



УДК 621.357.8

Г. И. СЕРДИЮК, Г. Л. ШУКИН,
А. Л. БЕЛАНОВИЧ, А. А. КУЗЬМИЧЕВ

ОСОБЕННОСТИ ОКРАШИВАНИЯ АНОДНЫХ ПЛЕНОК АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРЕ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

При действии тока переменной полярности в кислых растворах перманганата калия анодные оксидные пленки (АОП) алюминия и его деформируемых сплавов (АМГ-2, АД-31) окрашиваются в желто-золотистый цвет, устойчивый к действию солнечной радиации и атмосферным явлениям [1—4]. Окрашивание обусловлено электрохимическим осаждением в порах анодной пленки диоксида марганца [3]. В работах [1, 3, 4] приводятся составы электролитов на основе перманганата калия и серной кислоты, однако в литературе отсутствуют сведения о влиянии условий электрохимического осаждения MnO_2 на процесс окрашивания анодных пленок.

Практическая значимость исследований, направленных на поиск путей модифицирования анодного оксида алюминия с целью придания поверхности изделия определенных функциональных или защитно-декоративных свойств, определила цель нашей работы: изучить зависимость цвета окрашенных анодных пленок от условий их обработки током переменной полярности в кислом растворе перманганата калия.

Использовались пластины из алюминия АД-1 и его сплавов АМГ-2 и АД-31 размером 30×50 мм, вначале обезжиренные в растворе NaOH (1,5 моль/л), затем обработанные в растворе азотной кислоты (5 моль/л). Анодное оксидирование осуществлялось в растворе H_2SO_4 (2 моль/л)

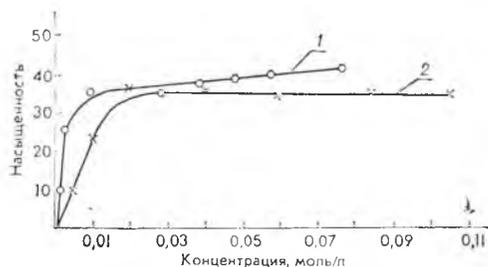


Рис. 1. Зависимость насыщенности S окрашенных АОП от содержания компонентов электролита:

1 — $KMnO_4$ ($[H_2SO_4] = 5$ г/л); 2 — H_2SO_4 ($[KMnO_4] = 7,5$ г/л)

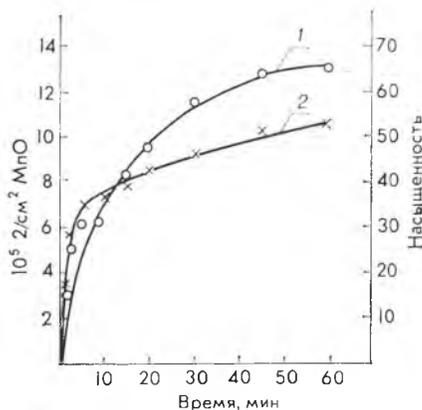


Рис. 2. Зависимость содержания MnO_2 в порах АОП (1) и насыщенности S окрашенных пленок (2) от времени окрашивания в электролите состава: $KMnO_4$ — 7,5; H_2SO_4 — 5 г/л

при клеммовом напряжении 13 В и температуре 15—23 °С до толщины 10—15 мкм. Электрохимическое окрашивание АОП проводилось током переменной полярности частотой 50 Гц в сернокислых растворах перманганата калия различных концентраций при различной температуре и клеммовом напряжении. Окрашенные АОП уплотнялись в кипящей дистиллированной воде в течение 30 мин.

Количество осажденного в порах диоксида марганца определялось спектрофотометрически по методике [5]. Цветовые характеристики измерялись с помощью спектроколориметра Радуга-2Б.

Установлено, что электрохимическое окрашивание АОП заметно лишь, если концентрация H_2SO_4 и $KMnO_4$ не менее 0,015 и 0,003 моль/л соответственно. Возрастание концентрации $KMnO_4$ приводит к увеличению насыщенности цвета, что выражается в изменении оттенка от светло-золотистого до коричневатого-желтого (рис. 1). Повышение концентрации H_2SO_4 в электролите более 0,015 моль/л не влияет на оттенок цвета окрашиваемых АОП.

При клеммовом напряжении менее 8 В окрашивания АОП не происходит, а при напряжении в интервале 8—25 В пленки в течение 5 мин окрашиваются в золотисто-желтый цвет. Цветовые координаты окрашенных образцов при этом не изменяются и составляют (МКО 1931): $X = 55,15$; $Y = 57,23$; $Z = 29,25$. При напряжении больше 25 В происходит пробой АОП.

Цвет окрашиваемых АОП алюминия и его сплавов (АМГ-2, АД-31) не зависит от температуры электролита (10—30 °С) и толщины АОП.

На рис. 2 показана зависимость содержания MnO_2 в порах АОП и насыщенности цвета окрашенных пленок от времени электрохимического окрашивания. Осаждение MnO_2 в порах АОП начинается практически сразу с начала процесса обработки материала, приводя к изменению его цвета. После 5 мин окрашивания скорость осаждения MnO_2 в порах АОП постепенно уменьшается. С увеличением времени окрашивания цвет АОП изменяется от светло-золотистого через различные оттенки желтого до желто-коричневого (см. таблицу).

Зависимость цвета и его координат
от времени окрашивания АОП в электролите:
 $KMnO_4 = 0,03$ моль/л, $H_2SO_4 = 0,1$ моль/л
($U = 10$ В, $t^\circ = 20$ °С)

Время окрашивания, мин	Координаты цвета			Цвет
	X	Y	Z	
2	56,66	59,57	34,46	светло-золотистый
3	55,31	57,88	30,75	—»—
5	55,15	57,23	29,25	золотистый
10	54,43	56,62	29,14	—»—
15	54,36	56,37	28,11	золотисто-желтый
20	43,87	43,69	14,45	желтый
60	36,64	35,55	9,71	коричневатожелтый

При окрашивании в исследуемом растворе важное значение имеет материал противоэлектрода. Наиболее воспроизводимо процесс окрашивания протекает при использовании графитового противоэлектрода. В случае противоэлектродов из свинца и нержавеющей стали увеличивается скорость разложения $KMnO_4$ в объеме электролита, что проявляется в осаждении MnO_2 на стенках ванны и на поверхности противоэлектродов. Последнее приводит к изменению их проводимости и к ухудшению воспроизводимости получения одинакового цвета при окрашивании.

Окраска АОП устойчива к действию солнечной радиации и атмосферной коррозии. АОП, окрашенные в золотистый цвет и уплотненные в кипящей дистиллированной воде в течение 30 мин, не изменяют цвета при воздействии солнечного и ультрафиолетового света (падающий поток 10^{-1} Дж/см²·с) в течение 50 ч и воздействии влажной атмосферы (относительная влажность 98 %) при температуре 40 °С в течение 56 суток (ГОСТ 9.031-74).

Список литературы

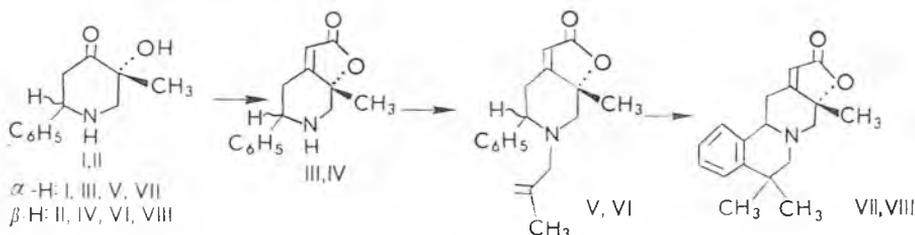
1. Негманн Е. // *Galvanotechnik*. V. 63. № 2. 1972. С. 110.
2. Шишкина С. В., Мамаев В. И., Бармина С. В. Анодное окисление алюминия и его практическое применение: Тез. докл. республ. науч.-техн. семинара «Анод-88». Казань, 1988. С. 51.
3. Грплицес С. Я. Оксидные и фосфатные покрытия металлов. Л., 1985. С. 60.
4. Воеводина Н. М., Лебедева М. И. Экономика и технология гальванического производства. М., 1986. С. 70.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений М.; Л., 1966. С. 706.

УДК 547.823

ВУ ДИНЬ ХОАНГ, Г. В. ПШЕНИЧНЫЙ,
В. А. МАШЕНКОВ, Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 3а, 4, 6, 7, 11b, 12-ГЕКСАГИДРО-3а, 7, 7-ТРИМЕТИЛ-2-ОКСОБЕНЗО [а]ФУРО[2, 3 — g]ХИНОЛИЗИНОВ

В продолжение исследований по синтезу бензо[а]фуоро[2, 3—g]хинолизинов [1] нами впервые изучена циклизация *N*-металлилзамещенных 2-оксофуоро [2, 3—с] пиперидинов в кислой среде. В качестве исходных соединений выбраны пиперидоны I, II, [2], использование которых позволяет легко формировать лактонный цикл [3] и вводить функциональный заместитель *N*-алкилированием. Так, РО-олефинированием пиперидонов I, II и дальнейшим алкилированием полученных лактонов III, IV металлилхлоридом синтезированы соединения V, VI. При нагревании лактонов V, VI в смеси трифторуксусной и серной кислот с высоким выходом образуются хинолизины VII, VIII:



Соединения III—VII имеют кресловидную конформацию пиперидинового цикла, что следует из данных ИК и ПМР спектров (табл. 1) и хорошо согласуется с ранее полученными результатами для 7-метилбензо[а]фуоро[2, 3—g]хинолизинов [1]. Строение полученных хинолизинов VII, VIII дополнительно анализировали с помощью спектров ЯМР (табл. 2) и экспериментов по ядерному эффекту Оверхаузера (ЯЭО). Присутствие полос Больмана в ИК спектрах в области 2700—2850 см⁻¹ [4] указывает на наличие в этих соединениях более двух атомов водорода, находящихся в α -положении к атомам азота и имеющих трансориентацию C—H-связей по отношению к неподеленной электронной паре гетероатома. Эксперименты по ЯЭО свидетельствуют об отчетливых диполь-дипольных взаимодействиях (указаны пунктирными стрелками) атомов водорода метильных групп с соседствующими пространственно протонами: