

文章编号: 1001-3849(2003)01-0007-03

电镀领域的磺化反应

郭伟荣, 曾 鑫

(杭州东方表面技术有限公司, 浙江 杭州 310012)

摘要: 列举了在电镀领域中实际应用到的各类磺化产物。根据磺化产物在电镀中的作用的不同,对磺酸基团功能特性做了分类概括。以磺化剂的不同,分别列出反应通式和各种磺化产物;对各类磺化反应的优缺点进行了详细阐述和比较。

关键词: 磺化反应; 磺化剂; 电镀

中图分类号: TQ150.4 **文献标识码:** A

The Sulfonation Reaction Applied in Electroplating

GUO Wei-rong, ZEN G Xin

(Oriental Metal Surface Technology Corporation, Ltd., Hangzhou 310012, China)

Abstract A lot of sulfonated bodies applied in electroplating field were particularized. According to the differences from the action of sulfonated bodies in electroplating, the function of sulfo-group was classified. The general equation of reaction and the sulfonated bodies were particularized respectively; in accordance with the sulfonating agent. Advantages and shortcoming of different kinds of sulfonation reaction were expatiated and compared in detail.

Key words sulfonation reaction; sulfonating agent; electroplating

1 前 言

磺化反应指向有机分子中引入 SO_3 基团生成碳硫(或氮硫)键的反应^[1]。和磺化相关的有硫酸化反应,它是在有机分子同样引入 SO_3 基团,所不同的是生成碳氧键。在这里为了方便起见,把真正意义上的磺化反应和硫酸盐化反应统称为磺化反应。

化合物通过磺化反应可以达到改变其物理、化学性能以达到使用或改进使用性能的目的。在表面处理领域,无论是磷化、油漆,还是电镀、化学镀,磺化反应产物都有非常广泛的应用。尤其是在电镀领

域,磺化产物可谓是无所不在;如镀铜中的中间体有 SR S-1 S-12 TPS SH110等,镀镍中的中间体有 ALS VS PS PPS PPSOH EHS 苯磺酸、苯二磺酸、苯三磺酸、乙基己基硫酸钠等,镀锌中有 NNQ 、一些高温载体等,镀铅、锡中有甲基磺酸、羟乙基磺酸、酚磺酸等,镀镉中有磺化蓖麻油等,镀铬添加剂中有某些烷基磺酸等,另外有通用润湿剂十二烷基硫酸钠,清洗剂十二烷基磺酸钠,烷基苯磺酸钠,防锈剂石油磺酸盐等等。

这些磺化产物在电镀上有的光亮剂,有的是表面活性剂,还有的纯粹就是酸性介质。而磺酸基在

收稿日期: 2002-06-04

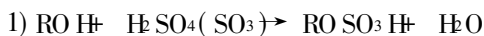
作者简介: 郭伟荣(1972-),男,浙江台州人,杭州东方表面技术有限公司技术员

其中起以下主要作用: 1)使磺化产物具有水溶性,从而使分子中有效基团性能发挥出来,如 SF S1 TPS等多硫化合物中的硫。ALS VS PS 871 PPS PPSOH的碳碳双键、叁键、碳氮双键还有芳香醛的醛基的光亮性能得到体现,也使 EHS 十二烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠、烷基苯磺酸钠的烷基的润湿性得到发挥; 2)磺酸基中含有硫,因而本身具有光亮作用,如镀镍中用到的 ALS VS PS PPS PPSOH 苯(一、二)磺酸,镀铬中的某些有机磺酸; 3)有机磺酸本身是一种酸,它可以作为电镀液金属离子的对应阴离子及酸性介质,成为电镀基础液的组成部分,如甲基磺酸、羟乙基磺酸、酚磺酸等,它们已在镀铅、锡及铅锡合金中得到广泛应用,而在其它如镀铜、镀镍、镀银、镀铬等镀种中也逐渐被人们开发和利用; 4)能提高一些表面活性剂的浊点,如酸性镀锌用的一些高温载体。

要使分子中引入磺酸基团,也就是说实现磺化反应,必然需要对应的磺化试剂——磺化剂。磺化剂种类很多,在电镀上常用到的有:硫酸(包括浓硫酸、发烟硫酸、 SO_3),氨基磺酸,氯磺酸,亚硫酸钠(包括亚硫酸氢钠)和各类磺酸内酯及一些氧化剂等。

2 磺化反应

2.1 以硫酸为磺化剂



这类反应的产物有乙基己基硫酸钠,某些高温载体^[2],十二烷基硫酸钠等;



这类反应的产物有酚磺酸^[3],苯磺酸,苯二磺酸,苯三磺酸, NNO,匀染剂 S,烷基苯磺酸钠,氨基磺酸等;



这类反应的产物有磺化蓖麻油,一些表面活性剂^[4]等。

以硫酸(包括浓硫酸、发烟硫酸、三氧化硫)为磺化剂这一大类反应,在工业中应用最为广泛,它具有原料成本低,活泼性高,产率高的特点,但它们的反应物中或副产物多或废酸含量高,给后处理带来一定的不便。

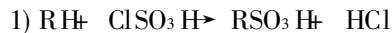
2.2 以氨基磺酸为磺化剂



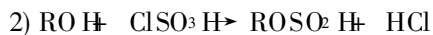
这类反应的产物有某些镀锌的高温载体^[5],镀镍某些添加剂^[6]等。

以氨基磺酸为磺化剂反应温和,反应条件宽,但需加热,反应时间长。

2.3 以氯磺酸为磺化剂



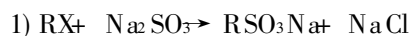
这类反应的产物有:如苯磺酸^[1]等。



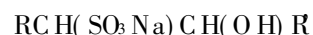
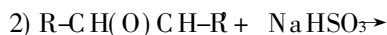
这类反应的产物有 PES^[7],十二烷基硫酸钠等。

氯磺酸的活泼性极高,所以磺化反应温度较低,反应也比较完全,但它成本高,同时反应中会产生强腐蚀性的 HCl 气体。

2.4 以亚硫酸钠(或亚硫酸氢钠)为磺化剂



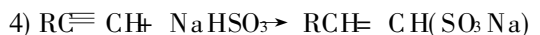
这类反应的产物有 ALS, PS^[8], PPSOH, SSO₃, 甲基磺酸钠,羟乙基磺酸钠,十二烷基磺酸钠等;



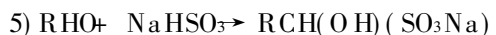
这类反应的产物有羟乙基磺酸钠, PPSOH^[9]等;



这类反应的产物有磺酸内酯中间体,某些镀镍湿润剂等;



这类反应的产物有 VS



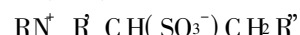
这类反应的产物有洋茉莉醛,香草醛等磺化物。

以亚硫酸钠(亚硫酸氢钠)为磺化剂的这类磺化反应属于亲核取代反应。反应非常独特,它在电镀领域中应用也最为广泛。其反应条件温和,产率比较高,但需水介质,也需加热。同时通过加入一定量的相转移催化剂来更好的提高产率,缩短反应时间。

2.5 以磺酸内酯为磺化剂



这类反应的产物有 TPS, S-1, SH-110, S-12等;

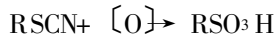


这类反应的产物有 PPS^[9]等。

磺酸内酯一般用于特殊需要的磺化反应。此类

反应产率高,但成本也高

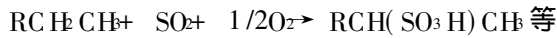
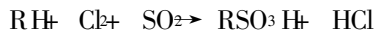
2.6 某些氧化剂的氧化磺化



这类反应的产物有甲基磺酸^[10,11]等。

以氧化剂作为磺化剂可一步制得高纯度的有机磺酸

2.7 其它一些反应



这类反应的产物有一些是清洗剂中的烷基磺酸等。

以二氧化硫、氯气和二氧化硫、氧气为磺化剂的反应,它们反应活泼性低,需催化剂,但它可以使饱和烷烃直接引入磺酸基。

从以上列举的磺化反应中可以看出: 1)某些反应产物可通过不同的磺化剂反应而得到,如 $\text{PP-SO}_3\text{H}$, 十二烷基硫酸钠,某些芳香烃磺化剂,羟乙基磺酸钠等; 2)某些反应产物可以用不同的原料通过不同的磺化反应制得,如甲基磺酸等; 3)有些磺化试剂在一定条件下性能相近,如氯磺酸,一定浓度的发烟硫酸。

因此在实际生产中,应根据生产条件的难易程度,收率的高低,采用最佳的磺化途径以实现高质量,高产率,低成本。

3 结 语

磺酸基团有它特有的性能和作用,磺化产物无论在电镀中的前处理还是后处理,以及各种电镀中的光亮剂,甚至基础液的组成都有广泛的应用。对于

电镀领域工作人员来说,磺化反应值得深入探讨,研究。本文只对我们所涉及到的各类磺化反应作了扼要的概括,供相关的人士参考。

参考文献:

- [1] 姚蒙正,程伯柏,王家儒,等. 精细化工产品合成原理 [M]. 北京: 中国石油出版社, 1992. 181, 193.
- [2] 谢原寿,柳金丰,刘卫湘,等. 新型氯化钠镀锌光亮剂研制 [J]. 电镀与环保, 1998, 18(2): 3-6.
- [3] 曾华梁,吴仲达,陈钧武,等. 电镀工艺手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2000. 158.
- [4] 严钦元. 现代电镀与表面精饰添加剂 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994. 149-150.
- [5] 顾慰中. 高油点氯化物镀锌光亮剂载体的合成 [J]. 电镀与精饰, 1995, 17(7): 14-16.
- [6] John Derek rushmere, Wilmington. Acid nickel electroplating additive therefore and method of making said additive [P]. 美国专利: US 4062738, 1977-10-13.
- [7] Wolf-Dietor Willmund, Wennemar Strauss, Dusseldorf-Holthause *et al.* Acid nickel electroplating bath and processes [P]. 美国专利: US 3314868, 1963-5-15.
- [8] 刘红霞,蔡志华. 丙炔基磺酸钠的合成及其在电镀中的应用 [J]. 材料保护, 1996, 29(5): 26.
- [9] Luss, Kurt, De Martin *et al.* Electroplating additives [P]. 美国专利: US 4067785, 1978-1-10.
- [10] 谷传香,林举才,丛维民,等. 一种制备甲烷磺酸的方法 [P]. 中国专利: CN96115789. 97-11-19.
- [11] 刘祖武,李伟国,范哲夫,等. 多效添加剂甲磺酸的制备及其机理探讨 [J]. 湘潭大学自然科学学报, 1998, (3): 53-57.

(上接第 3页)

- [6] 文光男,刘希柏. 锌基涂层的电化学行为和防锈机理 [J]. 材料保护, 1998, 31(2): 8-9.
- [7] Michel Fourez, Dr F  ric Gheno, Peter E White.

(上接第 6页)

- [3] 刘爱民,刘成林,吴厚昌. 铝合金常温硬质阳极氧化新工艺 [J]. 表面技术, 1993, 22(5): 218-221.
- [4] 阮阳屏. 铸铝合金脉冲硬质阳极氧化 [J]. 电镀与环保, 1994, 14(4): 22-23.
- [5] 李素琴,段治范,段晓楠,等. 铝合金脉冲硬质阳极氧

The application of zinc aluminium flake non-electrolytic surface coatings [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1993, 71(1): 21-25.

- 化工艺与膜层性能研究 [J]. 材料保护, 1994, 27(3): 6-9.
- [6] 佐藤敏彦. 铝阳极氧化理论 100题问答 [M]. 暨调和,董建中,梁启民合译. 天津: 天津科学技术翻译出版公司, 1989, 36.