВт} / \text{м}^2$ дейін жетеді. Жарық толқындары қатты денелерге де ене алады, бірақ олардың қарқындылығы төмендейді [136]. Бұл жағдайда сәулелердің маңызды сипаттамасы күн сәулесінің ағынының тығыздығы болып табылады. Осы шаманы анықтау үшін SM-206-SOLAR күн радиациясы өлшеуіші қолданылды. Бұл өлшегіш жарық қарқындылығын өлшеуге арналған дәл құрал болып табылады. Ол күн радиациясын өлшеуде, күнді зерттеуде, физикалық және оптикалық эксперименттерде, метеорологияда және ауыл шаруашылығында қолданылады.

Жалпы күн радиациясы ағынының тығыздығына климаттық жағдайлар, жыл мен тәуліктің уақыты әсер етеді, сонымен қатар матаның кептіру процесіне қоршаған ортаның температурасы әсер етеді. Сондықтан процестің негізгі зерттеулері зертханалық бөлмеде жүргізілді, онда температура $25\text{-}30^\circ\text{C}$ сақталды. Терезе шыныларына енетін күн сәулесі ағынының тығыздығы $1200\text{-}1300 \text{ Вт} / \text{м}^2$ болды. Электромагниттік күн сәулелері жұқа қатты дене мен сұйық ортаарқылы ене алады. Бұл кеуекті материалдардың (мысалы, маталардың) ішкі беттерінде және диэлектриктердің ойылған беттерінде фотохимиялық реакцияларға ықпал етеді, қолданылатын қабықшалардың адгезиялық қасиеттерін арттырады (3.4-кесте).

Диэлектрлік материалдар бетін металдандыру нәтижесінде күннің өткір сәулелерінен қорғайтын қабілеті бар қаптапалар алынды. 3.3-кестеден көрініп тұрғанындай, бетінде металл қабықшасы бар материалдардың басқа материалдармен салыстырғанда жоғары деңгейде зиянды сәуледен қорғай алады. Сондықтан, диэлектрлік материалдар бетін металдандырудың практикалық маңыздылығы жоғары болып табылады. Қазіргі кезде тұрмыстық техникалардан да көп мөлшерде электромагнитті толқындар таралатыны айқын. Осы тұрғыда өткір, зиянды сәулелер мен толқындардан қорғайтын бұйымдар жасаудың өзіндік құндылығы жоғары. Мұндай сәулелер мен толқындар тірі организмде әртүрлі патологиялардың пайда болуына алып келеді. Сол себепті, қорғаныштық қабілеті бар жапқыштар, бетперделер мен қорапшалар дайындауға сұраныс уақыт өткен сайын артуда.

3.4-кестеде металдандырылған диэлектрлік материалдардың өткір сәулелерді өткізу қабілетінің көрсеткіштері келтірілген. Металданған шыны материалының өткір сәулелердің $3,7\%$ -ын, ал, металданған мата материалы $2,9\%$ -ын және металданған пластмасса материалы $3,4\%$ -ын ғана өткізетіні детектор көмегімен анықталды. Демек, металданған диэлектрлік материалдардың өткір сәулелерден қорғаныштық қабілеті өте жоғары ($96\text{-}97\%$)

деп айтуға толық негіз бар. Мұнда қалыңдықтары ескеріле отырып бірнеше материалдармен жүргізілген тәжірибе нәтижелері келтірілген.

Алынған қабықшалардың электр өткізгіштігін анықтау үшін DT-830B көпфункционалы мультиметрі қолданылды. Бұл жағдайда сынаушының зондтары бір-бірінен 1см қашықтықта орналастырылды және орташа 5 реттік өлшеу жасалды. Ұқсас жағдайларда таза мыстың электр өткізгіштігін өлшей отырып, алынған қабықшалардың гальваникалық қаптамаларды құруға жарамдылығы бағаланды.

Кесте 3.4 - Көрінетін спектрдің электромагниттік күн сәулелерін өткізген кезде кейбір материалдардың өткізгіштігі

№	Материал атауы	Қалыңдығы, mm	W, W/m ²	n, %
1	Материалдан тыс	-	1305	100
2	Зертханалық шыны	1	1214	93
3	Терезе шынысы	4	1156	88
4	Қапталған шыны	4,1	44,9	3,7
5	Мөлдір полиэтилен қабықша	0,1	1184	90
6	Қара полиэтилен қабықша	0,05	23	1,7
7	Қызыл полиэтилен қабықша	0,05	1056	81
8	Жасыл полиэтилен қабықша	0,1	493	37
9	Көк полиэтилен қабықша	0,1	920	70
10	Ақ мақта-мата	0,3	351	27
11	Қапталған мақта-мата	0,4	10,5	2,9
12	Мөлдір плексиглас	2	1227	91
13	Қапталған пластмасса	2,1	42,9	3,4
14	Қара плексиглас	2	0	0
15	Мыс тақташа	0,2	0	0

ISM-6490-LV сканерлейтін электронды микроскопты қолдану арқылы қабықшалар мен қаптамалардың құрылымы мен құрамы зерттелді (JEOL, Жапония). Құрылғы ондаған нанометр өлшеміндегі бөлшектердің электронды кескінін, элементтік құрамы мен қабықшаның беткі қабаттарындағы элементтердің пайыздық мөлшерін алуға мүмкіндік береді.

Матаның бетінде фотохимиялық реакция жүруінің нәтижесінде химиялық тотықсыздандыру арқылы металдың бөлшектеріне ұқсас қара түсті қабықша пайда болады. Мыс тобының моновалентті қосылыстарының көпшілігі аздап қыздырғанда және жарық әсерінен оңай ыдырайтыны белгілі. Сондай-ақ, мыс тобының металл галогенидтері екіншілік жартылай өткізгіштерге жататыны белгілі. Сондықтан жартылай өткізгіш қасиеттері мен жарық сезгіштігінің арасында байланыс бар. Сондықтан жарық сезгіштігі бар қабықшаны алу үшін диэлектриктің бетінде осы элементтердің бір валентті галогенидтер қабатын құру жеткілікті.

Бұл металдардың галогенидтері арасынан ең көп таралғаны әрі арзандауы - хлоридтер. Сондықтан эксперименттердің көп бөлігі мыс хлоридімен

өткізіледі, дегенмен кейбір тәжірибелер осы мақсат үшін мыс бромидін қолдану мүмкіндігін көрсетті [137].

Мақта-мата үлгісін алдын-ала дайындау этил спиртінде майсыздандыру (10 минут) және тазартылған сумен жуу арқылы жүргізілді. Процесс матаны бірнеше минутқа CuCl_2 ерітіндісіне батыру арқылы ылғалданады, ал бұл жұмыста пайдаланылған матаның бетінде осы ерітінді $0,5 \text{ мл/дм}^2$ болатын сорбциялық қабат түзіледі. Содан кейін бұл мата күн сәулесінің әсерінен кептірілді. Бұл жағдайда беткі қабықтың келесі сапалы өзгерісі орын алады: $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuCl} \rightarrow \text{Cu}$. Дисперсті мыс бөлшектері қабықшаға қара түс береді. Оның үстіне қабықшаның қара түсінің қарқындылығы CuCl_2 бастапқы ерітінді концентрациясына байланысты. Сондықтан қабықшаның қараю дәрежесін қабықшадағы тотықсызданған металл бөлшектерінің құрамын сипаттайтын индикатор ретінде пайдалануға болады. Қара қабықша үлгілерінің қарқындылығының сандық сипаттамаларын компьютердің көмегімен терезенің жарықтығын өзгерту арқылы анықтауға болады.

Күн сәулесінің әсерінен матаның бетінде CuCl_2 ерітіндісімен ылғалданғанда келесі процестер жүреді:

- матаның беткі қабатындағы ерітіндіден судың булануынан мыс хлориді концентрациясының жоғарылауы;

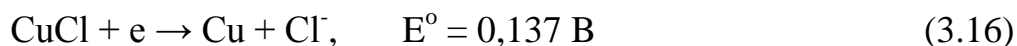
- мыс (II) хлоридінің целлюлозамен өзара әрекеттесуінен мыс (I) хлоридінің (жартылай өткізгіш) түзілуі;

- фотохимиялық реакция арқылы қарапайым мыс түзілуі;

- беткі су қабатының кебуі нәтижесінде фотохимиялық реакцияның аяқталуы.

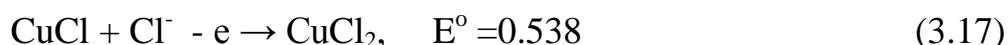
Мыс (I) хлоридінің жартылай өткізгіш қабатының түзілуі CuCl_2 мен целлюлозаның өзара әрекеттесуіне (3.14) байланысты жүреді [138,139].

Бір валентті мыс хлориді - бұл екіншілік жартылай өткізгіш, мыстың монохлоридінен элементтік мыстың түзілуі тікелей күн сәулесі фотондарының әсерінен жүзеге асады.



мұндағы E° - стандартты электрохимиялық потенциал

Осыдан кейін жартылай өткізгіште бос орындар қалады, ол үшін тек электронды донор ретінде тек CuCl мен су молекуласын қолдануға болады. Егер рН 7-ден төмен су молекулаларының тотығуы үшін $0,8 \text{ В}$ -тан жоғары потенциал қажет деп есептесек, онда электрондардың донорлары CuCl молекулалары болады.



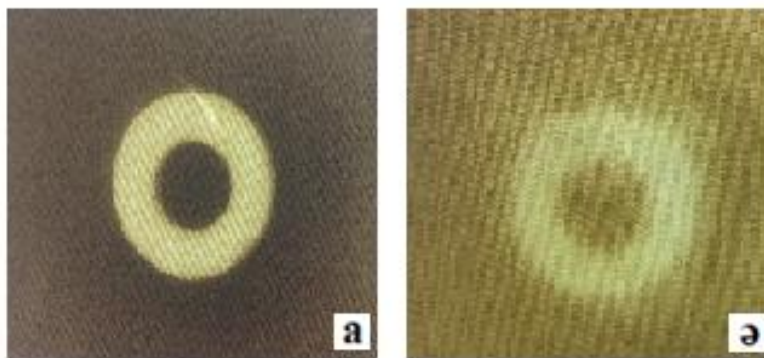
3.16 және 3.17 реакцияның электр қозғаушы күші $-0,401 \text{ В}$ құрайды. Сондықтан күн сәулесінен алынған қосымша энергия жүйеде осы мәннен асатын нақты кернеуді қамтамасыз етуі керек. Бұл жағдайда фотохимиялық реакция пайда болады.



Сондай-ақ, CuCl_2 , үстіңгі қабық құрғағанда, кристалданып, белсенділігі күрт азаяды, бұл 3.18 реакцияға ықпал ететін қосымша фактор. Алынған қарапайым мыстың бөлшектері қабықшаға түрлі тотықсыздандырғыштарды қолданып тұзды ерітінділерден алынған металдарға тән қара түс береді.

Матаның бетінің қараю дәрежесі күн сәулесінің қарқындылығына және мата бетіне сіңірілген мыс (II) хлориді концентрациясына байланысты. Оның үстіне, күн радиациясына қарайтын беті ғана емес, артқы жағыда алынады. Ал артқы жағының қараю дәрежесі әрдайым алдыңғы жағынан төмен болады (3.15-сурет). Бұл электромагниттік күн сәулелерінің осы материалдар арқылы өткізгіштігіне байланысты. Жарық толқындары кейбір қатты заттарға ене алады, бірақ олардың қарқындылығы төмендейді, ал қара материалдардың жеткілікті қалыңдығымен өткізгіштік нөлге айналады.

Сонымен, егер мата бетінің бір бөлігі қара шайбамен (қалыңдығы 2 мм) қалқаланса, онда шайбаның астында матаның түсі өзгермейді (3.16-сурет). Матаны жуғаннан кейін бұл аймақтардың элементтік құрамы бастапқы құрамға сәйкес келді. Бұл 3.15 реакция бойынша электромагниттік күн сәулелерімен қоздырылатынын және олар болмаған кезде реакция жүрмейтінін көрсетеді. Сонымен қатар, мыс монохлоридінің жартылай өткізгіш қабығы болмаған жағдайда, сәйкесінше 3.16, 3.17, 3.18 фотохимиялық реакциялар жүрмейді.

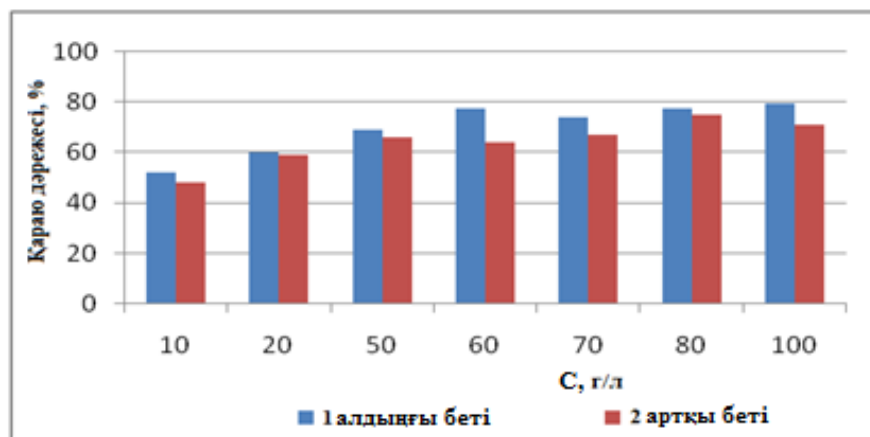


үлгінің алдыңғы беті (а) және артқы беті (ә)

Сурет 3.16 - Мақта-мата бетінде күн сәулесі әсерінен алынған фотохимиялық қабықшалар [150,153,165]

Жалпы, кинетиканың заңдылығы бойынша ерітіндіні концентрациясы артқан сайын реакцияның қарқындылығы артатыны теориядан белгілі. Мұндағы үлгілерді қараю дәрежесінің артуы аталмыш үрдістің қарқындылығын көрсетеді.

Матаның қараю дәрежесінің сорбция қабатын құру үшін қолданылатын ерітіндідегі CuCl_2 концентрациясына тәуелділігі 3.17 - суретте көрсетілген.



Сурет 3.17 - Сорбциялық қабатты құру үшін қолданылатын ерітіндідегі CuCl_2 концентрациясының фотохимиялық процестерден кейін матаның қараю дәрежесіне әсері

Суреттен көріп отырғанымыздай, тікелей күн сәулесінің әсерінен болған алдыңғы жақтың қараю дәрежесі барлық концентрацияларда қалыңдыққа енген кезде сәуле ағынының тығыздығының өзгеруіне негізделген қара түске қарағанда жоғары болады. Осылайша, сәуле ағынының тығыздығы айтарлықтай өзгерді: 1305-тен 351 Вт / м²-ге дейін. Бұл $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuCl} \rightarrow \text{Cu}$ ауысу дәрежесіне басқа факторлар, мысалы, беткі қабықтың кептіру ұзақтығы да әсер ететіндігін көрсетеді.

Сонымен қатар, суретте 60 г/л-ден асатын концентрация бұдан әрі алынған қабықшаның қараю дәрежесіне әсер етпейтіні көрсетілген. Бұл осы мата үшін осы концентрацияны оңтайлы деп санауға мүмкіндік береді. CuCl_2 концентрациясының одан әрі артуы оның тек жуу ерітінділеріндегі құрамының көбеюіне әкеледі.

Осылайша, мыс хлоридінің беткі қабатында күн сәулесінің әсерінен мыс бөлшектерінен және CuCl_2 -ден тұратын қабықшалар пайда болады. Бұл жүйе су болмаған кезде ғана тұрақты, өйткені су болған кезде термодинамикалық ықтимал кері реакция жүреді.



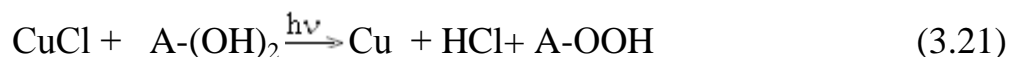
Бұл маталарды одан әрі су ерітінділерімен өңдеу мүмкін емес етеді. CuCl_2 түзілуі реакциямен (3.17) байланысты, сондықтан реакциялық ортаға мыс монохлоридіне қарағанда донорлық қабілеті жоғары болатын реактив қосу керек. Біздің тәжірибелеріміз көрсеткендей, мұндай тотықсыздандырғыш - аскорбин қышқылы, ол тотығып дегидроаскорбин қышқылына айналады. Әдебиеттерден [140] белгілі болғандай, рН 0-ден 7-ге дейін жоғарылағанда аскорбин қышқылы - дегидроаскорбин қышқылы жүйесінің тотығу-тотықсыздану потенциалы -0,329 В-дан - 0,057 В-қа өзгереді, инертті және

тотығу-тотықсыздану қасиеттерін көрсету үшін «электрод катализаторларын» қосу керек.

Шынында да, тәжірибелер көрсеткендей, CuCl_2 - 60 г/л, А-(ОН) 2-80 г/л ерітіндісімен ылғалданған және қараңғы жерде кептірілген үлгі бетінде химиялық трансформация іздері болмайды. Сонымен бірге күн сәулесінің әсерінен кептірілген бұл үлгілер дисперсті металл бөлшектеріне тән қара қабықшамен жабылған. Сонымен қатар, егер жеке секциялар полимерлі шайбалармен күн сәулесінен қорғалған болса, онда бұл аймақтар өзгеріссіз қалады. Сондықтан күн сәулесінің әсерінен аскорбин қышқылы активтеніп, $\text{CuCl} \rightarrow \text{Cu}$ ауысуға ықпал етеді.

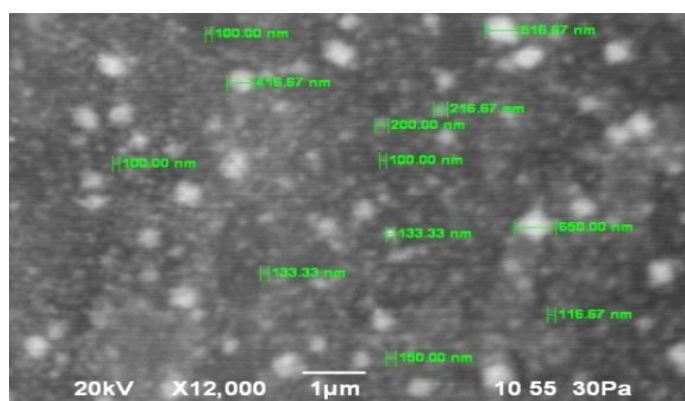


мұндағы А - аскорбин қышқылының өзгермелі бөлігі
Жалпы фотохимиялық реакция түрі болады



A-(OH)_2 және A-OOH шаю кезінде оңай жойылады. Сондықтан A-(OH)_2 CuCl_2 түзілуіне жол бермейді және мата бетінде элементтік мыс бөлшектері бар қабықшаны сақтауға көмектеседі. CuCl_2 : $\text{A-(OH)}_2 = 1:1$. 1 коэффициенті мата бетінің максималды қараю дәрежесін қамтамасыз етті.

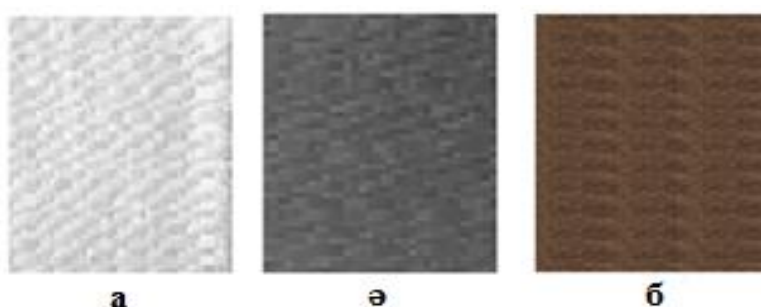
Сонымен, диэлектриктің бетінде диаметрі 100-200 нм болатын сфералық бөлшектер түріндегі қарапайым мыс қабықшасы қалады (3.18-сурет). Бұл қабықшаны химиялық мыспен қаптаудың белсендіруші ретінде пайдалануға болады.



Сурет 3.18 - Фотохимиялық әдіспен алынған мыс қабықшаларының құрылымы

Осы механизмді ескере отырып, электр өткізгіш мыс қабығын алу процесі келесідей жүргізілді. Бастапқы мата (3.19а-сурет) CuCl_2 ерітіндісінде ылғалданған және мата кептірілгеннен кейін оның бетінде қара қабыршақ қалған. Содан кейін үлгі дистилденген сумен жуылды. Бұл жағдайда артық

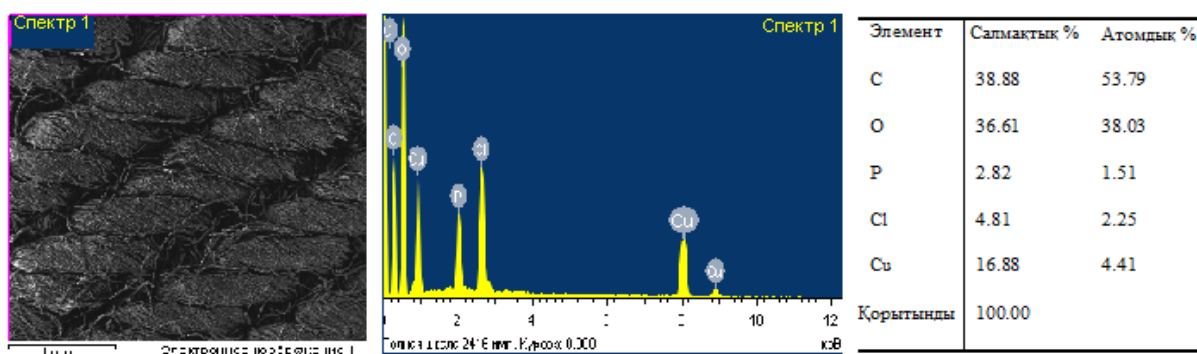
CuCl_2 және реакция - өнім (1) - HCl шайылды. Жуылған матада тек мыс монохлорид болды. Бұл үлгіні $\text{A}-(\text{OH})_2$ (80 г/л) ерітіндісіне түсіріп, күн сәулесінің бірнеше рет әсеріне ұшыратты. Бұл жағдайда қайтадан қара қабықша пайда болды, оны $\text{A}-\text{OON}$ қосылыстарынан және артық $\text{A}-(\text{OH})_2$ -ден жууға болады. Бұл қабықшада қарапайым мыс бөлшектері бар, олар химиялық мыспен қаптауға катализатор болып табылады (3.19а-сурет). Кейінгі мыспен қаптау келесі ерітіндіде орындалды (г/л): 15 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3 NiCl_2 , 35 Na_2CO_3 , 15 NaOH , 60 сегнет тұзы, 15-20 мл/л формалин (38%), $\text{pH} = 12,5$. Процесс бөлме температурасында газдың шығуы тоқтағанға дейін жүргізілді (шамамен 2 сағат). Бұл жағдайда металдарға тән электр өткізгіштігі бар қоңыр жабын алынды (3.19б-сурет).



а - бастапқы үлгі; ә - катализаторлық белсенді Cu бөлшектерін қолдырғаннан кейінгі үлгі; б - химиялық мысталғаннан кейінгі үлгі

Сурет 3.19 - Химиялық мыспен қаптаудың белгілі бір кезеңдеріндегі мата үлгінің сыртқы түрінің өзгеруі

Диэлектрлік материалдарды химиялық жолмен мыстау нәтижесінде электрөткізгіш, металдық жылтыр бар, қалыңдығы 3,5-4,5 мкм болатын мыс қабаты алынды. Алынған қаптамалардың элементтік құрамы, пайыздық және салмақтық көрсеткіштерін талдау мақсатында растрлы электронды микроскоп көмегіне жүгіндік. РЭМ талдауларының нәтижелері 3.20-суретте келтірілген [141].



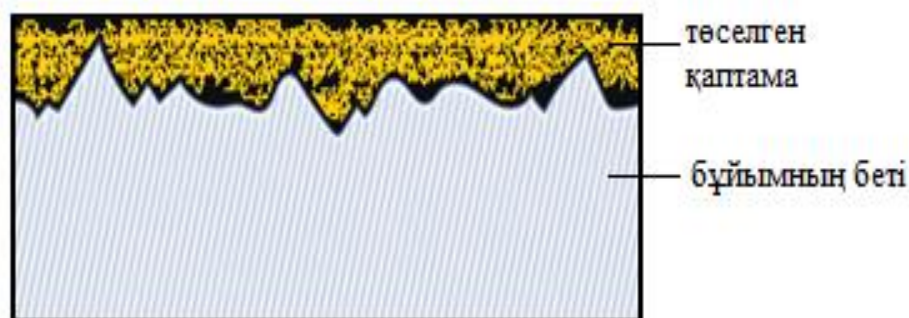
Сурет 3.20 - Мата бетінде алынған Cu қабықшасының құрамы, құрылымы және спектрлердің өлшемдік бейнесі

Мақта-мата бетінде Cu қаптамасын алу барысында жүргізілген 8 реттік тәжірибе нәтижесінде алынған қаптаманың растрлы электронды микроскоп бойынша элементтік құрамындағы стандартты ауытқулары есептеліп, 3.5-кестеде келтірілді.

Кесте 3.5 – Мақта-мата бетінде алынған Cu қаптамасының элементтік құрамы (салмақтық), %

Үлгілер Элемент	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	Орта мәні	Стандартты ауытқулар
C	42,87	42,91	46,51	42,60	42,15	44,44	42,41	42,60	43,31	±1,37
O	32,61	28,68	32,67	30,38	29,10	32,96	26,84	30,71	30,48	±2,02
P	2,82	4,08	2,91	3,03	4,55	3,65	3,69	3,03	3,47	±0,58
Cl	4,81	7,62	2,93	6,52	6,39	4,58	6,32	6,52	5,71	±1,39
Cu	16,88	16,70	14,88	17,46	17,79	14,34	19,75	17,08	16,86	±1,57

Диэлектрлік материалдар бетінде фотохимиялық белсендіру арқылы $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuCl} \rightarrow \text{Cu}$ механизмімен мыс қаптамасын алудың нәтижесінде сатылы процесс арқылы алынған металдық жылтыры бар электрөткізгіш қаптаманың сыртқы құрылымы 3.21-суретте көрсетілген.



Сурет 3.21 - Диэлектрлік бетінде фотохимиялық жолмен алынған мыс қабықшасының құрылымдық бейнесі

Диэлектрлік материалдар бетінде алынған мыс қаптамалары біршама сапалы қасиеттерге ие болғандықтан оларға деген сұраныс уақыт өткен сайын артуы байқалады. Әсіресе, тоқыма материалдарына мыс нанобөлшектерін енгізудің өзі медицина саласында кеңінен қолданылатын бұйымдар мен материалдарды дайындау барысында жоғары сұранысқа ие болып табылады. Фотохимиялық процестерді қолданып диэлектрлік материалдардың бетінде алынған мыс қаптамалары 3.22-суретте көрсетілген.



а) пластмасса үлгі, ә) шыны үлгі, б) мақта-мата үлгі, в) мыс тақташа

Сурет 3.22- Фотохимиялық белсендіру арқылы химиялық мысталған диэлектрлік материалдар

3.4 Фотохимиялық тотықсыздандыру арқылы никель қаптамаларын алу және зерттеу

Технологиялық прогресті жеделдету мата өндірісінде жаңа міндеттер қояды. Олардың бірі - белгілі бір функцияны орындайтын металдандырылған маталар жасау. Олардың арасында никельмен қапталған маталар көрнекті орын алады. Никель - салыстырмалы түрде арзан, химиялық төзімділігі жоғары және сыртқы түрі жақсы металл.

Матаны никельмен қаптау тоқыма бұйымдарын өз салаларында қолдануға мүмкіндік беретін матаға келесі ерекшеліктерді береді:

- матаға антистатикалық қасиет беретін декоративті түр, электрөткізгіштік [41,42];

- матаның бетінде токтың химиялық көздері мен сутек алуға арналған қондырғыларға қажетті қабаттың белсенді каталитикалық қабатын құру [43,44];

- маталарға белгілі бір электр кедергісін беру, оларды икемді электр өткізгіш элементтер, қыздырғыш элементтері бар киім ретінде пайдалануға мүмкіндік береді [45];

- электромагниттік сәулеленуден қорғау және әртүрлі қорғаныс құрылғыларында қолдану [46, 142,143];

- заманауи өндірісте және әсіресе әскери-өнеркәсіптік кешен өнімдерінде кеңінен қолданылатын радиация жұтқыш қасиеттер [144].

Мата материалдарының тағайындалуына байланысты никель қабықшаларын құрудың келесі әдістері қолданылады.

Синтетикалық маталарда жұқа беттік никель қабықшаларын алу үшін никель қабатының ионды-плазмалық тозаңдауы [36] немесе вакуумдық тозаңдауы [145] қолданылады. Процестер арнайы қондырғыларда жүзеге асырылады. Мұндай маталар жақсы сәндік қасиеттерімен және жоғары электр өткізгіштігімен ерекшеленеді, бұл өз кезегінде оларды икемді электр өткізгіш элементтер ретінде және «ақылды» тоқыма бұйымдарын жасау кезінде пайдалануға мүмкіндік береді [45].

Матаның иірілген жіптерін никельді немесе құрамында никель бар полимерлі жіптермен біріктіру арқылы электромагниттік сәулеленудің қалқаны бола алатын тоқыма материалы алынады [46, 142,143]. Әрине, бұл жағдайда қиындықтар қосымша жіптерді құрумен байланысты.

Металдандырудың химиялық әдістері арнайы мақсаттағы тоқыма материалдарын алу үшін де қолданылады. Сонымен, химиялық фазалық металдандыру металды никель тетракарбонилінің буларын тоқыма немесе тоқыма емес материал арқылы таяз вакуумда айдау арқылы жүзеге асырылады. Бастапқы материал будың ыдырауының басталу температурасына дейін қызады. Бұл жағдайда металл жабыны сусымалы материалдың бүкіл қалыңдығына жағылады [46]. Процестің кемшілігі - никель тетракарбонилін алу және процесті жүзеге асыру қиындықтары.

Техникада жиі қолданылатын диэлектриктерді химиялық металдандыру әдісі екі валентті қалайымен сезімтал бетінде каталитикалық металл иондарының тотықсыздану реакциясы жүретіндігінде. Өңдеу асыл металдардың, негізінен палладийдің ерітінділерінде жүзеге асырылады. Диэлектриктің бетіне адсорбцияланған қалайы иондары палладий иондарын тотықсыздандырады. Сонымен қатар, сенсбилизатор ретінде германий (II), темір (II), титан (III) қосылыстары, кремний галогенидтері, қорғасын тұздары және кейбір бояғыштар ұсынылады. Палладийден басқа катализатор ретінде Ag, Au, Co, Ru металдарда аталады [146]. Бұл әдістің кемшілігі - бұл металдардың қымбат тұздарын қолдану.

Бірқатар жұмыстар диэлектрлік бетті палладийсіз белсендіруге арналған химиялық тотықсыздандырғыштарды қолданып дисперсті мыс бөлшектерін дайындауға арналған [147-149]. Алынған қабықшалардың гальваникалық процесс үшін электр өткізгіштігі жеткіліксіз, сонымен қатар химиялық никельмен қаптау катализаторлары болып табылмайды. Бұл кейіннен гальваникалық никельмен қаптауға қажетті химиялық мыс қабатын жағуды талап етеді.

Диэлектрлік бетті белсендіру үшін фотохимиялық әдістерді де қолдануға болатындығын ескеру қажет. Демек, күн сәулесінің әсерінен күмістің өзінің тұздарынан тотықсыздануына әкеледі [132,133].

Ұсынылған мәліметтер маталарды никельмен қаптаудың қолданыстағы әдістерінде әлі де шешілмеген мәселелер бар екенін көрсетеді, сондықтан жаңа балама технологияларды құру өзекті болып табылады.

Зерттеу үшін біз күнделікті өмірде және медицинада кеңінен қолданылатын мақта-матасын (артикулы АА011228) қолдандық.

Өндірістік ластауыштарды кетіру үшін матаны ыстық (70°C) дистилденген суда 30 минут алдын-ала өңдеу жүргізілді. Содан кейін, жуып, кептіруден кейін үлгілерге пішін берілді.

Алынған үлгілерді CuCl_2 ерітіндісіне бірнеше минутқа батыру арқылы ылғалданады. Осыдан кейін үлгіні әйнекке немесе полимер бетіне қойып, шыны таяқшамен тегістеді. Матаға енгізілген CuCl_2 ерітіндісінің мөлшері

шамамен 0,5 мл / дм² құрады. Осыдан кейін үлгілер күн сәулесінің әсерінен кептірілді.

Күн сәулесі - толқын ұзындығы 400-ден 700 нм-ге дейінгі электромагниттік сәулелер. Жарық толқындары қатты денелер арқылы да ене алады, бірақ олардың қарқындылығы төмендейді. Сәулелердің маңызды сипаттамасы - күн радиациясы ағынының тығыздығы [150]. Осы шаманы анықтау үшін SM 206-SOLAR күн радиациясының өлшеуіші қолданылды.

Зерттеу процесі температурасы 25-30°C зертханалық бөлмеде жүргізілді. Осы жұмыспен байланысты кейбір объектілердің электромагниттік Күн сәулелерінің өту кезіндегі өткізгіштігі 3.4-кестеде көрсетілген.

Фотохимиялық өңдеуден кейін үлгілерді реакцияның қосымша өнімін (HCl) және артық CuCl₂ жою үшін дистилденген сумен жуып, бөлме температурасында 30 минут кептірдік. Содан кейін аздаған ылғалы бар матада тек мыс (I) хлориді болды. Кейбір тәжірибелерде матаның беткі бөлігі қалыңдығы 2 мм болатын қара полимерлі шайбамен қалқаланған, бұл матаға күн сәулесінің енуіне жол бермейді (3.6-кесте).

Тәжірибелер жүргізу үшін үлгілер күн сәулесіне перпендикуляр орналастырылып, әбден құрғағанға дейін ашық болды. Бұл жағдайда үлгінің түсі жасылдан (CuCl₂ ерітінділерінің түсі) қара түске өзгерді. Қара түс химиялық тотықсыздану кезінде пайда болған ұсақ дисперсті металл бөлшектеріне тән.

Кесте 3.6 - Электромагниттік күн сәулесінің көрінетін спектрлерінің өтуі кезінде кейбір материалдардың өткізгіштігі

Мұндағы:

W- көрсетілген материалдан өткеннен кейін күн радиациясының энергия ағынының тығыздығы, Вт/м²;

n- энергия ағыны материал арқылы өткен кезде өткізгіштік дәрежесі, %.

№	Материалатауы	Қалыңдық, мм	W, Вт/м ²	n, %
1	Материалдан тыс	-	1305	100
2	Терезе шынысы	4	1156	88
3	Қаптамасы бар мақта-мата	0,4	1,3	0,1
4	Ақ мақта-мата	0,3	351	27
5	Қара полиэтилен	0,05	23	1,7
6	Қара полимер пластина	2	0	0

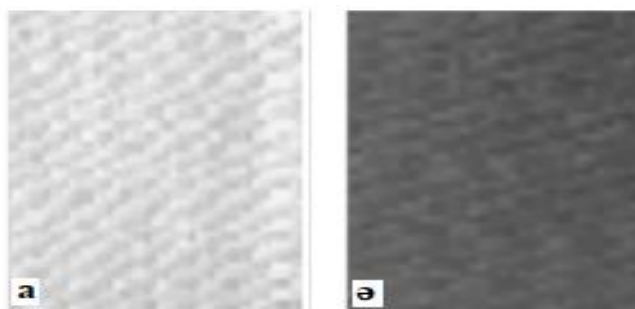
Сонымен қатар, қабықшаның қара түсінің қарқындылығы мата ылғалданған бастапқы CuCl₂ ерітіндісінің концентрациясына байланысты болады, демек, алынған қабықшаның қараю дәрежесін индикатор ретінде қолдануға болады, бұл металдардың азайтылған бөлшектерінің мазмұнын сипаттайды. Үлгілердің қара қабықшаларының қарқындылығының сандық сипаттамаларын компьютердің көмегімен өрнекпен жұмыс істеуге арналған терезеде өрнектің жарықтылық дәрежесін табу арқылы анықтауға болады. Ол үшін процесстің әр түрлі кезеңдерінде алынған үлгілердің суреттері ақ қағазға

орналастырылып, үлгінің бейнесі толығымен жоғалып кеткенше әр үлгіге жарықтылық қосылды. Бұл қосымша жарықтық үлгідегі қабықшаның пайыздық қара түсі болды. Мысалы, компьютердің түстер палитрасында қара түстің мөлшері 100% құрады.

Содан кейін бұл үлгі фосфинді газбен өңдеу үшін жабық камераға орналастырылды. Фосфинмен өндегенде қарапайым мыс пен мыс фосфидінің түзілу реакциясы жүреді.

Фосфин өндірісі (мырыш фосфидін қышқылмен өңдеу арқылы) және үлгіні фосфинмен өңдеу процесі [151] -де көрсетілгеннен өзгеше болмады. Сонымен қатар, беткі қабықша құрамында мыс фосфидінің түзілуі оған каталитикалық қасиет береді, бұл матаны тікелей химиялық никельмен қаптауға мүмкіндік береді [152].

3.23-суретте фотохимиялық мыс қабықшасын орналастырғанға дейін (а) және (ә) кейін мата үлгінің фотосуреттері көрсетілген. Жоғарыда көрсетілген әдіс бойынша қара түс деңгейін өлшеу бастапқы мата үшін бұл көрсеткіш 22%, ал мыс қабықшасы отырғызғаннан кейін 65% құрайтындығын көрсетті.



Сурет 3.23 - Мыс қабықшасын фотохимиялық жолмен отырғызғанға дейінгі (а) және отырғызғаннан кейінгі (ә) матаның суреті

Сондықтан реакцияның қосымша өнімдерін жуғаннан кейін үлгілерді химиялық никельмен қаптайтын электролитке батырды. Зерттеуге төмендегі құрамдағы электролит [44] қолданылды, г/л:

Никель сульфатының гептагидраты $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 22–26,

Натрий гипофосфит гидраты $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 30–34,

Аммоний хлориді NH_4Cl – 25–30,

Сірке қышқылы CH_3COOH – 18–22,

Аммиак (25%) NH_3 . рН 8,6–8,9.

Процесс бөлме температурасында 1 сағат жүргізілді. Меншікті жүктемесі $2 \text{ дм}^2/\text{л}$ болды.

Алынған қабықшалардың электрөткізгіштігін анықтау үшін DT-830B кедергіні өлшеу детекторы қолданылды.

Процестің жеке кезеңдеріндегі қабықшалардың құрылымы мен құрамын зерттеу ISM-6490-LV сканерлейтін электронды микроскопта (JEOL, Жапония) жүргізілді. Құрылғы элементтер құрамы және қабықшаның беткі

қабаттарындағы элементтердің проценттік үлесі бойынша ондаған нанометрлік бөлшектердің электрондық бейнесін алуға мүмкіндік береді.

Маталарға никель қаптамаларын қондыру үшін келесі негізгі операциялар қажет:

- матаның бетінде жойылмайтын мыс (I) хлорид қабатын құру;
- мыс (I) хлоридтің мыс фосфидіне айналуы;
- химиялық никельмен қаптау арқылы металл қаптамасын алу.

Матаның бетінде жойылмайтын мыс монохлорид қабатын құру бұрын CuCl_2 ерітіндісімен ылғалданған матаның бетінде күн сәулесінің әсерінен жүзеге асырылды. Матаны құрайтын целлюлозаның құрамында үш алкогольдік гидроксил тобы бар, олар белгілі бір жағдайларда тотығуға ұшырауы мүмкін. Мұндай маталарды күн сәулесінің әсерінен кептіргенде, 3.23 реакция бойынша целлюлозаның фотототығуы (3.14) жүреді. Бұл жағдайда тотықтырғыш зат рөлін CuCl_2 атқарады.

Мыс (I) хлориді - бұл екіншілік жартылай өткізгіш, сондықтан күн сәулесінің электромагниттік сәулелерінің фотондары әсер еткенде, электрондардың бір бөлігі өткізгіштік аймаққа өтіп, бір валентті мысты тотықсыздандыру (3.16) қабілетіне ие болады.

Осыдан кейін жартылай өткізгіште CuCl молекулалары қайтадан электрон доноры бола алатындай бос орындар қалады (3.17).

Сондықтан сәулелердің әсерінен жалпы фотохимиялық реакция жүреді.



Сонымен қатар, CuCl_2 беткі қабат толық кепкенде кристалл күйге ауысып, белсенділігінің төмендеуі 3.22 реакцияның жүруіне ықпал ететін қосымша фактор болып табылады.

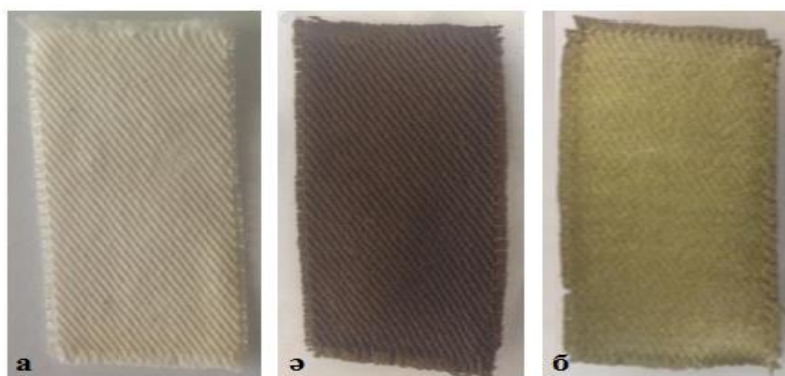
Алынған қарапайым мыс бөлшектері қабықшаға түрлі тотықсыздандырғыштардың көмегімен тұз ерітінділерінен алынған металдарға тән қара түсті береді.

Кейіннен сумен жуғанда бастапқы 3.21 реакция жүруден алдын CuCl_2 бөлігі жойылады. Сонымен қатар, бұл матаның қара түсінің жоғалуына әкеледі. Демек, 3.22 реакция нәтижесінде пайда болған екіншілік CuCl_2 жуу кезінде жойылмайды, бірақ екіншілік жартылай өткізгіштің құрылымында қалады. Судың әсерінен ол қайтадан белсендіріліп, 3.22 реакцияның жүруін оңнан солға қарай жылжытады. Мұны жуылған мата күн сәулесінде қайтадан кептірілсе, қара қабықша қайтадан пайда болатындығы дәлелдейді. Сонымен қатар, қараю дәрежесі іс жүзінде өзгермейді. Осылайша, фотохимиялық процестердің нәтижесінде матаның беткі қабатында элементтік мыс қабаты (егер мата құрғақ болса) немесе мыс монохлорид қабаты (егер мата ылғалды болса) пайда болады.

Күннің электромагниттік сәулелері мата материалы арқылы ішінара еніп кетуі мүмкін, ал тотығу процесі талшық бетінен басталып, содан кейін біртіндеп терең қабаттарға ауысады, ал аморфты бөлік алдымен тотығады,

содан кейін кристалды аймақтар. Бұл CuCl түзілуінің матаның беткі қабатында да, терең қабаттарында да жүретіндігіне әкеледі. Нәтижесінде, мыс және мата арасындағы жақсы байланыспен қамтамасыз етеді. Мүмкін, бұл жерде хемосорбция жүреді.

Өткізіліп жатқан процестердің фотохимиялық табиғаты күн сәулесімен өтпейтін қара полимерлі шайбалармен (қалыңдығы 2 мм) беттің қорғаныш бөлігімен жүргізілген тәжірибелермен расталады (3.4-кесте). Қорғалған жерлерде 3.21 реакция бойынша мыс монохлоридінің түзілуі болмайды, ал CuCl_2 сумен жуылып кетуі мүмкін (3.24-сурет). Бұл мата материалдарын таңдап металдандыруға мүмкіндік береді.



бастапқы мата (а), өңделген үлгінің алдыңғы беті (э) және артқы беті (б)

Сурет 3.24 - Мақта-мата бетінде күн сәулесі әсерінен алынған фотохимиялық қабықшалар

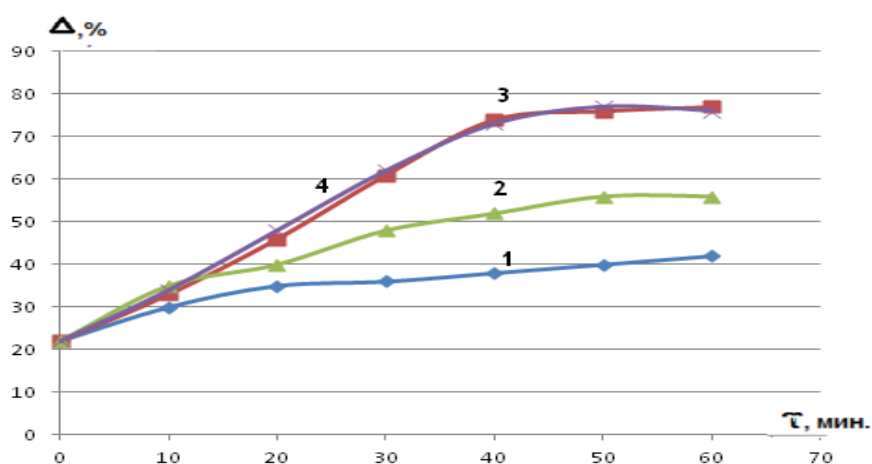
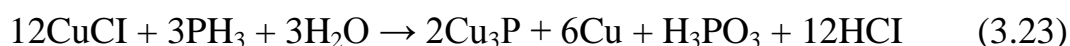
Мата арқылы зиянды сәулелерді өткізгіштігінің болуы (3.5-кесте) матаның кері жағында фотохимиялық реакциялардың пайда болуын қамтамасыз етеді. Бұл жағдайда артқы жағының қараю дәрежесі әрдайым алдыңғы жағынан төмен болады (3.24э-сурет). Бұл осы материалдар арқылы өткен кезде электромагниттік сәулелердің күн сәулесінен әлсіреуіне байланысты. Үлгілердің қараю дәрежесін өлшеу барысында үлгінің алдыңғы беті 73%, ал артқы беті 61% болды. Бұл матаның екі жағында бір уақытта металл жабынды алуға мүмкіндік береді.

Мақта-мата бетінде мыстың немесе оның бір валентті хлоридінің беткі қабаттарын алу процесіне әсер ететін маңызды фактор - матаны ылғалдауға арналған ерітіндідегі CuCl_2 концентрациясы. CuCl_2 концентрациясының мысдың фотохимиялық тотықсыздануына әсерін зерттеу күн сәулесінің әсерінен үлгілерді кептіру процесінде үлгілердің қараю дәрежесін анықтау арқылы жүргізілді (3.25-сурет). Қисықтардың бастапқы бөлімдері матаның беткі қабатындағы ерітіндіден судың булану процестерімен байланысты, мыс хлориді концентрациясының өсуіне, сонымен қатар фотохимиялық реакциялардың жылдамдығына әкеледі.

3 және 4 қисықтарындағы көлденең қималардың пайда болуы целлюлозаның белсенді бөліктерінің қанығуымен байланысты, ал CuCl_2

концентрациясының одан әрі жоғарылауы мыс құрамына әсер етпейді. Мұндай шекті концентрацияның мәні белгілі бір матаның физикалық-химиялық қасиеттеріне (сұрыбына) байланысты. Зерттелген мата үшін бұл шектеуші концентрация 200 г/л құрады (3.25-сурет).

Осылайша, күннің сәулесі фотондары әсер еткенде, мыс монохлоридінен тұратын, негізге жақсы жабысқан қабықша пайда болады. Каталитикалық қасиет беру үшін оны мыс фосфидіне айналдыру ұсынылады. Бұл процесс газ тәрізді фосфинмен өңдеу арқылы жүзеге асырылды.

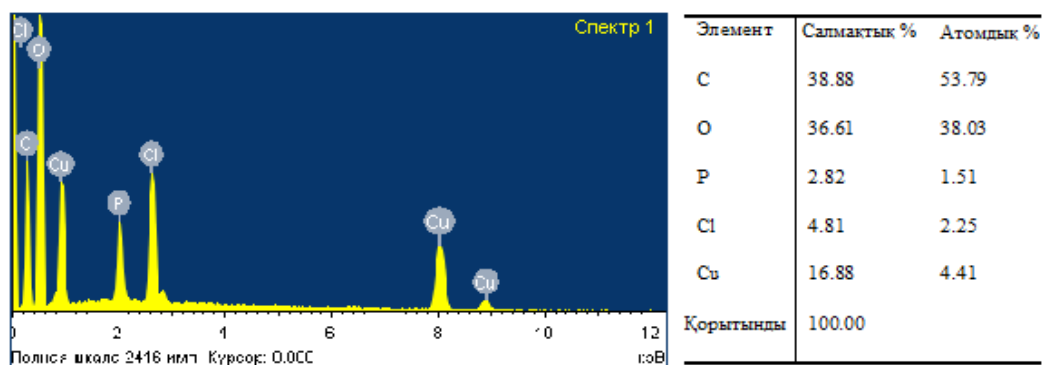


CuCl_2 концентрациясы, г/л: 1-50; 2-100; 3-150; 4-200.

Сурет 3.25 - Күн сәулесі әсерінен CuCl_2 ылғалданған мата үлгілерінің қараю дәрежелерінің өзгеруі

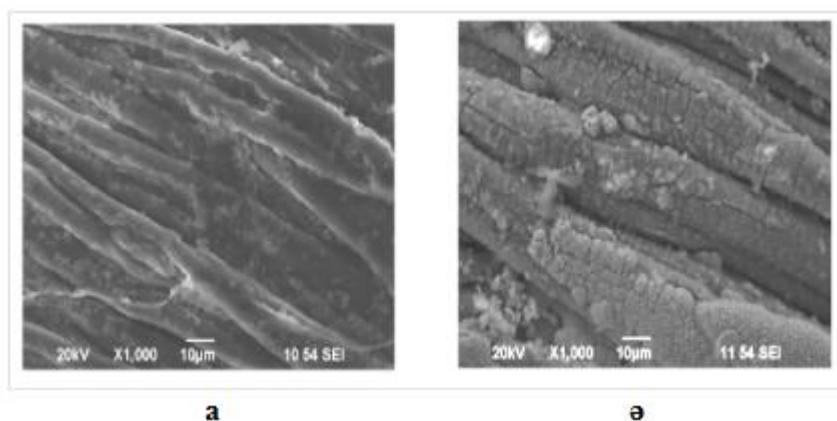
Фосфинмен өңдеуден кейін мата тұрақты қара түске ие болды, ол сумен жуғанда өзгермейді. Қою түс мыс фосфидіне Cu_3P тән. Элементтік талдау нәтижесінде беткі қабықта фосфордың пайда болуын көрсетті. Сонымен қатар, талдау нәтижесі беткі қабықшада хлорды да көрсетті. Мүмкін бұл мыстың ішінара тотығуына байланысты, бұл ерімейтін негізгі мыс хлоридінің пайда болуына әкеледі. Сонымен қатар, бұл қосылыс химиялық никельмен қаптау процесіне әсер етпейді.

3.23 реакцияда көрсетілгендей фотохимиялық белсендірілген үлгіні фосфинмен өңдегеннен кейін $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuCl} \rightarrow \text{Cu}_3\text{P}$ механизмі бойынша алынған электрөткізгіш, металдық қасиеттерге тән белгілері бар қабықшаның құрамы мен құрылымы 3.26-суретте көрсетілді.



Сурет 3.26 - Фосфинмен өңделгеннен кейінгі қабықша бетінің спектрлері мен элементтік құрамы

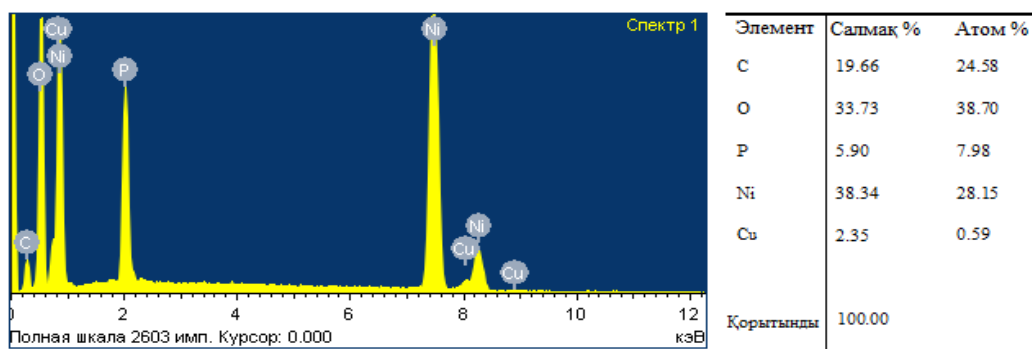
Практикада кеңінен қолданылатын химиялық никельдеу электролиті ерекше қиындықсыз матаға электрөткізгіш қабықша алуға мүмкіндік берді. Процесс бөлме температурасында 1 сағат жүргізілді. 2дм²/л жүктеме тығыздығы кезінде электр өткізгіш ($\rho=7 \cdot 10^{-7}$ Ом·м) қаптама алынды. 3.27а және 3.27ә-суреттердегі матаның сыртқы жіптерінің диаметрлерін көзбен салыстырғанда 1,3-1,6 мкм-ге ұлғаюын көрсетті. Сонымен қатар, күн сәулесімен жарықтандырылған және матаның артқы жағы да жоғары электр өткізгіштікке ие болды.



Сурет 3.27 - Фосфинмен өңделген (а) және химиялық никелденген (б) мата үлгілерінің кескіні

Беткі қабаттың спектрлік талдауы қабықшада химиялық никельмен қаптау нәтижесінде алынған жабындарға тән композиция бар екенін көрсетті. Бұл кезде мата жұмсақтығын, ауа мен ылғал өткізгіштігіне ие және беріктік сипаттамаларын сақтайды.

Фотохимиялық белсендірілген үлгінің бетінде 3.23 реакция нәтижесінде түзілген жартылай өткізгіш Cu_3P түзілетіні көрсетілді. Мыс фосфидінің бетіне өткізгіш никель қабатымен қаптаудан кейінгі үлгінің құрамы мен құрылымы төменде 3.28-суретте келтірілді.



Сурет 3.28 - Химиялық никельдеуден кейінгі беттік қабықшаның спектрлері мен элементтік құрамы

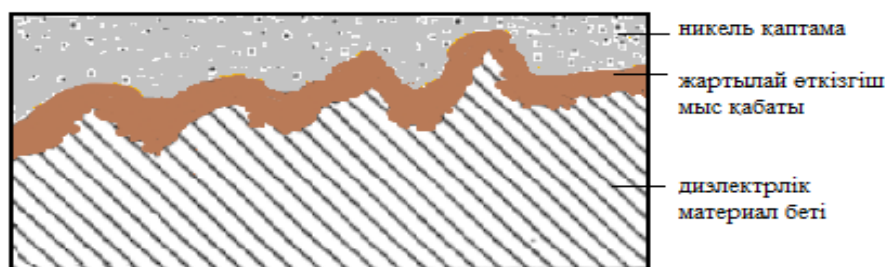
Мақта-матаның бетіне Ni қабықшасын отырғызу мақсатында 8 рет жүргізілген тәжірибелер нәтижесінде алынған Ni қаптаманың растрлы электронды микроскоп көмегімен элементтік құрамы анықталып, 3.7-кестеде келтірілді.

Кесте 3.7 – Мақта-мата бетінде алынған Ni қаптамасының элементтік құрамы (салмақтық), %

Үлгілер Элемент	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	Орта мәні	Стандартты ауытқулар
C	19,66	18,19	21,87	20,12	19,27	21,35	21,79	22,21	20,55	±1,36
O	33,73	36,21	32,43	31,67	31,95	26,71	27,01	29,59	31,16	±3,04
P	5,90	2,55	5,13	5,22	6,34	6,65	6,78	5,09	5,45	±1,26
Ni	38,34	42,17	39,28	42,61	38,27	43,96	41,68	39,97	39,65	±2,28
Cu	2,35	0,87	0,30	0,29	4,12	1,32	2,67	3,05	1,87	±1,30

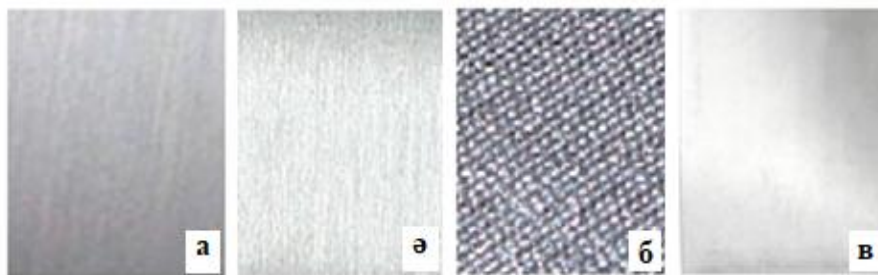
Қазіргі кезде химиялық никельдеу процесі гипофосфиттердің фосфиттерге ыдырауының бастапқы сатысына байланысты химиялық және электрохимиялық механизмдермен түсіндіріледі [153].

Диэлектрлік материал бетін фотохимиялық белсендіру арқылы химиялық никельденген қаптаманың құрамы мен құрылымы, спектрлері жоғарыда 3.28-суретте көрсетілді. Ал, химиялық никельденген материал бетінің құрылымдық бейнесі 3.29-суретте келтірілді.



Сурет 3.29 – Диэлектрлік материал бетінде фотохимиялық жолмен алынған никель қабықшасының құрылымдық бейнесі

Диэлектрлік материалдар бетінде алынған никель қаптамалары көптеген сапалы қасиеттерге ие болғандықтан оларға деген сұраныс уақыт өткен сайын артуы байқалады. Химиялық жолмен никельденген диэлектрлік материалдар тұрмыста, өндірістің көптеген саласында кеңінен қолданылатын бұйымдар мен материалдарды дайындау барысында өте жоғары сұранысқа ие. Фотохимиялық процестерді қолданып диэлектрлік материалдардың бетінде алынған никель қаптамалары 3.30-суретте көрсетілген.



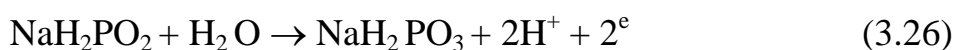
а) пластмасса үлгі, ә) шыны үлгі, б) мақта-мата үлгі, в) никель тақташа

Сурет 3.30 - Фотохимиялық белсендіру арқылы химиялық никельденген диэлектрлік материалдар

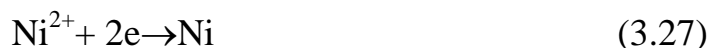
Химиялық механизм бойынша никель иондарын тотықсыздандыратын атомдық сутегі немесе гидрид иондарының түзілуін болжайды.



Электрохимиялық механизмге сәйкес бос электрондар аралық сатыларда пайда болады.



Бұл электрондар электролит ерітіндісіндегі Ni^{2+} және H^+ иондарын тотықсыздандырады



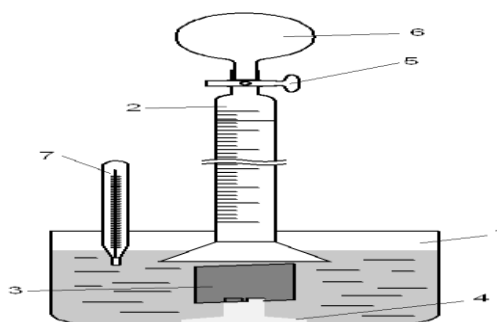
Металл иондарының тотықсызданумен сутегі газының бөлінуінің қатынасы реакцияның шамадан тыс жүруіне және электролит құрамына байланысты. Сутектің бөліну мөлшері химиялық никельдеудің жылдамдығының индикаторы болып табылады.

Сілтілік және қышқыл орталы электролиттерді қолдана отырып никельдің тотықсыздануы мен сутегі газының бөлінуі арасындағы қатынасты зерттеу мақсатында химиялық никельдеу жүргізілді. Салыстыру үшін химиялық никельдеу процесі катализаторлық белсенді үлгілерде – болатта және

никельмен қапталған болатта жүргізілді (3.31-сурет).

Металл және металл емес материалдарды химиялық никельдеу процесі техникалық әдебиеттерде ұсынылған ерітінділер құрамы бойынша жүргізілді. Ол үшін мынадай құрамды электролит ерітіндісі қолданылды (г/л): никель сульфаты- 30; натрий гипофосфиті – 10; натрий ацетаты – 10; рН=5.

Химиялық әдіспен отырғызылған никельдің қалыңдығы мен массасы гравиметриялық әдіспен анықталды. Бөлінген сутектің көлемін құйғының төменгі бөлігіндегі градуирленген бюретканың көмегі мен өлшенді. Үлгіні құйғының астына орналастырылғандықтан бөлінген барлық сутегі газы бюреткаға ұшырасады. Тәжірибе барысында бюретканы электролит ерітіндісімен толтырылады, сосын никельдеу процесіде бөлінген сутегі газы бюреткаға келеді, ол жерден электролит ерітіндісін реакциялық ыдысқа қарай ығыстырады. Содан кейін сутектің өлшенген көлемі қалыпты жағдайға келтіріліп қайта есептелді.



1-термостатты ыдыс; 2- сутек көлемін өлшейтін бюретка; 3– зерттелуші
1- үлгі; 4-бекіткіш; 5- бұранда; 6 – сорғы; 7- термометр

Сурет 3.31 - Бөлінген сутегінің көлемін өлшеу арқылы химиялық никельдеуге арналған қондырғының сызбасы

Беті $8,75 \text{ см}^2$ үлгілер қажетті температураға дейін жеткізілген никельмен қаптаудың химиялық ерітіндісіне батырылып, никель қаптамасын алу барысында бір мезетте бөлінген сутектің көлемі өлшенді.

Қышқыл электролиттермен әртүрлі материалдарда химиялық никельді тұндыру және сутектің бөліну тәжірибелерінің нәтижелері 3.8-кестеде келтірілген. Осы мәліметтерден қышқыл ерітінділерде алғашқы 2 сағат ішінде мыс фосфидімен белсендірілген беттерде қаптама қалыңдығының өсуі катализатор-металдарға қарағанда 1,5-2 есе төмен болатындығын көруге болады. Бұл жағдайда әр түрлі үлгілер үшін сутегінің бөліну жылдамдығы соншалықты ерекшеленбейді. Кейіннен металдардың тұнуы мен сутегінің бөліну жылдамдықтары теңеседі.

Мыс пен диэлектрлік материалға (поливинилхлоридке) отырғызылған мыс-фосфор қабықшасында қышқыл электролиттегі бөлінетін сутектің мөлшері бүкіл кезең ішінде катализатор – металдарына қарағанда сәл жоғары. Бұл үлгіде және сілтілі ортада металды мысқа қондырылған мыс фосфидінде сутектің

алғашқы сағат ішінде бөлінген мөлшері, керісінше, басқа үлгілерге қарағанда аз. Бірақ содан кейін, осы үлгілер химиялық никель қабатымен жабылған кезде, бұл жылдамдықтардың кейбір деңгейлері теңеседі.

Кесте 3.8 - Әртүрлі негіздерде қышқыл электролитпен химиялық никельдеу барысында металдың (Δ қаптама) тұнуы мен сутектің ($V_{\text{сутек}}$) бөліну жылдамдығының уақытқа тәуелділігі

Уақыт, сағ	Болат		Болат/Ni		Ni/Cu-P		ПВХ/Cu-P	
	Δ қапт., мкм	$V_{\text{сутек}}$, см ³	Δ қапт., мкм	$V_{\text{сутек}}$, см ³	Δ қапт., мкм	$V_{\text{сутек}}$, см ³	Δ қапт., Мкм	$V_{\text{сутек}}$, см ³
1	33,8	142	28,2	124	16,5	115,5	16,6	160
2	18,6	78	16,2	71,5	9,6	67	8,8	84,5
3	9,3	38,9	5,3	23,4	3,6	25	9,3	90
4	3,7	15,5	2,5	11,1	1,4	9,8	5,0	48,5
5	2,1	9	1,4	6,3	0,5	3,8	2,1	20,5

Бөлінген сутек көлемін тұнған химиялық никельдің қалыңдығымен салыстыру бөлінген сутектің көлемінің ұлғаюына қарамастан, никель қабатының түзілу жылдамдығы катализатор - металдарына қарағанда әлдеқайда төмен екенін көрсетеді. Бұл көрініс бүкіл процесс кезеңінде байқалады (5 сағат).

Фосфидті қабықшалармен қапталған үлгілерде химиялық никельмен қапталған қышқыл электролитіндегі (3.9-кесте) алынған Ni-P қаптамасының салмағының бірлігіне және қалыңдығына бөлінетін сутегінің көлемі катализатор-металдарына қарағанда екі есе көп. Бұл мыс фосфидтерінің сутектің бөліну процестерін едәуір дәрежеде катализдейтіндігін көрсетеді.

Сілтілі ерітінділерде химиялық никельмен қаптау металды да, диэлектрлік материалдарды да қаптамаларды тұндыру үшін қолданылады. Реттеу барысында бұл ерітінділер қышқыл ерітінділерге қарағанда ұзақ уақыт жұмыс жасай алады, сондықтан олар технологияда кеңінен қолданылады.

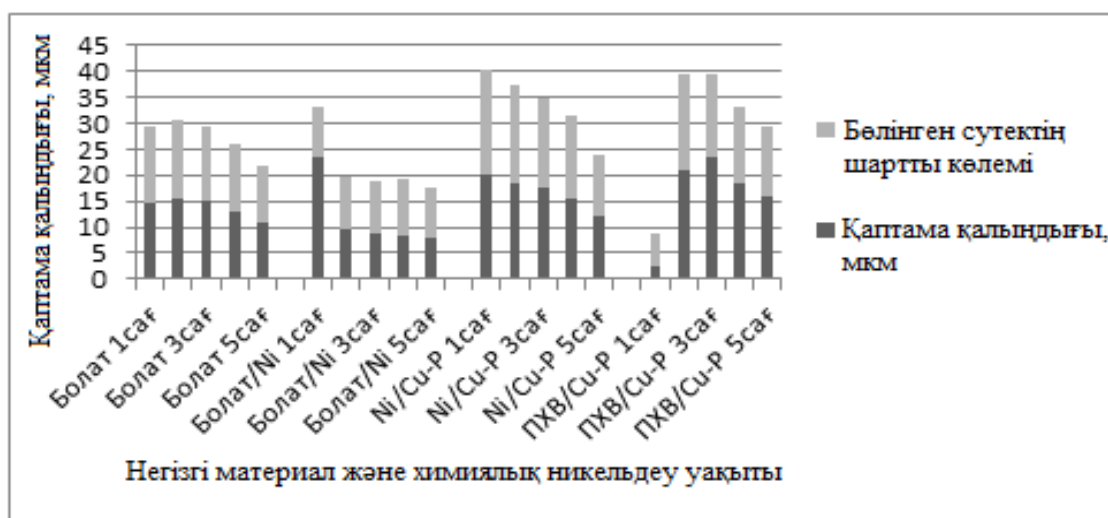
Кесте 3.9 - Қышқыл электролитте алынған Ni-P қаптамасының салмақ бірлігі мен қалыңдығындағы бөлінген сутектің көлемі

Материал, негіз	Қаптама салмағы, г	Қаптама қалыңдығы, мкм	Бөлінген сутектің жалпы көлемі, см ³	Бөлінген сутектің көлемі, см ³	
				1 мкм қаптамада	1 г қаптамада
Болат	0,53	57,5	283,0	4,2	534
Болат/ Ni	0,42	53,6	236,7	4,4	561
Ni/ Cu-P	0,26	31,6	231,1	6,9	888
ПВХ/ Cu-P	0,33	41,8	404,5	9,6	1224

Электролит ретінде құрамы мынадай ерітінді қолданылды, (г/л): никель сульфаты -30; натрий гипофосфиті - 30; аммоний хлориді - 35; рН 8,2-ге дейін

аммиак қосылады.

Алынған эксперименттік мәліметтер 3.32-суретте көрсетілген. Мұнда салыстыруға ыңғайлы болу үшін бөлінетін сутектің көлемі абсолютті шамада емес, шартты бірлікте берілген. Мұндай шартты бірлік никельдің ($1,09\text{г}/(\text{А}\cdot\text{с})$) және сутектің ($418\text{см}^3/(\text{А}\cdot\text{с})$) электрохимиялық эквиваленттерін салыстыру арқылы алынған. Бұл қаптаманың шартты қалыңдығын көрсетеді, егер оны сутегі бөлінуінің орнына никель иондарының тотықсыздану процесі жүрсе алуға болатын еді. Бұл шама жекелеген сатылардың жылдамдығын салыстыруға, сонымен қатар оларды қосу арқылы жалпы реакция жылдамдығын анықтауға мүмкіндік береді [154].



Сурет 3.32 - Әртүрлі негіздерде сілтілі электролиттерден химиялық никельдеу барысында металл қаптаманың түзілу жылдамдығы мен сутектің бөлінуі арасындағы қатынас

Алынған тәжірибелік нәтижелер көрсеткендей, көп жағдайда қаптаманың түзілу жылдамдығы сутек бөлінуінің жылдамдығына тең. Химиялық никельмен қапталған болат жағдайында, бірінші сағат ішінде никель қаптамасы қалыңдығының өсу жылдамдығы әдеттегі сутек бөлінуінен асып түседі. Мүмкін, операциялар арасындағы аралықта сутегі иондарының тотықсыздануына жол бермей, осы беткі қабаттаадсорбциялық қабат пайда болды. Мыс фосфидімен белсендірілген ПВХ бетінде никельмен қапталған алғашқы сағаттағы төмен жылдамдық, жұқа мыс фосфидті қабықшаның айтарлықтай Омдық кедергісімен байланысты болуы мүмкін.

Бұл жерде мыналарды да атап өту керек. Беттік материал процестің бастапқы сәтінде ғана сақталады, кейінірек процестер никель-фосфор қаптамаларының бетінде жүреді. Сондықтан, барлық үлгілердегі процестің жылдамдығы бірдей болуы керек еді. Мүмкін, сутектің бөлінуі мен никель-фосфор қабатын тұндыру процестеріне тек негізгі материал ғана емес, сонымен қатар беткі қабаттардың құрылымы да әсер етеді. Химиялық никельмен қапталған электролиттерден жиналған никель-фосфор бөлшектері алдыңғы

кабаттың құрылымын «есте сақтайды», сондықтан процестің жылдамдығы металл катализаторларындағы жылдамдықтан (болат пен никельден) өзгеше болады. Бұл әсіресе қышқыл электролиттерде байқалады.

Сонымен, негізгі материалдың каталитикалық эффектісі химиялық никельдің бастапқы кристалдары пайда болған бастапқы кезеңге ғана әсер етеді. Мұндай бастапқы кристалдардың фосфидті мыстың белсендірілген негізіне тұнуы оның химиялық никельдеуге арналған каталитикалық белсенділігінің дәлелі болып табылады.

Алдағы процестерде негіздің беткі қабатының геометриялық факторлары шешуші әсер етеді. Мыс фосфидімен белсендірілген ПВХ негізінде екінші сағаттан бастап никельдеу жылдамдығы дәл осылай белсендірілген никель негіздеріне қарағанда айтарлықтай жоғары болады. Мұны алдын-ала ПВХ үлгілерде ұсақ кедір-бұдырлық құру үшін минералды қышқылдарда өңдеумен байланыстыруға болады. Мұндай бет химиялық никельмен қаптаудың белгілі бір кезеңдеріне қолайлы екені анық [155].

3.5 Фотохимиялық тотықсыздандыру арқылы күміс қаптамаларын алу және зерттеу

Қазіргі уақытта диэлектрлік материалдардың бетіне антикоррозиялық, каталитикалық және бактерицидтік қасиеттер беру үшін оларды күміспен қаптау тиімді болып табылады [156,157]. Күмістелген бұл қаптаулар көптеген салаларда атап айтқанда, химиялық заттар синтезінде және медицинада, т.б. бірнеше өндіріс салаларында қолданылады.

Металдарды және диэлектрлік материалдарды күмістеудің ерітінді құрамындағы күміс иондарын химиялық тотықсыздандыруға негізделген бірқатар дәстүрлі әдістері бар.

Күміс нанобөлшектерінің өзі көптеген пайдалы қасиеттерге ие екені белгілі. Әсіресе, күміс иондарының микробқа қарсы қарсы қасиеттері ұзақ уақыттан бері адамзат баласына белгілі. Мысалы, қарапайым күміс сүзгі арқылы алынған судың шипалы қасиеттері. Мұндай суларда қарапайым суда болуы мүмкін көптеген ауру тудыратын бактериялар болмайды. Сол себепті мұндай сулар көптеген жылдар бойы иісі мен түсін өзгертпей сақталады. Мұндай «күмістелген» суларды медицинада асқазан жарасы, ойық жара, урологиялық ауруларды емдеуде қолданады. Сонымен қатар, күміс иондарының концентрациясы бар мұндай сулар адам денсаулығына пайдалы әсерін тигізеді және зиянды бактериялар мен микроағзаларды бейтараптандыруға көмектеседі. Күміс нанобөлшектерінің күміс иондарына қарағанда мың есе тиімді бактериялар мен вирустарға қарсы күресе алатындығы анықталды. Мысалы, күміс нанобөлшектерінің аз концентрациясының барлық белгілі микроағзаларды (СПИД-вирустарын) шығын шығармай жойғандығын эксперимент нәтижелері көрсетті. Сонымен қатар вирустарды ғана емес, зақымданған жасушаларды да өлтіретін антибиотиктерге қарағанда, нанобөлшектердің әсері өте таңдамалы: олар вирустарға ғана әсер етеді, ал жасуша зақымданбайды. Қазіргі таңда осы күміс нанобөлшектерін фармацевтикалық дәрі-дәрмектерге пайдалану жөнінде

зерттеу жұмыстары жүргізілуде. Қазірдің өзінде олар қол жетерліктей қолданыс тауып отыр.

Мәселен, қазір құрамында күміс нанобөлшектері бар тіс пасталарын шығарып жатыр, олар тісті тазалап қана қоймай, сонымен қатар, тісті әртүрлі вирустардан қорғайды. Күміс нанобөлшектерінің аздаған концентрациясы жоғары сапалы жақпа майларға (крем), оларды пайдалану барысында құрамы бұзылмау үшін қолданылып жүр. Күміс нанобөлшектері негізіндегі қоспалар антиаллергенді консерванттар ретінде крем, сусабын, макияжға арналған косметикалық құралдарда және т.б. қолданылады.

Құрамында күміс нанобөлшектері бар тоқыма маталар дезинфекциялық қасиеттерге ие. Мұндай маталар медициналық халаттар, төсек-орын жаймалары және т.б. үшін таптырмас пайда береді.

Нанобөлшектерді көптеген қатта беттерге (шыны, ағаш, қағаз, керамика, пластмасса, металдар және т.б.) жаққаннан кейін бактерицидтік қасиеттерді ұзақ сақтауға қабілетті болады. Бұл тұрмыстық қолдануда жарамдылық мерзімі ұзақ, жоғары және тиімді залалсыздандырушы аэрозольдерді алуға мүмкіндік береді.

Егер ғимараттардың қабырғаларын жабатын бояу материалдарында күміс нанобөлшектері болса, қабырғалар мен төбелерде көптеген патогенді микроағзалар болмайды.

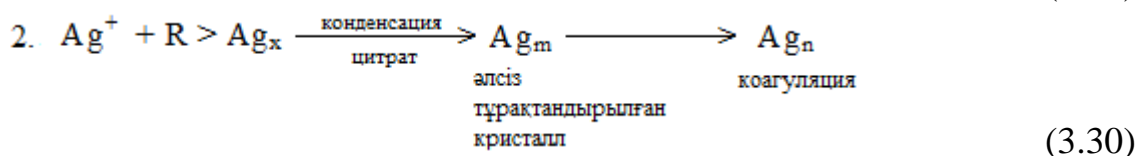
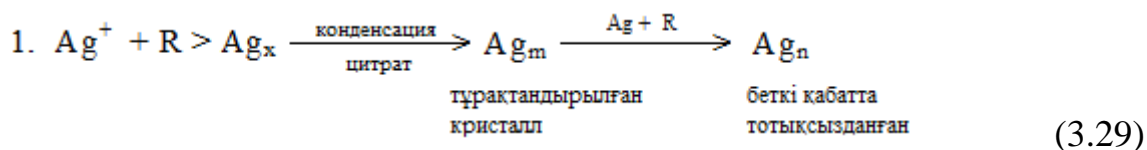
Күміс нанобөлшектері зарасыздандырушы қасиеттерінен басқа, жоғары электрөткізгіштік қасиетке ие. Бұл әртүрлі өткізгіш желімдер жасауға мүмкіндік береді. Бұл желімдер микроэлектроникадағы ұсақ электронды бөлшектерді қосу үшін пайдаланылады.

Күміс нанобөлшектерін суды тазарту және ауаны кондиционерлеу жүйелерінің фильтрлерінде, бассейндерде, душ және басқа да жалпы орындарда ауру тудырушы микроағзаларды жою үшін пайдалануға болады.

Күміс нанобөлшектерін алудың әртүрлі әдісі бар. Күміс алтынға қарағанда реакцияға түсуге бейім белсенді металл. Ұзақ уақытқа тұрақты жіңішке өлшемді нанобөлшектер алу өте қиын. Синтездеуді дұрыс жасау және қажетті тұрақтандырғышты дұрыс таңдау арқылы бұл мәселені шешуге болады. Бұл ретте сулы ортада күміс нанобөлшектерін алудың бір қиындығы – онда түзілген нанобөлшектердің концентрациясы 10^{-4} моль/л-ден кем болатындығында.

Цитрант әдісінде күміс иондарының Ag^+ тотықсыздану принциптері мүмкіндігін алғашқылардың бірі болып Ли және Майсель көрсетті. Бірақ күміс алтынға қарағанда белсенді болғандықтан ($E_{Ag^+/Ag}^0=0.8V$, $E_{Au^{3+}/Au}^0=1.5V$), күміс нанобөлшектерінің синтезі аса қиын өтеді, мұнда күмістің тотығыуы және агрегаттануы жүреді. Сондықтан күміс нанобөлшектерін тұрақтандыру қажет. Күміс нанобөлшектерін цитрант әдісімен алу кезінде цитрант ионы тотықтырғыш және тұрақтандырғыш қызметін атқарады. Ол натрий тұзының сулы ерітіндісінде лимон қышқылын еріту арқылы алынады. Ерітіндіні қыздырғанда цитрант ионы тотығып, ацетондикарбонды және итаконды қышқылдар түзіледі [158].

Бүгінгі таңда күміс нанобөлшектерінің түзілуінің 2 механизмі бар:



Күмісті химиялық жалатуға негізгі компонент ретінде нитрат, цианид немесе аммиак кешені түріндегі күміс тұздары қолданылады. Негізгі тотықсыздандырғыштар - пирогалол, формальдегид, глюкоза және сегнет тұзы болып табылады. Химиялық күмістеу детальдарды ерітіндіге батыру, сығылған ауасы бар ерітіндімен толтырылған арнайы тапаншамен толтыру немесе бүрку арқылы жүзеге асады. Жақсылап өңделген бұйымның бетінде күмісті иондық күйден металға тотықсыздандыру процесінің артықшылығы процесс ерітіндінің барлық аумағында жақсы қарқынмен жүруі болып табылады. Сондықтан химиялық күмістендіру ерітінділеріндегі тұрақсыздықты жою үшін бірқатар тұрақтандырғыштар (пиридин, желатин, хром, сынап, күміс қосылыстары т.б.) қосуға болады [159-162].

Күміс пен тотықсыздандырғыш ерітінділер бөлек сақталады. Күмістендіруден алдын ғана бір-бірімен араластыруға болады. Дайын күмістендіру ерітіндісін ұзақ сақтауға болмайды. Күміс нитридін не болмаса күміс азидін сияқты жарылғыш заттар түзіліп кететіндіктен күмістеу ерітінділері ұзақ сақталмайды. Сондықтан мұндай ерітінділер мұқият және қауіпсіздік ережелеріне сәйкес қолданылуы керек. Сондықтан күмістің аммиак кешенінің ыдырауына пайдаланылмаған күмістендіру ерітіндісін күкірт қышқылының артық мөлшері бар ыдысқа құйып қояды [10].

Мырыш электродының көмегімен контактілі күмістендіру арқылы жез, мельхиор, мыс және күміс құрамды құймалардан жасалған заттарды күмістендіруге болады. Бұл мақсатта қолданылатын ерітіндінің құрамы мен тәртібі (г/л): күміс нитраты 10, калий цианаты 30, температурасы 60-70⁰С, ұзақтығы 2-3мин [163].

Суда күміс хлоридтерінің нашар ерігіштігіне байланысты бір сатыда құрамында күмісі бар біртекті сорбциялық қабатты алу мүмкін емес. Егер бастапқыда құрамында алтын-мыс бар қабықшалар алынған болса, онда мыстың бір бөлігін күміс нитратының ерітіндісінде өңдеу арқылы күміске ауыстыруға болады. Ол үшін үлгіні 5-6 сағат 1-2г/л AgNO₃ және 0,5г/л HNO₃ бар ерітіндіге салынады.

Күмістің пайда болу процесі мынадай реакциямен түсіндіріледі.



Химиялық күмістеуде мыс (II) хлоридімен қатар мыс (II) бромидінде

қолдануға болады. Қажеттілікке және зертханалық жағдайға байланысты бромидті пайдаланып, қапталатын бетте каталикалық етуге болады [164].

Жалпы жұмыста диэлектрлік материалдардан дайындалған әртүрлі бұйымдардың бетінде мыс-фосфорлы және күміс-фосфорлы қабаттар алу және осы қабаттар негізінде ары қарай күміске дейін трансформациялау процестері зерттелді. Зерттеуге тегістелген металл тақтайшалары, пластмассалар, мақта-мата және шыны үлгілер қолданылды. Қапталатын беттегі ластаушы заттарды кетіру және майсыздандыру процесі алдын-ала өңдеуден өткізіп, металдандырушы ерітіндімен ылғалдандыру мен адгезияны жақсарту үшін орындалады.

Жалпы үлгілердегі татты кетіру мен беттің кедір-бұдырлығын арттыру үшін техникалық әдебиеттерде келтірілген деректерден айырмашылығы жоқ бірқатар операциялар жүзеге асырылады. Яғни, металдық немесе диэлектрлік материалдар үшін қолданылатын ерітінділер мен негізгі режимдерді ескере отырып, алдын-ала өңдеу жүргізіледі. Ал, кедір-бұдырлы не болмаса кеуекті бейметалдар алдын-ала татын кетіруді қажет етпейді.

Сілті ерітіндісіне биологиялық белсенді заттар (кейде бензол, ацетон) қосу арқылы майсыздандыру жүзеге асырылады [165]. Бетті дайындау кезіндегі майсыздандыру, татты жою сияқты әрбір процестен кейін үлгілер ыстық және суық суда жуылып отырады.

Металданудың алдында дайындалған үлгілердің бетінде фотохимиялық тотықсыздандыру арқылы каталикалық қабат алу мақсатында концентрациясы 1г/л және 20 г/л болатын күмістің азот қышқылды ерітіндісін дайындап жарық түспейтін жерге қойылды. Одан әрі әртүрлі қалыңдықтағы 2 мақта-мата үлгісін фотохимиялық күмістеу үшін жүргізілген тәжірибелік жұмыстардың нәтижесіне қарай есептеулер жүргізілді.

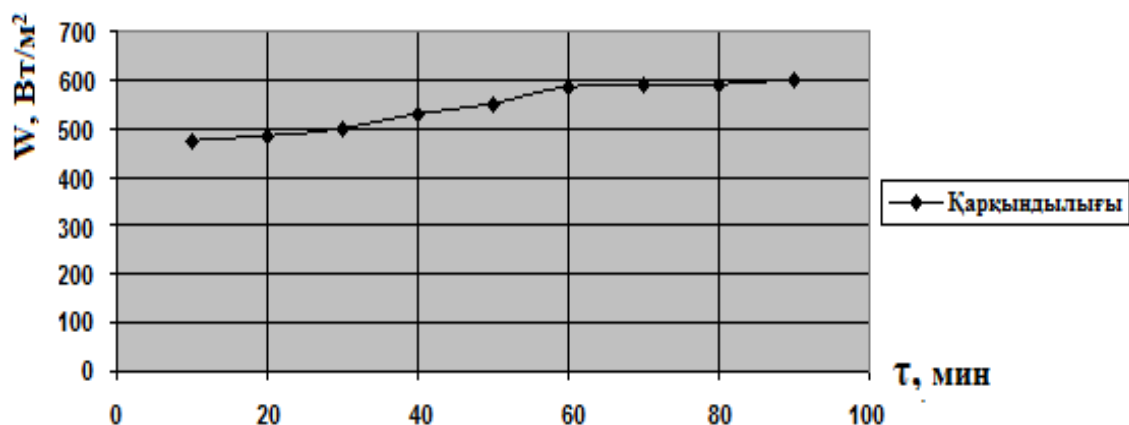
Анықталған оңтайлы уақыт пен температураны ескере отырып, CuCl_2 тотықсыздануын қамтамасз ететін күн сәулесі ағынын есептеу жүргізілді. Тәжірибе барысында салыстару мақсатында әрбір тәжірибе бірнеше қайталана отырып жасалды.

Мақта-мата бетінде күміс нитратының тотықсыздануына қажетті күн сәулесі ағынының тығыздығын анықтау үшін жүргізілген зерттеу жұмыстарынан алынған сандық мәліметтер 3.10-кестеде келтірілді.

Кесте 3.10 - AgNO_3 тотықсыздану үрдісіндегі күн сәулесі ағынының тығыздығы

τ \ t	10	20	30	40	50	60	70	80	90
25 ⁰ С	458	471	482	500	532	563	568	572	578
30 ⁰ С	471	484	495	512	543	575	579	584	589
35 ⁰ С	482	495	506	523	554	586	591	595	602
40 ⁰ С	495	507	519	547	578	610	614	619	624

3.10-кестедегі сандық мәліметтерге сүйене отырып, күміс нитратының мақта-мата бетінде тотықсыздануына күн сәулесі ағынының әсерін көрсететін қисық тұрғызылды (3.33-сурет).



Сурет 3.33 - AgNO_3 тотықсыздану үрдісіндегі күн сәулесі ағынының өзгеру динамикасы

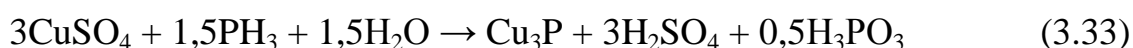
Мақта-мата бетінде күміс нитратының тотықсыздандыруға қажетті күн сәулесі ағынының тығыздығы $500\text{-}600\text{Вт/м}^2$ екені анықталды [166,167].

Алдын-ала дайындалған үлгілерді мыс және күміс ерітінділеріне біраз уақытқа батыру арқылы мыс және күміс қабықшалары алынады. Үлгілерді ерітінділерден шығарғаннан кейін дистилденген суда жуылғаннан кейін бетінде мыс тұзы мен күміс ерітіндісінің өте жұқа қабықшасы сақталады. Мұндай қабықшалар алу үшін мыс сульфаты мен күміс нитратының ерітінділері қолданылады. Бұл жерде мыс пен күміс қосылыстарының трансформациялануы байқалады. Яғни, мыс қосылыстарының ерітіндісі арқылы жартылай өткізгіштік қасиеті бар мыс қосылысы алынса, одан әрі трансформациялану арқылы фосфиннің көмегімен күміс фосфидіне айналады, ол өз кезегінде металдық күміске дейін ауысады. Ерітіндімен ылғалданған үлгінің батырылатын ерітінді концентрациясы қаптама қалыңдығына ықпал етеді. Мыс тұзының концентрациясын 100 г/л -ден 250 г/л -ге арттырғанда, алынған қабықшаның қалыңдығы $0,3\text{ мкм}$ -ден $0,6\text{ мкм}$ -ге дейін өседі. Сонымен қатар, тегіс бетті қабатты үлгінің толық кеппеген қабатында жылтыр фосфид қабықшасы пайда болды. Беткі қабаттарда концентрлі ерітінділердің ылғалының булануынан сәйкес тұздар пайда бола бастайды. Осылай кристалды фосфид қабатында түзіледі. Бұл құбылыстың көмегімен сәндік қаптамалардың «кристаллит» деп аталатын түрін дайындау технологиясы жасалған [168]. Кеуекті материалдардан жасалған бұйымдардың ішкі қуысына газ фазалы фосфиннің диффузиялануына ықпал жасау үшін фосфидті қабықшаны ішке енгізу барысында төмен көнцентрациялы ерітіндіні пайдаланып бетін кептірген тиімді болады. Ал бұл тотықсыздандырғыш қызметін атқаратын фосфин

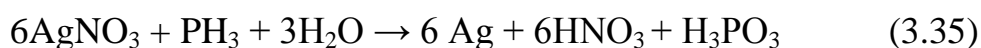
мырыш фосфидінің ұнтағына қышқылмен әрекеттестіріп алынды [169]. Мырыш фосфидінің қышқылмен әрекеттесуі мынадай болады:



Мыс және күмістің сорбциялық қабаттары бар үлгілерді фосфинмен өңдеу үшін алдымен герметикалық камера дайындалды. Ішіндегі ауасын азотты үрлеп жойылған соң камераға фосфин газы жіберіледі. Процесс кәдімгі бөлме температурасында 7-10 минут уақытта жүзеге асады. Реакцияға түспеген қалдық ретіндегі фосфинді калий дихроматы арқылы залалсыздандырылады. Нәтижесінде күміс пен мыс фосфиді қабықшаларымен қапталған үлгі пайда болады. Төмендегі реакциялар фосфидтің түзілуін көрсетеді [170]:



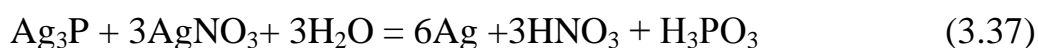
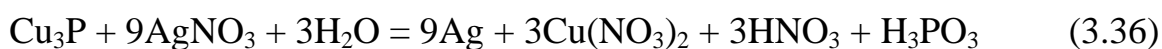
Тотықсыздандырғыш фосфиннің күміс ионын тотықсыздануы барысында төмендегідей реакцияның жүруі ықтимал [171]:



Осы тұста тотықсыздандырғыш ретінде қолданылатын фосфиннің ауқымды шығымын қосымша шешімі ретінде атап айтуға болады.

Фосфинделген үлгілерді алдағы жұмыстарға кері ықпалын болдырмау мақсатында ұқыпты түрде дистилденген сумен жуылады және бөлме температурасындағы ауа астында кептіріледі.

Жоғарыдағы тәртіппен дайындалған үлгілердің бетіндегі фосфидті қабықшалардың металл күйдегі күміске ауыстыру мақсатында үлгілерді құрамы 1-2 г/л AgNO_3 және 0,5 г/л HNO_3 болып келетін ерітіндіге 5-6 сағат уақытқа батырылады. Келесі реакциялар күмістің түзілуін сипаттайды:

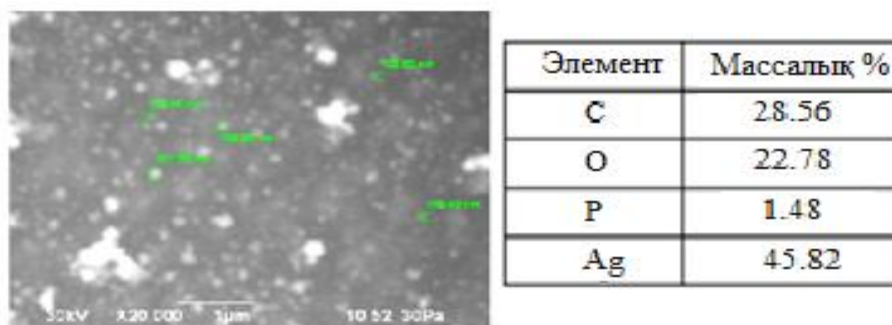


Мұндағы аз ғана артық мөлшерлі азот қышқылы реакция нәтижесінде түзілетін еруі қиын тұнбалардың алдын алады. Толық дайын болған үлгілерді дистилденген сумен жуып, ауада кептіріледі.

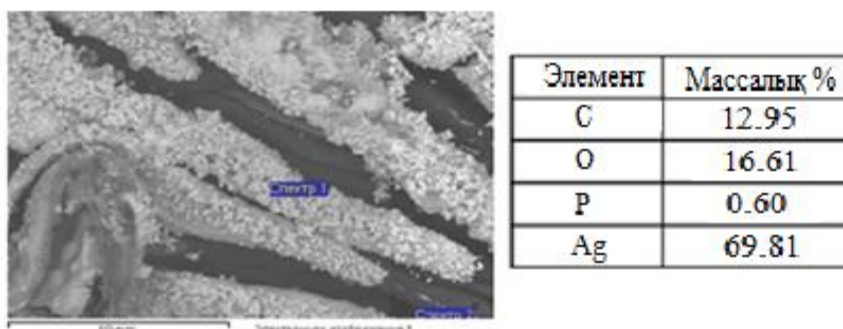
Алынған қаптамалардың құрылымын зерттеу үшін ISM-6490-LV маркалы РЭМ қолданылды. Осы қондырғының көмегімен беткі қабаттағы қаптаманың әртүрлі спектрлеріндегі кескіндердің бейнелері алынды.

Үлгіде түзілген қабық (3.34-сурет) металдық күмістің түзілгенін көрсетеді. Мұның дәлелі мыс пен фосфордың үлгі бетінің жоғары қабатының элементтік талдауында көрініс таппауы. Демек, 3.36-реакцияға сәйкес мыс

фосфидінің металдық күміске ауысуы толық жүзеге асады. Қабықтың құрамына кіретін күміс бөлшектері диаметрі 100 нм жуық шар тәрізді формаға ие (3.35-сурет). Суреттегі ашық түсті дақтар үлгі бетінің микрошоғырларының шыңдарына сәйкес келеді. Осыған ұқсас әдіспен мақта-мата материалдарына да күміс қабықшасын енгізу нәтижелі болып табылады. Алайда, алынған күміс бөлшектері бұрыс пішінді (шар тәрізді) болады. Мақта-мата материалдарының бетінің кендігіне байланысты салыстырмалы түрде мақта-мата бетінде алынған күмістің мөлшері, пластмасса үлгілер бетіндегіден аздау болды.



Сурет 3.34 - Пластмасса бетіне енгізілген күміс қабықшасының суреті және элементтік құрамы



Сурет 3.35 - Мақта-мата бетіне енгізілген күміс қабықшасының суреті және элементтік құрамы

Қапталушы бұйымдарды мыс және күміс ерітінділерінде негізгі режимді сақтай отырып ылғалдап газ күйдегі фосфинмен төменгі температурада тотықсыздайдыра отырып күміс қабықшасын алудың қарапайым технологиясы әзірленді [172].

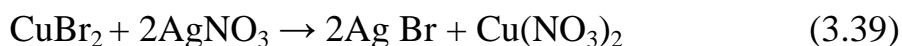
Тек күмістен тұратын қабықшаларды алу үшін келесі аралас әдісті қолдануға болады. Бастапқыда матаға мыс (II) бромиді ерітіндісін сіндіру және фотохимиялық реакцияны жоғарыда көрсетілген схема бойынша жүргізіп, бірінші сатыда мыс (I) бромидінің жартылай өткізгіш қабатын және екінші сатысында элементтік және мыс (II) бромидін алуға болады. Содан кейін дистилденген сумен шайылады. Бұл жағдайда, мата бетінде негізге жақсы жабысқан бір валентті мыс бромиді қабықшасы қалады. Осыдан кейін, матада күміс нитратының ерітіндісімен ылғалдандыру арқылы осы ерітіндінің

сорбциялық қабатын құру қажет. Егер бұл мата күн сәулесінің әсеріне бірнеше рет ұшыратсақ, бетінде матаға жақсы жабысқан қара қабыршақ пайда болады. Еритін өнімдерді сумен жуғаннан кейін, спектрлік анализ көрсеткендей, бұл қабықшада тек қарапайым күміс бар. Фотохимиялық процестерді қайталау барысында келесідей процестер орын алуы мүмкін.

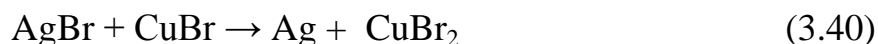
Элементтік мыс және мыс (II) бромидінің түзілуінің фотохимиялық реакциясы.



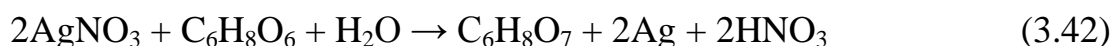
Бірвалентті күміс бромидіндегі бром иондарының күміс иондарымен байланысы.



Элементтік күміс пен ерігіш мыс бромиді түзілуінің фотохимиялық реакциясы.



Мыс пен күміс нитратының бір-біріне химиялық әсері.

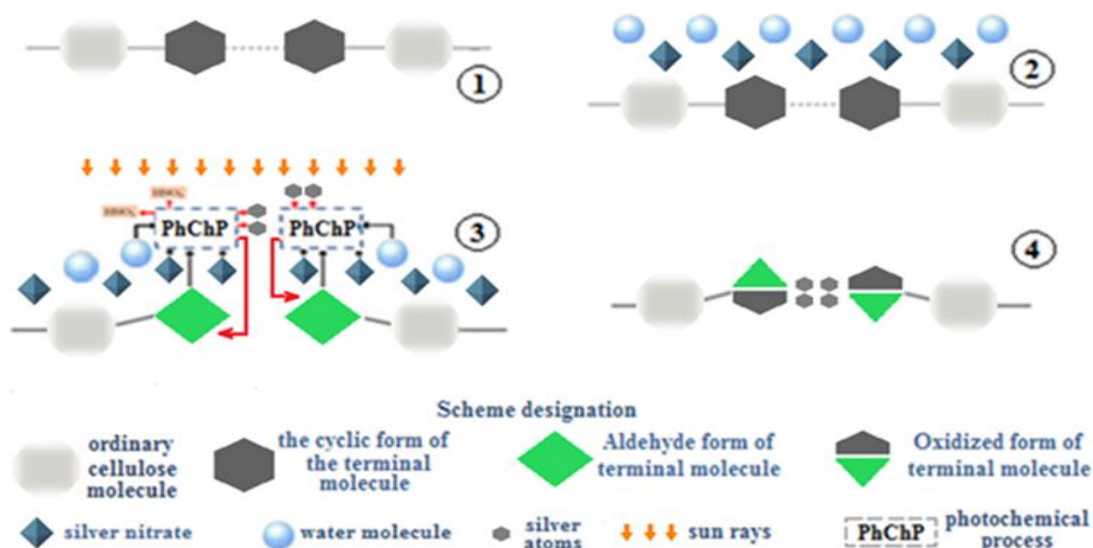


Бұл целлюлоза молекуласындағы терең спирттік топтар молекулаларының тотығуын жоққа шығармайды, олар мыс хлоридімен тотықпайды (3.14-реакцияға сәйкес), бірақ күміс хлоридімен тотығуы жүзеге асады.

Мақта-мата құрамындағы целлюлозаның тотығуы тікелей күміс нитратымен арасындағы әрекеттесу нәтижесінде жүзеге асатын процесс. Сонымен қатар, бұл процестің жүзеге асуына күн сәулесінің әсері үлкен ықпал жасайды. Процестің толық әрі жылдамырақ жүзеге асуы үшін аскорбин қышқылын қосымша тотықсыздандырғыш ретінде қолдануға болады. 3.42 реакция бойынша күміс нитратының құрамынан күміс ионының бөлінуі көрініп тұр. Бұл реакция сулы ортада жүретін тотығу-тотықсыздану реакциясы болып табылады.

Бұл деректер күн сәулесі ағынының әсерінен мақта-мата бетінде жүретін фотохимиялық процестердің келесі схемасын (3.36-сурет) ұсынуға мүмкіндік береді [174].

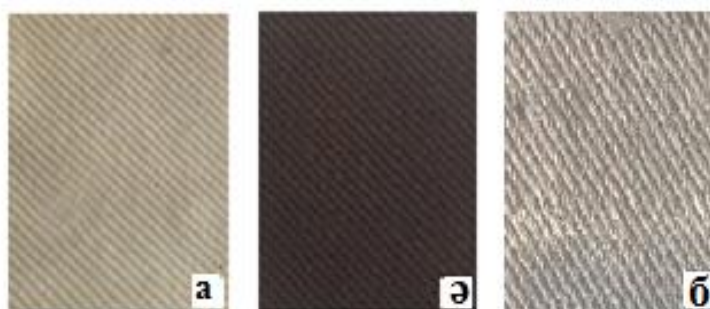
Осылайша, соңғы нәтижеде қарапайым күміс пен суда еритін мыс нитраты мен хлорид пайда болады. Электронды микроскопиялық зерттеу көрсеткендей, жуудан кейін алынған қабықшада тек күміс болады.



Сурет 3.36 - Күн сәулесі ағынының әсерінен целлюлоза құрамындағы соңғы топтарының қатысуымен жүретін үрдістердің жалпы схемасы

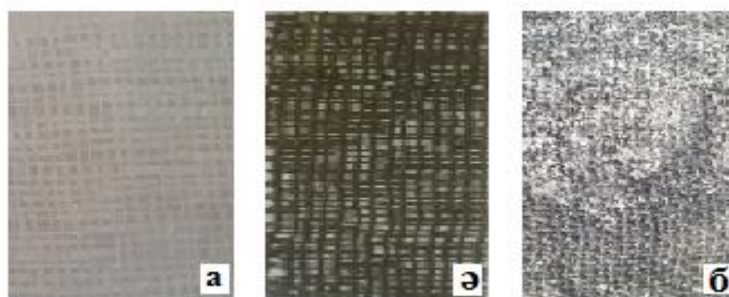
Белгілері: (1) Бастапқы топтың негізгі молекулалары; 2 - күміс нитраты ерітіндісінің сорбциялық қабаты бар ақырғы топ молекулалары; 3 - күн сәулесі фотондарының әсерінен болатын үрдістер; 4 - фотохимиялық үрдістен кейін топ молекулалары және күміс атомдары.

Осыған ұқсас әдіспен мақта-мата материалдарына 3.37, 3.39-суреттерге сәйкес күміс қабықшасын енгізуге болатыны нақтыланды. Алайда, алынған күміс бөлшектері бұрыс пішінді (шар тәрізді) болады. Мақта-мата бетінің кеңдігіне байланысты салыстырмалы түрде мақта-мата бетінде алынған күмістің мөлшері, пластмасса үлгілер бетіндегіден аздау болды.

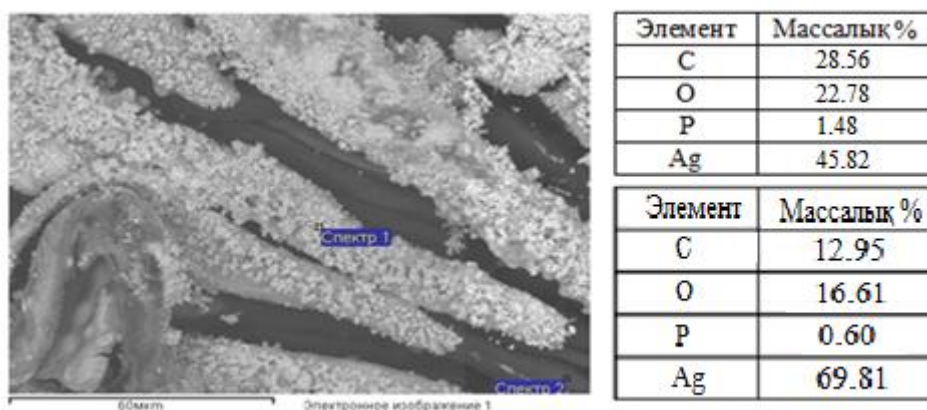


Сурет 3.37 – Қалың мақта-мата үлгілер: а – бастапқы үлгі, ә – бетінде CuCl қабықшасы бар үлгі, б - бетінде күміс қабықшасы бар үлгі

3.36-суреттегі ретпен жұқа мақта-мата бетін фотохимиялық белсендіру арқылы алынған күміс қаптаманың сыртқы көрінісі 3.38-суретте келтірілді. Әртүрлі қалыңдықтағы екі түрлі мақта-матаның құрамы бойынша айырмашылығы жоқ. Яғни, құрамдары 98-99% целлюлозадан тұрады.



Сурет 3.38 – Жұқа мақта-мата үлгілер: а – бастапқы үлгі, э – бетінде CuCl қабықшасы бар үлгі, б - бетінде күміс қабықшасы бар үлгі [173]



Сурет 3.39 - Күмістелген мақта-матаның спектрлері мен элементтік құрамы

Мақта-матаның бетіне Ag қабықшасын отырғызу мақсатында 8 рет жүргізілген тәжірибелер нәтижесінде алынған Ag қаптамалы үлгілерге растрлы электронды микроскоп арқылы элементтік құрамы анықталып, 3.11-кестеде келтірілді.

Кесте 3.11 – Мақта-мата бетінде алынған Ag қаптамасының элементтік құрамы (салмақтық), %

Үлгілер Элемент	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	Орта мәні	Стандартты ауытқулар
C	11,45	13,45	12,35	13,43	12,95	12,62	13,05	12,72	12,75	±0,64
O	15,61	17,60	15,66	17,52	16,61	16,60	17,11	15,21	16,49	±0,82
Cl	0,64	0,64	0,62	1,10	0,60	0,62	0,61	0,61	0,68	±0,15
Ag	72,24	68,24	71,36	67,94	69,81	70,14	69,21	71,44	69,80	±1,47

Металл бөлшектерін артық шығынсыз, яғни вакуумды қажетсінбейтін және артық қысымсыз, бөлме температурасында алынуы технологияның жаңашылдығы болып есептеледі. Бұл жағдайда негізгі тотықсыздандырғыш ретінде газ фазалы фосфин қолданылады. Фосфиннің

тотықсыздандырғыштық қабілеті ерітінді құрамындағы иондарға қарағанда жоғары болады [173].

Мыс және күміс тұздарының сулы ерітіндісімен ылғалданған металл және диэлектрлік материалдан жасалған кез-келген бұйымның бетіне осы процесті каталитикалық сипаты жоқ болғандықтан қаптаманы енгізуге толық мүмкіндік бар.

Диэлектрлік материалдар бетінде алынған күміс қаптамалары бірқатар сапалы қасиеттерге ие. Медицинада, конструкцияда, электротехникада және бірқатар өндіріс салаларда әртүрлі бағытта қолданылатын бұйымдар жасап шығаруда үлкен сұранысқа ие болған соң диэлектрлік материалдарды химиялық жолмен күмістендіру іргелі сала болып табылады. Осыған байланысты жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижесінде бірқатар диэлектрлік материалдар бетінде фотохимиялық белсендіру көмегімен алынған күміс қабықшалы бетке отырғызылған гальваникалық күміс қаптамалары 3.40-суретте көрсетілген.



а) пластмасса үлгі, ә) шыны үлгі, б) мақта-мата үлгі, в) күміс тақташа

Сурет 3.40 - Фотохимиялық белсендіру арқылы химиялық күмістелген диэлектрлік материалдар

Жүргізілген зерттеу жұмысының нәтижелері мақта-мата материалдарын күмістеудің фотохимиялық тәсілі ретінде Қазақстан Республикасының патентімен (ПМ патент №4342 жария. 04.10.2019) мойындалған (Қосымша К).

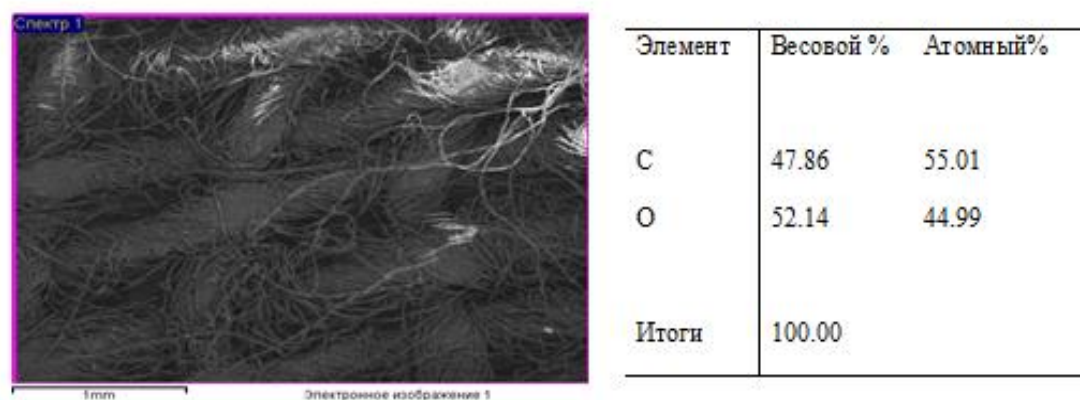
Диэлектрлік материалдардың бетінде мыс және күміс қаптамаларын алу бойынша салыстырмалы талдау жасау мақсатында Ташкент химия-технологиялық институтының «Электрохимия» зертханасында бірнеше тәжірибелік жұмыстар жүргізілді. Фотохимиялық тотықсыздандыру арқылы алынған жұқа қабықшалы шыны, пластмасса және мақта-мата үлгілерінің бетінде гальваникалық жолмен электрөткізгіш әрі жылтыр мыс және күміс қаптамалары алынды.

3.6 Мата бетіндегі мыс және күміс құрамды қаптамалардың рентген-фазалық талдауы

Үрдістің жекелеген кезеңдерінде қабықшалардың құрамы мен құрылымын зерттеу ISM-6490-LV (JEOL, Жапония) сканерлеуші электронды микроскобы мен aD8 Advance рентгендік дифрактометрін (Bruker) қолдану

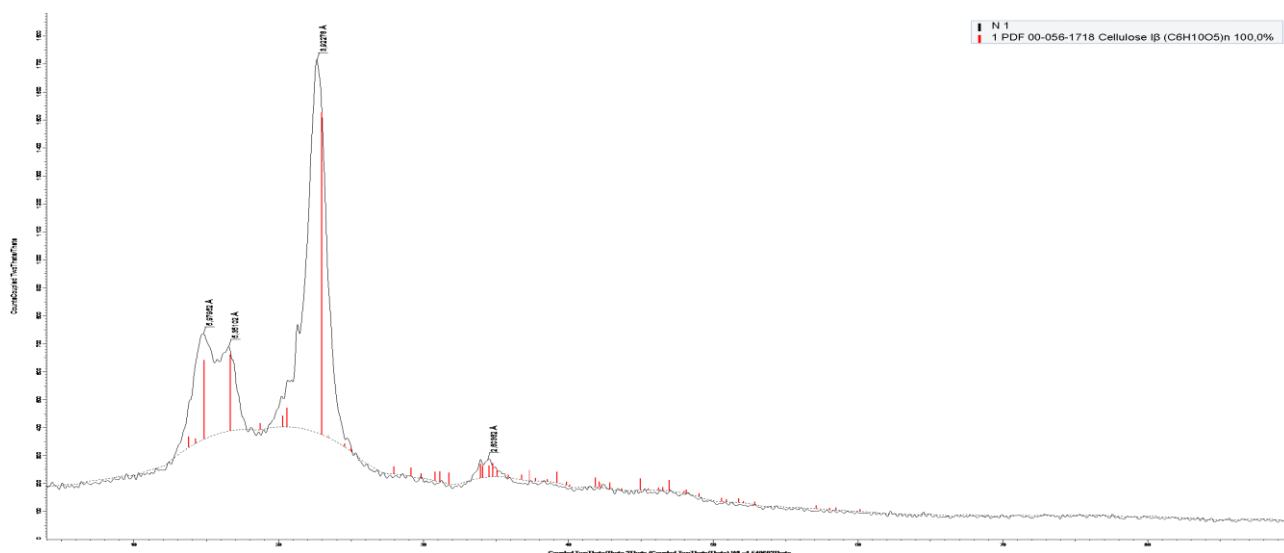
арқылы жүргізілді. Бұл құрылғылар ондаған нанометрлік бөлшектердің электронды бейнесін, элементтік құрамын, қабықшаның фазалық құрамын және қабықшаның беткі қабаттарындағы элементтердің пайызын анықтауға мүмкіндік береді.

3.41-суретте бастапқы мақта-мата үлгісінің сканерлеуші электронды микроскоп көмегімен түсірілген кескіні мен элементтік құрамы келтірілген.



Сурет 3.41 – Бастапқы мақта-мата үлгісінің СЭМ кескіні мен элементтік құрамы

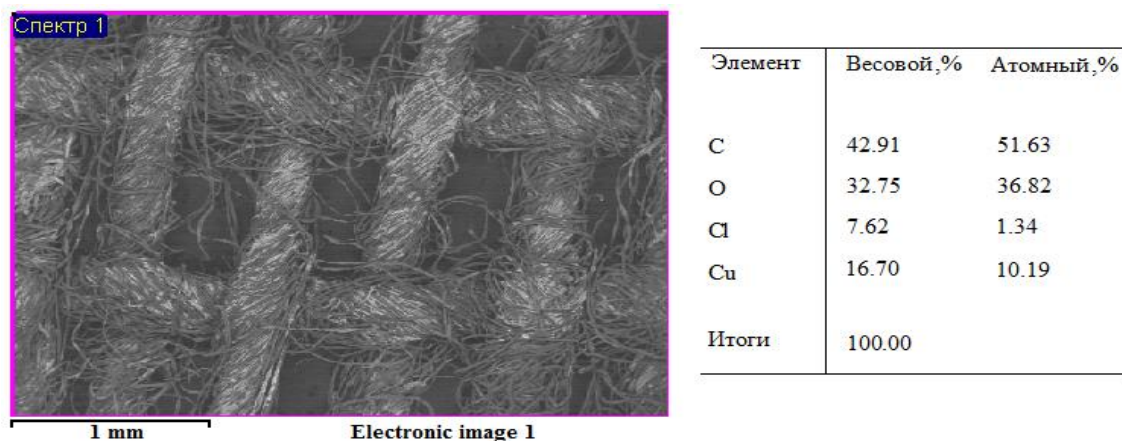
3.42-суретте бастапқы мақта-мата үлгісінің X-гау дифрактограммасы компоненттік құрам бойынша алынған нәтижесі келтірілген. Мұнда мақта-матаның құрамы целлюлозадан ((C₆H₁₀O₅)_n 100%) тұратыны жазылған.



Сурет 3.42 – Бастапқы мақта-мата үлгісінің X-гау дифрактограммасы

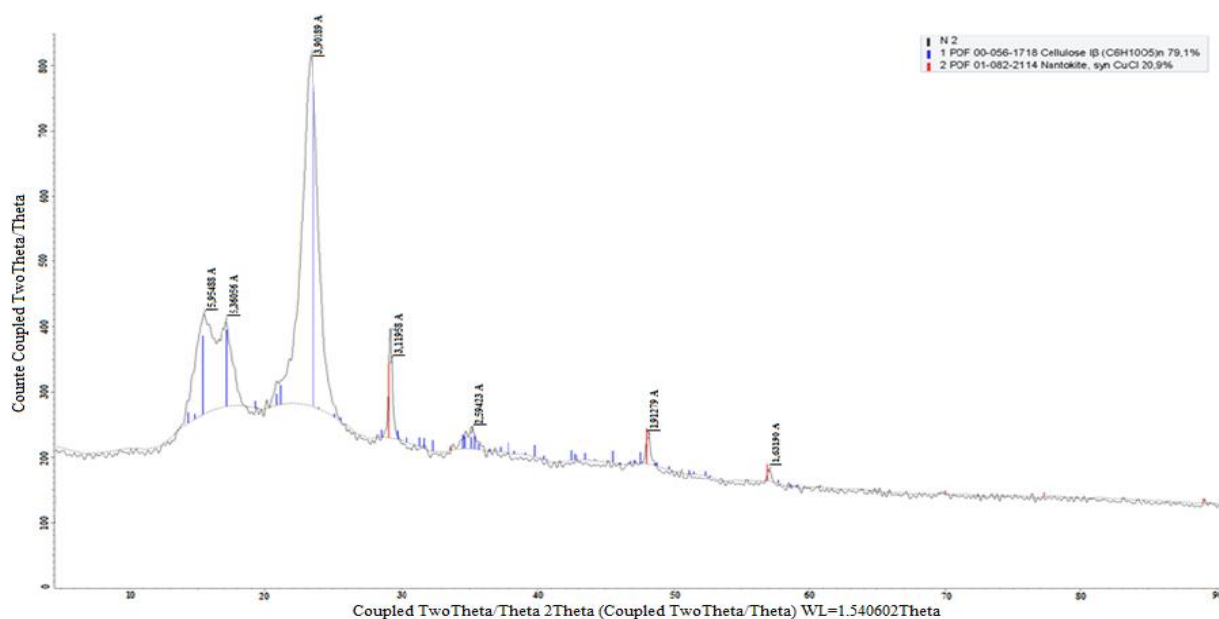
3.43-суретте сканерлеуші электронды микроскоптың нәтижелері көрсетілген, бұл эксперимент нәтижесінде үлгінің бетінде 3.14-реакцияға сәйкес жартылай өткізгіш қабілеті бар CuCl түзілетіндігін растайды. SEM

нәтижелерін пайызбен есептеу арқылы бір валентті мыс хлоридінің түзілуін тексеруге болады.



Сурет 3.43 - Мақта-мата бетіндегі Cu қабықшасының СЭМ кескіні мен элементтік құрамы

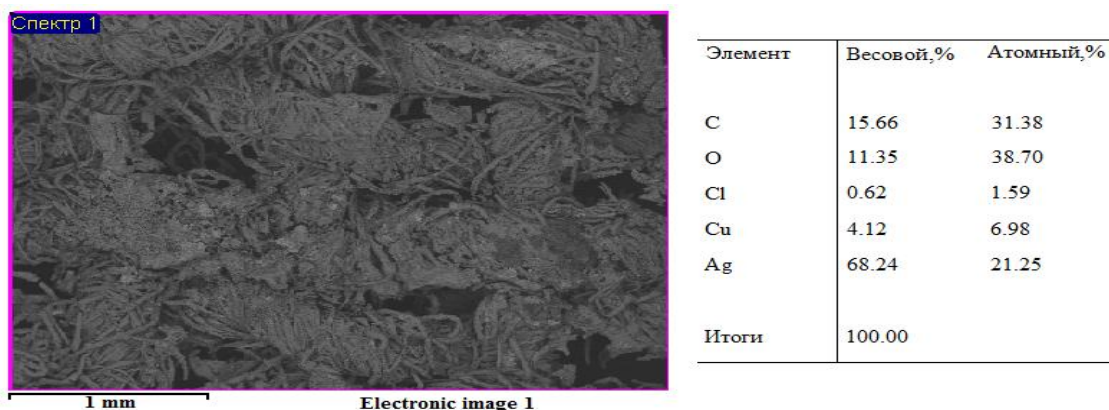
3.44-суретте мақта-мата бетінде алынған қабықша мыс монохлориді екенін көрсететін рентгендік дифрактограммалар көрсетілген. Мұнда мақта-мата бетінде қосылыс түрінде $(C_6H_{10}O_5)_n$ 79,1%, $CuCl$ 20,9% түзіледі.



Сурет 3.44 - Мақта-мата бетіндегі Cu қабықшасының X-ray дифрактограммасы

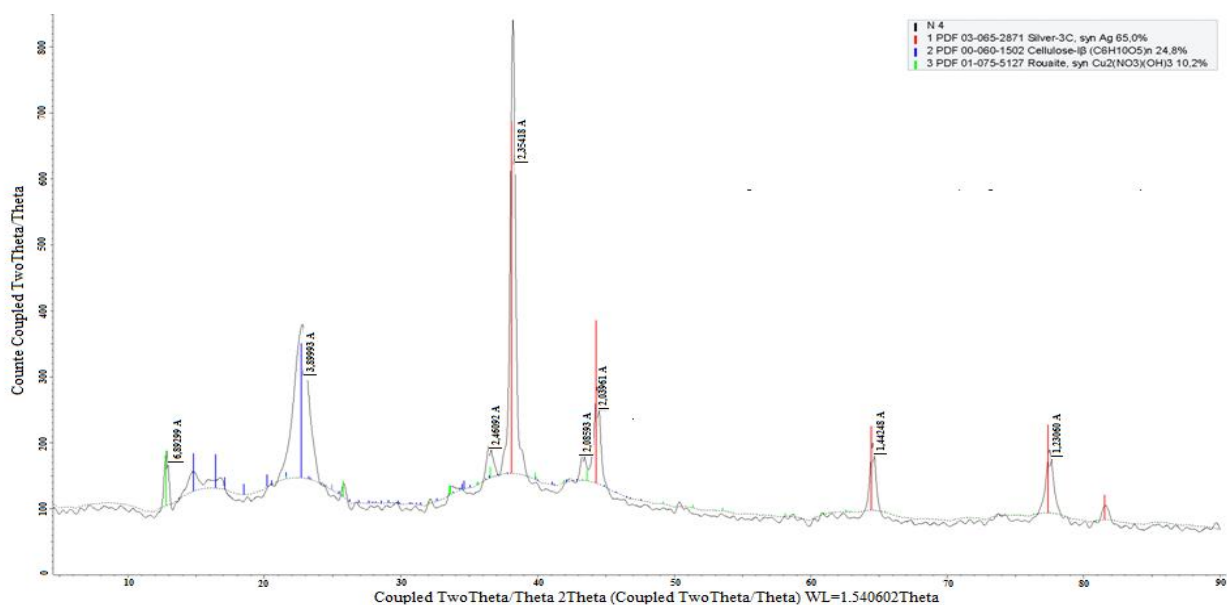
3.45-суретте үлгі бетінде алынған күміс қабықшаның элементтік құрамы мен СЭМ суреттерін көрсетілді. Сканерлеуші электронды микроскоптың нәтижелері бойынша үлгінің бетінде Ag қабықшасы (26,48%) алынды деп айтуға толық негіз бар. Сканерлеуші электронды микроскопта алынған нәтижелерге сәйкес (3.43-сурет), мақта-мата материалдарының бетінде пайда

болған қабықшаның құрылымы күміс, мыс және хлорид иондарынан тұратындығын көруге болады. Сонымен қатар, хлордың құрамына қарай отырып, мыс пен күміс негізінен атомдық күйде болатынын айтуға болады.



Сурет 3.45 - Мақта-мата бетіндегі Ag қабықшасының СЭМ кескіні мен элементтік құрамы

3.46-суретте фотохимиялық процестен кейін пайда болған беткі қабаттың құрамы көрсетілген. Мақта-мата бетінде алынған күміс қабықшаның рентгенді дифрактограммалары целлюлоза бетінде тотықсызданған күмістің мөлшерін көрсетеді. Сонымен қатар, мыс ішінара бастапқы қосылыстар ретінде табылуы мүмкін. Мұнда Ag (65,0%), $(C_6H_{10}O_5)_n$ 24,8%, $Cu_2(NO_3)(OH)_3$ 10,2% үлгісінің беткі қабатының компоненттері берілген.



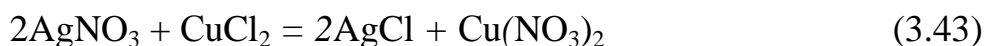
Сурет 3.46 - Мақта-мата бетіндегі Ag қабықшасының X-ray дифрактограммасы

Мақта-мата бетінде алынған мыс (I) хлоридінің жартылай өткізгіш қабықшасы үлгіні одан әрі металдандыру үшін активатор ретінде

пайдаланылды. Яғни, бұл үлгінің бетіне күміс қабықшаны тұндыру үшін активатор ретінде әрекет ететін агент деп айтуға болады. 3.41, 3.42 реакцияларға сәйкес үлгінің бетінде пайда болған CuCl қабықшасын түрлендіру арқылы күміс қабықша алынады (3.37с-сурет).

Алынған қабықшалардың электр өткізгіштігін анықтау үшін DT-830B қарсылық сынағышы қолданылды, ал алынған қабықшалардың гальваникалық жабындарға жарамдылығын анықтау үшін күміс қабықшалардың электр өткізгіштігі өлшенді.

Күміс нитраты ерітіндісінің әсерінен күміс бөлшектерінен тұратын каталикалық орталықтар пайда болады (3.43) және активатор бөлшектерінде мыс пен күміс алмасады.



Бұл жағдайда күміс хлориді фотосезімтал екіншілік жартылай өткізгіш болып табылады, оған күн сәулесінің фотондарының әсерінен тотықсыздану реакциясы жүреді (3.44)



Осылайша, мақта-матаның бетінде күміс қабықшаларының пайда болуы фотохимиялық процестер (3.43) (олар күмістің электр өткізгіш қабықшаларының пайда болуына әкелмейді) және химиялық процестер (3.41, 3.42) (нәтижесінде күмістің электр өткізгіш қабықшасы пайда болады) арқылы жүреді. Екінші процестердің үлесін арттыра отырып, жеткілікті электр өткізгіштігі бар қабықшаларды алуға болады. 1 см қашықтықтағы беткі қабықшаның кедергісі $0,36 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ көрсетті [174].

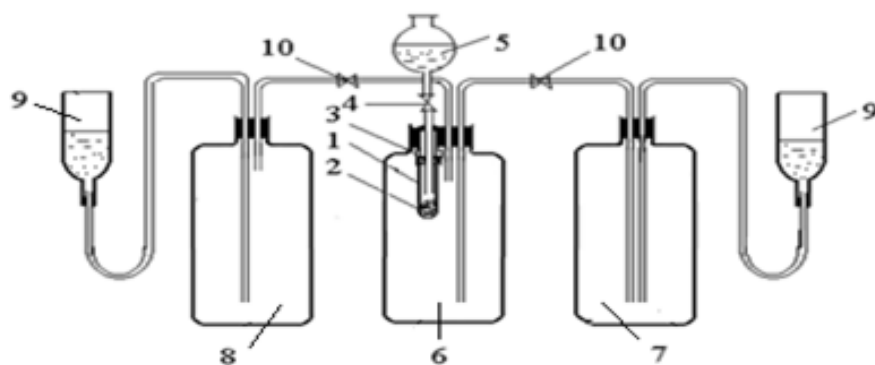
3.7 Газфазалы тотықсыздандырғыш қатысында диэлектрлік материал бетінде химиялық қаптама алу

Химиялық қаптамаларды алуда фотохимиялық тотықсыздандырумен қатар газфазалы тотықсыздандырғышта қолданылды. Өйткені фотохимиялық тотықсыздандыру арқылы алынған химиялық қаптаманың салыстырмалы талдау нәтижелерін алу мақсаты қойылды. Газфазалы тотықсыздандырғыш ретінде фосфин газы қолданылды.

Фосфин газын – ұнтақ күйдегі мырыш фосфидіне қышқылмен әсер ету арқылы алынады. Мысалы, мырыш фосфидін күкірт қышқылымен әрекеттестіріп, фосфин газын және мырыш сульфатын түзеді:



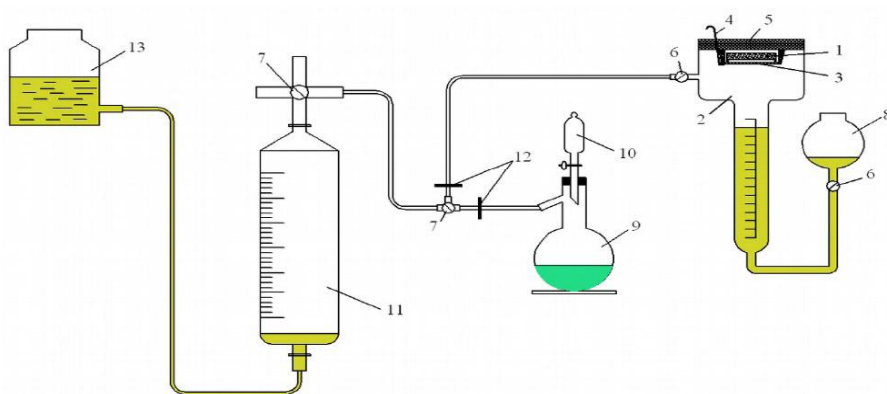
Фосфин газын алу үшін төмендегідей негізгі бөліктерден құралған қондырғы жинақталды (3.47-сурет):



1 - негізгі ыдыс; 2 - фосфидті мырыш; 3 - саңылау; 4,10 – бұранда; 5 – бюретка; 6 - фосфин ыдысы; 7 - аралық ыдыс; 8 - фосфин қабылдауыш; 9 - теңгеруші

Сурет 3.47 – Фосфин газын алуға арналған зертханалық қондырғының сызбасы

Алынған фосфин газын тотықсыздандырғыш ретінде қолдану арқылы химиялық қаптама алу жұмысы орындалды. Жоғарыда айтып өткендей, фосфинді тотықсыздандырғыш ретінде қолданып химиялық қаптама алудағы негізгі мақсат – фотохимиялық тотықсыздандыру арқылы алынған химиялық қаптаманың салыстырмалы талдау нәтижесін алу болып табылады. Осы мақсатта химиялық никелдеу барысында тотықсыздандырғыш ретінде фосфин газын қолдану үшін төмендегідей қондырғы жинақталды (3.48-сурет):



1 – үлгілер; 2 - камералы металдандыру; 3 – оқшаулағыш үлгілері; 4 – фосфинді қабылдаушы; 5 – камера қақпағы; 6,7 – клапан; 8 – теңгеруші; 9 – мыс тұзы ерітіндісі; 10 – бюретка, 11 – өлшем бюреткасы; 12 – қысқыш; 13 – сыйымдылық (фосфин үшін)

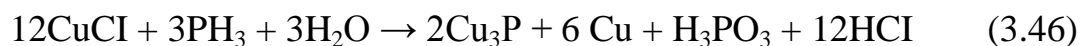
Сурет 3.48 - Диэлектрлік материалдарды металдандыруға арналған қондырғы схемасы

Негізгі принципалды сызба реті бойынша металданатын үлгіні алдымен механикалық өңдеуден өткізіп, майсыздандыру және қышқылмен өңдеу арқылы

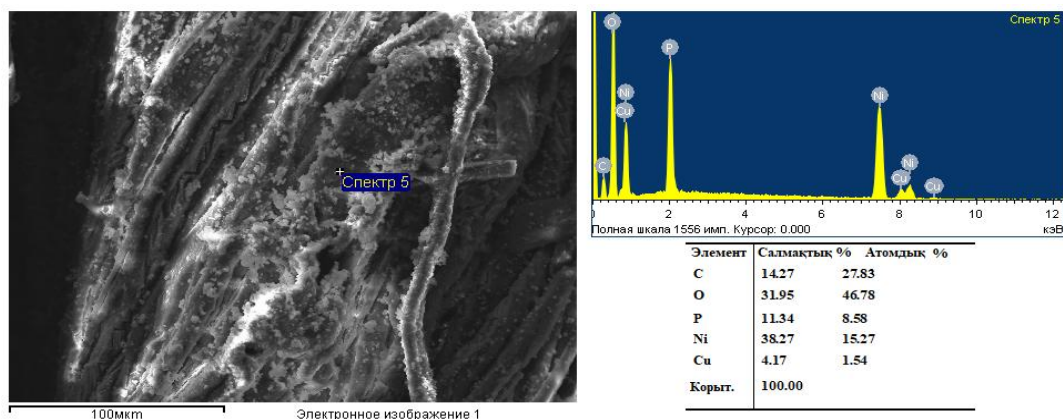
өткізілді. Дистилденген сумен жуылып, кептірілді. Мыс (II) хлоридінің 200г/л ерітіндісіне батырылып (15-20 минут), күн сәулесінде 40 минут ($t=25-30^{\circ}$) фотохимиялық өңдеу жүргізілді. Процесс аяқталған соң, дистилденген суда жуып, қатты кептірмей тұрып химиялық никельдеу ерітіндісіне (15-20 минут, $t=25-30^{\circ}$) батырылды. Процесс аяқталғаннан кейін дистилденген сумен жуылып кептірілді. Ары қарай үлгілер фосфин газы бар камераға (3.48-сурет) орнатылды (1 сағат).

Химиялық никельдеу алдында $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuCl} \rightarrow \text{Cu}_3\text{P}$ механизмі бойынша жүргізілген процестердің нәтижесінде жартылай өткізгіштік қабілеті бар мыс фосфидінің қабықшасы алынды.

3.46 реакцияда бірвалентті мыс хлоридінен элементтік мыс және мыс фосфидінің түзілуі көрсетілген. Бұл өз кезегінде «диэлектрик \rightarrow жартылай өткізгіш \rightarrow өткізгіш» реті бойынша химиялық никельдеуге оңтайлы жағдай қалыптастырады.

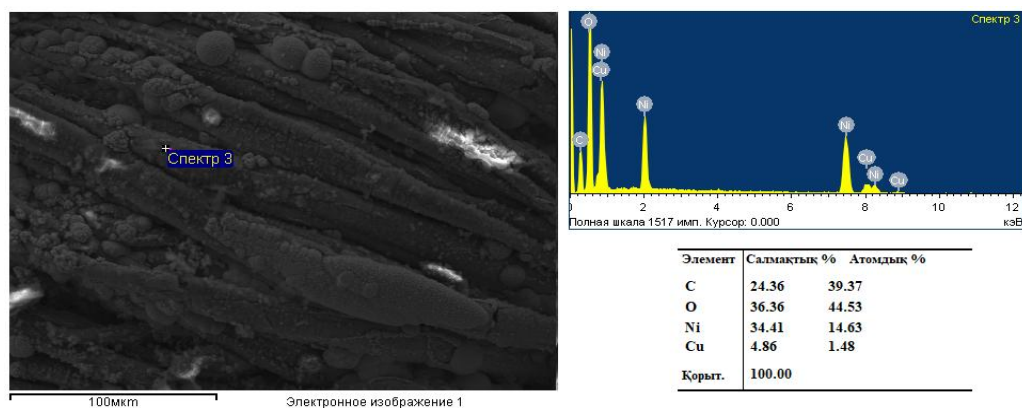


Осылайша фосфин газымен тотықсыздандыру арқылы химиялық никельденген үлгілерге JSM - 6490 LV электронды микроскопының көмегімен талдау жасалып, нәтижелері 3.49-суретте келтірілді.



Сурет 3.49 – Газфазалы тотықсыздандырғыш қатысында химиялық никельденген үлгінің спектрлері мен элементтік құрамы

Ал, газфазалы тотықсыздандырғыш қатысынсыз фотохимиялық активтендіру арқылы химиялық никельденген үлгілердің JSM - 6490 LV электронды микроскопының көмегімен жасалған талдау нәтижелері 3.50-суретте келтірілді.



Сурет 3.50 – Фотохимиялық тотықсыздандыру арқылы химиялық никельденген үлгінің спектрлері мен элементтік құрамы

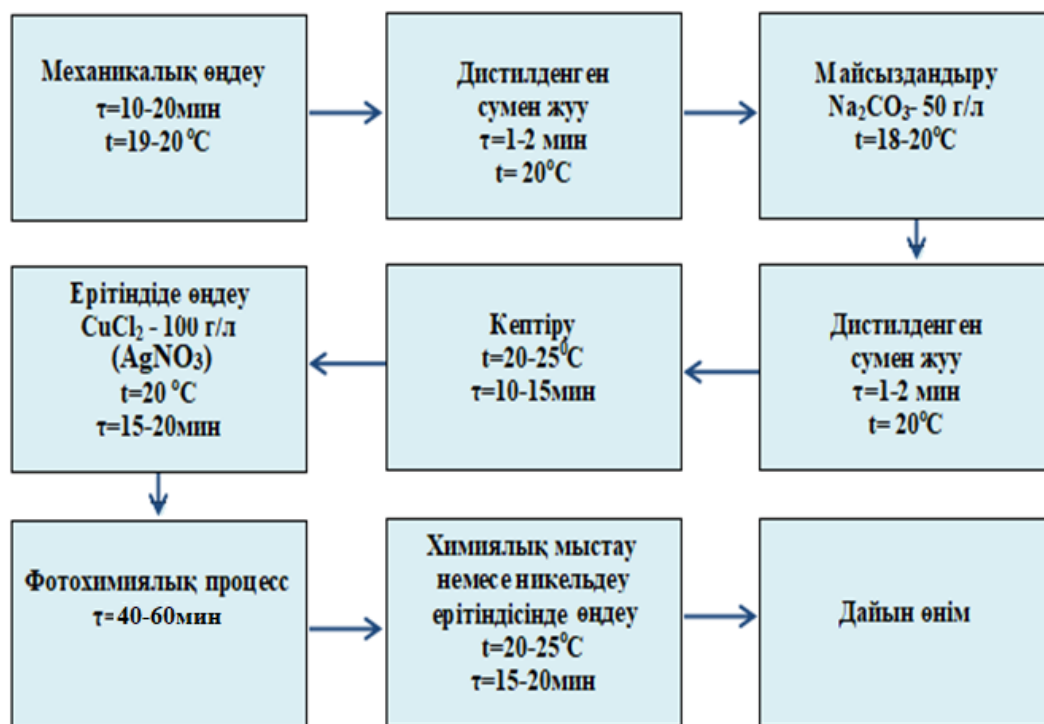
3.49-сурет және 3.50-суреттегі талдау нәтижелеріне сүйене отырып, салыстырмалы қорытынды шығаруға болады. Яғни, газфазалы тотықсыздандырғыш пен фотохимиялық белсендіру арқылы алынған химиялық никель қаптамаларының элементтік құрамы арасында айтарлықтай айырмашылық жоқ екені анықталды. Жалпы, JSM - 6490 LV электронды микроскопының көмегімен жасалған талдау нәтижелері бойынша алынған никель қабықшасы одан әрі талап етілген қалыңдықтағы никель қаптамасын гальваникалық жолмен отырғызуға болады деп тұжырымдауға толық негіз бар.

Алайда, газ фазалы тотықсыздандырғыш ретінде фосфин газын қолдану арқылы химиялық қаптамалар алудың өзіндік кемшіліктері бар. Біріншіден, фосфиннің уыттылығы. Ал, екіншіден процесс жабық қондырғыда жүргізіледі. Сондықтан фосфинді салыстырмалы талдау жасау мақсатында ғана қолданылды.

3.8 Фотохимиялық тотықсыздандыру арқылы қаптама алудың принципіалды сызбасы

Фотохимиялық тотықсыздандыру арқылы химиялық мыс, күміс және никель қаптамаларын алу бірнеше процестерден тұрады. Жоғарыда алынған химиялық қаптамаларды алу барысындағы барлық процестерді жинақтап келгенде процестің негізгі принципіалды сызбасы жасалды.

3.49-суретте фотохимиялық процестерді қолдану арқылы химиялық қаптамалар алудың принципіалды сызбасы көрсетілген.



Сурет 3.51 - Диэлектрлік материалдың бетінде фотохимиялық әдіспен химиялық қаптама алудың принципіалды сызбасы

3 бөлім бойынша тұжырым. Металл және диэлектрлік материалдар бетінде химиялық қаптамалар алудың тиімді фотохимиялық әдістері келтірілген. Яғни, мыс хлориді мен бромиді, күміс нитратының сулы ерітінділеріндегі жұқа қабаттарында жүретін фотохимиялық реакциялардың механизмдері келтірілді.

Мыс хлориді мен бромиді, күміс нитраты күн сәулесінің әсерінен тотығу-тотықсыздану реакциясына түсу мүмкіндігі көрсетілген. Күн сәулесі әсерінен жұқа қабықшаларда алдымен бір валентті қосылыстарға айналады. Олар жартылай өткізгіштік қасиет көрсететіндіктен күн сәулесі квантының әсерінен одан әрі тотықсызданатыны көрсетілді. Фотохимиялық реакцияның жүруі нәтижесінде металдық қаптамалар түзілуінің алғышарты болып табылатын мыс пен күмістің жартылай өткізгіштік бөлшектері сорбциялық қабаттың күн сәулесі әсерінен кебуінен пайда болатындығы дәлелденді. Мыс пен күмістің фотохимиялық тотықсыздану жылдамдығын зерттеу процесінің екі сатыдан тұратын кинетикалық заңдылықтары көрсетілді.

Диэлектрлік материалдарды металдандыруға дейінгі бетті фотохимиялық белсендірудің тиімді әдісі келтірілді.

Мақта-мата бетінде фотохимиялық тотықсыздандыру арқылы алынған мыс және күміс құрамды қаптамаларға элементтік және рентген-фазалық талдау жасалды.

Диэлектрлік материалдар бетінде фотохимиялық әдіс арқылы мыс және күміс құрамды қаптама алудың принципіалды сызбасы ұсынылды.

4 ФОТОХИМИЯЛЫҚ ЖОЛМЕН АЛЫНҒАН ҚАПТАМАЛАРДЫҢ ҚАЛЫҢДЫҒЫН, ДОЗИМЕТРЛІК КӨРСЕТКІШТЕРІН, БАКТЕРИЯҒА ҚАРСЫ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ МАТЕМАТИКАЛЫҚ ӨРНЕКТЕЛУІ

4.1 Фотохимиялық қабықшалардың қалыңдығын анықтау

Алынған мыс пен күміс қабықшаларының қалыңдығы бірқатар факторларға байланысты: жарық сәулелерінің интенсивтілігіне, мата бетінің құрылымына, металл иондарының концентрациясына, тотықсыздану дәрежесіне, кептіру температурасына және қоспалардың болуына.

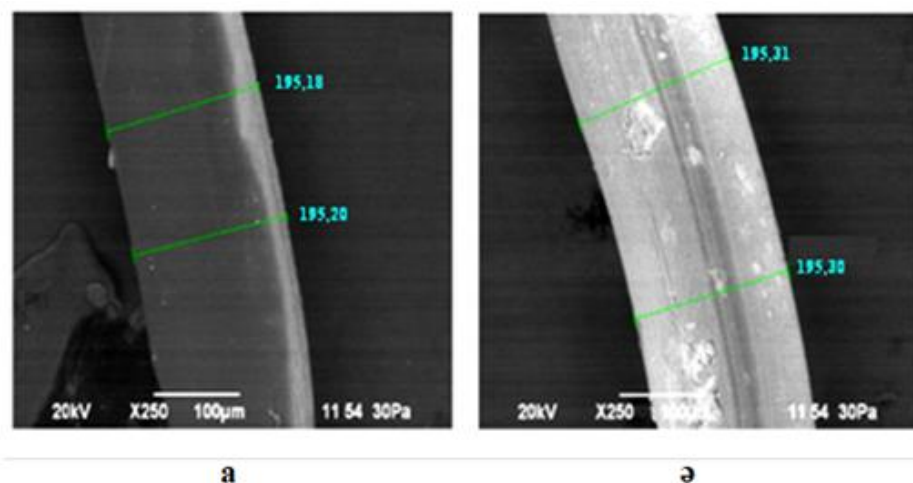
Электрлік қаптауда қолданылатын әдеттегі әдістер қалыңдығы кем дегенде бірнеше микрометр болатын жабындарға немесе жабындардың белгілі бір түріне қолданылады. Оларды қолдану әсіресе, диэлектрлік материалдар бетіне химиялық немесе фотохимиялық әдістермен түскен ультра жұқа қабықшалардың қалыңдығын анықтау кезінде қиынға соғады.

Сондықтан, осы жағдайлар үшін қабықшаларды қоюға дейінгі және кейін жіп тәрізді үлгілердің (куәгерлердің) электронды бейнелерін алу арқылы қабықшалардың қалыңдығын анықтайтын әдістеме әзірленді. Қабыршықтарды тұндыру нәтижесінде жіп диаметрінің өзгеруі шөгінді қабықшаның қалыңдығын анықтауға мүмкіндік береді. Бұл жағдайда жіпті кескіннің бір жақтауына орналастыру қажет, ал жіпке перпендикуляр емес курсордың орналасуымен байланысты қателерді болдырмау үшін 5-7 арасынан минималды мән таңдалған өлшемдер алынды.

Қазіргі уақытта электронды микроскоптар шығарылуда, бұл наноөлшемді бөлшектердің электрондық кескіндерін алуға мүмкіндік береді. Сондықтан әдістің мүмкіндіктері өте жіңішке жіптердің беріктігімен және оларға жабындарды жағу мүмкіндігімен байланысты. Іс жүзінде осы мақсаттар үшін диаметрі кемінде 50 мкм болатын жіптерді қолдануға болады.

Тәжірибелерде орташа диаметрі 200 мкм болатын полистирол жіпшесін қолданылды. Біртекті гидрофильді бетті алу үшін жіпшелерді 150 г/л хром ангидридi және 10 мл/л күкірт қышқылы ($t = 65^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10$ сек) бар ерітіндіге тұндырмас бұрын өңделді. Осыдан кейін оларды дистилденген сумен жуып, құрамындағы ерітіндіге ауыстырды, г/л: натрий гидроксиді - 50, натрий метасиликаты - 20, натрий пирофосфаты - 20, сульфано́л NP-1; $t = 90^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10$ мин. Содан кейін жіптің үлгілері ыстық және суық ағын сумен мұқият жуылып, 40°C температурада кептіру пешінде 30 минут кептірілді.

Осылайша дайындалған бастапқы жіптер сыналған үлгінің бір жағында желімделеді және онымен барлық технологиялық операциялардан өтеді. 4.1-суретте JSM - 6490 LV электронды микроскопының көмегімен алынған осындай жіптің электронды кескіні көрсетілген.



Сурет 4.1 - Қабықшаны қондырғанға дейінгі (а) және қабықшаны қондырғаннан кейінгі (ә) жіптің электрондық кескіндері

Суреттен жіптің диаметрінің ұлғаюы 100-130 нм құрайды, сондықтан қабықша қалыңдығы 50-65 нм құрайды [150].

4.2 Фотохимиялық қаптамаларға дозиметрлік талдау жасау

Диэлектрлік материалдар бетін фотохимиялық белсендіру арқылы алынған химиялық қаптамаларға алғаш рет дозиметрлік талдау жасалды. Дозиметрлік талдау жасаудың мақсаты - металданған диэлектрлік материалдар бойынша гамма-сәулеленудің эквивалентті мөлшерінің қуатын өлшеу. Дозиметрлік талдау «Ұлттық сараптама орталығы» мекемесінің радиологиялық зертханасында жүргізілді. Талдауды жүргізу барысында ДКГ-02У «Арбитр» №5415 маркалы дозиметр құрылғысы қолданылды. Дозиметрлік талдау үшін зерттеу объектісі ретінде фотохимиялық жолмен алынған химиялық қаптамалар алынды (3 үлгі: мысталған шыны, мысталған пластмасса, мысталған мақта-мата).

1. Фотохимиялық белсендіру арқылы алынған химиялық мысталған мақта-мата үлгісіне жасалған дозиметрлік талдау нәтижесі 4.1-кестеде келтірілген және радиологиялық зертхана хаттамасымен (№10-пл/д-2) расталған (Қосымша П).

2. Фотохимиялық белсендіру арқылы алынған химиялық мысталған пластмасса үлгісіне жасалған дозиметрлік талдау нәтижесі 4.1-кестеде келтірілген және радиологиялық зертхана хаттамасымен (№10-пл/д) расталған (Қосымша Р).

3. Фотохимиялық белсендіру арқылы алынған химиялық мысталған шыны үлгісіне жасалған дозиметрлік талдау нәтижесі 4.1-кестеде келтірілген және радиологиялық зертхана хаттамасымен (№10-пл/д-1) расталған (Қосымша С).

Кесте 4.1 – Фотохимиялық қаптамалардың дозиметрлік өлшеу нәтижелері

Зерттелген объект	Экспозициялық дозаның өлшенген қуаты (мкЗв/сағ)	Экспозициялық дозаның рауалы қуаты (мкЗв/сағ)
	Еденнен жоғары (топырақтан) 0,1м	
Металданған мақта-мата	0,11	0,2
Металданған пластмасса	0,10	0,2
Металданған шыны	0,10	0,2

4.3 Металданған үлгілердің бактерияға қарсы қасиетін зерттеу

Бактерицидті қаптамалардың ерекшелігі – олардың қаттылық деңгейінің және тазалық сақтау қасиетінің жоғарылығында. Зерттеу жұмысында үлгі ретінде мақта-матасы қолданылды. Алынған мақта-мата үлгісіне мыс және күміс иондары фотохимиялық әдіспен енгізіліп, олардың бактерицидті қасиеті зерттелді. Мыстың және күмістің иондары металл емес материал бетіне енгенде өзінің қасиетін сақтап тұратындығы белгілі. Мұндай қаптамалар мыңдаған бактерияларды жоюға қабілетті. Үлгілер мыс (II) хлориді және күміс нитраты ерітіндісіне 3–5 минут батырылып, одан кейін күн сәулесінде кептіру арқылы яғни, фотохимиялық өңдеу арқылы дайындалды. Өңделген үлгілердің бактерияға қарсы қасиеттерін зерттеу екі бағытта жүргізілді:

- бірінші, фотохимиялық жолмен өңделген үлгінің қалыпты жағдайдағы яғни, жуылмаған күйдегі бактерицидтік қасиеті;
- екінші, бетінде қаптамасы бар үлгіні дистилденген сумен 5 реттік жуылғаннан кейінгі бактерицидтік қасиеті.

Фотохимиялық жолмен өңделген үлгілердің бетінде алынған мыс және күміс нанобөлшекті қаптамалар құрылымы заманауи қондырғы растрлі электронды микроскопта (РЭМ) бақыланды. Зерттеу барысында фотохимиялық жолмен алынған мыс және күміс қабықшалары бар үлгілердің жоғары бактерицидтік қасиет көрсететіні анықталды.

Ғылым мен техниканың дамуының салдарынан конструкторлық материалға сұраныс пен талаптар және шарттар көбейіп дами түсті. Сондай материалдардың ішіне әр түрлі металл және металл емес материалдарға яғни диэлектрлік материалдарға енгізілген қаптамалар да кіреді. Диэлектрлік материал бетіне қондырылған мыс пен күміс иондары бактерицидтік қасиеті бар нанокомпозит болып есептеледі. Тамақ өнеркәсібінде, фармация мен санитарлық материалдар өндіруде, медицинада мыс пен күміс иондары жоғары сұранысқа ие болып отыр. Осы тұрғыда мыс пен күмістің бактерицидтік қасиет көрсететін қаптамаларын дайындаудың практикалық құндылығы жоғары. Жалпы аталған металдардың бактерицидтік қасиетіне байланысты ертеден қолданылғандығы туралы мәліметтер жеткілікті. Үлгі бетін фотохимиялық белсендіріп аздап алтын хлориді қосылған күміс ерітіндісіне батырғанда, үлгі бетінде күміс және алтын нанобөлшектері пайда болады. Үлгі бетінде пайда болған нанобөлшектің бактерицидтік қасиеті жоғары, яғни ауадағы

бактерияларға қарсы қабілеті күшті. Тарихқа үңілсек, шумерлік мәдениетке ғылыми тұрғыда зерттеулер жүргізгенде мыс пен күміс қоспасынан жасалған емдеуге арналған ыдыстар табылған [175]. Қазіргі заманда бактерицидтік қасиеті бар күмістің нанобөлшектері түрлі медициналық және тұрмыстық арнайы тағайындалған. Мұндай материалдардан медицинада сүлгі, операцияға арналған жіптер, спорттық киімдер мен әскери пішіндер, қару-жарак жапқыштары т.б. жасайды. Ақпарат бойынша күміс нанобөлшектері бар шұлықтар дүниежүзілік космостық станцияда ғарышкерлер киеді, ол Ресейде тұрақты шығарылады.

Микроағалардың айтарлықтай кең және әр түрлі тобын бактериялар құрайды. Олар табиғатта ең кеңінен таралған микроағзалар тобына жататынын және сол арада өте үлкен әрі алуан түрлі болатын, дүниедегі микроскопиялық тірі ағзаларға жататын дарақтар болып табылады [176]. Бактерияларды бейнесіне қарай үш түрге бөледі: шар тәрізді, таяқша тәрізді және бүгілген. Ең ұсақ түріне шар тәрізді бактерияларды кокка (*Coccus*), моно- немесе микрококка (*Micrococcus*), диплококка (*Diplococcus*) жатқызады. Олардың мөлшерлері ең кемінде 0,1 мкм (яғни 0,0001 мм) болады. Ал, таяқша тәрізді бактериялар — бұл ең көп және әр түрлі топтағы бактерия. Бүгілген бактериялар жасуша бейнесіне және айналым санына байланысты вибриондар, спиральдар, спирохетті деп үшке бөлінеді [177].

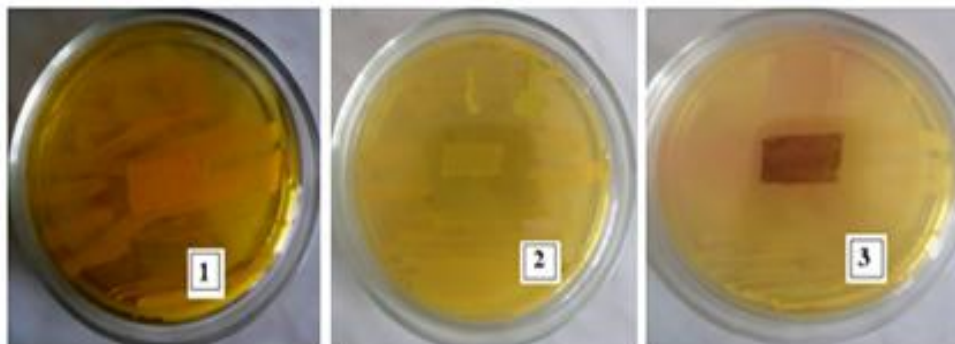
Қазіргі кезде нақты ғылыми дәлелдер бойынша, заттың өте кішкентай бөлшегін алсақ, яғни наноөлшемді бөлшегін қарасақ, онда мүлде басқа жаңа қасиетке ие бола алады. Нанобөлшек дегенді заттың ұсақ бөлшегі деп қарастыруға болады. Металдардың нанобөлшектері бірқатар ерекшеліктерге ие болып табылады. Мысалы, реакцияға түсу белсенділігі жоғары, жоғары бейімділікпен ион алмасу мен атомдық алмасуға түсе алуы. Сол себепті металл нанобөлшектерін ылғал ерітінділер күйінде қолданылады. Әртүрлі материалдар бетінде сіңірілетін ұсақ бөлшектер (молекула, атом, ион) беттік қатынас түзуі мүмкін. Бұл өз кезегінде пайдалы жаңа қасиеттері бар заттар мен материалдар әзірлеуге септігін тигізеді [178].

Мыс пен күміс тұздары ерітіндісі арқылы фотохимиялық жолмен өңделген диэлектрлік үлгілердің бактерияға жойылымдық қасиеттерін зерттеу үшін металданған шыны, пластмасса және мақта-мата үлгілерінің ішінен мақта-мата бетінде алынған мысталған, күмістелген үлгілерді алдық. Үлгілерді алдын-ала дайындалған ерітіндіді 3–5 минут біркелкі ұстап, күн сәулесі тікелей түсетін орында кептірілді. Содан кейін үлгілердегі мыс және күміс қаптамасының бактерицидтік қасиетіне зерттеулер жүргізілді. Фотохимиялық жолмен өңделіп, қабықшалы үлгілердің бактерияға қарсы қабілетін зерттеу үшін 1 л дистилденген суға 40 г агар ұнтағын салып, 3 минут қайнатамыз. Оны дәкеден сүзіп, сосын залалсыздандыру жүргіземіз. Осы тәртіппен дайындалған ортаны 40–45⁰С-қа салқындатып, 6мл өлшеп аламызда Петри ыдысына құйып, осы ерітіндіге зерттелуші үлгілерді мұқият батырып қоямыз.

Мыс және күміс құрамды қабықшалардың бактерицидтік қасиеттерін зерттеу үшін Сырдария университеті, инновациялық ғылыми зерттеу орталығы

«Бактериология» зертханасынан *S.epidermidis* ATCC 14990 бактериясының штаммдары алынып, зерттеу жұмыстары жүргізілді.

Бетінде мыс және күміс қабықшасы бар үлгілерді дистилденген сумен 5 реттен жуып, Петри табақшасында дайындалған (ЖСА - сарыуыз-тұзды агар – стафилококкты микроағзаларға арналған орта) агар ортасына салынғандағы бастапқы көріністері 4.2-суретте көрсетілген. Мұнда қабықшалы мақта-маталардың бактерияға қарсы қасиетін зерттеу *S.epidermidis* ATCC 14990 тест-мәдениеттерін қолдана отырып жүргізілді.



1) қабықшасыз үлгі; 2) мыс қабықшалы үлгі; 3) күміс қабықшалы үлгі

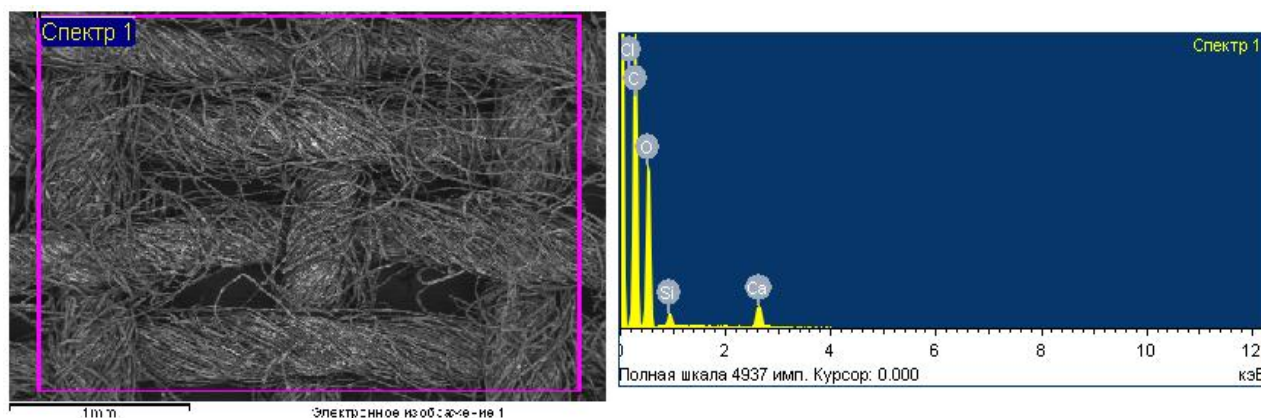
Сурет 4.2 – Бетінде қабықшасы бар мақта-мата үлгілерінің агар ортасындағы бастапқы жағдайы

Фотохимиялық жолмен алынған мыс және күміс қаптамаларының бактерицидтік қасиетін зерттеу үшін алдымен бактериялардың таралуына қолайлы орта жасадық. Содан кейін зерттелетін үлгілердің жуылмаған қабықшасы бар және 5 реттік жуылғаннан кейінгі үлгілері салыстыру мақсатында алдық. Мұнда өте жұқа қабықшалы яғни, наноөлшемді металл бөлшектері бар үлгілердің бактерицидтік қасиеті толыққанды зерттелді.

Зерттеу жұмыстарын жүргізу барысында бірнеше үлгілер алдық. Алынған қаптамалардың құрамын анықтау мақсатында РЭМ (растрлы электронды микроскоп) арқылы зерттеулер жүргізілді. Олардың элементтік құрамын, салмақтық және пайыздық көрсеткіштерін талдадық. Талдау нәтижелері 4.2-4.4 кестелерде келтірілген. Сондай-ақ, алынған үлгілерге микроқұрылымдық талдау жүргізілді. Талдау нәтижелері суреттерде көрсетілген. 4.5-суретте өңделмеген, яғни бастапқы мақта-мата үлгісі, 4.6 және 4.8 суреттерде фотохимиялық жолмен өңделген мақта-мата үлгілерінің бетінде мыс және күміс қабықшалары алынған үлгілер берілген. 4.3-суретте күн сәулесімен өңделмеген, бактерицидтік қабықшасы жоқ мақта-мата үлгісі келтірілген. Суреттен көрініп тұрғанындай, микроағзалардың үлгіде және оның айналасында түзілгені айқын көрініп тұр. Ал, 4.5-4.7 суреттерде мыс және күміс ерітінділерімен өңделіп, күн сәулесімен өңделген үлгілердің бактерицидтік қасиетіне зерттеу жүргізілді. Суреттен көріп тұрғанымыздай, мұнда микроағзалардың үлгі бетінде түзілмегенін көруімізге болады.

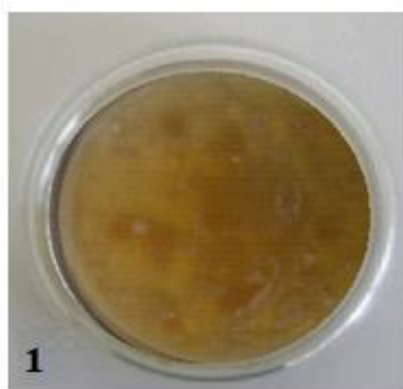
Кесте 4.2 - Бастапқы мақтамата (қаптамасыз) үлгісінің элементтік құрамы

Элемент	Салмақтық, %	Атомдық, %
С	56,40	63,87
О	41,77	35,52
Н	1,33	0,50
Са	0,49	0,10
Барлығы	100.00	



Сурет 4.3 - Бастапқы мақта-матаның элементтік және салмақтық көрсеткіштері бойынша микроқұрылымдық талдауы

Үлгіде және оның айналасында микроағзалардың өсімі байқалып тұр. Яғни, Петри табақшасындағы бактериялардың өсуі үшін дайындалған агар ортасына дистилденген сумен жуылып тазартылған мақта-мата үлгілерін салғанда бактериялардың өсімі анық байқалып тұр (4.4-сурет).



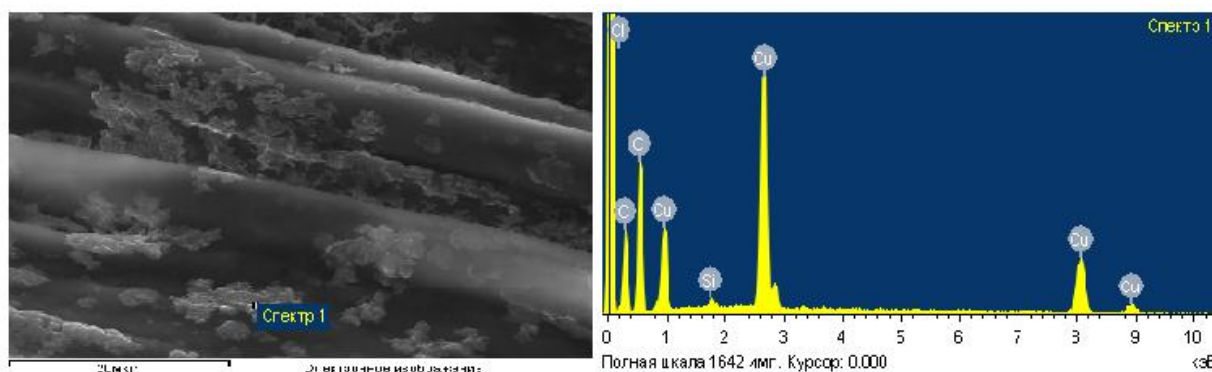
Сурет 4.4 – Бастапқы бактерицидтік қабықшасы жоқ мақта-мата үлгі

Микроқұрылымдық талдау нәтижелерінен көрініп тұрғанындай, мақта-мата құрамында тіпті наноөлшемді мыс және күміс металдары жоқ. Бұл мұндағы бактериялардың өсуіне қолайлы жағдай орнағанын білдіреді.

Екінші кезекте мыс қабықшасы бар мақта-матаның бактерияға қарсы қабілетін зерттедік. Оның нәтижесін 4.6-суретте анық көрініп тұр.

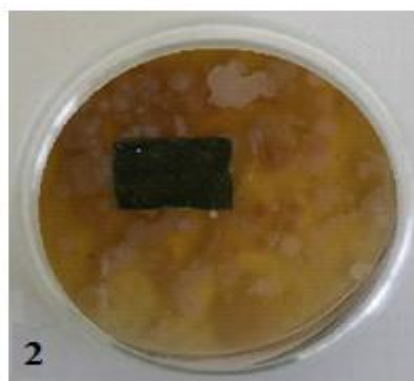
Кесте 4.3 – Мыс қабықшасымен қапталған күн сәулесінде кептірілген үлгінің элементтік құрамы

Элемент	Массалық, %	Атомдық, %
C	42,60	59,09
O	33,41	33,26
Cu	17,46	4,58
Cl	6,52	3,06
Барлығы	100	



Сурет 4.5 - Мыс қабықшасымен бар мақта-матаның элементтік және салмақтық көрсеткіштері бойынша микроқұрылымдық талдауы

Бетінде мыс қабықшасы бар мақта-мата үлгінің бактериологиялық жойылымдық қабілетін 4.6-суреттен байқауға болады.

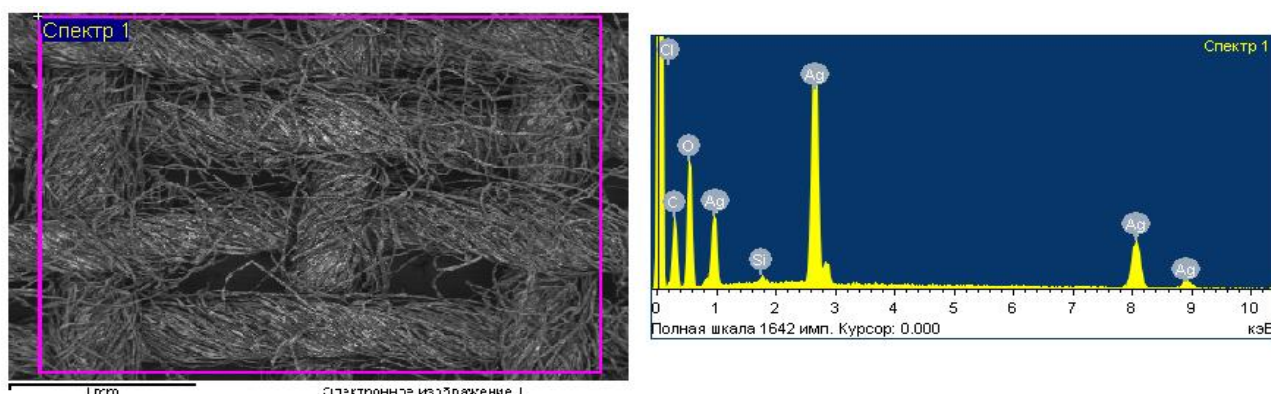


Сурет 4.6 – Бетінде мыс қабықшасы бар мақта-мата материалынан дайындалған үлгі

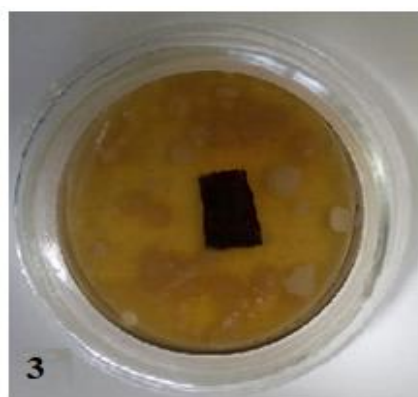
Мыс қабықшасы бар үлгіде және оның айналасында микроағзалардың өсімі байқалып тұрған жоқ. Яғни, Петри табақшасындағы мыс қабықшалы мақта-матаның бактериялардың таралуына қарсы қабілеті жоғары болып табылады. Келесі тәжірибеде күміс қабықшалы мақта-мата үлгілерінің бактерияға қарсы қасиетін зерттедік. Бұл зерттеу тәжірибесінің нәтижесі 4.8-суретте айқын көрініс тапқан.

Кесте 4.4 – Күміс қабықшасымен қапталған күн сәулесінде кептірілген үлгінің элементтік құрамы

Элемент	Массалық, %	Атомдық, %
C	12,35	37,50
O	15,66	36,01
P	0,62	0,68
Ag	71,36	25,79
Барлығы	100.00	



Сурет 4.7 - Күміс қабықшасымен бар мақта-матаның элементтік және салмақтық көрсеткіштері бойынша микроқұрылымдық талдауы



Сурет 4.8 - Бетінде күміс қабықшасы бар мақта-мата материалынан дайындалған үлгі

Мақта-мата бетіне фотохимиялық әдіспен тұндырылған мыс және күміс құрамды қаптамалардың бактерицидтік қабілетін анықтау мақсатында 2.13 теңдеу көмегімен редуция факторы (RF) бойынша есептеулер жүргізіліп, қаптамалардың құрамына қарай әртүрлі сандық мәліметтер алынып, нәтижесі 4.5-кестеде келтірілді [179].

Бетінде мыс және күміс құрамды қаптамасы бар мақта-мата үлгілердің бактерияға қарсы жойылымдық қасиетінің жоғары екендігі 4.5-кестедегі сандық көрсеткіштермен нақтыланып тұр.

Кесте 4.5 – Мыс және күміс құрамды қаптамалардың бактерияға қарсы жойылымдық қасиеттеріне жүргізілген зерттеу нәтижелері

Үлгі нөмірі	Қабықша құрамы	Нәтиже
		<i>S.epidermidis</i>
1	Бастапқы үлгі	0
2	Күміс	24мм (100%)
3	Мыс-күміс	22мм (91%)
4	Мыс	19мм (82%)

Күміс қабықшасы бар мақта-мата үлгісінде және оның айналасында микроағзалардың өсімі байқалып тұрған жоқ. Демек, Петри табақшасындағы күміс қабықшалы мақта-матаның бактериялардың таралуына қарсы қабілеті жоғары болып табылады.

Жоғарыда келтірілген зерттеу жұмысының нәтижелері өндіріс орындарында өндірістік-тәжірибелік сынақтан өткізіліп, енгізу актілерімен бекітілген. «Azala Textile» ЖШС, (17.02.2020ж., қосымша А) және «Шымкент механика зауыты» ЖШС, (20.04.2020ж., қосымша Ә).

4.4 Мыс (II) хлоридінің металдық мысқа дейін тотықсыздану процесі бойынша тәжірибелік мәліметтердің математикалық өңделуі

Диэлектрлік бетте металл қаптамаларын алу үшін алдымен каталитикалық қабат қондыру барысында жүзеге асатын мыс (II) хлоридінің мыс монохлоридіне дейін, одан әрі металдық мысқа дейін тотықсыздану процесін жүргізу маңызды болып табылады. Сондықтан диэлектрлік материалдар бетінде, оның ішінде мақта-мата материалдарының бетінде металл қаптамалар алу үшін зертханалық жағдайда жүргізілген тәжірибелік зерттеу жұмыстарынан алынған нәтижелердің нақтылығы мен шынайылығын анықтау мақсатында математикалық жолмен өңдеудің әдістері де қарастырылды.

Мыс (II) хлоридінің металдық мысқа дейін тотықсыздану үрдісінің тәжірибелік жұмыстар барысында табылған көрсеткіштердің нақтылығымен растығына көз жеткізу мақсатында математикалық жоспарлау әдісі қолданылды. Ол үшін 2-реттік ортогоналды жоспар негізінде төмендегідей жағдайда жүргізілді: жоғары шекті өлшем $\alpha=1$, төменгі шекті өлшем $\alpha=-1$, жалпы тәжірибелер саны $N=8$. y -үлгінің қараю дәрежесі, %, келесі жағдайларда: x_1 - температура (25-40°C), x_2 -қараю үрдісінің ұзақтығы (40-60 мин) x_3 - мыс хлоридінің концентрациясы (5-20%) (4.6-кесте).

Алынған регрессия теңдеуінің коэффициенттерінің маңыздылығы Стьюдента критерий бойынша, ал шынайылығы Фишер критерий арқылы тексерілді. Жасалынған математикалық жоспарлау әдісінің негізінде алынған регрессия теңдеуі:

$$y=68,30+0,61x_1+x_2+4,84x_3-0,46x_1^2-0,75x_2^2-2,15x_3^2 \quad (4.1)$$

Кесте 4.6–Мыс хлоридімен өңделген үлгінің қараю үрдісінің математикалық жоспарлау матрицасы

x ₁	x ₂	x ₃	y ₁ (Кр)
1	1	1	52,75
-1	1	1	54,12
1	-1	1	57,41
-1	-1	1	59,21
1	1	-1	63,32
-1	1	-1	65,50
1	-1	-1	67,10
-1	-1	-1	68,30

Кесте 4.7 - Регрессия теңдеуінің коэффициенттері

Коэффициент	y ₁	Коэффициент	y ₁	Коэффициент	y ₁
b ₀	68,30	b ₁₂	-0,256	b ₂₂	-0,758
b ₁	0,543	b ₁₃	0,122	b ₃₃	-2,127
b ₂	1,002	b ₂₃	0,023	-	-
b ₃	2,635	b ₁₁	-0,469	-	-

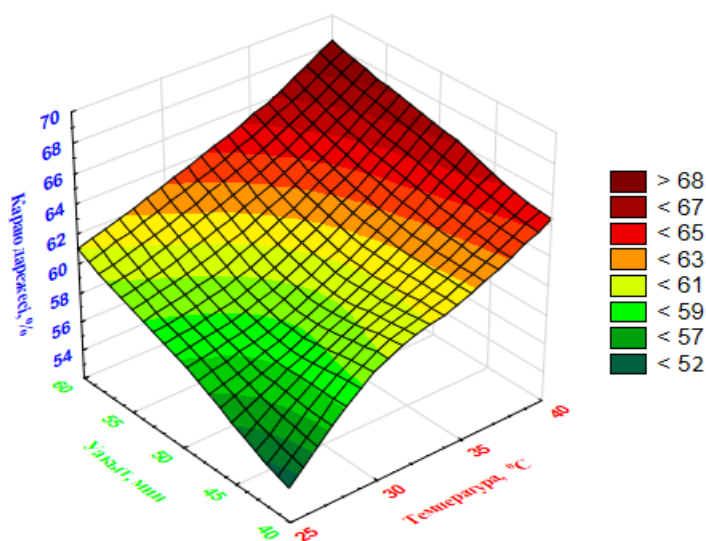
Мыс (II) хлоридінің металдық мысқа дейін тотықсыздану процесінің математикалық функция көмегімен өңделген тәжірибелік мәліметтер 4.8-4.9 кестелерде көрсетілген. Мыс (II) хлоридімен өңделген үлгінің қараю процесінің сызықтық математикалық функция негізінде өрнектеудің теңдеуі келтірілген:

$$z=17,7314+0,4802x+0,2011y \quad (4.2)$$

Кесте 4.8 - Мыс (II) хлоридімен өңделген үлгінің қараю дәрежесінің температура мен уақыттың өзгеруіне тәуелділігі

Температура, °С	Уақыт, мин	Үлгінің қараю дәрежесі, %	Температура, °С	Уақыт, мин	Үлгінің қараю дәрежесі, %
25	40	52,7	35	40	62,5
25	50	54,1	35	50	62,9
25	60	57,4	35	60	64,2
30	40	59,2	40	40	65,5
30	50	60,4	40	50	67,1
30	60	61,1	40	60	68,3

4.7-кестедегі мәліметтер процестегі температура көтеріліп, уақыт артқан сайын мыс (II) хлоридімен өңделген үлгілердің қараю дәрежесі артатынын көрсетеді. Осы мәліметтер бойынша мыс (II) хлоридімен өңделген үлгілердің қараю дәрежесінің математикалық өңделген нұсқасы 4.9-суретте көрсетілген.



Сурет 4.9 - Мыс (II) хлоридімен өңделген үлгінің қараю дәрежесінің температура мен уақыт өзгерісіне тәуелділігі

4.9-суреттегі мәліметтерге қарап, мыс (II) хлоридімен өңделген үлгілердің қараю процесінде температура мен уақыт әсерінен қараю дәрежесінің артуы жазықтықтың квадраттық көрінісінің жасыл түстен қанық қызыл түске ауысуымен сипатталады.

Мыс (II) хлоридінің металдық мысқа дейінгі тотықсыздану процесінің сызықтық математикалық функция негізінде өрнектеудің теңдеуі келтірілген:

$$z=3,375+0,0066x+0,01254y \quad (4.3)$$

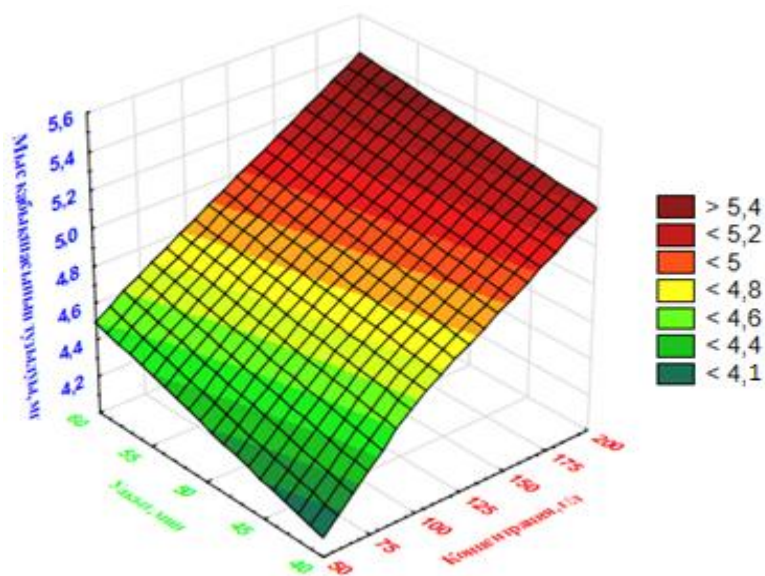
Жалпы мақта-мата бетінде мыс хлоридінің тотықсыздануы бойынша алынған тәжірибелік мәліметтер арқылы математикалық өңдеу жүргізілді

Кесте 4.9 - Мыс (II) хлоридінің тотықсыздануы нәтижесінде металдық мыс түзілуінің концентрация мен уақыттың өзгеруіне тәуелділігі

Концентрация, г/л	Уақыт, мин	Түзілген мыстың массасы, мг	Концентрация, г/л	Уақыт, мин	Түзілген мыстың массасы, мг
50	40	4,1	150	40	4,9
50	50	4,3	150	50	5,0
50	60	4,5	150	60	5,1
100	40	4,6	200	40	5,2
100	50	4,7	200	50	5,3
100	60	4,8	200	60	5,4

4.9-кестеде келтірілген мәліметтер процестегі концентрация көтеріліп, уақыт артқан сайын мыс (II) хлоридінің тотықсыздануы нәтижесінде концентрацияның артатынын көрсетеді. Осы мәліметтер бойынша

концентрация өзгеруінің математикалық өңделген нұсқасы 4.10-суретте көрсетілген.



Сурет 4.10 - Мыс (II) хлоридінің тотықсыздануы нәтижесінде концентрация өзгеруінің математикалық өңделуі

Жоғарыдағы 4.10-суреттегі мәліметтерге қарап, мыс (II) хлоридінің тотықсыздануы нәтижесінде концентрация мен уақыт әсерінен концентрация өзгеруінің жоғарылауы жазықтықтың квадраттық көрінісінің жасыл түстен қанық қызыл түске ауысуымен сипатталады.

4 бөлім бойынша тұжырым. Бұл бөлімде диэлектрлік материалдарға отырғызылған мыс және күміс құрамдас қабықшалардың бактерицидтік қасиеттері зерттелді. Фотохимиялық жолмен алынған мыс және күміс құрамды қабықшалары бар үлгі ретінде алынған мақта-матаның бактерияға қарсы қабілетін зерттеу мақсатында олардың микроағзаларға тұрақтылығы және оларды жою қабілеті *Staphylococcus epidermidis* бактериясына қатысты Эндо және агар тағамдық орталарын қолдана отырып зерттелді. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей бұл қабықшалардың бөлме температурасында микроағзаларға қарсылық тұрақтылығы, бұл қабықшалардың бактерияға қарсы қабілетінің яғни бактерицидтік қасиетінің жоғары екені көрсетті. Сонымен қатар, алынған қаптамалардың қалыңдығын анықтау әдісі мен қаптамаларға дозиметрлік талдау нәтижелері ұсынылды. Мыс (II) хлоридінің тотықсыздануы нәтижесінде металдық мыс түзілу процесі бойынша алынған тәжірибелік мәліметтердің нақтылығы мен дұрыстығын анықтау мақсатында математикалық жоспарлау әдістері қолданылып, сызықтық және квадраттық функциялар орнатылды.

ҚОРЫТЫНДЫ

Фотохимиялық процестерді қолдану арқылы химиялық қаптамалар технологиясын әзірлеу бойынша жүргізілген диссертациялық жұмыста төмендегідей қорытындылар жасалды:

1. Фотохимиялық тотықсыздану процесін жүзеге асырудың оңтайлы параметрлері (CuCl_2 концентрациясы бойынша 50-200г/л, AgNO_3 1-20 г/л, уақыт бойынша 40-60минут, температура бойынша 25-40⁰С, күн сәулесі ағынының тығыздығы бойынша CuCl_2 -1000-1200Вт/м², AgNO_3 - 500-600Вт/м²) анықталды.

2. Алғаш рет мақта-мата бетіне жартылай өткізгіш мыс (I) хлориді енгізіліп, мыс монохлоридін трансформациялау нәтижесінде алынған жартылай өткізгіш күміс хлориді негізінде күміс бөлшектерін алу процесі жүзеге асырылды.

3. Мақта-мата бетінде CuCl_2 күн сәулесі әсерінен тотықсыздану үрдісінің жылдамдығына концентрацияның әсері зерттеліп, реакциялардың шынайы жылдамдығы (50г/л - 0,102 моль/л·с·10³; 100г/л - 0,120 моль/л·с·10³; 200г/л - 0,135 моль/л·с·10³) анықталды.

4. Мыс және күміс қабықшасымен модифицирленген мақта-мата материалдарының тұрмыстық құрылғылардағы (ұялы телефон мен реттегіш құрылғылардың) электромагнитті толқындардың зиянды әсерінен қорғаныштық қасиетін SM204-SOLAR және DT-1130 детекторларының көмегімен анықтау барысында толқын ағынының тығыздығы 96-97% төмендейді.

5. Фосфинмен қосымша өңдеу арқылы никель құрамды қабықша алынады. СЭМ нәтижелері диэлектрлік материал бетін фотохимиялық белсендіру барысында гальваникалық жолмен талап етілген қалыңдықтағы никельді қондыруға болатын 38,27% Ni құрамды қабықша алынатынын көрсетеді.

6. Мақта-мата материалының беткі қабатында фотохимиялық әдіспен алынған мыс және күміс құрамды қабықшалардың *S.epidermidis* (ATCC 14990 тест-мәдениеті) бактериясына қарсы тұрақтылығы (Ag (24мм (100%)), Cu-Ag (22мм (91%)), Cu (19мм (82%)) зерттелді.

7. Диэлектрлік материалдар бетінде фотохимиялық процестерді қолдану арқылы мыс, никель және күміс қаптамаларын алудың аналогтік қарапайым принципіалды сызбасы жасалды.

8. Мыс (II) хлоридінің тотықсыздануы нәтижесінде металдық мыс түзілу процесі бойынша математикалық жоспарлау әдістері қолданылып, сызықтық және квадраттық функциялар орнатылды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Медведев А.М. Технологии производства печатных плат. – М.: Техносфера, 2005. – 360с.
- 2 Брусницына Л.А. Активирование поверхности диэлектрика: учебное электронное текстовое издание. Екатеринбург. 2017, -37с.
- 3 Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галль И.Е. Гальванотехника. Справочник. - М.: Металлургия, 1987. - 736с.
- 4 Ильичева Т.Л. Беспалладиевая активация диэлектрических материалов перед химической металлизацией / Т.Л. Ильичева, Л.А. Брусницына, Ю.Н. Макурин // Химия и химическая технология. Научные труды. 2006. –С. 111–113.
- 5 Ямпольский А. М., Ильин В. А. Краткий справочник гальванотехника. Москва. Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы. 1962. -244с.
- 6 Капица М. Химическая металлизация диэлектрика // Технологии в электронной промышленности. -2006. №1. –С.26-30.
- 7 Ильичева Т.Л. Физико-химические закономерности активирования поверхности диэлектрических материалов перед металлизацией: автореф... канд.хим.наук: 02.00.04.-Екатеринбург, 2006. -26 с.
- 8 Буркат Г.К. Электроосаждение драгоценных металлов. -Санкт-Петербург: Политехника, 2009. -188 с.
- 9 М. Л. Лобанов, Н. И. Кардолина, Н. Г. Россина, А. С. Юровских. Защитные покрытия : учеб. пособие. – Екатеринбург : Изд-во. Урал. ун-та, 2014. - 200 с.
- 10 Шалкаускас М.И., Вашкялис А.И. Химическая металлизация пластмасс. -Л: Химия, 1985. -144 с.
- 11 Мелашенко Н.Ф. Гальванические покрытия диэлектриков: справочник.- Минск: Изд-во "Беларусь",1987. - 176 с.
- 12 Петрова Т.П. Химические покрытия // Соросовский образовательный журнал. Казанский государственный университет. -2006. -Т.6, №11. –С.57-62.
- 13 Аржанова Т.А. Беспалладиевая химическая и электрохимическая металлизация диэлектриков. -Владивосток: Дальнаука, 1996. -180 с.
- 14 Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Пятачкова Т.В., Пятачков А.А. Химическая металлизация пластика ПВХ. Гальванотехника и обработка поверхности. -2005. -Т. 13, №4. –С. 145-150.
- 15 Пат. 2077605 Российская Федерация, МПК 6 С23С18/18. Раствор для предварительной подготовки поверхности пластмасс к нанесению металлических покрытий / Аржанова Т.А.; -№95100531/02; заявл.12.01.1995; опубл. 20.04.1997.
- 16 Любимов В.В. Защитные покрытия изделий (справочник конструктора).-М.:Машиностроение, 1969. - 217 с.
- 17 Рахметулина Л.А., Гоц И.Ю., Закирова С.М. Влияние предварительной обработки поверхности углеродного волокна на скорость металлизации при

химическом меднении с последующим электрохимическим осаждением на композитную основу // Вестн. Казан. техн. ун-та. -2012. № 15. -С. 145 – 148.

18 Гальванотехника: справочник /под ред. А.М.Гинберга. -М.: Металлургия, 1999. -735 с.

19 Lansdown, A. B. Silver. 1. Its antibacterial properties and mechanism of action // J Wound Care. -2002. №11. –P.125–130.

20 Thomas, S. & McCubbin, P. A comparison of the antimicrobial effects of four silver-containing dressings on three organisms // J Wound Care. -2003. №12. – P.101–107.

21 Бактрицидные свойства меди. <http://www.allbest.ru>. 22.10.2018.

22 Медные изделия. <http://www.coppertube.ru>. 13.02.2016.

23 Пат. 10911 НПВ РК. Способ нанесения токопроводящего слоя на диэлектрические материалы / Сатаев М.С., Дауренбекова Л.М.; опубл. 10.09.93, № 10911.

24 Пат. 12758 НПВ РК. Способ изготовления оксидно-никелевого электрода / Сатаев М.С., Дауренбекова Л.М.; опубл. 08.08.94, № 12758.

25 Koshkarbaeva SH. T., Nauryzova S.Z., Sataev M.S. and Tleuova A.B. Low-temperature Gas-phase Metallization of Dielectrics // Oriental journal of chemistry. -2012. №28(3). –P.1281-1283.

26 Кошкарбаева Ш.Т., Сатаев М.С., Тлеуова А.Б. Низкотемпературная технология получения пленок фосфида меди на диэлектрических материалах // Современная техника и технологии. 2012. № 6 [Электронный ресурс]. URL: <http://technology.snauka.ru>. 11.06.2012.

27 Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т., Атаханова Р.А., Тасбалтаева А.Б., Дуйсенбекова Р.Ш. Металлизация диэлектрических материалов // Матер. межд.науч.конф. посв. 70-летию ЮКГУ. –Шымкент, 2013. -Т.1. -С.114-117.

28 Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т., Тасболтаева А.Б. Металлизация изделий текстильной промышленности // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности, -2013. №6 (348). –С. 102-104.

29 Garcia-Zayasjesus. Niquel quimico fundamentos y caracteristic as del proceso (у II) // Garcia-Zayasjesus Navamaguiba. -2000. №171.-С.163-169.

30 Петров Х.Б. Химическое никелирование неметаллических материалов. –М.: Металлургия, 1982. -144 с.

31 Петретиите Л.И., Мирвене Н.Ю., Прокопчик А.Ю., Розовский Г.И. Исследование в области осаждения металлов.-Вильнюс. 1983.- 283 с.

32 Горбунова К.М., Никифорова А.А. Физико-химические основы процесса химического никелирования.-М: Изд-во АН СССР, 1980. - 208 с.

33 Ляуконис Ю.Ю., Юсис З.З. Исследование в области осаждения металлов.-Вильнюс. 1996. - 156 с.

34 Hajdu J., Kurlik G. // Plat and Surface Finish. -1983. - Vol. 70, № 7. - P.42-44.

35 Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия: справочник по применению. - М.: Техносфера, 2006. - 216 с.

- 36 Ямпольский А.М. Меднение и никелирование.- Изд. 4-е, доп. и перераб. - Л.: "Машиностроение" (Ленингр. отд-ние), 1977. - 112 с.
- 37 Вансовская К.М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом. - Л.: Машиностроение, 1985. - 103 с.
- 38 Кудинов В.В., Калита В.И., Коптева О.Г., Комлев Д.И. Металлографические исследования структуры пятна напыления // Физхим. - 1992. №4.-С. 93-96.
- 39 Леоновые материалы. <http://www.bonuscodleonbets.com>. 12.05.2018
- 40 Экранирующие ткани для защиты от ЭМИ. <https://bstudy.net/675952/meditsina>. 30.05.2018
- 41 Защитные ткани. <https://www.eko-tec.ru/product/5158819/>. 05.11.2017
- 42 Морозова А.П., Селиванов В.Н. Использование никелированного углеродного волокна в качестве основы оксидоникелевого электрода // Электрохимическая энергетика. -Саратов, -2010. –Т.10, №3. –С.133-136.
- 43 William C. Smart Textile Coatings and Laminates The Textile // Institute Book Series SmithWood head Publishing. -2018. №10. –Р. 290-298.
- 44 Пат. РФ 2171858. Химическая газофазная металлизация тканей и нетканых материалов / Уэльский А.А.; Сыркин В.Г.; Гребенников А.В.; Чернышев Е.А.; опубл. 10.04.2014, № 2171858.
- 45 Хоперия Т.Н. Химическое никелирование неметаллических материалов. -М.: Машиностроение, 1982. -74 с.
- 46 Пат. РФ 2411315. Ткань для защиты от электромагнитных излучений. / Грищенкова В.А., Владимиров Д.Н., Фукина В.А., Хандогина Е.Н., Шаповалова Е.И.; опубл. 10.02.2011. № 2411315.
- 47 Пат. РФ 0002580140. Текстильный композит для защиты от электромагнитных излучений. / Кудрявцева Т.Н., Грищенкова В.А.; опубл. 10.04.2016. №0002580140.
- 48 Savvataev N.N., Kalita V.I., Komlev D.I., Nartova O.V. Mossbauer Study of amorphous and nanoerystalline Fe_{73.5} Cu₄₁ Nb₃ Si_{13.5} B₉, obtained by Method of the Plasma Coating // International Conferens on the Applications of the Mossbauer Effects. Rimmini, Italy, 1995. №04-A, -P.19-26.
- 49 Қошқарбаева Ш.Т., Сатаев М.С., Ибрагимова Г., Аманбаева Қ.Б. Гальваникалық қаптамалар технологиясы: оқу құралы. –Шымкент. 2014. -108б.
- 50 Никандрова Л.И. Химические способы получения металлических покрытий /под ред. Вячеславова П.М. -Л.: Машиностроение, 1971. - 104 с.
- 51 Грилихес С.Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика.- Л.: Химия, 1990. - 288 с.
- 52 Беленький М.А. Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. - М.: Металлургия, 1985. -288 с.
- 53 Березков Б.Н., Архипов А.В. Защитные, декоративные и специальные покрытия деталей РЭС. Самарский государственный аэрокосмический университет. -Самара. 2001. -40 с.

54 Сосенкова Л.С., Егорова Е.М. Наночастицы серебра малого размера для исследований биологических эффектов //Журнал физической химии. -2011. -Т. 85, №2. -С. 317-326.

55 Пат. РФ 2446810 Антимикробные агенты. /Глущенко Н.Н., Богословская О.А., Рахметова А.А., Алексеева Т.П., Овсянникова М.Н., Ольховская И. П., Лейпунский И.О., Жигач А.Н., Дымникова Н.С., Галашина В.Н., опубл. 10.04.2012. №2446810

56 Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты //Успехи химии. -2000. -Т. 69, №1. -С. 60-85.

57 Waters, C.A. Purification of dodecanethiol derivatised gold nanoparticles / Waters C.A., Mills A.J., Johnson K.A., Schiffrin D.J. // Chem. Commun. –2003. – Vol.10, – P. 540.

58 Lee, K.J. Direct synthesis and bonding origins of monolayer-protected silver nanocrystals from silver nitrate through in situ ligand exchange / Lee K.J., Lee Y.-I., Shim I.-K., Joung J., Oh. Y.S. // J. Colloid Interface Sci., –2006. – Vol.304, – P. 92-98.

59 Cheng W. Size-Dependent Phase Transfer of Gold Nanoparticles from Water into Toluene by Tetraoctylammonium Cations: A Wholly Electrostatic Interaction / Cheng W., Wang E. // J. Phys. Chem. -2004. – Vol.108, – P. 24-32.

60 Yang, Y. Cyclodextrin as a capturing agent for redundant surfactants on Ag nanoparticle surface in phase transfer process / Yang Y., Liu S., Kimura K. // Colloids Surf. A. – 2006. № 290. – P. 143-148.

61 Yin, Y. Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process / Yin Y., Li Z.-Y., Zhong Z., Gates B., Xia Y., Venkateswaran S. // J. Mater. Chem. – 2002. – Vol.12, № 3. – P. 522.

62 Cheng M.M., Cuda G., Bunimovich Y.L., Gaspari M., Heath J.R., Hill H.D., Mirkin C.A., Nijdam A.J., Terracciano R., Thundat T., Ferrari M. Nanotechnologies for biomolecular detection and medical diagnostics // Curr.Opin. Chem. Biol. – 2006. –Vol.10, №1. – P. 11–19.

63 Panigrahi S., Panigrahi S., Kundu S., Ghosh S.K., Nath S., Pal T. General method of synthesis for metal nanoparticles // J. Nanopart. Res. – 2004. – Vol. 6, № 4. - P. 411.

64 Qu L., Dai L. Novel Silver Nanostructures from Silver Mirror Reaction on Reactive Substrates // J. Phys. Chem. B. - 2005. – Vol. 109, № 29. – P. 13985.

65 Panáček A., Kvítek L., Pucek R., Kolář M., Večeřová R., Pizúrová N., Sharma V.K., Nevěčná T., Zboril R. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Their Antibacterial Activity // J. Phys. Chem. B. – Vol. 110. – P. 16248.

66 Steve Hsu, L.-C., Wu R.-T. Preparation of triethylamine stabilized silver nanoparticles for low-temperature sintering //Mater. Lett. – 2007. – Vol. 61. - P. 3719.

67 Shankar S.S. Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles / Shankar S.S., Ahmad A., Sastry M. // Biotechnol. Prog. – 2003. № 19. – P. 1627.

68 Wang, X. A general strategy for nanocrystal synthesis / Wang X., Zhuang J., Peng Q., Li Y. // Nature. – 2005. № 437. – P. 121.

69 Silvert, P.Y. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 1—Synthesis and characterization / Silvert P.–Y., Herrera–Urbina R., Duvauchelle N., Vijayakrishnan V., Tekaia–Elhissen K.J. // J. Mater. Chem. – 1996. № 6. – P. 57.

70 Chen, Z. A facile and novel way for the synthesis of nearly monodisperse silver nanoparticles / Chen Z., Gao L. // Mater. Res. Bull. -2007. – Vol. 42. № 9. – P. 1657.

71 Green, M. Trialkylphosphine oxide/amine stabilised silver nanocrystals the importance of steric factors and Lewis basicity in capping agents / Green M., Allsop N., Wakeéeld G., Dobson P.J., Hutchison J.L. // J. Mater. Chem. – 2002. № 12. – P. 2671.

72 Bunge, S.D. Synthesis of coinage–metal nanoparticles from mesityl precursors / Bunge S.D., Boyle T.J., Headley T.J. // Nano Lett. -2003. №3 – P. 901.

73 Xu J. Synthesis and optical properties of silver / Xu J., Han X., Liu H., Hu Y. // Colloids Surf. A. – 2006. № 273, P. 179

74 Zana, R. Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review / Zana R. // Adv. Colloid Interface Sci. – 2002. № 97. – P. 205.

75 Робертсон Б. Современная физика в прикладных науках. – М.:Мир, 1985. – 272 с.

76 Kutateladze A.G. Computational Methods in Photochemistry.- Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005. – P. 528.

77 Мельников М.Я., Иванов В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия: учебное пособие. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2004. – 125 с.

78 Norman S. Allen. Photochemistry and Photophysics of Polymeric Materials.- Wiley, 2010. – P. 689.

79 De Mayo P., Journal in Advances in Organic Chemistry, – Vol. II, New York, Interscience, -1960. – P. 367.

80 Masson C.R., Boekelheide V., Noyes W.A., Journal in Technique of Organic Chemistry, ed. A. Weissberger, –Vol.II, New York, Interscience, -1956. –P. 257.

81 Шенберг А. Препаративная органическая фотохимия. -М.:ИЛ, 1963.- 345 с.

82 Hammond G.S., Turro N. Journal of Science, -1964. –Vol.14, – P.1541.

83 Leermakers P.A., Vesley G.F. Journal of Chemical Education, -1964. – Vol.41, – P. 535.

84 Noyes W.A., Hammond G.S.,Pitts J.N. Journal. Advances in Photochemistry, New York, Interscience, -1963. –Vol. I, –P. 335.

85 Saltiel J., Scott A.F. Journal in Survey of Progress in Chemistry. vol. II. New York, Academic Press, -1964. –Vol. 2, –P. 239.

- 86 Гиллет, Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение и изучение фотопроцессов в макромолекулах /Дж. Гиллет.-М.: Мир, 2010. -440 с.
- 87 Турро Н. Молекулярная фотохимия. - М.: Мир, 1967. -328с.
- 88 Ryashentseva, G., Lomovskiy, O., Kataliticheskaja aktivnost' mednyh chastic v reakcii himicheskogo mednenija [in Russian: Catalytic activity of copper particles in the chemical copper plating reaction]// Zhurnal prikladnoj himii. -1998. №71(2). -P.264-267.
- 89 Heggers J., Goodheart R.E., Washington J., McCoy L., Carino E., Dang T., Edgar P., Maness C., Chinkes D. Therapeutic efficacy of three silver dressings in an infected animal model // J Burn Care Rehabil. – 2005. – Vol. 26. – P. 53–56.
- 90 Margaret I., Sau L.L., Vincent K.M., Poon I.L., Andrew B. Antimicrobial activities of silver dressings: an in vitro comparison // Journal of medical microbiology. – 2006. – Vol. 55. – P. 59-63.
- 91 Шкиль Н.Н., Шкиль Н.А. Антимикробные свойства, фармакотоксикологические и терапевтическая эффективность препарата арговит при желудочно-кишечных болезнях телят //Научный журнал КубГАУ. – 2011. - №68(04). – С.4-15. <http://ej.kubagro.ru/2011/04/pdf/46.pdf>. 25.10.2016.
- 92 Кононова Е.А. Получение, криостабильность, адсорбционные и бактерицидные свойства наночастиц Ag, Au, Ag-Au золей и на носителях: дис.канд. хим. наук: 02.00.04 : Рос. ун-т дружбы народов; -М.:2010. -198 с.
- 93 Сатаев М.С., Абжалов Р.С., Абдуразава П.А., Қошқарбаева Ш.Т., Аманбаева К.Б. Диэлектрлі беттерде антибактериалды мысқұрамды наноқабықшаларды алу // ҚазҰТЗУ хабаршысы. 2020. №5 (141). –Б.747-753.
- 94 Цупак Т.Е. Лабораторный практикум по технологии электрохимических покрытий.- М.: Химия, 1980. - 160 с.
- 95 Вишенков С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. – М.:Машиностроение, 1975. -312 с.
- 96 Луныцкос А.М., Филипавичуте А.Ю. Нанесение металлических покрытий методом химического восстановления. - Л.: Растр, 1985. -13с.
- 97 Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. - М: Химия, 1979. -352 с.
- 98 Сатаев М.С. Физико-химические основы и технология получения различных фосфидов и фосфидных пленок: автореф. док. техн. наук: 05.17.01/ ЮКГУ им.М.Ауэзова. –Шымкент, 2002. – 24 с.
- 99 Vyacheslavov P.M., Shmelev N.M. Electrochemical coating test methods.- L.: Mashinostrenie, 1977. - 27 p.
- 100Rumyantsev S.V., Stahl A.S., Goltsev V.A. Reference radiation method TC. – М.: Energoatomisdat, 1982. - 240 p.
- 101 Kapitonov A.A., Chernyshev I.I. Automation and mechanization of control and adjustment processes in instrument-making and electrical industry. – М.: Lit.SSR, 1990. - 35 p.
- 102 Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. - М.: Изд-во «Техносфера», 2008. – 232с.

103 Abdurazova P.A., Satayev M.S., Koshkarbayeva Sh.T., Raiymbekov Y.B., Nazarbek U.B. Method for determining the thickness of metal coating deposited on the surface of dielectric material // Bulletin of the Karaganda university. – 2017. - №2(86). - P.85-93.

104 ГОСТ 9.060–75. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению.

105 ГОСТ 9.048-89. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.

106 СТ РК ISO 20743-2012. Текстиль. Определение антибактериальной активности изделий с антибактериальной обработкой.

107 Мырзабек Ж.С., Абжалов Р.С., Сатаев М.С., Қошқарбаева Ш.Т. Фотохимиялық әдіспен диэлектрлі материалдарда мыс және күміс қаптамаларын алуда әртүрлі параметрлер әсерін зерттеу // М.Әуезов атындағы ОҚМУ ғылыми еңбектері. - Шымкент, 2018. №4(48). – Б. 140-146.

108 Уринбаева Ж.С., Абдуразова П.А., Сатаев М.С., Қошқарбаева Ш.Т. Бейөткізгіштердің беттерінде мыс және оның аналогтары құрамды қабықшаларды фотохимиялық әдіспен алу және оның жартылай өткізгіштік қасиеттерін зерттеу // Әуезов оқулары-15: ХФТК. еңбектері. - Шымкент, 2017. – Б. 279-281.

109 Ергеш М.Ж., Абжалов Р.С., Сатаев М.С., Қошқарбаева Ш.Т. Диэлектрик материалдарды фотохимиялық күмістеуде мыс бромидін қолдану. М.Әуезов атындағы ОҚМУ ғылыми еңбектері. 2018. №4(48). – Б. 79-85.

110 Абдуразова П.А., Қошқарбаева Ш.Т., Сатаев М.С., Тлеуова А.Б., Уринбаева Ж.С. Механизм фотохимических реакций, протекающих в тонких слоях растворов галогенидов меди и золота // Topical Problems of modern science. – 2017. - Vol.4, –P.12-17.

111 Рэмсен Э.Н. Начало современной химии: -Л.:Химия, 1989, -784с.

112 Мельников В. Возобновляемые источники энергии. Учебные материалы для лиц, принимающих решения в странах Центрально-Азиатского региона /под ред. В.Мельникова. –М.: Химия, 2011. - 225с.

113 Lansdown Alan B.G. Silver in Healthcare: Its Antimicrobial Efficacy and Safety in Use // Royal Society of Chemistry. – 2010. – Vol. 123. - P. 159.

114 Обнаружение малых масс драгоценных металлов <http://www.gold.1prime.ru/bulletin/show.asp>. 04.12.2016.

115 Исаева Е.И., Свистунова О.Б., Горбунова В.В., Бойцова Т.Б. Фотохимический синтез наночастиц золота в эластомерных пленках полибутилакрилатного латекса // Ж. общ.химии. - 2007. - Т. 77, №12. -С. 1968-1971.

116 Исаева Е.И., Бойцова Т.Б., Горбунова В.В. Фотохимический синтез наночастиц золота в латексах // Ж. прикл. химии. - 2006. - Т. 79, №4. - С. 683-685.

117 Баримбеков М., Тлеуова А.Б., Абдуразова П.А., Қошқарбаева Ш.Т. Фотолиз галогенидов меди // Әуезов оқулары-15: ХФТК. еңбектері. - Шымкент, 2017. – Б. 58-61.

118 Gregor, G., Christopher, R., Marc, S. Metallic Copper as an Antimicrobial Surface // *Appl Environ Microbiol.* -2011. - Vol.77(5), - P. 1541-1547.

119 Doremalen, N.V. Aerosol and Surface stability of SARS-CoV-2 as compared with SARS-CoV-1// *NEJM.* -2020. 1-3. <https://doi.org/10.1056/NEJMc2004973>

120 Noyce, J.O., Michels, H., Keevil, C.W., Inactivation of Influenza A Virus on Copper versus Stainless Steel Surfaces // *Appl Environ Microbiol.*, -2007. - Vol.73(8), - P. 2748-2750. <https://doi.org/10.1128/AEM.01139-06>

121 Anita S., Ramachandran T., Rajendran R., Koushik C.V., Mahalakshmi M. A study of the antimicrobial property of encapsulated copper oxide nanoparticles on cotton fabric// *TRJ.* -2011. -Vol.81(10), - P.1081-1088.

122 Satayev, M., Koshkarbaeva, Sh., Tasboltaeva, A., Metallization of the products of textile industry// *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti.* -2013. -Vol.348, - P.102-104.

123 Official web-site of "Center for modern social technologies SOCTECH". Available online: <http://www.soctech.ru/index.php?module=shop&file=product&id=161>: URL (accessed on 30 March 2020)

124 Patent No. 2214476. Russian Federation. Tuleushev A. 2003.

125 Shkundina, S. Novye processy i materialy v proizvodstve pechatnyh plat [in Russian: New processes and materials in printed circuit boards manufacturing]// *Technologies in the electronics industry.* -2009. -Vol.4, -P.16-20.

126 Stogni, A., Novitskyi, N. Poluchenie metodom ionno-luchevogo raspyleniya kislorodom i opticheskie svoystva ul'tra tonkih plenok zolota [in Russian: Getting by using ion-beam sputtering with oxygen and optical properties of ultra thin films of gold]/ *J Tech Phys.*, -2003. -Vol.6(73), -P.86-89.

127 Kochemirovsky, V.A., Menchikov, L.G., Safonov, S.V., Balmakov, M.D., Tumkin, I.I., Tveryanovich, Yu. S., Laser-induced chemical liquid phase deposition of metals: chemical reactions in solution and activation of dielectric surfaces// *Russ Chem Rev.* -2011. -Vol.80(9), -P.869–882.

128 Sataev, M.S., Abdurasova, P.A., Koshkarbaeva, Sh.T., Bolisbek, A.A., Saripbekova, N.K., Kambarova, G.A., Koblanova, O.N., Perni, S., Prokopovich, P. A low-temperature gold coating of the dielectric surfaces employing phosphine gas as a reducing agent// *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* -2017. №521. -P.86-91.

129 Koshkarbaeva, Sh.T., Nauryzova, S.Z., Sataev, M.S., Tleuova, A.B. Low-temperature Gas- phase Metallization of Dielectrics// *Orient. J. Chem.* -2012. №28(3). -P.1281-1284.

130 Isaeva, A., Boitsova, T., Gorbunova, V., Photochemical synthesis of copper nanoparticles in water dispersions of polystyrene// *Russian Journal of General Chemistry.* -2009. №11(79) -P.1761-1765.

131 Boitsova, T., Volkova, I., Gorbunova, V. Photochemical method for regulating the dispersed composition of transition metal nanostructures// *Russian Journal of General Chemistry.* -2002. №4(72). -P.688-703.

132 Loginov, A., Alekseeva, L., Gorbunova, V., Shagisultanova, G., Boitsova, T. Stabil'nye mednye metallicheskie kolloidy: poluchenie, fotohimicheskie i kataliticheskie svojstva [in Russian: Stable copper metal colloids: preparation, photochemical and catalytic properties]// Zhurnal prikladnoj himii. -1994. №67(5). - P. 803-808.

133 Abdurazova, P.A., Nazarbek, U.B., Bolysbek, A.A., Sarypbekova, N.K., Kenzhibayeva, G.S., Kambarova, G.A., Sataev, M.S., Koshkarbaeva, Sh.T., Tleuova, A.B., Perni, S., Prokopovich, P.. Preparation of photochemical coatings of metal films (copper, silver and gold) on dielectric surfaces and studying their antimicrobial properties// Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2017. №532. - P.63-69.

134 Sataev M.S., Koshkarbayeva S.T., Abdurazova P.A., Abzhalov R.S., Nazarbek, U.B., Issaeva R.A. Photochemical Method of Depositing Silver Films on the Surface Cotton Fabrics// Orient J Chem. -2018. №34(6). -P.2755-2761.

135 Rojas, O. Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials// Advances in Polymer Science. -2016. №271. -P.341.

136 Determining the degree of blackness of the radiating body. Laboratory work. Available online: <http://5fan.ru/wievjob.php?id=16367> (accessed on 30 March 2020)

137 Sataev M.S., Koshkarbayeva Sh.T., Abzhalov R.S., Assilbekova G.T., Amanbaeva K.B. Chemical copper plating of metallic and non-metallic materials by photochemical activation of surface. Proceedings of VI International scientific practical conference. ICITE – 2019. M.Auezov SKSU. Shymkent, Kazakhstan. October 24-25, 2019. -Vol. II, –P.338-343.

138 Абжалов Р.С., Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т., Эркаев А.У. Фотохимиялық белсендіру арқылы диэлектрик материалдарды химиялық мыстау. Proceedings of III International scientific practical conference “Post-crisis development of education and science in europe and asia”. Aachen, Germany. 20-24 July 2020. –P.112-118.

139 Abzhalov R.S., Sataev M.S., Koshkarbayeva Sh.T., Erkeyev A.U. Obtaining chemical copper coating of dielectric materials by photochemical activation of surface. International conference on integrated innovative development of zarafshan region: achievements, challenges and prospects. Uzbekistan. Navoi. 2019. 27-28 november. –P.322-327.

140 Абжалов Р.С., Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т. Диэлектрлік материалдар бетін палладийсіз активтендіру арқылы химиялық мыстау әдісі.«Куатбеков оқулары-1: тәуелсіздік тағылымы», Академик А.Куатбеков ат. ХДУ. . Шымкент. -2021. -Т. II, –Б. 4-6.

141 Sataev M., Koshkarbaeva Sh., Abdurazova P., Kadirbaeva A., Amanbaeva K., Abzhalov R., Raiymbekov Y. Chemical Copper Plating of Cotton Fabrics by Photochemical Activation of the Surface //Revista de Chimie. -2020. №71 (8), –P. 90-97.

142 Пат. РФ 2000680. Материал для защиты от воздействия электромагнитного излучения/ Мареичев А.В., Капитонов В.И., Попов Г.П. опубл. 12.08.2011.

143 Металлизированные ткани. <https://www.ebay.com/itm/Shielding-Nickel-Copper-Fabric-Roll-50-x-1-of-Material-/131893315404>. 18.12.2017.

144 Радиопоглощающие продукты. <https://www.rttex.ru/microwave-absorbers/>. 15.11.2018.

145 Гаппаров Х. Г., Хомидов Я. Я., Файзиева Г. К. Виды и способы металлизирования текстильных материалов для пошива специальной одежды // Молодой ученый. -2016. №11. -С. 310-313. - Url [https:// moluch.ru/ archive /115/30702/](https://moluch.ru/archive/115/30702/)

146 М.Капица. Активация поверхности диэлектрика// Технологии в электронной промышленности. -2005. №5. -С. 22-25

147 Пат. РФ 2588918 С1. Способ беспалладиевой активации поверхности пластмасс. Финаенов А.И. "Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. №2014/48864/02 опубл. 10.07.2016. -6с.

148 Ряшенцева Г.Н., Ломовский О.И. Каталитическая активность медных частиц в реакции химического меднения// Журн.прикл. химии. -1998, -Т.71, №2. -С.264-267.

149 Пат. РФ 2588918 . Способ активации поверхности диэлектрика. Финаенов А.И. "Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. №2014/48864/02 опубл. 03.12.2014. Бюл № 19.

150 В.Мельникова. Возобновляемые источники энергии // Учебные материалы для лиц, принимающих решения в странах Центрально-Азиатского региона. -2011. №174. -С.225. <http://www.unesco.org/almaty>.

151 Сатаев М.С., Сырманова К.К.,Салыбаев А.С. Механизм химического никелирования основ, покрытых медь-фосфорными пленками // Известия ВУЗов: Химия и химическая технология. -Иваново, 2004. -Т.4, -С.70-71.

152 M.S. Sataev, S.T. Koshkarbaeva A.V. Tleuova, S. Perny, S.V. Aidarova, P. Prokopovich. Novel process for coating textile materials with silver to prepare antimicrobial fabrics //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. -2014. №412. - P.146-151.

153 Sataev M., Koshkarbaeva Sh., Abdurazova P., Amanbaeva K., Abzhalov R., Raiymbekov Y. Combined Method of Nickel Plating of Cotton Fabrics // Revista de Chimie. -2020. №71 (12), -P. 76-84

154 Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т., Абдуразова П.А., Сарыпбекова Н.К., Кенжибаева Г.С., Абжалов Р.С. Получение функциональных пленок на диэлектрических материалах: монография. -Шымкент. 2018. -С.108.

155 Sataev M.S., Abdurazova P.A., Koshkarbaeva Sh.T., Tleuova A.B., Auyeshov A.P. Photochemical method of applying gold films on the dielectric surfaces // Oriental journal Of Chemistry. - 2017. - Vol.33, № 2. - P.835-840.

156 Hoking M., Vasatasry V., Sidky P. Metal and ceramic coverings: production, properties, application. -М.: World, 2000. -P.518.

157 М.Нәжіпқызы, Р.Бейсенов, З.Мансұров. Наноматериалдар мен нанотехнологиялар. –Стер.бас.- Алматы: Қазақ университеті, 2020. -Б.248.

158 Krutjakov Yu.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: achievements and prospects//Successes of chemistry. – 2008. -Vol.77, № 3. - P.242-269.

159 Olenin A.Yu., Krutjakov Yu.A., Kudrinskiy A.A., Lisichkin G.V. Formation of a surface layer of silver nanoparticles in water and water-organic mediums//Colloid journal. – 2008. -Vol.70, № 1. - P.81-84.

160 Lomovsky O.I., Zaikova I.O. Thermal Decomposition of Copper Hypophosphite and Possibility of the Reaction Control // ThermochemicaActa. – 1986. – Vol. 92. – P. 645-648.

161 Perelshtein I., Applerot G., Perkas N., Guibert G., Mikhaylov S., Gedanken A. Sonochemical coating of silver nanoparticles on textile fabrics (nylon, polyester and cotton) and their antibacterial activity // Nanotechnology. – 2008. – Vol. 19(24). – P. 5705.

162 Liakumovich A.G., Fridman B.S., Zilberman A.B., Guseva M.S. Modern state of chemical galvanic metallization of plastics (a survey) // Plastics. – 1989. – Vol. 2. – P. 40-43.

163 Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т., Абжалов Р.С., Абдуразова П.А., Аманбаева К.Б. Использование бромидов меди для фотохимического серебрения тканей// Международной научно-практической конференции «Ауэзовские чтения - 16», -2018. -С.291-294.

164 Furno F., Morley K.S., Wong B. et al. Silver nanoparticles and polymeric medical devices: a new approach to prevention of infection // Journal of Antimicrobial Chemotherapy. – 2004. – Vol.54. – P.1019-1024.

165 Вольский Н.Н., Селедцов В.И., Любимов Г.Ю. Иммуномодулирующие свойства препаратов коллоидного серебра. Коллоидное серебро. Физико-химические свойства. Применение в медицине// Институт катализа им. Борескова Г.К. Сибирское отделение РАН. Новосибирск. -1992. – С.31-52.

166 Сатаев М.С., Абжалов Р.С., Кошкарбаева Ш.Т., Абдуразова П.А. Химическое меднение хлопчатобумажных тканей путем фотохимического активирования поверхности. II Международная конференция «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии». 27–29 октября 2021 года. - Тамбов, Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2021. 356– 361с.

167 Абжалов Р.С., Серикбаева Б.С., Сатаев М.С. Өткізгіш емес материалдар бетінде каталитикалық қабықшалар алудың оңтайлы шарттарын анықтау. «Әуезов оқулары-20: Мұхтар Әуезов мұрасы – Ұлт қазынасы» ХҒТК еңбектері. Шымкент: М.Әуезов ат. ОҚУ, 2022ж. Том 7. 10-13б

168 Артемова А. Серебро исцеляет и омолаживает. – Москва-Санкт-Петербург: Диля, 2002. – С.142.

169 Дүйсен Ү.К., Кошкарбаева Ш.Т., Абжалов Р.С., Сатаев М.С. Мыс фосфидін алуда тұрақтандырғыштың әсерін зерттеу// М.Әуезов атындағы

ОҚМУ магистранттары, PhD докторанттары мен жас ізденушілердің ғылыми еңбектер жинағы. 2017. №23. –Б.36-39.

170 Амангельдиева А.Т., Қошқарбаева Ш.Т., Абжалов Р.С., Сатаев М.С. Бір валентті мыс хлоридін алу технологиясы арқылы фотохимиялық мыстау және күмістеу процестерін зерттеу// Сборник научных трудов магистрантов. PhD докторантов и молодых исследователей ЮКГУ им. М.Ауэзова. Шымкент. 2017. №23. –С.3-7.

171 Сатаев М.С., Абжалов Р.С., Абдуразова П.А., Қошқарбаева Ш.Т., Райымбеков К.Б. Способ нанесения пленок серебра на поверхность хлопчатобумажных материалов // Вестник КазНИТУ. 2019. №1 (131). -С.571-576.

172 Кыдыралиева А., Тлеуова А.Б., Абдуразова П.А., Сатаев М.С. Синтез серебра содержащего катализатора фотохимическим методом // Әуезов оқулары-15:ХҒТК. еңбектері. - Шымкент, 2017. – Б.167-171.

173 Абжалов Р.С., Әліхан А, Қошқарбаева Ш.Т. Целлюлоза құрамды макта-мата бетін фотохимиялық белсендіру арқылы күміс қабықшасын алу. «Әуезов оқулары-20: Мұхтар Әуезов мұрасы – Ұлт қазынасы» ХҒТК еңбектері. Шымкент: М.Әуезов ат. ОҚУ, 2022ж. Том 7. 7-106

174 R.Abzhalov, M. Sataev, Sh. Koshkarbayeva, G. Sagitova, B. Smailov, A. Azimov, B. Serikbaeva, O. Kolesnikova, R. Fediuk, M. Amran. Studies of the Application of Electrically Conductive Composite Copper Films to Cotton Fabrics. Journal of Composites Science. 2022, 6, 349. <https://doi.org/10.3390/jcs6110349>.

175 Букина Ю.А. Получение антибактериальных текстильных материалов на основе наночастиц серебра посредством модификации поверхности текстиля неравновесной низкотемпературной плазмой // Вест.Казан.технол.ун-та. -2012. №7. –С.125-128.

176 Ji X. Immunoassay using the probe-labeled Au/Ag core-shell nanoparticles based on surface enhanced Raman scattering // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2005. –Vol.257, No.258. – P. 171-175.

177 Devarajan S. Phase transfer of Au/Ag alloy nanoparticles from aqueous medium to an organic solvent: effect of again of surfactant on the formation of Ag-rich alloy compositions / S.Devarajan, B.Vimalan, S.Sampath // J.Colloid Interface Sci. -2004. –Vol. 278. –P. 126-132.

178 Sataev M.S., Koshkarbayeva Sh.T., Abzhalov R.S., Assilbekova G.T., Daut S.A. Method for introducing graphite and titanium dioxide into composite coatings. Proceedings of V International scientific practical conference. ICITE – 2018. M.Auezov South Kazakhstan State University. Shymkent, Kazakhstan. November 28, 2018. Volume I. –P.272-277.

179 Alikhan, Sh. Koshkarbayeva, R.Abzhalov. Study antimicrobial properties of fabric materials modified by silver nanoparticles. IX International Conference «Industrial Technologies and Engineering» – ICITE-2022, M.Auezov South Kazakhstan State University. Shymkent, Kazakhstan. December 9-10, 2022. Volume I. –P.26-31

ҚОСЫМША А

Сынақ-енгізу актісі «Azala textile»



Рамшад Садықұлы Абжаловтың PhD докторлық диссертациясының нәтижелерін енгізу АКТІ

Диссертациялық жұмыс М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» кафедрасында «Фотохимиялық процестерді қолдану арқылы химиялық қаптамалар технологиясын әзірлеу» тақырыбында т.ғ.д., профессор М.С. Сатаев және т.ғ.к., қауымдастырылған профессор Ш.Т.Қошқарбаеваның жетекшілігімен орындалған.

Бұл акт құрамында мыс және күмістің нанобөлшектері бар мақта-мата материалдарының бетіндегі қаптамалардың бактерицидтік, қорғаныштық және декоративті қасиеттерін сынақтан өткізу нәтижелері бойынша жасалған.

«AZALA Textile» ЖШС-де, 03.02.2020 - 15.02.2020 аралығында мақта-мата материалдары сынақтан өткізіліп, Оңтүстік Қазақстан университетінің қызметкерлері т.ғ.д., профессор М.С. Сатаев және т.ғ.к., қауымдастырылған профессор Ш.Т.Қошқарбаева және докторант Абжалов Р.С. жасаған технология бойынша фотохимиялық әдіспен мақта-мата материалдарының бетінде мыс, күміс және алтынның нанобөлшектері енгізілді. Сынақтарда қапталған мақта-мата материалдары тұрмыстық жабдықтарды күннің УФ сәулелерінен және ЭМ сәулелерден қорғайтын әртүрлі қорапшалар мен жабындар дайындауда, медициналық мақсаттағы бетперделер, киімдер мен спорттық, әскери киімдерді дайындауда сәндік және қорғаныш материалдар ретінде қолданылды. Сынақтар М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университетінің PhD докторанты Р.С. Абжалов пен «AZALA Textile» ЖШС жетекші инженер-технологы К.А. Насанованың қатысуымен жүргізілді.

Тоқыма материалдарының бетінде мыс және күміс қабықшаларын алу үшін келесі операциялар орындалды:

а) мыс қаптамаларын алу жұмысы бойынша:

- қапталатын материалды механикалық өңдеу (майсыздандыру, тазалау, өлшеу);
- үлгілерді 10-15 минут 100 г/л CuCl_2 ерітіндісінде өңдеу;
- үлгілерді фотохимиялық өңдеу;
- үлгілерді дистилденген суда 3 реттік жуу;
- үлгілерді 30 минутқа химиялық мыстау ерітіндісіне батыру;
- бетінде қаптамасы бар дайын үлгілерді дистилденген сумен жуу.

ҚОСЫМША А

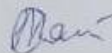
ЖАЛҒАСЫ

- б) күміс қаптамаларын алу жұмысы бойынша:
- қапталатын материалды механикалық өңдеу (майсыздандыру, тазалау, өлшеу);
 - үлгілерді 10-15 минут 100 г/л CuCl_2 ерітіндісінде өңдеу;
 - үлгілерді фотохимиялық өңдеу;
 - үлгілерді дистилденген суда 3 реттік жуу және кептіру;
 - үлгілерді 10-15 минут 10 г/л AgNO_3 ерітіндісінде өңдеу;
 - бетінде қаптамасы бар дайын үлгілерді дистилденген сумен жуу.

Сынақ жүргізу кезінде мыс және күмістің қорғаныш қабілеті мен бактерицидтік қасиеттері анықталды, бұл оны тоқыма өндірісінде, тоқыма материалдарын металдандыру үшін қолдануға мүмкіндік береді. Сынақ барысында 10-нан астам үлгі сыналды, бұл қорғаныштық, бактерицидтік қасиеті бар өнімдер алудың ұсынылған технологияларын қолданудың тиімділігін анықтауға мүмкіндік берді.

Қазіргі ғылым мен техника дамыған заманда мақта-мата материалдарын металдандырудың перспективасы жоғары. Әсіресе, мақта-мата бетінде химиялық әдіспен алынған мыс және күміс қаптамаларына уақыт өткен сайын сұраныс артуда. Сондықтан мақта-мата материалдарын металдандырудың осы қолжетімді технологиясын өндіріске енгізудің маңызы жоғары.

М.Әуезов атындағы ОҚМУ
профессоры, техника
ғылымдарының докторы



Сатаев М.С.

М.Әуезов атындағы ОҚМУ
доценті, техника
ғылымдарының кандидаты



Кошкарбаева Ш.Т.

М.Әуезов атындағы ОҚМУ,
«БЗХТ» кафедрасының
PhD докторанты



Абжалов Р.С.

«AZALA Textile» ЖШС
жетекші инженер-технологы



Насанова К.А.

ҚОСЫМША Ә

Сынақ-енгізу актісі «Шымкент механика зауыты»

БЕКІТЕМІН:
ҒЖ және И бойынша проректор
Сүлейменов У.С.
2020ж.

БЕКІТЕМІН:
«Шымкент механика зауыты»
ЖШС директоры
Абильдинов Т.О.
2020ж.

Рамшад Садықұлы Абжаловтың PhD докторлық диссертациясының нәтижелерін енгізу АКТІ

Диссертациялық жұмыс М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» кафедрасында «Фотохимиялық процестерді қолдану арқылы химиялық қаптамалар технологиясын әзірлеу» тақырыбында т.ғ.д., профессор М.С. Сатаев және т.ғ.к., қауымдастырылған профессор Ш.Т.Кошқарбаеваның жетекшілігімен орындалған.

Бұл акт құрамында мыс және күмістің нанобөлшектері бар, сонымен қатар никель қаптамасы бар диэлектрлік материалдарының бетіндегі қаптамалардың қорғаныштық және декоративті қасиеттерін сынақтан өткізу нәтижелері бойынша жасалған.

«Шымкент механика зауыты» ЖШС-де, 06.04.2020 - 17.04.2020 аралығында диэлектрлік материалдары сынақтан өткізіліп, Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университетінің қызметкерлері т.ғ.д., профессор М.С. Сатаев және т.ғ.к., қауымдастырылған профессор Ш.Т.Кошқарбаева және докторант Абжалов Р.С. жасаған технология бойынша палладийсіз фотохимиялық әдіспен шыны және пластмасса материалдарының бетінде мыс, күміс және никель қабықшалары қондырылды. Сынақтарда қапталған диэлектрлі материалдар ауылшаруашылық, өндірістік және тұрмыстық жабдықтарды күннің УК сәулелерінен және ЭМ сәулелерден қорғайтын әртүрлі қорапшалар мен жабындар дайындауда, қорғаныш және декоративті материалдар ретінде қолданылады. Сынақтар М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университетінің PhD докторанты Р.С. Абжалов пен «Шымкент механика зауыты» ЖШС технологы А.К. Жолдыбаевтың қатысуымен жүргізілді.

Диэлектрлік материалдардың бетінде мыс, күміс және никель қабықшаларын алу үшін келесі операциялар орындалды:

- а) мыс қаптамаларын алу жұмысы бойынша:
- қапталатын материалды механикалық өңдеу (майсыздандыру, тазалау, өлшеу);
 - үлгілерді 20 минут 100 г/л CuCl_2 ерітіндісінде өңдеу;
 - үлгілерді фотохимиялық өңдеу;
 - үлгілерді дистилденген суда 3 реттік жуу;
 - үлгілерді 60 минутқа химиялық мыстау ерітіндісіне батыру;
 - бетінде қаптамасы бар дайын үлгілерді дистилденген сумен жуу.

ҚОСЫМША Ә

жалғасы

б) күміс қаптамаларын алу жұмысы бойынша:

- қапталатын материалды механикалық өңдеу (майсыздандыру, тазалау, өлшеу);
- үлгілерді 20 минут 100 г/л CuCl_2 ерітіндісінде өңдеу;
- үлгілерді фотохимиялық өңдеу;
- үлгілерді дистилденген суда 3 реттік жуу және кептіру;
- үлгілерді 60 минут 10 г/л AgNO_3 ерітіндісінде өңдеу;
- бетінде қаптамасы бар дайын үлгілерді дистилденген сумен жуу.

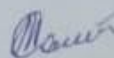
в) никель қаптамаларын алу жұмысы бойынша:

- қапталатын материалды механикалық өңдеу (майсыздандыру, тазалау, өлшеу);
- үлгілерді 20 минут 100 г/л CuCl_2 ерітіндісінде өңдеу;
- үлгілерді фотохимиялық өңдеу;
- үлгілерді дистилденген суда 3 реттік жуу;
- үлгілерді 60 минутқа химиялық никельдеу ерітіндісіне батыру;
- бетінде қаптамасы бар дайын үлгілерді дистилденген сумен жуу.

Сынақ жүргізу кезінде мыс, күміс және никель қаптамаларының қорғаныш қабілеті мен декоративтік қасиеттері анықталды, бұл оны конструкциялық материалдарды металдандыру үшін қолдануға мүмкіндік береді. Сынақ кезінде бірнеше үлгі сыналды, бұл қорғаныштық, декоративтік қасиеті бар өнімдер алудың ұсынылған технологияларын қолданудың тиімділігін анықтауға мүмкіндік берді.

Қазіргі ғылым мен техника дамыған заманда диэлектрлік материалдарды палладий және оның тұздарын қолданбай металдандырудың болашағы жоғары. Әсіресе, шыны және пластмасса бетінде химиялық әдіспен алынған мыс, күміс және никель қаптамаларына уақыт өткен сайын сұраныс артуда. Сондықтан шыны және пластмасса материалдарын металдандырудың осы қолжетімді технологиясын өндіріске енгізудің маңызы жоғары.

М.Әуезов атындағы ОҚМУ
профессоры, техника
ғылымдарының докторы



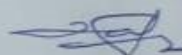
Сатаев М.С.

М.Әуезов атындағы ОҚМУ
доценті, техника
ғылымдарының кандидаты



Кошкарбаева Ш.Т.

М.Әуезов атындағы ОҚМУ,
«БЗХТ» кафедрасының
PhD докторанты



Абжалов Р.С.

«Шымкент механика зауыты»
ЖШС технологы



Жолдыбаев А.К.

ҚОСЫМША Б

Оқу процесіне енгізу акті



Оқу үрдісіне ҒЗЖ ендіру

АКТІ №645 6/2.07.21

ГБНИР - 21-03-02. Минералды шикізат пен техногенді қалдықтар негізінде бейорганикалық өнімдерді, экологиялық таза тыңайтқыштар мен өсімдіктердің өсу стимуляторларын алудың жаңа перспективалы технологияларын дамыту және дәстүрлі технологияларын жетілдіру.

4-бөлім. Диэлектрлі материалдарға функционалды қабықшаларды тұндырудың фотохимиялық және химиялық әдістері.

1 кезең. Мыс топшасы элементтерінің жеке қосылыстарынан және табиғи, синтетикалық сипаттағы органикалық молекулалардан тұратын жүйелердегі фотостимуляциялық эффектілерді анықтау әдістерін жасау.

осы акт 2020-2021 оқу жылында «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» кафедрасында орындалған ҒЗЖ нәтижелері бойынша жасалды.

ҒЗЖ нәтижелері бойынша диэлектрлік материалдар бетін фотохимиялық белсендіру арқылы химиялық никельдеу процесінде уақыт бойынша 40-60 мин, температура бойынша 25-30⁰С қолайлы параметр болатындығы анықталды. Осы параметрлер бойынша алынған химиялық никель қаптамасының күннің электромагнитті сәулелерін өткізгіштігі және мыс монохлориді қабықшасын газ тәрізді фосфинмен өңдеу арқылы мыс фосфидінің түзілу процесі зерттелді. Мақта-мата материалдарының бетінде никель қаптамасын алудың негізгі заңдылықтары анықталып, алынған қаптаманың қасиеттері зерттелді.


Зерттеу нәтижелері келесі мақалада жарық көрген: Sataev M., Koshkarbaeva Sh., Abdurazova P., Amanbaeva K., Raiymbekov Y. Combined Method of Nickel Plating of Cotton Fabrics. Revista de Chimie. Rev. Chim., 71 (12), 2020, –P. 76-84. Bucharest. Romania.

ҒЗЖ орындаған: PhD докторант Абжалов Р.С., т.ғ.д., профессор Сатаев М.С., т.ғ.к., доцент Кошкарбаева Ш.Т.

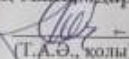
ҒЗЖ нәтижесі оқу процесіне енгізілген:

6В07210 Мұнайгаз ісі білім беру бағдарламасы бойынша білім алушыларға "Мұнайгаз жабдықтарының коррозияға қарсы күресуі" пәнінен дәріс сабағына енгізілген, дәріс №13 "Қорғау қаптамалары. Қаптамалар классификациясы. Бір қабатты және көп қабатты гальваникалық қаптамаларының қорғау механизмі".

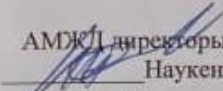
Тақырыптың ғылыми жетекшісі

 Сатаев М.С.
(Т.А.Ә., қолы)

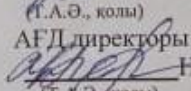
Техникалық ғылымдар бөлімінің

басшысы  Серкебаев М.К.
(Т.А.Ә., қолы)

АМЖД директоры

 Наукенова А. С.
(Т.А.Ә., қолы)

АҒД директоры

 Назарбек Ұ.Б.
(Т.А.Ә., қолы)