

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТЕТРАЙОДОМЕРКУРАТА(II) КОМПЛЕКСА ЛАНТАНА(III) С $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМОМ

– 400  $\text{cm}^{-1}$ , образец готовили в виде таблетки с KBr.

Качественно растворимость определяли в ацетоне, ацетонитриле, толуоле, этиловом спирте, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, в воде.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным гравиметрического исследования комплексного соединения  $[\text{La}(\text{кпл})_8]_2[\text{HgI}_4]_3$  найдено –  $\omega(\text{La})\%$  – 6,42; вычислено – 6,59.

Строение комплексного соединения установлено ИК-спектроскопическим методом по смещению основных полос поглощения лиганда [3].

Наиболее важным в аналитическом плане для  $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$  является положение полосы поглощения карбонильной группы. В ИК спектре комплекса (рисунок 1) наблюдается смещение полосы валентных колебаний карбонильной группы  $\epsilon$ -капролактама ( $1666,7 \text{ cm}^{-1}$ ) в низкочастотную область до  $1629,0 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta \nu(\text{CO}) = \nu_{\text{своб}} - \nu_{\text{коорд}} = 37,7 \text{ cm}^{-1}$ ), что свидетельствует о координации органического лиганда с комплексообразователем через атом кислорода. Водородные связи, судя по отсутствию полос  $\nu(\text{OH})$ , не реализуются, хотя они характерны для кристаллической структуры  $\epsilon$ -капролактама [4].

Тетрайодомеркурат(II) лантана(II) с  $\epsilon$ -капролактамом растворим в ацетоне, ацетонитриле, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, этиловом спирте, нерастворим в толуоле, разлагается в разбавленных водных растворах.

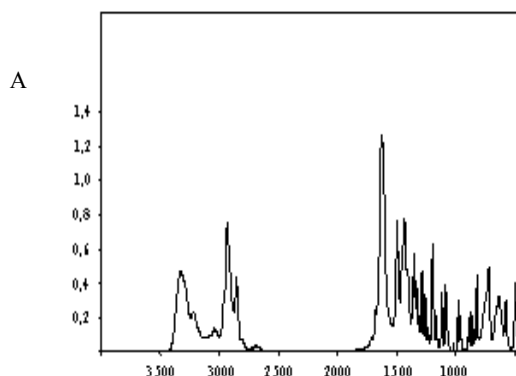


Рисунок 1. ИК спектр тетрайодомеркурата(II) комплекса лантана (III) с  $\epsilon$ -капролактама  $\text{cm}^{-1}$

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получено новое соединение –  $[\text{La}(\text{кпл})_8]_2[\text{HgI}_4]_3$ . ИК спектроскопическим методом исследования доказано, что координация  $\epsilon$ -капролактама с ионом  $\text{La}^{+3}$  происходит через атом кислорода карбонильной группы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горичев И.Р., Зайцев Б.Е., Ключников Г.Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия, 1997. - 317с.
2. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.- Л.: Химия, 1965. - 975 с.
3. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир. 1965. - 233с.
4. Winkler F. K. Medium-ring compounds. Caprolaktam: structure refinement/ F.K. Winkler, J.D. Dunitz // Acta Cris. 1975. V.31. № 1. P. 268-269.

## О ПРИЧИНАХ «РАЗЛОЖЕНИЯ» РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

И.В.Петухов, Н.А.Медведева, С.С.Мушинский, М.Р. Набиуллина

*Изучен процесс роста Ni-P покрытий в «стабильном» растворе химического никелирования и в «разлагающемся» растворе, содержащем в достаточном количестве в объеме раствора частицы металлической фазы. Установлено, что в обычных условиях на поверхности покрытия формируются сфериды достаточно вытянутые в плоскости подложки. Увеличение температуры и снижение концентрации ионов никеля приводят к реализации механизма нормального роста. При заметном снижении концентрации ионов никеля могут формироваться глобулярные дендриты, плохо сцепленные с поверхностью подложки, что вызывает катастрофическое увеличение концентрации металлических частиц в объеме раствора и приводит к его «разложению».*

### ВВЕДЕНИЕ

Химическое никелирование находит широкое применение для получения защитно-

декоративных и функциональных покрытий. Известно, что в процессе длительной эксплуатации растворов химического никелирования в их объеме накапливаются частицы

металлической фазы. Прогрессирующее накопление металлической фазы в объеме раствора и на стенках ванны приводит к полному прекращению осаждения на покрываемой поверхности. Этот процесс еще называют «разложением» раствора химического никелирования. Для удаления металлических частиц требуется непрерывная фильтрация раствора для предотвращения непроизводительного расходования реагентов. Высказывались предположения о том, что частицы металла возникают в результате гомогенного зародышеобразования [1]. Гомогенное зародышеобразование требует с точки зрения классической теории нуклеации больших энергетических затрат. В некоторых работах предполагается, что образование частиц металлической фазы происходит в результате отрыва мельчайших частиц осадка непосредственно от растущей поверхности [2]. Причины возникновения частиц металлической фазы в объеме раствора (а именно это инициирует процесс его «разложения») окончательно не установлены.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение Ni-P покрытий проводили при температуре 343-363 К в термостатируемых условиях из раствора, следующего состава, (М): NiCl<sub>2</sub> – 0,126; NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> – 0,114; CH<sub>3</sub>COONa – 0,127; pH 4,5.

Покрытия осаждали на тщательно отполированные образцы из стали 20Х13. Предварительная подготовка поверхности подложки заключалась в обезжиривании венской известью, промывании дистиллированной водой, декапировании в соляной кислоте (1:1) в течение 30с. Плотность загрузки ~1,0-1,5 дм<sup>2</sup>/л.

Исследование структуры и покрытий осуществляли на интерференционном микроскопе – бесконтактном профилометре “New View-5000” фирмы Zygo. Обработка полученных микропрофилей заключалась в анализе следующих параметров шероховатости поверхности покрытий: PV –максимальный перепад высот между самой верхней и самой нижней точками поверхности профиля; R<sub>a</sub> – шероховатость, rms – среднее квадратичное отклонение от центральной линии, R<sub>z</sub> – среднее абсолютное значение пяти самых высоких пиков и пяти самых глубоких вершин.

Структуру поверхности покрытий, их состав, исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N с приставкой для энергодисперсионного анализа фирмы Bruker.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На тщательно отполированной поверхности стали (R<sub>a</sub>~4 нм) растут покрытия с достаточно сглаженным рельефом поверхности. В процессе роста Ni-P осадка на поверхности формируется «сфероиды», сильно вытянутые в плоскости подложки (рисунок 1). В таблице 1 приведены результаты обработки, полученных микропрофилей. Средние радиусы  $\bar{r}$ , средние высоты сфероидов ( $\bar{h}$ ) и среднее отношение  $\left(\frac{\bar{r}}{\bar{h}}\right)$  получены усреднением 80-150 экспериментальных значений.

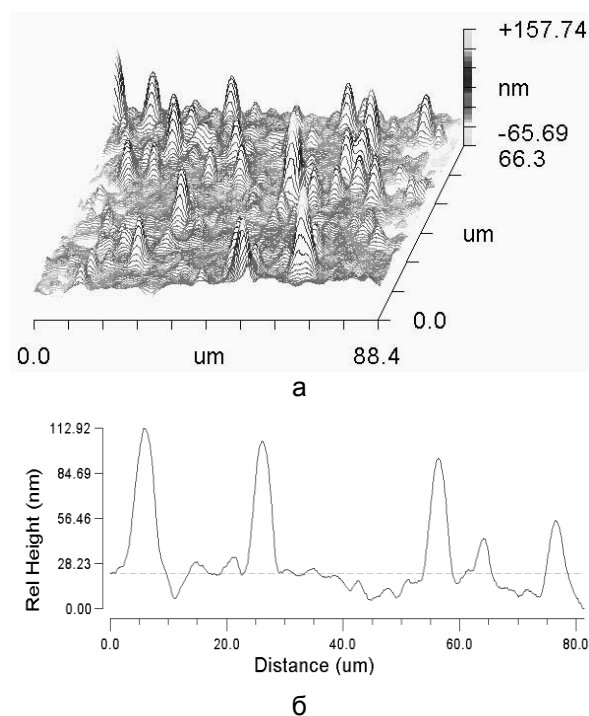


Рисунок 1. Топография и микрорельеф Ni-P покрытий: а – 3D изображение поверхности, б – микропрофиль вдоль выделенного направления. pH=4,5. Увеличение x1600. Температура 363К

Предполагается, что процесс образования сфероидов происходит по механизму слоистого роста и связан с образованием двумерных зародышей. В соответствии с [3] была проведена оценка скоростей роста сфероидов в плоскости подложки (V<sub>r</sub>), вертикальной плоскости (V<sub>в</sub>) и среднего времени роста сфероида (t). Эти скорости могут характеризовать скорость распространения двумерных слоев в плоскости подложки и скорость образования новых двумерных зародышей.

## О ПРИЧИНАХ «РАЗЛОЖЕНИЯ» РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

Из полученных результатов следует, что с увеличением температуры раствора химического никелирования существенно увеличивается высота сфероидов и скорость их роста в вертикальном направлении. В тоже время, радиус сфероидов и скорость роста в горизонтальном направлении увеличивается менее заметно, что отчасти может быть связано с перекрыванием растущих сфероидов. Увеличение температуры приводит к увеличению доли достаточно крупных сфероидов, характеризующихся небольшими значениями

отношения  $\frac{r}{h}$  (в пределах от 2 до 10). Такие

сфероиды растут по механизму нормального роста. Присоединение восстановленных атомов никеля к растущей поверхности по такому механизму может происходить в любой точке поверхности и вызывает формирование частиц полусферической формы. Переход к механизму нормального роста обусловлен большей каталитической активностью поверхности растущего покрытия к парциальной анодной реакции процесса - окислению гипофосфита натрия. Было также установлено, что реализации механизма нормального роста способствует снижение концентрации ионов никеля [3].

Таблица 1

Параметры, характеризующие размеры сфероидов и скорости их роста в вертикальной плоскости и плоскости подложки

Т, К	$\bar{r}, \text{мкм}$	$\bar{h}, \text{мкм}$	$\left(\frac{r}{h}\right)$	t, с	$V_r, \text{мкм/с}$	$V_b, \text{мкм/с}$
343	2,44±0,27	0,023±0,010	172±82	9,5±4,2	0,29±0,14	0,0024
353	1,79±0,004	0,026±0,001	85±3	5,1±0,3	0,35±0,02	0,0051
363	2,42±0,12	0,042±0,020	95±48	6,0±2,9	0,45±0,21	0,0070

Таблица 2

Параметры микрошероховатости Ni-P покрытий, 363 К

Условия получения покрытия	$R_a, \text{нм}$	$r_{ms}, \text{нм}$	$R_z, \text{нм}$	$PV, \text{нм}$
«стабильный» раствор	12±3	18±4	420±188	222±92
«разложившийся» раствор	692±131	1173±155	8027±464	10472±1188

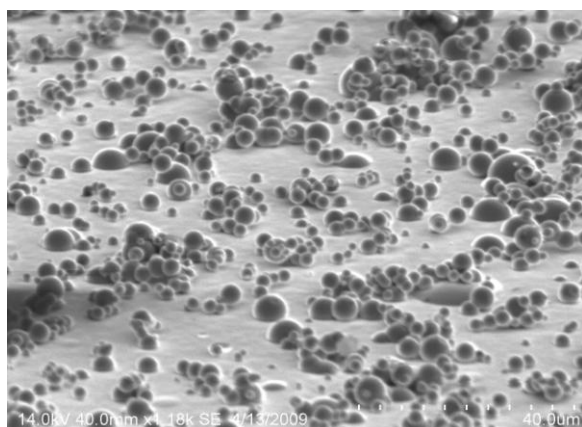
Как оказалось, механизм нормального роста реализуется в процессе «разложения» раствора химического никелирования. Нами была исследована поверхность покрытия, растущего в растворе химического никелирования при температуре 364 К, в котором в процессе осаждения образовались в достаточном количестве частицы металлической фазы о чем свидетельствовал серый оттенок раствора. В тоже время, к моменту извлечения образца из раствора полного «разложения» раствора еще не произошло.

Данный образец был предназначен для профилометрических исследований. На него был нанесен слой покрытия, толщиной не менее 10 мкм, полученный в течение 1 ч осаждения в первой порции раствора. Раствор был стабилен, металлической фазы в объеме, на держателе и на стенках стакана не наблюдалось. Во второй порции раствора, через 30-40 мин осаждения началось образование металлической фазы в объеме раствора. Об этом свидетельствовало достаточно интенсивное газовыделение, изменение окра-

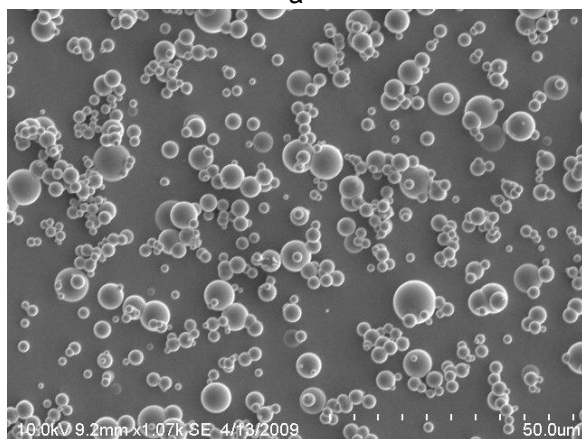
ски раствора. Не дожидаясь полного разложения раствора, образец был извлечен.

При исследовании морфологии покрытия было установлено, что на его поверхности в большом количестве присутствуют частицы виде сфер и полусфер. Они располагаются на поверхности ранее осажденного покрытия, которое имело сглаженный рельеф (рисунок 2). Наиболее хорошо форма образовавшихся частиц видна на микрофотографии, полученной при наклоне образца (рисунок 2, а). Средний диаметр частиц составляет  $2,93 \pm 0,16 \text{ мкм}$ , а их высота –  $2,76 \pm 0,12 \text{ мкм}$ . Из результатов рентгеновского спектрального микроанализа следует, что содержание фосфора в сферических частицах не отличается от содержания фосфора на поверхности сглаженного покрытия и составляет ~10,2 мас.%. Это значение существенно не превышало содержания фосфора в покрытиях, полученных в этих же условиях, но в «стабильном» растворе, которое составило 9,2 мас.%. Формирование достаточно крупных сферических частиц, которые, срастаясь, обра-

зуют различные агрегаты причудливой формы, существенно увеличивает параметры шероховатости поверхности (таблица 2). Следует отметить, что метод интерференционной микроскопии и 3D профилографии дает не вполне корректные изображения из-за достаточно сложного и развитого рельефа поверхности.



а



б

Рисунок 2. Морфология поверхности Ni-P покрытия, растущего в «разлагающемся» растворе химического никелирования (а – образец был наклонен при съемке)

Анализ топографии поверхности позволяет предположить механизм образования металлических частиц в объеме раствора. Локальные флуктуации концентрации ионов никеля могут привести к реализации механизма нормального роста. При таком механизме роста покрытия, присоединение восстановленных атомов никеля, может происходить в любом месте поверхности. Трехмерное зародышеобразование при нормальном росте приведет к формированию частиц сфероидной формы.

Известно, что трехмерное зародышеобразование при ограниченном массопереносе может привести к формированию глобуляр-

ных дендритов [4]. Дендритные осадки плохо сцеплены с поверхностью и могут отрываться от нее, в том числе, под действием интенсивно выделяющегося водорода. Из представленных микрофотографий (рисунок 2) следует, что достаточное количество сферических частиц, плохо прикреплено к нижележащей поверхности, поскольку мала площадь, по которой частицы соприкасаются друг с другом. Такие частицы будут отрываться, и попадать в раствор, увеличивая общую площадь поверхности, на которой происходит химическое осаждение.

Увеличение площади поверхности будет усиливать диффузионные ограничения по доставке ионов никеля и еще в большей мере способствовать образованию дендритных частиц, что в дальнейшем приведет к катастрофическому развитию процесса и полному «разложению» раствора химического никелирования.

Дополнительным подтверждением того, что недостаточная концентрация ионов никеля вызывает «разложение» растворов химического никелирования являются следующие эксперименты. В исследуемом растворе химического никелирования была уменьшена концентрация хлорида никеля, которая изменялась в пределах от 0,0042 до 0,042 М. Температура осаждения - 364 К. Было установлено, что раствор с концентрацией  $\text{NiCl}_2$  0,042 М устойчив в течение 1 ч осаждения, образования металлических частиц в объеме раствора, на стенках стакана и на держателе не происходит. Уменьшение концентрации  $\text{NiCl}_2$  до 0,021 М приводит к быстрому (в течение 15-20 мин) разложению раствора с образованием достаточного количества металлических частиц в объеме раствора. При меньших концентрациях хлорида никеля (0,0042-0,0084) металлические частицы в растворе также образуются, но четко зафиксировать время разложения раствора не удастся из-за его слабой исходной окраски и отсутствия заметного ее изменения при полном разложении раствора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, локальное снижение концентрации ионов никеля инициирует рост дендритных частиц, плохо сцепленных с покрываемой поверхностью, которые отрываются от нее, попадают в раствор. Накопление частиц в достаточном количестве в объеме раствора инициирует полное «разложение» раствора химического никелирования и является одной из основных причин этого нежела-

тельного процесса. Следовательно, для увеличения срока службы растворов химического никелирования необходимо поддерживать достаточную концентрацию ионов никеля у растущей поверхности посредством корректировки состава раствора и его перемешиванием, не осаждавать покрытия при высокой плотности загрузки, а также не допускать попадания в раствор примесей, инициирующих дендритный рост осадка и удалять из раствора уже образовавшиеся частицы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вашкялис А.Ю. // Электрохимия. 1978. Т.14. № 11. С.1770.
2. Yin X., Hong L., Chen B.-H., Ko T.-M. // J. Colloid and interface Science 2003. V.262. P.89-96.
3. Петухов И.В. // Электрохимия. 2008.Т.44. №2.С.161-172.
4. Мурашова И.Б., Помосов А.В. // Итоги науки и техники. Электрохимия.1989. Т.30.С.55-117.

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, Е.П. Фитерер

*Изучены закономерности полимеризации дициклопентадиена под действием каталитической системы  $(C_2H_5)_2AlCl + TiCl_4$  в растворе толуола. Найдено, что на протекание реакции большое влияние оказывает способ дозирования мономера в реактор. Показано, что эффективное значение наблюдаемой константы скорости полимеризации дициклопентадиена, а также тепловыделение в системе экстремально зависят от состава каталитического комплекса. Найдено, что образующиеся микроструктуры в цепи полимера обусловлены присоединением новой молекулы мономера по одной из двойных связей. Доля микроструктур, образующихся по реакции метатезиса зависит как от способа дозирования мономера в реактор, так и от соотношения компонентов каталитической системы.*

### ВВЕДЕНИЕ

Решение проблемы переработки отходов промышленных предприятий – важная задача для инженеров-химиков. Использование побочных продуктов снижает нагрузку на окружающую среду и может повысить экономическую эффективность производства [1].

Одним из путей использования жидких продуктов пиролиза является их полимеризация с целью получения нефтеполимерных смол, являющихся термопластичными полимерами с температурами размягчения от 60 до 150 °С. Экономически целесообразно использовать для синтеза таких смол сырье, содержащее не менее 30 % непредельных реакционноспособных углеводородов [2].

Получение данных о кинетике химических стадий процесса полимеризации жидких продуктов пиролиза является важнейшим этапом, позволяющим в итоге построить математическую модель и выбрать оптимальный режим этого процесса. Наиболее эффективным методом является изучение кинетических закономерностей полимеризации и сополимеризации мономеров, составляющих

основу жидких продуктов пиролиза. Мы исследовали полимеризацию одного из важнейших компонентов жидких продуктов пиролиза – дициклопентадиена (ДЦПД), содержание которого в жидких продуктах пиролиза составляет до 50 %. В качестве катализатора использовали каталитический комплекс диэтилалюминийхлорид – тетрагидрид титана.

При использовании каталитических систем Циглера-Натта нельзя исключать возникновения катионов типа  $R_3Ti^+$  в качестве активных центров полимеризации. Так в работе [3] на основе изучения электропроводности каталитической системы  $TiCl_4 + (C_2H_5)_2AlCl$  показано, что примерно через 2...3 мин электропроводность системы достигает максимума, а затем падает до конечного значения. Такое поведение системы в растворителе говорит о том, что в начальный момент времени в растворе происходит образование ионов, которые затем исчезают. Как правило, падение электропроводности растворов каталитической системы совпадает по времени с образованием твердой фазы в виде соединений  $Ti^{3+}$ .