

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.185.1:669.384

### СВОЙСТВА КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРАХ ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ

**Л.И. Ворончихина, О.Е. Журавлев, Н.В. Веролайнен,  
Н.И. Кротова, И.А. Пресняков**

Тверской государственный университет  
*Кафедра органической химии*

Рассмотрены свойства катионных поверхностно-активных веществ пиридиниевого ряда, различающиеся длиной и строением углеводородного радикала. Установлено, что исследованные соли устойчивы к гидролизу в растворе металлизации. Присутствие компонентов раствора меднения не влияет на коллоидно-химические свойства исследованных солей.

**Ключевые слова:** *поверхностно-активные вещества, металлизация, меднение.*

В настоящее время тонкие (до 0.5–1.0 мкм) металлические покрытия на диэлектрических материалах эффективно используются в интерференционной технике, микроэлектронной оптике, в качестве подслоя в разнообразных процессах металлизации диэлектриков [1–3], а также в радиолокационной технике для создания радиопоглощающих материалов [4]. Особый интерес для изготовления деталей систем радиопротиводействия представляют металлизированные волокна, имеющие на поверхности тонкий (до 1 мкм) слой металла (Cu, Ni, Fe), обладающие круговым покрытием по диаметру волокна, однородностью, сплошностью и хорошей адгезией к подложке. Таким требованиям могут отвечать металлизированные стеклянные волокна малого диаметра (7–10 мкм).

Однако из всех известных физических и химических способов получения металлизированных волокон только метод осаждения металла из растворов (химическая металлизация) позволяет получать материалы, отвечающие требованиям радиолокационной техники [5]. Способ достаточно хорошо отработан для металлизации пластмасс, однако, учитывая трудности в создании качественного тонкого слоя меди на поверхности тонких стеклянных волокон, необходимо вводить в растворы металлизации специальные добавки – катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ), способствующие формированию сплошного, однородного, тонкослойного медного покрытия на волокне. В литературе отсутствуют сведения о свойствах этих соединений в растворах химического меднения, что весьма важно

при использовании их в технологическом процессе. Решение этих вопросов и сформулировало цель настоящей работы, которая заключалась в исследовании физико-химических свойств и поведения катионных ПАВ в растворах химического меднения.

Проведенные исследования поведения катионных ПАВ — четвертичных солей пиридиния — в водных растворах, содержащих соль меди, и изучение свойств этих соединений в растворах химического меднения указывают на зависимость поверхностной активности и адсорбции ПАВ как от концентрации соли в растворе, так и от комплексообразователя и pH раствора.

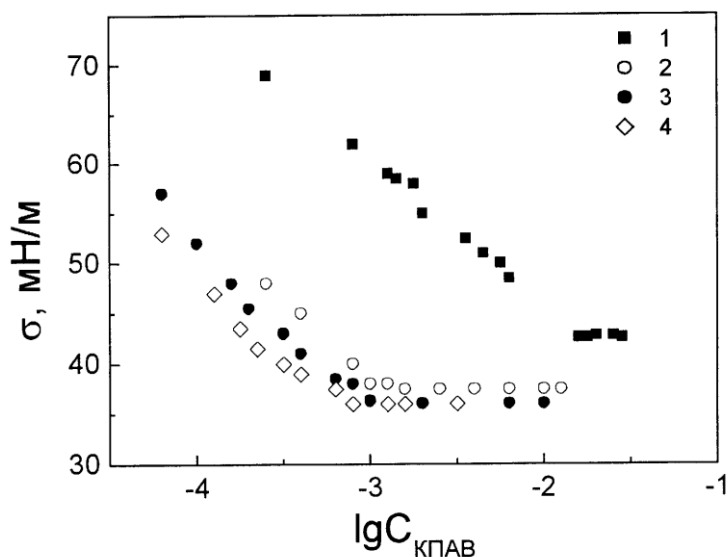


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) додецилпиридиний бромида  $[C_{12}H_{25}N_2C_{10}H_{21}]^+Br^-$ : 1 – в водных растворах; 2 – в 0.01 М растворе  $CuSO_4$ ; 3 – в 0.1 М растворе  $CuSO_4$ ; 4 – в растворе меднения

На рис. 1 приведены типичные изотермы поверхностного натяжения додецилпиридиний бромида в воде, в растворе сульфата меди и в растворе меднения (состав, г/л:  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  25.0; калий-натрий виннокислый (тарtrat) 25.0; NaOH 7.0; формалин (40%) 10.0 мл/л). Общий ход изотерм свидетельствует об аналогичном характере процессов, происходящих в этих условиях при адсорбции ПАВ на границе раздела раствор-воздух, при этом критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) достигается при меньших концентрациях ПАВ и наблюдается большее понижение поверхностного натяжения. Введенный электролит (сульфат меди) частично дегидратирует полярные группы ионов ПАВ, так как он связывает воду за счет гидратации своих ионов. Уменьшение гидратации ионов ПАВ повышает их адсорбционную способность. Возрастает доля

противоионов, связанных с поверхностью мицелл, заряд последних уменьшается, а следовательно, облегчается мицеллообразование. Наиболее существенно влияет на ККМ концентрация и заряд вводимых противоионов. Увеличение концентрации противоионов подавляет диссоциацию ПАВ как в объеме, так и в поверхностном слое, что уменьшает силу электростатического отталкивания между молекулами в адсорбционном слое, вследствие чего повышается плотность их упаковки на поверхности раздела и снижается поверхностное натяжение.

Параметры, характеризующие адсорбцию додецилпиридиний бромида на границе раздела раствор – воздух, представлены в табл. 1. Абсолютное возрастание величины адсорбции ПАВ, вероятно, связано с увеличением концентрации вводимого электролита и его дегидратирующим действием, приводящим к уменьшению площади, занимаемой одной молекулой, и более плотной их упаковке на границе раздела фаз [6].

Таблица 1  
Параметры, характеризующие адсорбцию додецилпиридиний бромида  $[C_{12}H_{25}N_5]^+ Br^-$  на границе раздела раствор ПАВ – воздух

Система: ПАВ + среда	ККМ·10 <sup>3</sup> , моль/л	$\sigma_{\text{ККМ}}$ , мН/м	$\Gamma_m$ 10 <sup>6</sup> моль/м	$S_o$ , Å <sup>2</sup>	$\delta$ ·10 <sup>10</sup> , м
H <sub>2</sub> O	18.0	42.6	36.0	34.0	7.0
0.1 М раствор CuSO <sub>4</sub>	1.0	36.5	42.1	21.0	14.2
Раствор меднения	0.7	36.0	51.2	16.1	16.3

Примечание: ККМ - критическая концентрация мицеллообразования;  
 $\sigma_{\text{ККМ}}$  - поверхностное натяжение;  $\Gamma_m$  - адсорбция;  $S_o$  - площадь, занимаемая молекулой в поверхностном слое;  $\delta$  - толщина поверхностного слоя.

При выборе оптимальных условий практического использования четвертичных солей пиридиния в химическом меднении важное значение имеют сведения об устойчивости этих соединений в различных средах, тем более в растворах химического меднения, однако они отсутствуют.

Проведенные исследования указывают на то, что в нейтральной среде при комнатной температуре все исследуемые соединения устойчивы к гидролизу практически в течение суток, в кислых и щелочных средах устойчивость к гидролизу понижена, особенно при

наличии сложноэфирной группировки в структуре гидрофобного радикала при одинаковом количестве углеродных атомов в цепи.

Гидролитическую устойчивость катионных ПАВ оценивали по величине поверхностного натяжения и спектрофотометрически. Растворы четвертичных солей пиридиния в концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л вводили в растворы меднения (рН 12) и выдерживали в течение различного времени при 25, 40 и 80°C (табл. 2). Такие испытания дают результаты, весьма ценные с точки зрения практического применения исследованных ПАВ.

Таблица 2  
Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) растворов катионных ПАВ.  
Концентрация  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Температура 25°C

Соединение	$\sigma$ , мН/м			
	H <sub>2</sub> O	рН 4	рН 8	Раствор меднения
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NC <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ] <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	53.7	52.1	42.0	38.2
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ] <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	42.6	40.3	36.5	36.0
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NC <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ] <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	36.0	34.6	31.3	28.1
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NCH <sub>2</sub> COOC <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	58.4	56.2	48.2	43.1
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NCH <sub>2</sub> COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	46.6	45.1	36.8	31.0
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NCH <sub>2</sub> COOC <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	38.3	36.1	32.9	30.2

Таким образом, проведенные исследования показали, что в присутствии компонентов растворов химического меднения повышается поверхностная активность катионных ПАВ — четвертичных солей пиридиния, наблюдается большее понижение поверхностного натяжения и критической концентрации мицеллообразования, при этом исследованные соединения достаточно устойчивы к гидролизу. Полученные данные чрезвычайно важны для изучения механизма действия в различных процессах, в том числе и при получении химическим способом медных покрытий на стеклянных волокнах малого диаметра, а также при выборе как необходимых реагентов, так и оптимальных условий их применения. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности, а также гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых кандидатов наук (№ 14.Z56.15.4358-МК).

#### Список литературы

- 1 Медведев А.В. Технология производства печатных плат. М.: Техносфера. 2005. 145 с.

- 2 Капица М.А. // Технологии в электронной промышленности. 2006. №1. С. 26–28.
- 3 Matsumura Y., Enomo Y., Sugiama M. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 5078.
- 4 Левит Р.М. Электропроводящие волокна. М.: Химия, 1986. 200 с.
- 5 Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л.:Химия, 1985. 145 с.
- 6 Скокина Р.Е. Ворончихина Л.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 42. № 2. С. 123.

## PROPERTIES OF CATIONIC SURFACTANTS IN THE SOLUTION OF CHEMICAL COPPER PLATING

**L.I. Voronchikhina, O.E. Zhuravlev, N.V. Verolaynen, N.I. Krotova,  
I.A. Presnyakov**

Tver State University

The properties of the cationic surfactants pyridinium series which differ in length and structure of the hydrocarbon radical. It has been established that the tested salts resistant to hydrolysis plating solution. The presence of components of copper plating solution has no effect on the colloid-chemical properties examined salts.

**Keywords:** surfactants, plating, copper plating.

*Об авторах:*

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: [katerina2410@mail.ru](mailto:katerina2410@mail.ru)

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: [pifchem@mail.ru](mailto:pifchem@mail.ru)

ВЕРОЛАЙНЕН Наталья Владимировна – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ

КРОТОВА Наталья Ивановна – студентка I курса магистратуры, кафедра органической химии химико-технологического факультета ТвГУ.

ПРЕСНЯКОВ Илья Андреевич – студент I курса магистратуры, кафедра органической химии химико-технологического факультета ТвГУ.