

макромолекул ПААК. Для проведения исследования использован термохимический метод, основанный на измерении тепловыделения в ходе реакции, и применяемый для изучения реакции образования полиамидокислот на основе ароматических диаминов и диангидридов тетракарбонных кислот.

Измерение тепловыделения при ацилировании 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира малеиновым ангидридом проводили в изотермическом микрокалориметре при температуре 25°C в растворе диметилформамида (ДМФА). Исходные мономеры ТАДФО, МА очищали перекристаллизацией из соответствующих растворителей, их температуры плавления соответствовали литературным данным. Элементный анализ подтвердил соответствие их химическому строению. Диметилформамид высушивали и перегоняли в вакууме над гидридом кальция.

Концентрация ТАДФО в ДМФА составляла 0,0368 г/л. Концентрация малеинового ангидрида рассчитывалась исходя из числа ацилирующих аминогрупп в молекуле ТАДФО. Начальные концентрации мономеров подбирались экспериментально с учетом чувствительности прибора. Расчет энтальпий взаимодействия проводили по площадям, ограниченным дифференциальными кривыми тепловыделения, полученными в ходе эксперимента. Погрешность в определении величин энтальпий не превышала 5%.

Полученные результаты измерений энтальпий ацилирования ТАДФО малеиновым ангидридом показывает, что минимальное тепловыделение  $4 \cdot 10^{-4}$  ккал/моль наблюдается при мольном соотношении мономеров 1:1, то есть в случае взаимодействия малеинового ангидрида с одной из четырех первичных аминогрупп ТАДФО. С увеличением количества вводимого в систему малеинового ангидрида вдвое, то есть при ацилировании двух первичных аминогрупп ТАДФО, как и предполагается, тепловыделение возрастает вдвое,  $-\Delta H_{298}^{\circ}$  составляет  $8 \cdot 10^{-4}$  ккал/моль. Однако дальнейшее увеличение содержания малеинового ангидрида в реакционной среде (соотношение ТАДФО:МА 1:3, 1:4, 1:6) не приводит к существенному изменению энтальпий взаимодействия реагентов.

Полученные в ходе эксперимента кинетические кривые тепловыделения имеют плавный характер и не содержат перегибов, что является доказательством отсутствия каталитического эффекта карбоксильных групп в исследованных системах. С увеличением концентрации исходных мономеров в системе, а также при изменении соотношений реагентов, наблюдается симбатное изменение тепловыделения, но характер кинетических кривых не изменяется; не наблюдается и скачкообразного изменения тепловыделения на всем протяжении реакции до достижения в системе состояния термодинамического равновесия.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать предположение о более низкой активности первичных аминогрупп, находящихся в о-положении к карбоксиамидным группам образующегося вначале производного ТАДФО и МА.

Установлено, что реакция ацилирования 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида малеиновым ангидридом в разбавленном растворе протекает преимущественно по двум аминогруппам.

С введением ацильных остатков в о-положение к аминогруппе ее активность при взаимодействии с малеиновым ангидридом снижается.

## НАНЕСЕНИЕ БЛЕСТЯЩИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

*С.Н. Рагозина, А.К. Болвако*  
**Научный руководитель – А.А. Черник**  
*УО «Белорусский государственный  
технологический университет»*

В последнее время в промышленности широко стали применяться композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе никеля. Комбинированные покрытия позволяют улучшать поверхностные свойства изделий путем совмещения свойств гальванопокрытий со свойствами других материалов. В зависимости от природы вводимых порошков (оксиды, карбиды, тугоплавкие материалы, сухие смазывающие вещества, алмаз и др.) получают износостойкие, жаропрочные, алмазно-гальванические покрытия. КЭП на основе никеля нашли применение в различных областях промышленного производства, объем их внедрения с каждым годом возрастает.

К настоящему времени разработаны и осуществлены технологии нанесения алмазных и алмазоподобных пленок, обладающих повышенной твердостью, износостойкостью и другими качествами алмаза.

Электрохимический способ изготовления алмазного инструмента прост, не требует сложного и дорогостоящего оборудования. Преимущества этого способа предопределили его широкое использование для изготовления алмазного инструмента. Процесс нанесения алмазно-гальванического слоя практически можно осуществлять на обычном оборудовании, используемом в гальваническом производстве.

Большой спрос на алмазный инструмент стимулирует рост его производства. Наиболее качественный алмазный инструмент получается электрохимическим способом при использовании никеля в качестве металла-связки. Однако такой инструмент достаточно дорог ввиду использования ценного металла-никеля и применения низких плотностей тока для осаждения покрытия (обычно не более  $1 \text{ А/дм}^2$ ).

Как правило, при получении алмазного инструмента толщина осаждаемого металла составляет в зависимости от зернистости алмазов от 80 до 100 мкм. Нанесение покрытий с такой толщиной сопряжено с рядом трудностей. И в первую очередь необходимо уменьшить возможность образования дендритов. Чтобы этого избежать, можно использовать режим нестационарного электролиза.

Целью данной работы является отработка технологии нанесения толстых блестящих слоев никеля с использованием режима нестационарного электролиза. Применение импульсного электролиза позволяет увеличить рабочую плотность тока тем самым уменьшив временные затраты при увеличении качества покрытия.

В данной работе в качестве подложки использовались латунные образцы. Задание программы поляризации осуществлялось потенциостатом ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8. Осаждение никелевого покрытия осуществлялось из стандартного электролита Уоттса без блескообразующих добавок.

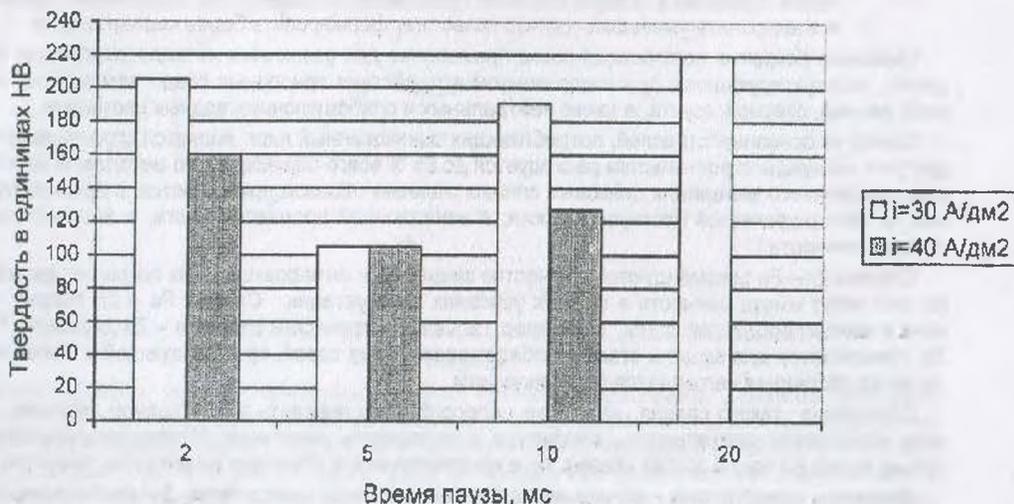
Отработку технологических параметров импульсного электролиза при получении никелевых покрытий проводили при условиях, указанных в таблице

Таблица

№ образца	Плотность тока ( $i_{\text{к}}$ ), $\text{А/дм}^2$	Время импульса ( $t_{\text{и}}$ ), мс	Время паузы ( $t_{\text{п}}$ ), мс	Толщина покрытия $\delta_{\text{теор}}$ , мкм	Твердость в единицах НВ	Внешний вид покрытия
1	40	1	2	20	160	Блестящее, неравномерное покрытие со вздутиями (пузырьки водорода)
2	40	1	5	20	105	Блестящее, равномерное, гладкое покрытие
3	40	1	10	20	127	Блестящее, неравномерное покрытие
4	30	1	2	20	205	Блестящее, равномерное, почти гладкое покрытие
5	30	1	5	20	105	Блестящее, неравномерное покрытие
6	30	1	10	20	191	Блестящее, равномерное, почти гладкое покрытие
7	30	1	20	20	220	Блестящее, равномерное покрытие, практически с зеркальным блеском

Как следует из данных, во всех случаях получены блестящие покрытия с различной фактурой. Однако при снижении плотности тока с 40 до  $30 \text{ А/дм}^2$  наблюдалась тенденция к увеличению твердости получаемого покрытия, что можно наблюдать на рисунке.

## Характер изменения твердости покрытия в зависимости от времени паузы



Наиболее качественные покрытия при  $i_c=40 \text{ A/dm}^2$  получаются при  $t_n=5 \text{ мс}$ , тогда как при снижении тока в импульсе до  $i_c=30 \text{ A/dm}^2$  лучшее качество покрытия выше при времени паузы  $t_n = 2; 20 \text{ мс}$ . Следует отметить, что электролит никелирования вообще не содержал блескообразующих добавок. Таким образом, импульсный ток выступает в качестве своеобразного блескообразователя, обеспечивающего необходимую поляризацию электрода за счет использования высоких амплитудных плотностей тока. Кроме того покрытия, полученные на импульсном токе, обладают более высокой твердостью, чем покрытия, полученные на постоянном токе.

### ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ЦИНК-ЖЕЛЕЗО В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ

*О.А. Красовская*

*Научный руководитель - А.А. Черник  
УО "Белорусский государственный  
технологический университет"*

Расширение номенклатуры цинковых изделий выдвигает новые требования к их свойствам и ставит технологические задачи перед специалистами, занимающимися производством и применением цинка и цинковых сплавов. Несмотря на то, что физические методы нанесения металлических покрытий все больше конкурируют с гальваностегией, технологии электроосаждения металлов из водных растворов остаются доминирующими в практике промышленных предприятий.

Наряду с требованиями предъявляемыми к покрытиям в традиционной гальванотехнике (твердость, пластичность, коррозионная стойкость и др.), в функциональной гальваностегии добавляются требования к таким свойствам, как переходное сопротивление, электропроводность, магнитные свойства и другие. Физические методы нанесения покрытий не обеспечивают получения указанных свойств. Это можно сделать только методами электролиза, обогащенными разработкой импульсных режимов, что обусловлено неоспоримыми преимуществами, такими как:

- осаждение таких металлов и сплавов, которые на постоянном токе не осаждаются или осаждаются, но с очень малым выходом по току;
- сравнительно простое регулирование процентного содержания компонентов в покрытии;