

5. **Мамаев, В.И.** Никелирование / В.И. Мамаев, В.Н. Кудрявцев. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 192 с. – ил., табл.; 21. – ISBN 978-7237-1150-1.

6. **Сосновская, Н.Г.** Структурный подход к разработке блескообразующих добавок в электролит никелирования / Н.Г. Сосновская, Н.В. Истомина, В.А. Грабельных, И.Н. Богданова, И.Б. Розенцвейг, Н.А. Корчевин // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 15–19 мая 2023 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск: БГТУ, 2023. – С.180-183.

7. **Истомина, Н.В.** Блестящее никелирование: проблемы и перспективы / Н.В. Истомина, Н.Г. Сосновская, А.О. Полякова // Вестник Ангарской гос. тех. академии. – 2014. – № 8. – С. 77-80.

8. **Березин, Н.Б.** Развитие теории блескообразования / Н.Б. Березин, Ж.В. Межевич // Вестник технологического университета. – 2016. – Т.19, № 9. – С. 60-63.

9. **Иванова, А.О.** Использование добавок изотиурониевых солей в технологии блестящего электрохимического никелирования / А.О. Иванова, Н.Г. Сосновская, В.С. Никонова, Е.П. Леванова, С.И. Попов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2017. – Т.7, №4. – С. 136-141.

10. **Сосновская, Н.Г.** Электроосаждение блестящих никелевых покрытий из сульфатного электролита в присутствии изотиурониевых солей / Н. Г. Сосновская, Н. В. Истомина, Л. М. Синеговская, И. Б. Розенцвейг, Н.А. Корчевин // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2019. – Т.27, № 4. – С. 4-11.

УДК 541.135.2+621.357.7

*к.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Технология электрохимических производств»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: sosnina148@mail.ru*

*д.х.н., профессор, профессор кафедры «Технология электрохимических производств»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: korchevinna@yandex.ru*

*д.х.н., профессор, профессор кафедры «Технология электрохимических производств»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: prorector@angtu.ru*

СТРУКТУРНЫЙ ПОДХОД В СОЗДАНИИ НОВЫХ БЛЕСКООБРАЗУЮЩИХ ДОБАВОК

Sosnovskaya N.G., Korchevin N.A., Istomina N.V.

A STRUCTURAL APPROACH TO THE CREATION OF NEW GLOSS-FORMING ADDITIVES

Аннотация. Впервые предложен структурный подход к изучению блескообразующего действия органических добавок, заключающийся в направленном синтезе соединений путем последовательного введения структурных фрагментов в молекулы органических веществ. Показано, что введение структурных фрагментов в органическую молекулу с известным блескообразующим действием дают блескообразователи новой структуры.

Ключевые слова: блескообразователи, электрохимическое никелирование, трихлоэтиламиды, изотиурониевые соли, гетероциклические и элементоорганические соединения.

Abstract. For the first time, a structural approach to the study of the gloss-forming effect of organic additives is considered, which consists in the directed synthesis of compounds by sequentially introducing structural fragments into molecules of organic substances. It is shown that the introduction of structural fragments into an organic molecule with a known gloss-forming effect gives gloss-forming agents of a new structure.

Keywords: gloss forming agents, electrochemical nickel plating, trichloethylamides, isothiuronium salts, hetero-cyclic and organoelement compounds.

Электрохимическое никелирование широко применяется во всех отраслях промышленности, как для повышения твердости и отражательной способности, так и для улучшения декоративных свойств. Толщина никелевых покрытий на стали может составлять от 6 до 50 мкм в зависимости от условий эксплуатации покрываемого изделия, а свойства электролитического никеля сильно зависят от типа покрытия. Основным преимуществом блестящих осадков никеля является экономия металла и устранение трудоемкой операции полирования [1,2,3]. Около 80 % наносимых никелевых покрытий преследуют декоративные цели, то есть наносятся как блестящие покрытия [4].

Для электрохимического никелирования применяют несколько типов электролитов, различающихся как по составу, так и по режиму осаждения. Для получения матовых никелевых покрытий чаще всего применяют сульфатный электролит никелирования, основным компонентом которого является сульфат никеля, в который для стабилизации pH вводят борную кислоту, а также хлорид-ионы для улучшения растворимости никелевых анодов. Для получения блестящих покрытий в электролит дополнительно вводят выравнивающие, антипиттинговые и блескообразующие добавки, как в виде индивидуальных соединений, так и в виде смесей двух и более органических веществ. Добавки, введенные в электролит, при электролизе не только придают деталям блестящий вид, но также изменяют функциональные характеристики поверхности.

Из большого числа органических соединений в производственных электролитах применяется всего несколько, основные из которых представлены в таблице 1.

Применяемые блескообразователи принято делить на 2 класса [3]. К первому классу отнесены добавки, содержащие группу $-SO_2-$ в сочетании с другими заместителями. Второй класс блескообразователей не содержит серу, но включает различные ненасыщенные группировки ($C=O$, $C=N$, $C=C$ и др.). Предполагается, что блескообразователи первого класса, разлагаясь на катоде, обеспечивают внедрение серы (в виде твердого раствора $Ni-S$ или в виде сульфидов никеля) в покрытие, при этом им приписывается чаще всего выравнивающий эффект. Действие блескообразователей II класса основано на их адсорбции на никелевой по-

верхности и в зависимости от структуры ненасыщенных органических соединений создаются условия для роста кристаллов никеля, либо в перпендикулярном направлении к поверхности, либо в боковом.

На практике обычно используется комбинация добавок первого и второго классов [5, 6], что значительно усложняет аналитический контроль и корректировку гальванических ванн. В настоящее время разработано большое число добавок в электролит блестящего никелирования. Однако, постоянно возрастающий набор требований к получаемым покрытиям стимулирует проведение научно-исследовательских работ по созданию новых добавок, изменению режимов электролиза и компонентного состава основного электролита. Введение органических добавок – наиболее простой путь модификации процесса. Однако, поскольку единой теории блескообразования, а следовательно, и блескообразующего действия добавок в настоящее время не существует [7], то разработка новых добавок проводится на эмпирической основе. При этом большинство разработчиков все-таки используют подходы, выбирая для исследований соединения определенной структуры [8].

Нами впервые рассмотрен структурный подход к изучению блескообразующего действия органических добавок, который заключается в направленном синтезе соединений путем последовательного введения структурных фрагментов в молекулы органических веществ.

В рамках структурного подхода определены несколько направлений создания новых блескообразующих добавок:

- модификация структуры известных, в том числе, широко применяемых блескообразователей;
- направленный синтез соединений, содержащих фрагменты молекул наиболее применяемых добавок;
- исследование органических соединений, способных к комплексообразованию с ионами никеля и к адсорбции на никелевой поверхности.

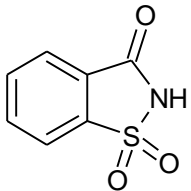
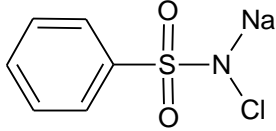
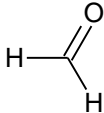
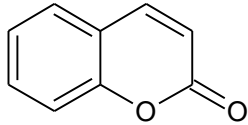
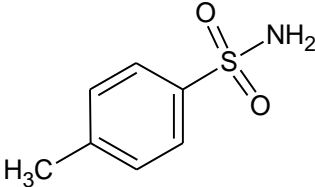
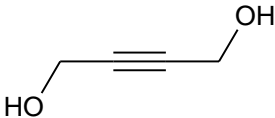
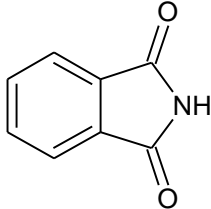
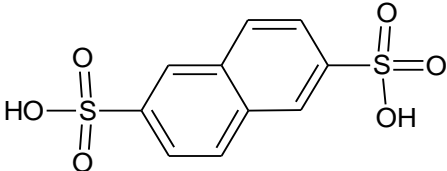
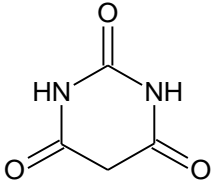
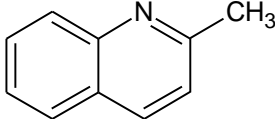
В данных направлениях были исследованы следующие основные группы органических соединений:

1. Трихлорэтиламиды карбоновых и сульфоновых кислот;
2. Производные тиомочевинны – изотиурониевые соли;

3. Гетероциклические соединения;
4. Вторичные пропаргиловые спирты;

Элементарорганические соединения.

Таблица 1. Структура блескообразователей, применяемых в практическом никелировании

I класс		II класс	
			
сахарин	хлорамин Б	формальдегид	кумарин
			
пара-толуолсульфонамид	1,4-бутиндиол	фталимид	
			
2,6-нафталиндисульфокислота	барбитуровая кислота	хинальдин	

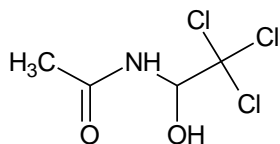
Основной органической добавкой, используемой для получения блестящих никелевых покрытий, является сахарин (имид 2-сульфобензойной кислоты), который обычно применяют в смеси с бутиндиолом или пропаргиловым спиртом. Сахарин может быть заменен на хлорамин Б, либо используется смесь трех добавок – сахараина, бутиндиола и фталимида [9,10,11]. В работах [12,13] предложена схема электровосстановления сахараина с образованием бензамида, о-толуолсульфамида и бензилсультама.

Учитывая высокий блескообразующий эффект сахараина (имида 2-сульфобензойной кислоты) нами исследованы в качестве блескообразующих добавок производные трихлорэтиламидов карбоновых и сульфоновых кислот, структуры которых представлены на схеме 1 [14,15,16].

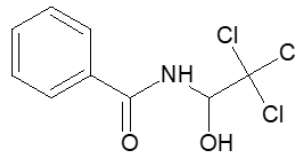
Установлено, что соединения 1, 3 и 4 способствуют получению блестящих низкпористых никелевых покрытий при концентрации их в модифицированном сульфатном электролите 0,1-0,7 г/л [17]. По результатам

рентгеноспектрального анализа в никелевых покрытиях с добавками 3 и 4 содержится сера, что вероятно связано с разложением добавок на катоде с образованием серосодержащих продуктов. Блескообразующий эффект соединений 1 и 2 может быть связан с адсорбцией молекул на поверхности покрытия, которые оказывают выравнивающее действие. При этом сами добавки в состав покрытия не входят, а центрами адсорбции могут выступать атомы азота или кислорода. Полученные данные показывают, что присутствие серы в блескообразователях, которые можно отнести к I классу, является необязательным фактором. По результатам исследований получен патент на способ получения блестящих никелевых покрытий [15].

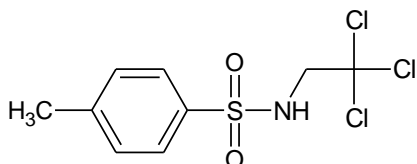
Изучение влияния различных заместителей в структуре трихлорэтиламидов сульфоновых кислот (схема 2) показало, что во всех случаях никелевые покрытия имеют низкую пористость (не более 6 пор/см²) и хорошие показатели блеска (от 140 до 158 единиц блеска).



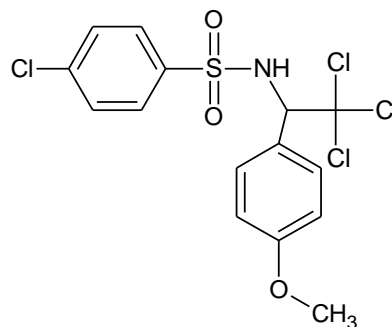
N-(2,2,2-трихлоро-1-гидроксиэтил)ацетамид (1)



N-(2,2,2-трихлоро-1-гидроксиэтил)бензамид (2)



4-метил-N-(2,2,2-трихлорэтил)бензолсульфонамид (3)

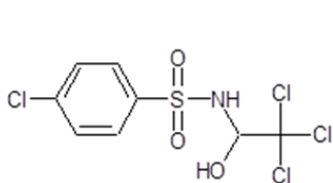


4-хлоро-N-[2,2,2-трихлоро-1-(4-метоксифенил)этил]бензолсульфонамид (4)

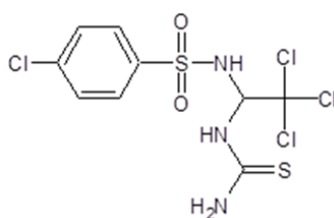
Схема 1. Трихлорэтиламиды карбоновых (1,2) и сульфоновых (3,4) кислот.

Следующим направлением наших исследований являются производные тиомочевины – изотиурониевые соли. Тиомочевина $SC(NH_2)_2$ является практически универсальной блескообразующей добавкой при нанесении покрытий многих металлов, однако в состав промышленных электролитов никелирования она не включена. Влияние тиомоче-

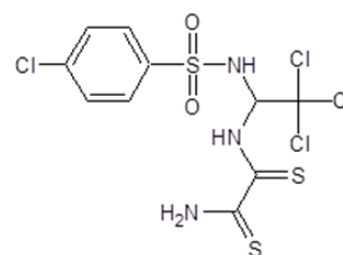
вины и различных ее производных на качество получаемых никелевых покрытий рассмотрены многими авторами [18-20]. Показано, что тиомочевина увеличивает внутренние напряжения в покрытии [17], способствует наводороживанию осадка и существенно снижает выход по току [1].



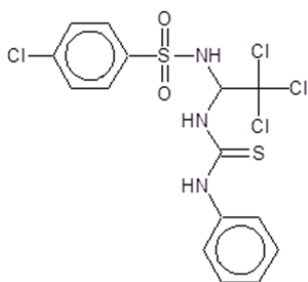
гидроксильный (1)



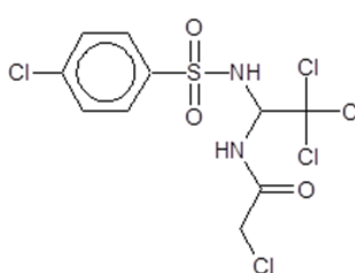
тиомочевинный (2)



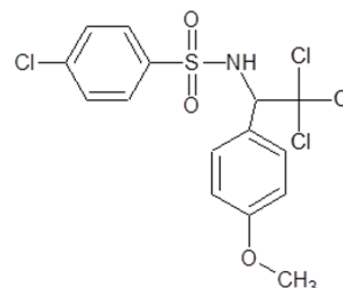
дитиооксамидный (3)



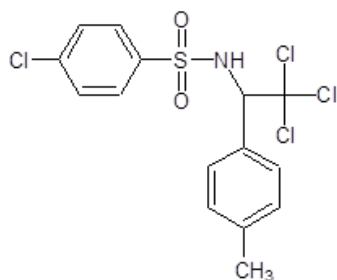
фенилтиомочевинный (4)



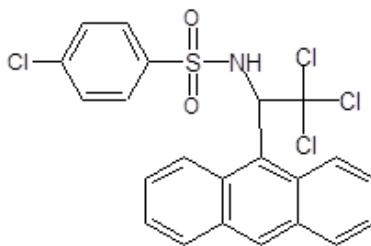
хлорацетамидный (5)



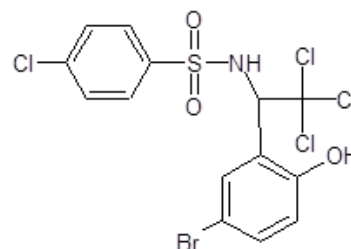
метоксифенильный (6)



метилфенильный (7)



антраценовый (8)

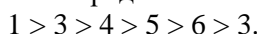


бромфенольный (9)

Схема 2. Трихлорэтиламиды сульфоновых кислот, содержащие различные функциональные группы.

Интерес, по нашему мнению, представляют продукты конденсации тиомочевинны с органическими галогенидами – изотиуруниевые соли. Нами исследован ряд изотиуруниевых солей, которые различаются длиной углеводородной цепи, ее строением и количеством изотиуруниевых фрагментов (схема 3) [19-23].

По блескообразующему эффекту все исследуемые изотиуруниевые соли (схема 3) можно расположить в ряд:



В присутствии всех изученных добавок были получены низкопористые блестящие покрытия, причем максимальный блеск наблюдается для аллилизотиуруний бромида и 1,4-бисизотиурунийбутен-2-дихлорида. По результатам данных исследований получен патент на применение ненасыщенных изотиуруниевых солей в качестве компонентов электролитов блестящего никелирования [20].

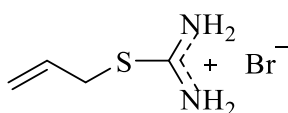
Большинство гетероциклических соединений являются эффективными лигандами при комплексообразовании с переходными металлами и легко адсорбируются на электродах. В ряду блескообразователей, применяемых в практическом никелирова-

нии (таблица 1) к гетероциклам относятся такие соединения, как сахарин, кумарин, фталимид, барбитуровая кислота и хинальдин. Все это определяет пристальное внимание исследователей к гетероциклическим структурам, как к добавкам в электролиты никелирования.

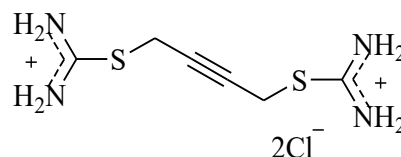
Нами исследован в качестве блескообразующей добавки продукт взаимодействия 2-хлорпиридина с тиомочевинной, который представляет собой смесь двух таутомерных соединений, (схема 4).

Установлено, что при концентрации пиридинсодержащей добавки 0,4-0,5 г/л и плотности тока 5-15 А/дм² могут быть получены низкопористые покрытия с максимальным показателем блеска 136 единиц. По результатам данных исследований получен патент на электролит блестящего никелирования [23].

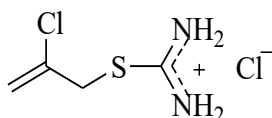
Согласно принятой классификации, добавки, содержащие тройную связь $C \equiv C$ относятся к добавкам второго класса и на практике их чаще всего применяют в сочетании с другими добавками, в основном первого класса.



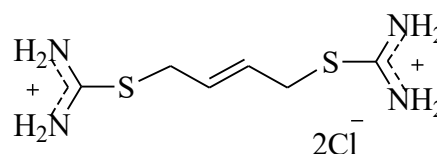
аллилизотиуруний бромид (1)



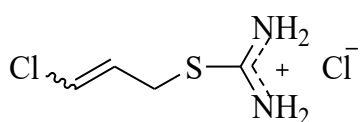
1,4-бисизотиурунийбутин-2 дихлорид (4)



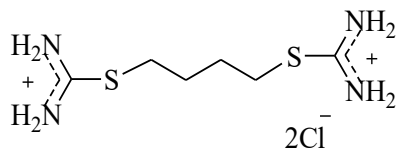
2-хлораллилизотиуруний хлорид (2)



1,4-бисизотиурунийбутен-2 дихлорид (5)



1-хлораллилизотиуроний хлорид (3)



1,4-бисизотиуронийбутан дихлорид (6)

Схема 3. Структуры изотиуриониевых солей

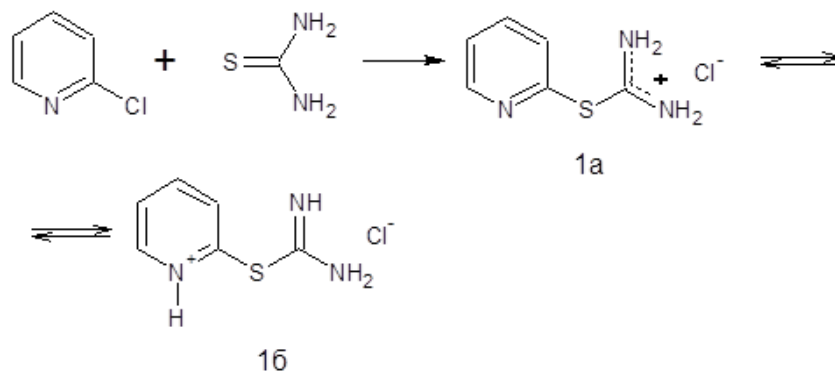
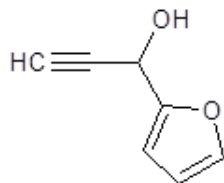
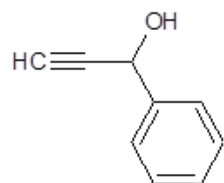


Схема 4. Реакция взаимодействия 2-хлорпиридина с тиомочевинной: 1а – 2-пиридинизотиуроний хлорид; 1б – хлорид пиридиний-2-изотиомочевинной в примерном соотношении 1:1.

Нами исследованы вторичные пропаргиловые спирты – с фурановым (1) и фенильным заместителем (2):



1-(2-фурил)-2-пропин-1-ол (1)



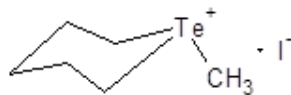
1-фенил-2-пропин-1-ол (2)

Установлено, что оба соединения дают блестящие покрытия (123-129 единиц блеска), при чем пропаргиловый спирт с фурановым заместителем (1) дает абсолютно беспористое никелевое покрытие.

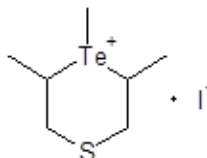
Еще одна группа веществ, которая была нами изучена – элементарноорганические соединения. Известно использование в качестве добавок при никелировании фосфор- и кремнийорганических соединений, которые не дают блестящих покрытий, но они ис-

пользуются для повышения микротвердости и коррозионной стойкости. Сведений об использовании селен- и теллурсодержащих соединений в качестве добавок в электролиты никелирования в литературе не найдено, несмотря на то что химия данных соединений интенсивно развивается.

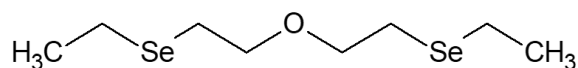
Нами исследовано влияние следующих селен- и теллурсодержащих соединений на качество никелевых покрытий:



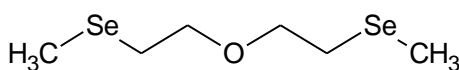
циклогексил-метил теллуроний иодид



1,2,6-триметил-4-тиа-1-теллуроний иодид



6-окса-3,9-диселенаундекан



5-окса-2,8-диселенанонан

Установлено, что исследованные элементорганические соединения обладают блескообразующим эффектом и дают, как блестящие, так и полублестящие никелевые покрытия. В составе никелевого покрытия с добавкой 1,2,6-триметил-4-тиа-1-теллуроний иодид обнаружено небольшое содержание серы 0,22-0,35 %. Однако, в составе никелевого покрытия соединений теллура не обнаружено, в отличие от селенсодержащих добавок, которые также проявляют блескообразующий эффект и содержат в своем составе селен.

Таким образом, представленные ре-

зультаты показывают, что введение структурных фрагментов в органическую молекулу с известным блескообразующим действием дают блескообразователи новой структуры. Выявление таких блескообразующих фрагментов может способствовать развитию теории блескообразования и позволяет осуществлять направленный синтез добавок, обладающих высокой эффективностью.

Используемый нами структурный подход к разработке новых блескообразующих добавок позволил выявить перспективные соединения, которые будут исследованы более детально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Гамбург, Ю.Д.** Теория и практика электроосаждения металлов / Ю.Д. Гамбург, Дж. Зангари. – М.: Лаборатория знаний, 2015. – 438 с. – ISBN 978-5-00101-809-4.

2. **Целуйкин, В.Н.** Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства / В.Н. Целуйкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т.45, № 3. – С. 287-301.

3. **Мамаев, В.И.** Никелирование / В.И. Мамаев, В.Н. Кудрявцев. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 192 с. – ил., табл.; 21. – ISBN 978-7237-1150-1.

4. **Sadiku-Agboola, O.** The properties and the effect of operating parameters on nickel plating (review) / O. Sadiku-Agboola, E.R.

Sadiku, O.F. Bio-tidara // Int. J. Phys. Sci. – 2012. – V.7. – P. 349-364.

5. **Nayak, B.** Studies on the electrodeposition of nickel from a Watts' bath in the presence of sodium naphthalene-2-sulphonate and acrylamide additives / B. Nayak, K. Karunakaran // J. Appl. Electrochem. – 1982. – V.12. – P. 323-328.

6. **Грилихес, С.Я.** Электролитические и химические покрытия. Теория и практика / С.Я. Грилихес, К.И. Тихонов. – Л.: Химия, 1990. – 288 с. ил. – ISBN: 5-7245-0533-9.

7. **Березин, Н.Б.** Развитие теории блескообразования / Н.Б. Березин, Ж.В. Межевич // Вестник технологического университета. – 2016. – Т.19, № 9. – С. 60-63.

8. **Сосновская, Н.Г.** Структурный подход к разработке блескообразующих добавок в электролит никелирования / Н.Г. Сосновская, Н.В. Истомина, В.А. Грабельных, И.Н. Богданова, И.Б. Розенцвейг, Н.А. Корчевин // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 15–19 мая 2023 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск: БГТУ, 2023. – С.180-183.
9. **Гамбург, Ю.Д.** Гальванические покрытия. Технологии, характеристики, применения: справочник / Ю. Д. Гамбург. – Долгопрудный: Интеллект. 2018. – 240 с. – ISBN 978-5-91559-235-2.
10. **Kang, J.X.** Influence of electrodeposition parameters on the deposition rate and microhardness of nanocrystalline Ni coatings / J.X. Kang, W.Z. Zhao, G.F. Zhang // Surf. Coat. Technol. – 2009. – V.203. – P. 1815-1818.
11. **Zhang, W.** Effect of sodium saccharin on mechanism of nickel electrodeposition in mixed acid salt / W. Zhang, Y.T. Xu, T.D. Xia // Electroplating and Finishing. – 2015. – V.20. – P. 1145-1149.
12. **Mockute, D.** Reaction mechanism of some benzene sulfonamide and saccharin derivatives during nickel electrodeposition in Watts-type electrolyte / D. Mockute, G. Bernotiene, R. Vilkaite // Surf. Coatings Technology. – 2002. – V. 160. – P. 152-157.
13. **Буткене, Р.В.** Поведение органических добавок при электроосаждении металлов (10. N-этанолсахарин при электроосаждении Ni и сплава Ni-Fe) / Р.В. Буткене, Д.В. Моцкуте // Труды АН Литов. ССР. Серия Б. – 1986. – Т.2 (153). – С. 19-25.
14. **Власенко, О.Э.** Исследование свойств производных трихлорэтиламидов в сернокислых электролитах никелирования / О.Э. Власенко, О.И. Балюева, Н.Г. Сосновская // Современные технологии и научно-технический прогресс. – 2019. – Т.1. – С. 5-6.
15. Патент № 2583569 Российская Федерация, МПК С25D 3/12 (2006.01). Способ получения блестящих никелевых покрытий: № 2014149937/02: заявл. 10.12.2014. опубл. 10.05.2016. Бюл. № 13. / Розенцвейг И.Б., Сосновская Н.Г., Полякова А.О. и др. заявитель ИрИХ. – 6 с.
16. **Сосновская, Н.Г.** Производные трихлорэтиламидов – новый тип блескообразователей при электрохимическом нанесении никелевых покрытий / Н.Г. Сосновская, А.О. Иванова, И.В. Никитин // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2018. – Т.8, №1. – С. 106-111.
17. **Скнар, И.В.** Влияние серосодержащих органических добавок на электроосаждение никеля из метансульфоновых электролитов / И.В. Скнар, А.С. Баскевич, Ю.Е. Скнар // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – №4(2). – С. 183-185.
18. **Mohanty, U.S.** Effect of thiourea during nickel electrodeposition from acidic sulfate solutions / U.S. Mohanty, B.C. Tripathy, S.C. Das, V.N. Misra // Metallurgical and materials Transactions. B. 2005. V. 36B. P. 737-741.
19. **Истомина, Н.В.** Блестящее никелирование: проблемы и перспективы / Н.В. Истомина, Н.Г. Сосновская, А.О. Полякова // Вестник Ангарской гос. тех. академии. – 2014. – № 8. – С. 77-80.
20. Патент № 2559614 Российская Федерация, МПК С25D 3/18 (2022.01). Ненасыщенные изотиуруниевые соли в качестве компонентов электролитов блестящего никелирования: № 2014132336/02: заявл. 05.08.2014: опубл. 10.08.2015. Бюл. № 22 / Розенцвейг И.Б., Сосновская Н.Г., Полякова А.О. и др., заявитель ИрИХ. – 6 с.
21. **Иванова, А.О.** Использование добавок изотиуруниевых солей в технологии блестящего электрохимического никелирования / А.О. Иванова, Н.Г. Сосновская, В.С. Никонова, Е.П. Леванова, С.И. Попов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2017. – Т.7, №4. – С. 136-141.
22. **Сосновская, Н.Г.** Электроосаждение блестящих никелевых покрытий из сульфатного электролита в присутствии изотиуруниевых солей / Н. Г. Сосновская, Н. В. Истомина, Л. М. Синеговская, И. Б. Розенцвейг, Н.А. Корчевин // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2019. – Т.27, № 4. – С. 4-11.
23. Патент № 2769796 Российская Федерация, МПК С25D 3/18 (2022.01). Электролит блестящего никелирования: № 2021123827: заявл. 06.08.2021: опубл. 06.04.2022. Бюл. № 10 / Сосновская Н.Г., Богданова И.Н., Бутрик Р.В., Грабельных В.А. и др.; заявитель АнГТУ и ИрИХ. – 7 с.