

ISSN 2518-718X



№ 2(86)/2017

ХИМИЯ сериясы

Серия ХИМИЯ

CHEMISTRY Series

ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ

ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

BULLETIN
OF THE KARAGANDA
UNIVERSITY

ISSN 2518-718X

Индексі 74617

Индекс 74617

**ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ**

ВЕСТНИК

**КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

BULLETIN

**OF THE KARAGANDA
UNIVERSITY**

ХИМИЯ сериясы

Серия ХИМИЯ

CHEMISTRY Series

№ 2(86)/2017

Сәуір–мамыр–маусым
30 маусым 2017 ж.

Апрель–май–июнь
30 июня 2017 г.

April–May–June
June, 30, 2017

1996 жылдан бастап шығады
Издается с 1996 года
Founded in 1996

Жылына 4 рет шығады
Выходит 4 раза в год
Published 4 times a year

Қарағанды, 2017
Караганда, 2017
Karaganda, 2017

Бас редакторы

ЖМ ХҒА академигі, заң ғыл. д-ры, профессор

Е.Қ. Көбеев

Бас редактордың орынбасары **Х.Б. Омаров**, ҚР ҰҒА корр.-мүшесі,
техн. ғыл. д-ры, профессор

Жауапты хатшы **Г.Ю. Аманбаева**, филол. ғыл. д-ры, профессор

Редакция алқасы

М.И. Байкенов,	ғылыми редактор хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
З.М. Мұлдахметов,	ҚР ҰҒА акад., хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
А.М. Ғазалиев,	ҚР ҰҒА акад., хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
С.М. Әдекенов,	ҚР ҰҒА акад., хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
А.П. Прокофьев,	хим. ғыл. д-ры (Ресей);
Ма Фэн-Юнь,	профессор (ҚХР);
Р.Р. Рахимов,	хим. ғыл. д-ры (АҚШ);
М.Б. Баткибекова,	хим. ғыл. д-ры (Қырғызстан);
С.А. Безносюк,	физ.-мат. ғыл. д-ры (Ресей);
Б.Ф. Минаев,	хим. ғыл. д-ры (Украина);
Н.У. Алиев,	хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
Р.Ш. Еркасов,	хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
В.П. Малышев,	техн. ғыл. д-ры (Қазақстан);
Л.К. Салькеева,	хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
Е.М. Тажбаев,	хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
А.К. Ташенов,	хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
А.С. Уәли,	жауапты хатшы хим. ғыл. канд. (Қазақстан)

Редакцияның мекенжайы: 100028, Қазақстан, Қарағанды қ., Университет к-сі, 28

Тел.: (7212) 77-03-69 (ішкі 1026); факс: (7212) 77-03-84.

E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Сайты: vestnik.ksu.kz

Редакторы

Ж.Т. Нурмуханова

Компьютерде беттеген

В.В. Бутяйкин

Қарағанды университетінің хабаршысы. «Химия» сериясы.

ISSN 2518-718X.

Меншік иесі: «Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті» РММ.

Қазақстан Республикасының Мәдениет және ақпарат министрлігімен тіркелген. 23.10.2012 ж. № 13110–Ж тіркеу куәлігі.

Басуға 29.06.2017 ж. қол қойылды Пішімі 60×84 1/8. Қағазы офсеттік. Көлемі 14,12 б.т. Таралымы 300 дана. Бағасы келісім бойынша. Тапсырыс № 57.

Е.А. Бөкетов атындағы ҚарМУ баспасының баспаханасында басылып шықты.

100012, Қазақстан, Қарағанды қ., Гоголь к-сі, 38. Тел. 51-38-20. E-mail: izd_kargu@mail.ru

Главный редактор
академик МАН ВШ, д-р юрид. наук, профессор
Е.К. Кубеев

Зам. главного редактора **Х.Б. Омаров**, чл.-корр. НАН РК,
д-р техн. наук, профессор
Ответственный секретарь **Г.Ю. Аманбаева**, д-р филол. наук, профессор

Редакционная коллегия

М.И. Байкенов,	научный редактор д-р хим. наук (Казахстан);
З.М. Мулдахметов,	акад. НАН РК, д-р хим. наук (Казахстан);
А.М. Газалиев,	акад. НАН РК, д-р хим. наук (Казахстан);
С.М. Адекенов,	акад. НАН РК, д-р хим. наук (Казахстан);
А.П. Прокофьев,	д-р хим. наук (Россия);
Ма Фэн-Юнь,	профессор (КНР);
Р.Р. Рахимов,	д-р хим. наук (США);
М.Б. Баткибекова,	д-р хим. наук (Кыргызстан);
С.А. Безносюк,	д-р физ.-мат. наук (Россия);
Б.Ф. Минаев,	д-р хим. наук (Украина);
Н.У. Алиев,	д-р хим. наук (Казахстан);
Р.Ш. Еркасов,	д-р хим. наук (Казахстан);
В.П. Малышев,	д-р техн. наук (Казахстан);
Л.К. Салькеева,	д-р хим. наук (Казахстан);
Е.М. Тажбаев,	д-р хим. наук (Казахстан);
А.К. Ташенов,	д-р хим. наук (Казахстан);
А.С. Уали,	отв. секретарь канд. хим. наук (Казахстан)

Адрес редакции: 100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, 28
Тел.: (7212) 77-03-69 (внутр. 1026); факс: (7212) 77-03-84.
E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Сайт: vestnik.ksu.kz

Редактор
Ж.Т. Нурмуханова

Компьютерная верстка
В.В. Бутяйкин

Вестник Карагандинского университета. Серия «Химия».
ISSN 2518-718X.

Собственник: РГП «Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова».
Зарегистрирован Министерством культуры и информации Республики Казахстан. Регистрационное
свидетельство № 13110–Ж от 23.10.2012 г.

Подписано в печать 29.06.2017 г. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная. Объем 14,12 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 57.

Отпечатано в типографии издательства КарГУ им. Е.А. Букетова.
100012, Казахстан, г. Караганда, ул. Гоголя, 38, тел.: (7212) 51-38-20. E-mail: izd_kargu@mail.ru

Main Editor
Academician of IHEAS, Doctor of Law, Professor
Ye.K. Kubeyev

Deputy main Editor **Kh.B. Omarov**, Corresponding member of NAS RK,
Doctor of techn. sci., Professor
Responsible secretary **G.Yu. Amanbayeva**, Doctor of phylol. sci., Professor

Editorial board

M.I. Baikenov,	Science editor Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
Z.M. Muldakhmetov,	Academician of NAS RK, Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
A.M. Gazaliev,	Academician of NAS RK, Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
S.M. Adekenov,	Academician of NAS RK, Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
A.P. Prokofiev,	Doctor of chem. sci. (Russia);
Ma Feng Yung,	Professor (China);
R.R. Rakhimov,	Doctor of chem. sci. (USA);
M.B. Batkibekova,	Doctor of chem. sci. (Kyrgyzstan);
S.A. Beznosyuk,	Doctor of phys.-math. sci. (Russia);
B.F. Minaev,	Doctor of chem. sci. (Ukraine);
N.U. Aliev,	Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
R.Sh. Erkasov,	Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
V.P. Malyshev,	Doctor of techn. sci. (Kazakhstan);
L.K. Salkeeva,	Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
E.M. Tazhbaev,	Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
A.K. Tashenov,	Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
A.S. Uali,	Secretary Candidate of chem. sci. (Kazakhstan)

Postal address: 28, University Str., Karaganda, 100028, Kazakhstan
Tel.: (7212) 77-03-69 (add. 1026); fax: (7212) 77-03-84.
E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Web-site: vestnik.ksu.kz

Editor

Zh.T. Nurmukhanova

Computer layout

V.V. Butyaikin

Bulletin of the Karaganda University. «Chemistry» series.

ISSN 2518-718X.

Proprietary: RSE «Academician Ye.A. Buketov Karaganda State University».

Registered by the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan. Registration certificate No. 13110–Zh from 23.10.2012.

Signed in print 29.06.2017. Format 60×84 1/8. Offset paper. Volume 14,12 p.sh. Circulation 300 copies. Price upon request. Order № 57.

Printed in the Ye.A. Buketov Karaganda State University Publishing house.

38, Gogol Str., Karaganda, 100012, Kazakhstan. Tel.: (7212) 51-38-20. E-mail: izd_kargu@mail.ru

МАЗМҰНЫ

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Буркеева Г.К.</i> Полиэтиленгликольмалеинаттың акриламидпен және моноэтаноламиннің новинилді эфирімен терполимеризациясы	8
<i>Буркеева Г.К.</i> Қанықпаған полиэфир шайыр негізінде сополимерлерді зерттеу	15
<i>Буркеев М.Ж., Тәжбаев Е.М., Давренбеков С.Ж., Бәкибаев А.А., Қажмұратова А.Т., Хамитова Т.Ө., Ибраева Л.Т., Қожабекова Г.Е., Төлөнді Ж.А., Иманбекова Ж.Қ.</i> Полимерлі гидрогель матрицасындағы кобальт нанобөлшектерін алудың оңтайлы жағдайлары	23
<i>Сугралина Л.М., Рожковой И.Е., Сәлкеева Л.К., Минаева Е.В., Тайшибекова Е.К., Омашева А.В., Сәлкеева А.К.</i> Полиуретанды эластомерлерді фенолдық модификациялау таскөмірлі жол битумдары үшін полифункционалды қосындыларды алу әдісі ретінде	30
<i>Калиева С.С., Мамаева Е.А., Нурпейис Е.Е., Бакибаев А.А., Ташенов А.К., Заманова М.К., Кең Т.С.</i> Кейбір пентациклді тритерпеноидтарды тазалаудың әдістері.....	35

ФИЗИКАЛЫҚ ЖӘНЕ АНАЛИТИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Амерханова Ш.К., Уәли А.С., Абилканова Ф.Ж.</i> Түрлендірілген белсенді көміртек негізіндегі сорбенттердің термотұрақтылығын бағалау	42
<i>Қасымова М.С., Әбулғайісова Л.Қ., Айтбекова А.А.</i> Карбон қышқылдарын термогравиметриялық және кинетикалық әдістер арқылы зерттеу	47
<i>Абжалов Б.С., Абдивалиев Р.Т.</i> Висмуттың еруін тұз қышқылының сулы ерітінділерінде өндірістік айнымалы токпен поляризациялау арқылы зерттеу	52
<i>Амерханова Ш.К., Уәли А.С.</i> Мыс (II) иондарының оксигидрильді және сульфгидрильді флорореагенттер қоспасымен сулы ерітінділерде комплекс түзілуі	59

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Бектурганова А.Ж., Рүстембеков К.Т., Қасенов Б.Қ., Стоев М., Тойбек А.А.</i> 298,15–673 К аралығында лантан үштік теллуриітінің жылу сыйымдылығын калориметрлік зерттеу	68
<i>Матаев М.М., Абдраймова М.Р., Саксена С.М., Кездикбаева А.Т.</i> $\text{BiMe}_3^{\text{II}}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Ba}$) күрделі ферриттерін синтездеу және рентгенографиялық зерттеу	73
<i>Абдуразова П.А., Сатаев М.С., Қошқарбаева Ш.Т., Райымбеков Е.Б., Назарбек Ұ.Б.</i> Металл емес бұйымдардың беттеріне қондырылған алтын, күміс және мыс нанобөлшектерінің бактерицидтік қасиеттерін зерттеу	78
<i>Абдуразова П.А., Сатаев М.С., Қошқарбаева Ш.Т., Райымбеков Е.Б., Назарбек Ұ.Б.</i> Диэлектрлі материалдардың беткі қабатына қапталған металл қабықшалардың қалыңдығын анықтау әдісі.....	85

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ

<i>Акимбекова Б., Карилхан А., Балтанова Н.Ж.</i> Комплекскұрайтын реагенттер-модификаторлар және олардың флотацияға әсері	93
<i>Омаров Х.Б., Әбсат З.Б., Алдабергенова С.К., Рахимжанова Н.Ж., Музаппаров А.А.</i> Хром тотығын (VI) мысты қышқылды ерітінділерінен күшәладан тазартуға қолдану	99

ХИМИЯНЫ ОҚЫТУ ӘДІСТЕМЕСІ

<i>Кенжетеева С.О.</i> «Органикалық химия» пәні бойынша СӨЖ тапсырмаларын даярлауда таксономиялық тәсілдемені пайдалану.....	105
--	-----

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР	111
----------------------------------	-----

СОДЕРЖАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Буркеева Г.К.</i> Терполимеризация полиэтиленгликольмалеината с акриламидом и моновиниловым эфиром моноэтаноламина.....	8
<i>Буркеева Г.К.</i> Исследование сополимеров на основе ненасыщенных полиэфирных смол.....	15
<i>Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Давренбеков С.Ж., Бакибаев А.А., Кажмуратова А.Т., Хамитова Т.О., Ибраева Л.Т., Кожобекова Г.Е., Толенди Ж.А., Иманбекова Ж.К.</i> Подбор оптимальных условий для получения наночастиц Со в матрице полимерного гидрогеля.....	23
<i>Сугралина Л.М., Рожковой И.Е., Салькеева Л.К., Минаева Е.В., Тайшибекова Е.К., Омашева А.В., Салькеева А.К.</i> Фенолитическая модификация полиуретановых эластомеров как способ получения полифункциональных добавок для каменноугольных дорожных битумов.....	30
<i>Калиева С.С., Мамаева Е.А., Нурпейис Е.Е., Бакибаев А.А., Ташенов А.К., Заманова М.К., Кең Т.С.</i> Способы очистки некоторых пентациклических тритерпеноидов.....	35

ФИЗИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Амерханова Ш.К., Уали А.С., Абилканова Ф.Ж.</i> Оценка термоустойчивости сорбентов на основе модифицированных активных углей.....	42
<i>Касымова М.С., Абуляисова Л.К., Айтбекова А.А.</i> Исследование карбоновых кислот термогравиметрическим и кинетическим методами.....	47
<i>Абжалов Б.С., Абдивалиев Р.Т.</i> Исследование растворения висмута в водных растворах соляной кислоты при поляризации промышленным переменным током.....	52
<i>Амерханова Ш.К., Уали А.С.</i> Комплексообразование ионов меди (II) со смесью оксигидрильных и сульфгидрильных флотореагентов в водных растворах.....	59

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Бектурганова А.Ж., Рустембеков К.Т., Касенов Б.К., Стоев М., Тойбек А.А.</i> Калориметрическое исследование теплоемкости тройного теллурифта лантана в интервале 298,15–673 К.....	68
<i>Матаев М.М., Абдраймова М.Р., Саксена М.С., Кездикбаева А.Т.</i> Синтез и рентгенографическое исследование сложных ферритов состава $ViMe_3^{II}Fe_3O_{12}$ ($M^{II} = Mg, Ca, Ba$).....	73
<i>Абдуразова П.А., Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т., Райымбеков Е.Б., Назарбек У.Б.</i> Исследование бактерицидных свойств наночастиц меди, золота и серебра, нанесенных на поверхность неметаллических изделий.....	78
<i>Абдуразова П.А., Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т., Райымбеков Е.Б., Назарбек У.Б.</i> Метод определения толщины металлических покрытий, нанесенных на поверхность диэлектрических материалов.....	85

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

<i>Акимбекова Б., Карилхан А., Балтанова Н.Ж.</i> Комплексообразующие реагенты-модификаторы и их влияние на флотацию.....	93
<i>Омаров Х.Б., Абсат З.Б., Алдабергенова С.К., Рахимжанова Н.Ж., Музаппаров А.А.</i> Использование оксида хрома (VI) в качестве сорбента мышьяка из кислых медьсодержащих растворов...	99

МЕТОДИКА ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ

<i>Кенжетеева С.О.</i> Применение таксономического подхода при подготовке заданий СРС по дисциплине «Органическая химия».....	105
---	-----

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....	111
--------------------------	-----

CONTENTS

ORGANIC CHEMISTRY

<i>Burkeyeva G.K.</i> Terpolymerization of polyethylene glycol maleate with acrylamide and monovinyl ether of monoethanolamine	8
<i>Burkeyeva G.K.</i> Investigation of copolymers based on unsaturated polyester resins	15
<i>Burkeyev M.Zh., Tazhbayev E.M., Davrenbekov S.Zh., Bakibayev A.A., Kazhmuratova A.T., Khamitova T.O., Ibrayeva L.T., Kozhabekova G.E., Tolendi Zh.A., Imanbekova Zh.K.</i> Selection of optimal conditions for obtaining of Co nanoparticles in the matrix of polymeric hydrogels.....	23
<i>Sugralina L.M., Rozhkovoy I.Ye., Salkeyeva L.K., Minayeva Ye.V., Taishibekova Ye.K., Omasheva A.V., Salkeyeva A.K.</i> Phenolytical modification of polyurethane elastomers as a method of obtaining multifunctional additives for road coal tar bitumen	30
<i>Kaliyeva S.S., Mamayeva E.A., Ye.E.Nurpeitis, Bakibayev A.A., Tashenov A.K., Zamanova M.K., Kets T.S.</i> Methods for treating some pentacyclic triterpenoids	35

PHYSICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY

<i>Amerkhanova Sh.K., Uali A.S., Abilkanova F.Zh.</i> Evaluation of the thermal stability of sorbents based on modified active carbons.....	42
<i>Kasymova M.S., Abulyaissova L.K., Aitbekova A.A.</i> Research on carboxylic acids by thermogravimetric and kinetic methods.....	47
<i>Abzhalov B.S., Abdivaliev R.T.</i> Research of dissolution of bismuth in water solutions of hydrochloric acid at polarization by an industrial alternating current.....	52
<i>Amerkhanova Sh.K., Uali A.S.</i> The complexation of copper (II) ions with a mixture of oxyhydril and sulfhydril flotation agents in aqueous solutions.....	59

INORGANIC CHEMISTRY

<i>Bekturganova A.Zh., Rustembekov K.T., Kasenov B.K., Stoyev M., Toibek A.A.</i> Calorimetric research of a heat capacity of a triple lanthanum tellurite in the range of 298.15–673 K	68
<i>Matayev M.M., Abdraimova M.R., Saksena S.M., Kezdikbayeva A.T.</i> Synthesis and X-ray analysis of complex ferrites $\text{BiMe}_3^{\text{II}}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Ba}$)	73
<i>Abdurazova P.A., Satayev M.S., Koshkarbayeva Sh.T., Raiymbekov Ye.B., Nazarbek U.B.</i> Research of bactericidal properties of nanoparticles of copper, gold and silver deposited on the surface of non-metallic products	78
<i>Abdurazova P.A., Sataev M.S., Koshkarbayeva Sh.T., Raiymbekov Ye.B., Nazarbek U.B.</i> Method for determining the thickness of metal coating deposited on the surface of dielectric material.....	85

CHEMICAL TECHNOLOGY

<i>Akimbekova B., Karilkhan A., Balpanova N.Zh.</i> Influence of complexing agents on the flotation of sulfide minerals	93
<i>Omarov Kh.B., Absat Z.B., Aldabergenova S.K., Rakhimzhanova N.Z., Muzapparov A.A.</i> Use of the chrome (VI) oxide as a sorbent of arsenic from sour copper-containing solutions.....	99

METHODS OF TEACHING CHEMISTRY 105

<i>Kenzhetayeva S.O.</i> Application of the taxonomic approach in the preparation of the assignments for SSS on the subject «Organic chemistry».....	105
--	-----

INFORMATION ABOUT AUTHORS.....	111
--------------------------------	-----

G.K. Burkeyeva

*Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan
(E-mail: guls_b@mail.ru)*

Terpolymerization of polyethylene glycol maleate with acrylamide and monovinyl ether of monoethanolamine

Radical copolymerization of polyethylene glycol maleate with acrylamide and monovinyl ether of monoethanol amine has been performed for the first time. Radical co- and terpolymerization of the systems polyethylene glycol maleate with acrylamide and monovinyl ether of monoethanol amine has been studied. Molecular weight of polyethylene glycol maleate has been determined using light scattering and gel permeation chromatography. The compositions of the polymers and copolymerization constants of the studied systems have been determined. The composition of the copolymers has been found using gas chromatography. Kinetic curves show that with increasing molar fraction of acrylamide in the solution the reaction rate and swelling capacity of the copolymers increase. It has been shown that the composition of terpolymers determined experimentally differs considerably from the one calculated taking into account obtained constants of copolymerization. Deviations found are due to various intermolecular interactions in these systems. The possibility of controlling the properties of network copolymers of polyethylene glycol maleate by changing external factors has been studied. Swelling capacity of the copolymers investigated was studied using gravimetric method.

Keywords: unsaturated polyesters, copolymerization, terpolymerization, polyethylene glycol maleate, acrylamide, copolymer, terpolymer.

Introduction

At present the use and preparation of polymeric materials makes a big contribution to every-day life of humanity. Wide application of polymers can be seen in many branches of household, architecture, medicine, science and technique.

The most commonly used method of obtaining such synthetic polymers is the reaction of radical terpolymerization. Such processes are necessary and they are very suitable from practical point of view [1]. The usefulness of this reaction is that by addition of the third monomer into the reaction mixture it is possible to obtain the polymer which is modified at a specific «place» and the change of physicochemical properties of copolymer may be achieved. Using different ways of modification of macrochain it is possible to improve the properties and to obtain novel polymeric materials.

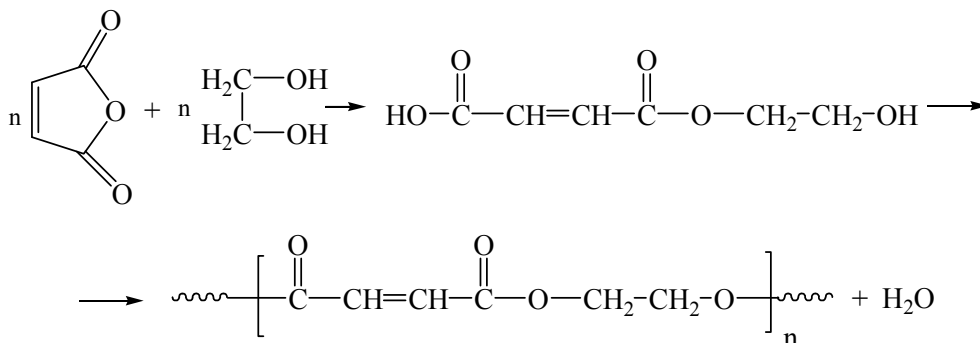
One of the perspective reagents used as a structure forming agent for obtaining polymers is polyethylene glycol maleate. As it is known unsaturated polyester resins are thermosetting polymers which have $-\text{CH}=\text{CH}-$ active group [2]. One of the important properties of them is their ability to polymerize with vinyl monomers at room temperature or at relatively low temperature without elimination of side products. Hardened products have good physico-mechanical and chemical properties which can be varied by choosing corresponding monomers. The ability of polyether resins to copolymerize with vinyl monomers, for instance, with styrene has been found a little more than quarter century ago. In connection with this radical copolymerization of polyethylene glycol maleate with some vinyl monomers has been thoroughly investigated and the possibility of formation of the polymers of linear and cross-linked structure has been shown. Polymers can possess given complex of properties by using vinyl ethers (VE) as reagents. Introduction of the chains of

VE into the composition of polymers improves their processability, adherence and allows to exclude the use of plasticizers and stabilizers. Among the compounds of this class monovinyl ether of monoethanolamine (MVEMEA) which has hydrophobic fragments and active NH_2 -group is of special interest. It is important to note that MVEMEA polymerizes badly by radical mechanism which can be used to control the kinetic chain length.

On the basis of the aforesaid triple system consisting of polyethylene glycol maleate (p-EGM) — acrylamide (AA) — monovinyl ether of monoethanolamine (MVEMEA) has been chosen.

Experimental part

Polyethylene glycol maleate has been obtained by polycondensation reaction of maleic acid and ethyleneglycol at a temperature 393–403 K [3, 4]:



The process was controlled by determining acidic number and by the volume of water eliminated. Yield = 98.6 %, $T = 375$ K. Product was identified due to IR-specters, where present lines of absorption ($-\text{C}=\text{C}-$) in regions $1675\text{--}1765\text{ cm}^{-1}$, fluctuation with ethereal bond $\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ at 1162 cm^{-1} , fluctuation ($\text{C}-\text{O}$) group is 1170 cm^{-1} .

Molar mass of p-EGM determined using light scattering method on nephelometer 2100 AN (NACH) and using gel permeation chromatography on Agilent 1260 Infinity which was equal to 2350 a.m.u. As a solvent tetrahydrofuran was used.

Co- and terpolymers of p-EGM have been obtained by radical polymerization in organic phase (the ratio monomer mixture: solvent was 1:3 on mass) in the presence of initiator dinitril of azo-bis-isobutyric acid $[\text{AIBN}] = 8\text{ mol/m}^3$ at temperature 333 K at various ratios of monomer.

Synthesized polymers were washed with dioxane for purifying from unreacted monomer residues. The composition of the copolymers obtained was determined potentiometrically and according to the residual amount of the monomers gas chromatography was used [3, 5]. Equilibrium swelling degree of the polymers was measured gravimetrically.

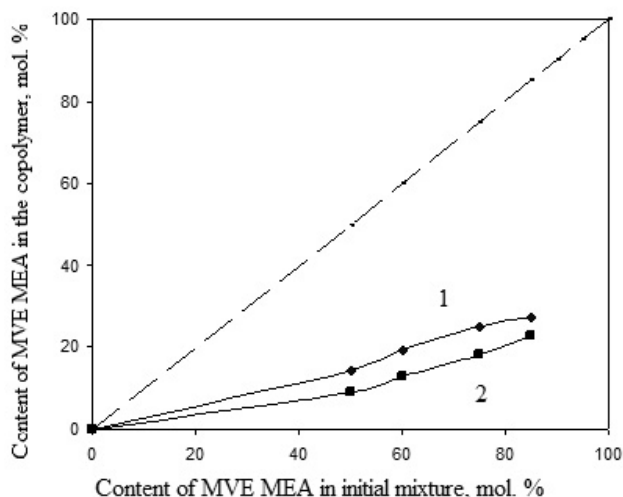
Results and discussion

Since Alfei and Goldfinger's equation is known for triple systems the scientists are using it for theoretical calculations of the compositions of terpolymers. With this aim our task was to calculate theoretical compositions of terpolymers investigated. For that it is necessary to know six constants of binary polymerization: $r_{12}, r_{21}, r_{13}, r_{31}, r_{23}, r_{32}$ for the systems $\text{M}_1 - \text{M}_2, \text{M}_1 - \text{M}_3, \text{M}_2 - \text{M}_3$.

In connection with this the copolymerization of three binary systems p-EGM-AA, p-EGM-MVEMEA and AA-MVEMEA has been carried out (Table 1).

Experimental results on establishment of dependence of copolymers' composition on composition of the monomer mixture for the systems p-EGM-MVEMEA and AA-MVEMEA are shown in Figure. From Figure it is seen that in both systems the copolymers have less chains of MVEMEA which shows less activity of MVEMEA towards p-EGM and AA in radical copolymerization reaction and that it enables the formation of homopolymers in the condition of radical polymerization. It is necessary to note that the introduction of the chains of vinyl ether to the copolymer's composition is limited.

As it is seen from Table 1 obtained copolymers are enriched with the chains p-EGM and AA. Increase of the content of MVEMEA in initial mixture from 50 to 90 mol. % leads to the increase of its fraction in the copolymers to certain relatively constant amount (from 15 to 31 mol. %).



Copolymers: 1 — p-EGM-MVEMEA; 2 — AA-MVEMEA

Figure. Diagram of copolymer composition from the composition of the initial monomer mixture

Based on literature and obtained data when studying radical co- and terpolymerization of p-EGM-AA, p-EGM-MVEMEA and AA-MVEMEA it can be concluded that with increasing the fraction of MVEMEA in initial mixture soluble copolymers of linear structure are formed and the yield of the copolymers decreases (Table 1).

Table 1

Compositions and properties of the copolymers p-EGM (M_1) – AA (M_2), p-EGM (M_1) – MVEMEA (M_2), AA (M_1) – MVEMEA (M_2). $[I] = 8 \text{ mol/m}^3$, $T = 333 \text{ K}$, the solvent is dioxane

Initial ratio of the monomers, mol. %		Composition of the copolymer, mol. %		The yield of copolymer, %
M_1	M_2	m_1	m_2	
p-EGM-AA				
15.11	84.89	11.38	88.62	83.2
24.91	75.09	19.74	80.26	86.4
39.81	60.19	34.69	65.31	90.9
49.94	50.06	58.12	41.88	92.5
p-EGM-MVEMEA				
10.10	89.90	69.4	30.6	21.55
14.92	85.08	72.6	27.4	24.32
25.00	75.00	75.0	25.0	25.19
40.11	59.89	76.6	19.3	31.26
49.93	50.07	78.8	14.4	32.77
AA-MVEMEA				
15.19	84.81	77.3	22.7	29.0
25.10	74.90	81.8	18.2	31.1
39.96	60.04	86.9	13.1	34.0
49.86	50.14	91.0	9.0	36.0

Much lower meanings of the yields of the copolymers with increasing the content of VE in the mixture shows antagonistic effect of the latter on polymerization process. It is likely that the macroradical which ends with the chain of MVEMEA is rather stable and it inhibits polymerization process. Therefore MVEMEA in such systems can play the role of the controller of the process rate and molecular mass of copolymer.

The processing of the obtained data allowed to calculate the constants of copolymerization for the pairs of monomers. The meanings of the constants of binary polymerization have been found using integral equation of Mayo-Luis which is used for calculation of polymerization constants at a high polymerization degree [6, 7] (Table 2).

Table 2

Constants and parameters of copolymerization of binary systems

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	Q_1	e_1	Q_2	e_2
p-EGM	AA	0.93	1.45	1.34	1.07	0.68	0.05	0.55	0.14	1.15
p-EGM	MVEMEA	3.80	0.12	0.45	0.26	8.33	2.30	0.40	0.51	1.21
AA	MVEMEA	5.90	0.08	0.47	0.17	12.5	1.37	0.59	0.22	0.77

Comparison of copolymerization constants has shown that p-EGM and AA show higher activity in the radical copolymerization reaction in comparison with MVEMEA. The meanings of r_1 for these monomers are considerably higher than 1 and equal to 3.8 and 5.9 correspondingly which justifies high activity of the monomers and macroradicals, which end to the chains p-EGM and AA towards its monomer or radical, whereas the radical which ends to MVEMEA is able to bind mainly to the other monomer. The meanings of r_2 which approximate to 0 in both systems confirm it.

It is necessary to take into account that in spite of no possibility of homopolymerization of MVEMEA, it can bind with considerably low activity to its monomer or radical in copolymerization reaction with p-EGM and AA. It is confirmed by the copolymerization constant r_2 which differs from zero. Relative activity of VE in binary polymerization with both monomers is equally low. In the system p-EGM-AA the meaning of relative activity r_1 is less than 1 ($r_1 = 0.93$), which shows that the macroradical ending to the chain p-EGM shows high activity to the other monomer or radical, whereas macroradical which ends to the chain of second monomer (AA) reacts considerably easier with its monomer AA ($r_2 > 1$). $1/r_1$ is higher than 1 and equal to 1.07, at the same time $1/r_2$ is considerably lower than 1 and equal to 0.68. This shows and confirms the fact that macroradical which ends with p-EGM shows higher activity to the other monomer (AA), whereas the macroradical which ends to the chain with second monomer (AA) also reacts easier with its monomer.

The product of two constants of copolymerization in two studied systems p-EGM-MVEMEA, AA-MVEMEA is lower than 1 which gives opportunity to assume that the interchange of monomer chains in the copolymers does not take place. So the meanings $r_{12} = 0.93$; $r_{21} = 1.45$; $r_{13} = 3.80$; $r_{31} = 0.12$; $r_{23} = 5.90$; $r_{32} = 0.08$ have been found.

Different internal factors influences on reactivity of monomers. Among the key factors there are coupling, spatial hindrances, polarity of the monomer or radical. Alfrey and Price [6] have established the quantitative dependence between structure and reactivity. In spite of the incompleteness of the parameters Q and e introduced by them which describe resonance and polar effect correspondingly, in many cases they describe the process rather sufficiently. On the basis of the copolymerization constants we have calculated the parameters Q and e according to the equation of Alfrey and Price. As it is seen from data given in Table 2 both monomers p-EGM and AA have similar meanings of polarity of double bond. The meanings of Q for these monomers differs a little bit but have the same degree, therefore the coupling degree with the substitutes also has close meaning. MVEMEA differs from the first two monomers on the meanings of its activity and polarity. Probably it determines high tendency of the monomers and radicals with the end VE in the polymerization condition to bind other monomers.

Equation made by Walt and Medvedev [8] independently allows to define the probability of formation of the structures (f) on copolymerization constants: M_1-M_1 , M_1-M_2 and M_2-M_1 , M_2-M_2 (Table 3).

As it is seen from table 4 the probability of formation of the structures M_1-M_1 is higher at any ratio of the monomers in the systems p-EGM-MVEMEA and AA-MVEMEA. In this case for these systems the probability of formation of the structures M_1-M_1 is almost one-degree higher than M_1-M_2 and the probability of formation of the structures M_2-M_2 is extremely low. Probability of the formation of the structures MVEMEA-MVEMEA is rather low.

Data found on the copolymerization of each pair of monomers M_1/M_2 , M_2/M_3 , M_1/M_3 separately gives opportunity to predict their behavior at terpolymerization of $M_1/M_2/M_3$. The synthesis where mass ratio of p-EGM was constant (~15 mol. %), and the mass ratios of AA and MVEMEA were changing within the range from ~15 to 75 mol. % has been carried out to check the correspondence of calculated and experimentally found compositions of terpolymers.

In Table 4 the experimental and calculated data showing the dependence of the terpolymer composition on the composition of the initial monomer mixture is shown.

From data shown in Table 4 it is seen that the composition of the copolymer found experimentally differs from calculated ones. The amount of the chains of p-EGM and MVEMEA in the synthesized terpolymer was found to be considerably higher than calculated meaning. At the same time according to the calculations the amount of the chains of AA was supposed to be much higher.

Table 3

**Probability of formation of different structures of the copolymers p-EGM (M₁) – AA (M₂),
p-EGM (M₁) – MVEMEA (M₂), p-EGM (M₁) – AA (M₂)**

Composition of initial mixture, mol. %		f _{M₁-M₁}	f _{M₁-M₂} f _{M₂-M₁}	f _{M₂-M₂}	L _{M₁}	L _{M₂}
M ₁	M ₂					
p-EGM (M ₁)– AA (M ₂)						
15.11	84.89	0.1129	0.2657	0.6558	1.4249	2.3391
24.91	75.09	0.2137	0.2849	0.7165	1.7501	4.2699
39.81	60.19	0.2899	0.2884	0.8235	2.0052	1.5669
49.94	50.06	0.5431	2.5531	0.8324	1.2127	1.2164
p-EGM (M ₁) – MVEMEA (M ₂)						
10.10	89.90	0.3158	0.0989	0,0067	2.4258	1.4347
14.92	85.08	0,3693	0.0894	0,0052	3.6860	1.2327
25.00	75.00	0,5493	0.0875	0,0045	4.6178	1.1713
40.11	59.89	0,6248	0.0847	0,0040	18.1788	1.0519
49.93	50.07	0,8933	0.0820			
AA (M ₁) – MVEMEA (M ₂)						
15.19	84.81	0.7945	0.0940	0.0062	9.0252	1.0676
25.10	74.90	0.8159	0.0800	0.0050	10.1674	1.0584
36.96	60.04	0.8287	0.0760	0.0040	10.6360	1.0523
49.86	50.14	0.8371	0.0730	0.0035	11.0855	1.0481

Table 4

**Compositions of terpolymers PEGM (M₁), AA (M₂), MVEMEA (M₃),
which were obtained in the dioxane (1:3), [I]=8 mol/m³ and T=333 K**

Composition of the initial mixture, mol. %			Compositions of terpolymers, mol. %						Yield, %
M ₁	M ₂	M ₃	Calculated			Experimentally found			
			m ₁	m ₂	m ₃	m ₁	m ₂	m ₃	
14.89	69.91	15.20	9.3	84.9	5.8	20.5	71.2	8.3	68.6
15.12	49.93	34.95	12.7	77.9	9.4	23.3	64.2	12.5	43.1
15.10	35.03	49.87	16.4	57.3	26.3	25.5	44.1	30.4	27.0
14.92	14.99	70.09	20.0	49.6	30.4	27.2	37.6	35.2	21.1

One of the main factors influencing on properties of the copolymers is its chemical structure which is closely related to the character of interchange and distribution of the sections in polymeric chain. Parameters of microstructures of terpolymers were calculated according to the equation suggested in [9] (Table 5).

Table 5

Parameters of microstructures of terpolymers p-EGM (M₁), AA (M₂), MVEMEA (M₃)

Composition of the reagent mixture, mol. %			The probability of the structure formation					
M ₁	M ₂	M ₃	P _{M₁-M₂}	P _{M₂-M₃}	P _{M₃-M₁}	P _{M₁-M₃}	P _{M₃-M₂}	P _{M₂-M₁}
14.89	69.91	15.20	0.10276	0.05801	0.17190	0.01393	0.80229	0.94593
15.12	49.93	34.95	0.12269	0.16161	0.21352	0.04347	0.71174	0.87899
15.10	35.03	49.87	0.14337	0.27017	0.26087	0.08224	0.60869	0.84395
14.92	14.99	70.09	0.18521	0.48927	0.37037	0.20588	0.37037	0.73530
Composition of the reagent mixture, mol. %			The length of the blocks from one-type chains				Hardwood parameter of blockiness R _x	
M ₁	M ₂	M ₃	L _{M₁}	L _{M₂}	L _{M₃}			
14.89	69.91	15.20	1.05279	6.22049	1.02645	47.76		
15.12	49.93	34.95	1.07152	1.13983	1.27149	87.18		
15.10	35.03	49.87	1.09747	1.16762	1.35294	84.10		
14.92	14.99	70.09	1.18881	1.22804	1.58824	76.98		

According to the calculations of the probability of formation of the structures M_1-M_2 , M_3-M_2 in terpolymers is relatively high. The reason of that can be high reactivity of macroradicals M_2 , which joins easily to M_1 as well as M_3 and their monomers.

It is necessary to note that at terpolymerization of p-EGM-AA-MVEMEA at one of the ratios of the monomers (20.5:71.2:8.3 mol. %) the polymer of network structure with high sorption capacity is formed. Comparing to its binary analogue p-EGM-AA [10], terpolymer p-EGM-AA-MVEMEA (20.5:71.2:8.3 mol. %) of lightly crosslinked structure and it is able to absorb much more quantity of water within shorter period of time. It is likely related to less activity of MVEMEA in radical polymerization reaction and as a result of this lightly crosslinked polymers are formed. Consequently, monovinyl ether of monoethanolamine in this case plays the role of the agent which shortens the frequency of polymer network. With this terpolymers p-EGM-AA-MVEMEA with higher content of vinyl ether possess water-soluble, film-forming and complex-forming properties and therefore they acquire critically different physicochemical and mechanical characteristics which can be used in practice.

Conclusion

So obtained data indicates that in triple systems consisting of the monomers which tend to the formation of different types of associates, reactivity of the monomers differs from their reactivity in corresponding binary systems. It is obvious that the nature of the associates formed in the solution by two compounds can change when there is the third compound in the system. Consequently, controlling the amounts of the monomers in the mixture during the synthesis it is possible to control the properties of the polymer.

References

- 1 Silberman, E.N., Abramova, L.I., Chernenkov, Y.P., & Shvareva, G.N. (1984). Terpolymerization «special» systems. *Macromol. Chemistry*, 26A, 7, 1365–1372.
- 2 Vaynshteyn, V.A., & Naumchik, G.N. (1983). Studies of polymer compositions for medicinal processes for their preparation. *Pharm. Chem. J.*, 17, 3, 347–353.
- 3 Burkeyeva, G.K., & Van Herk, A.M. (2016). Constants and parameters of radical copolymerization of polyethylene glycol maleate with acrylamide at high conversion degree. *Bulletin of the Karaganda University*, 2(82), 23–27.
- 4 Burkeyev, M.Zh., Tazhbayev, E.M., Mustafin, E.S., Fomin, V.N., & Magzumova, A.K. (2008, 26.12). Method of obtaining of unsaturated polyester resin from maleic acid and ethylene glycol. *Innovational patent 31799/02*.
- 5 Klimova, V.A. (1975). *Main micromethods analysis of organic compounds*. Moscow: Chemistry.
- 6 Ham, John (1971). *Copolymerization*. Moscow: Chemistry.
- 7 Mayo, R.F., & Lewis, M.F. (1944). Copolymerization. J. A. basis for comparing the behavior of Monomers in copolymerization. *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 9, 1594–1599.
- 8 Abkin, A.D., & Medvedev, S.S. (1947). Some questions binary copolymerization. *Physical chemistry*, 21, 7, 1269–1272.
- 9 Osipchuk, E.O., & Livshits, I.A. (1986). Influence of the nature of the catalyst system for the distribution of the third monomer in the copolymers of ethylene and propylene with dienes. *Macromol. Chemistry*, 28A, 7, 1392–1396.
- 10 Burkeyev, M.Zh., Tazhbayev, E.M., Burkeyev, G.K., & Kovaleva, A.K. (2015). Nanocatalytic Systems Based on Poly(ethyleneglycolmaleate) — Acrylamide Copolymers. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2(88), 314–319.

Г.К. Буркеева

Полиэтиленгликольмалеинаттың акриламидпен және моноэтаноламиннің моновинилді эфирімен терполимеризациясы

Алғаш рет радикалды со- және терполимерлену әдісімен полиэтиленгликольмалеинаттың акриламидпен және моноэтаноламиннің моновинилді эфирімен тігілген стимулсезімтал полимерлер алынды. Полиэтиленгликольмалеинаттың акриламидпен және моноэтаноламиннің моновинилді эфирімен радикалды со- және терполимеризациясы зерттелді. Жарық шашырату және гель-сіңіруші хроматография әдісімен п-ЭГМ-тың молекулалық массасы анықталды. Полимерлердің құрамы және зерттелген жүйелер үшін сополимеризация константасы, қалдық мономерлер саны арқылы газдық хроматография әдісімен со- және терполимерлердің құрамы белгіленді. Кинетикалық қисықтарда көрсетілгендей, ерітіндідегі акриламидтің мольдік үлесі артқан сайын реакция жылдамдығы мен сополимерлердің ісіну қабілеттігі жоғарылады. Терполимерлердің эксперименталды анықталған құрамы табылған бинарлы сополимеризация константаларынан едәуір ерекшеленетіні көрсетілген. Сыртқы факторлардың өз-

геруі арқылы полиэтиленгликольмалеинат сополимерінің торлану қасиетін бақылау мүмкіндігі және гравиметрия әдісімен зерттеліп жатқан сополимерлердің ісіну қабілеті зерттелді.

Кілт сөздер: қанықпаған полиэфир, қанықпаған полиэфир шайыры, сополимерлену, терполимерлену, полиэтиленгликольмалеинат, акриламид, сополимер.

Г.К. Буркеева

Терполимеризация полиэтиленгликольмалеината с акриламидом и моновиниловым эфиром моноэтаноламина

Впервые осуществлена радикальная сополимеризация полиэтиленгликольмалеината с акриламидом и моновиниловым эфиром моноэтаноламина. Исследована радикальная со- и терполимеризация полиэтиленгликольмалеината с акриламидом и моновиниловым эфиром моноэтаноламина. Методом светорассеяния и гель-проникающей хроматографии определена молекулярная масса полиэтиленгликольмалеината. Определены составы полимеров, а также константы сополимеризации для исследованных систем. С применением газовой хроматографии изучен состав сополимеров. Кинетические кривые показывают, что с повышением мольной доли акриламида в растворе увеличиваются скорость реакции и набухающая способность сополимеров. Показано, что экспериментально определенный состав терполимеров значительно отличается от вычисленного с учетом найденных констант бинарной сополимеризации. Исследована возможность управления свойствами сетчатых сополимеров полиэтиленгликольмалеината посредством изменения внешних факторов. Методом гравиметрии изучена набухающая способность исследуемых сополимеров.

Ключевые слова: ненасыщенный полиэфир, ненасыщенная полиэфирная смола, сополимеризация, полиэтиленгликольмалеинат, акриламид, сополимер, терполимер.

G.K. Burkeyeva

*Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan
(E-mail: guls_b@mail.ru)*

Investigation of copolymers based on unsaturated polyester resins

The possibility of controlling the properties of network copolymers of polyethylene glycol maleate by changing external factors (pH of medium, temperature, the presence of organic solvents and low molecular weight inorganic salts) has been studied. Swelling capacity of the copolymers investigated was studied using gravimetric method. It has been established that the hydrogels are sensitive to the change of pH of medium and the copolymers' samples undergo reversible swelling-collapse-swelling transfer. Basic factors which determine the swelling of the gels studied are electrostatic repulsion of similarly charged carboxylic groups and appearance of opposite charges on macrochains as a result of the hydrolysis of acrylamide segments. It has been shown that the hydrogels of polyethylene glycol maleate with acrylamide are sensitive to the influence of temperature and the dependence of the swelling degree has extreme character. The sensitivity of the copolymers to the presence of low molecular salts has been established. Combined regimen of their behavior in the presence of salts is due to the hydrolysis of amide bond in the segments of the copolymer of polyethylene glycol maleate. When adding organic solvent to the medium which is the polymer swollen in water continuous contraction of the samples studied is observed and it leads to the shrinkage of the hydrogels' size. Suppressive action of organic solvents on swelling of the copolymers of polyethylene glycol maleate with acrylamide is explained by the polarity of the solvents.

Keywords: unsaturated polyesters, unsaturated polyester resins, copolymerization, polyethylene glycol maleate, acrylamide, copolymer, hydrogel, swelling.

Introduction

In today's world of technology it is difficult to remain a competitive manufacturer of quality products in the global market. The main criterion for competitive production is the use of affordable, accessible, and preferably renewable raw materials with minimal operating cost. The products based on unsaturated polyester resins are promising in this area. Currently, being leaders among composite materials, unsaturated polyester resins are used increasingly due to the ease of obtaining, and availability of raw materials. In particular, polyglycolmaleates and polyglycolfumarates in combination with other di- and monocarboxylic acids are easily cured by vinyl monomers. Products based on unsaturated polyester resins cured with vinyl monomers have specific physico-chemical and mechanical properties, combined with low toxicity and relative accessibility. Due to the characteristics described production of decorative materials and products for constructional purposes made on the basis of unsaturated polyester resins develops rapidly.

The researchers pay particular attention to the so-called super moisture sorbents or hydrogels. The unique properties of polymeric hydrogels offer great opportunities for the practical application of these materials in medicine, biotechnology, ecology, plant, solar energy and other fields of industry and science. Providing highly efficient functioning of hydrogels in different practical tasks determines the need for understanding the behavior of this class of polymers in different environments and relevance of carrying out the basic research in this direction. Understanding and quantification of the laws of the swelling and the elastic behavior of polymeric hydrogels are of fundamental importance.

Unsaturated polyester resins with acrylamide are basic for the preparation of such polymers. We propose a new method for producing hydrogels based on polyethyleneglycolmaleate in the thesis presented.

Weakly linked hydrogel networks which are able to react immediately to little changes of external factors (ionic strength of the solution, pH of medium, temperature and others) is a big class of the compounds called «intelligent materials» among the scientists of this field. These properties of crosslinked polymers define their use as functional materials in different fields (agriculture, hydrometallurgy, medicine, oil-refining and many others).

There is data on copolymerization of unsaturated polyester resins with acrylates in literature [1–3], however there is no information on similar reactions of unsaturated carboxylic acids with acrylamides.

In this regard the reactions of radical copolymerization of polyethylene glycol maleate with acrylamide in the solution have been investigated in this work.

Experimental part

Polyethylene glycol maleate (p-EGM) was obtained by the reaction of polycondensation of maleic anhydride with ethylene glycol at 393–403 K [4]. The process was controlled by determining acidic number and by the volume of water eliminated.

Molecular mass of p-EGM has been determined using light scattering method on nephelometer 2100 AN (NACH) and using gel permeation chromatography on Agilent 1260 Infinity which was equal to 2350 a.m.u.

Radical copolymerization of p-EGM with acrylamide (AA) was carried out in solution at the ratio of monomers with the solvent 1:1.5 (on mass) at various initial molar ratios of the comonomers in the presence of dinitrile of azo-bis-isobutyric acid (AIBN) as an initiator at a temperature of 333 K.

Synthesized polymers were washed with dioxane for purifying from unreacted monomer residues. The composition of the copolymers obtained has been determined potentiometrically and according to the residual amount of the monomers using gas chromatography [5].

Equilibrium swelling degree of the polymers was measured gravimetrically. The amount of liquid absorbed was determined on mass of swollen sample. Swelling degree of the gel α was calculated as a relation of the mass of swollen hydrogel at an equilibrium swelling point to its mass at dry state:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} 100\%$$

Results and discussion

The presence of unsaturated double bonds in the molecules of p-EGM allows to use the latter as a matrix for obtaining network copolymers when polymerizing with highly reactive acrylamide. In this regard the attempt to obtain such polymers by the reaction of p-EGM with AA has been made by our group. Data on copolymerization of p-EGM with AA are given in Table.

Table

Dependence of composition of the copolymers on the composition of initial mixture when copolymerizing p-EGM (M_1) with AA (M_2), AIBN $[I] = 8 \text{ mol/m}^3$, $T = 333 \text{ K}$

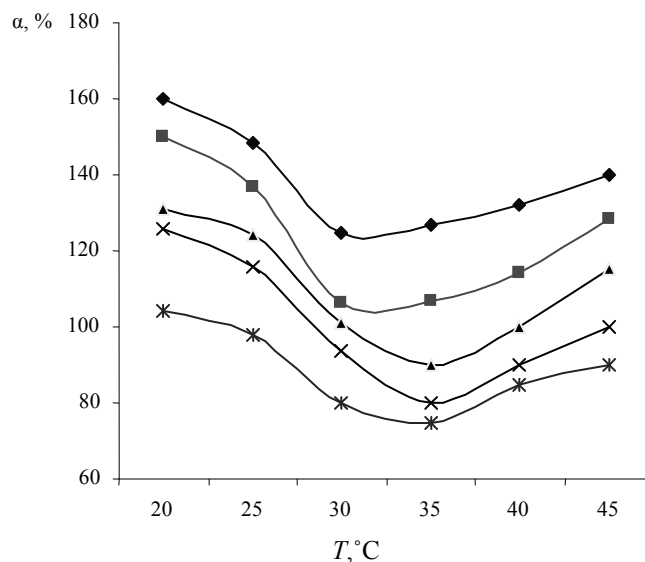
Initial monomer ratios, mol. %		Composition of the copolymers, mol. %		α , %	Yield, %
M_1	M_2	m_1	m_2		
9.99	90.01	8.21	91.79	166.2	48.7
24.99	75.01	22.13	77.87	154.0	42.4
50.04	49.96	48.82	51.18	133.1	37.9
75.06	24.94	73.64	26.36	129.5	31.5
90.16	9.84	88.33	11.67	104.3	28.7

With the aim of estimating the swelling capacity of the synthesized copolymers the influence of temperature, pH of medium, ionic strength of solution and the mixtures «organic solvent – water» on properties of the studied samples has been investigated.

Temperature is one of the external factors which allows to fulfill potential abilities of polymeric gels to various extents. Depending on their chemical composition hydrogels can be stable to the changes of temperature or they may swell or collapse at increasing the temperature or combine both types of behaviour. There are the results of the study of the influence of temperature on swelling of the copolymers of p-EGM–AA below (Fig. 1).

When submerged into the water of room temperature 20 °C the copolymer of p-EGM–AA swells and at increasing the temperature till some critical meaning the ability of hydrogel to absorb water decreases; further heating of the system leads to inverse temperature dependence: reversible transition «swelling-collapse-swelling» is observed. Complex character of the dependence of swelling degree on temperature justifies that several types of interactions are responsible for the behaviour of hydrogel. The forces which cause collapse of the gel can be interaction of hydrophobic fragments of macrochains accompanied by the displacement of the molecules of water structured near the surface of these groups. It has been shown in a number of works [6] that phase transitions are enhanced when incorporating small parts of charged segments. The system investigated is weakly charged, but there can appear additional charges as a result of the hydrolysis of

active functional groups. The hydrolysis degree depends on temperature, therefore it can affect on the studied dependence. In this case NH_2 group of AA can be hydrolyzed and similarly charged functional groups are formed as it was found out by Tanaka [7, 8]. Then the hydrolysis of acrylamide segments helps to swelling of the copolymers.



1 — 8.21:91.79 mol. %; 2 — 22.13:77.87 mol. %; 3 — 48.82:51.18 mol. %;
4 — 73.64:26.36 mol. %; 5 — 88.33:11.67 mol. %

Figure 1. Influence of temperature on swelling of the gels based on p-EGM-AA

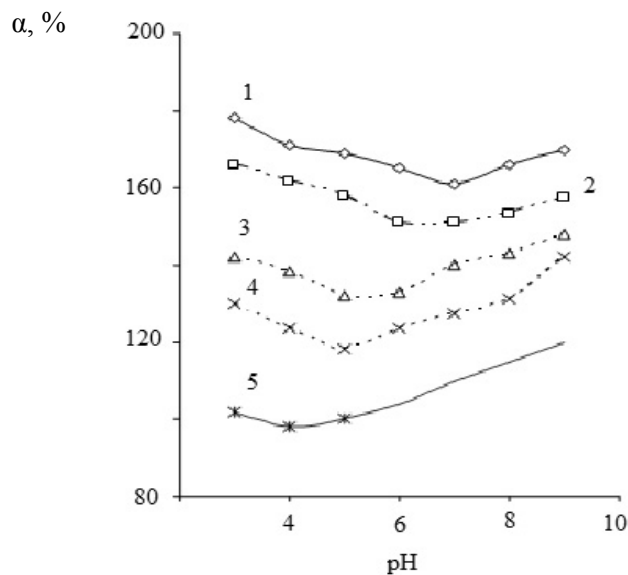
One of the important external factors which is able to influence considerably on physicochemical behaviour of polymeric gels is pH of medium. Ionogenic polymers either swells in the solution with increasing the pH of medium or collapse, but in case of polyampholytic gels they combine both types of behaviour. The results of the investigations of the influence of pH of medium on behaviour of hydrogels of the copolymers of p-EGM-AA are shown below.

Experimental data on the influence of pH of medium on swelling ability of the studied samples of p-EGM-AA are given in Figure 2. It is seen from graphical data that the dependence has extreme character with the minimum of swelling at pH close to acidic.

The character of dependence curve shows that the gel is polyampholytic i.e. it contains acidic and basic groups in macrochains. In our opinion the minimum on the curve of dependence of swelling degree on pH of p-EGM-AA can be explained by decreasing osmotic pressure of counter ions as well as Coulombic attraction of oppositely charged segments. With increasing the content of AA segments in the copolymers the pH area corresponding to the sorption capacity of the hydrogel shifts to more basic part. The reason for that could be partial hydrolysis of acrylamide segments. As the concentration of the AA segments in macrochain is more relating to the segments of p-EGM even small part of hydrolyzed acrylamide groups can make considerable influence on the process. As a result of the formation of excessive negative charge by hydrolyzed acrylamide chains the compensation which leads to the collapse of the gel of polymeric network of p-EGM-AA of composition 8.21:91.79 mol. % occurs at higher pH meanings.

When designing polymeric materials with given properties it is necessary to take into account the influence of low molecular compounds, in particular, the influence of salts. Mainly it relates to the gels with high content of ionized groups. Investigations which have been done before [9] on the copolymers of polyethylene glycol maleate with some vinyl monomers and the results presented above have shown that the latter show polyelectrolytic and polyampholytic properties. This presupposes the susceptibility of the gels studied to the ions of low molecular salts.

The influence of mono- and bivalent salts NaCl and CaCl_2 correspondingly on swelling of the copolymers of p-EGM-AA has been studied in this work.



1 — 8.21:91.79 mol. %; 2 — 22.13:77.87 mol. %; 3 — 48.82:51.18 mol. %;
4 — 73.64:26.36 mol. %; 5 — 88.33:11.67 mol. %

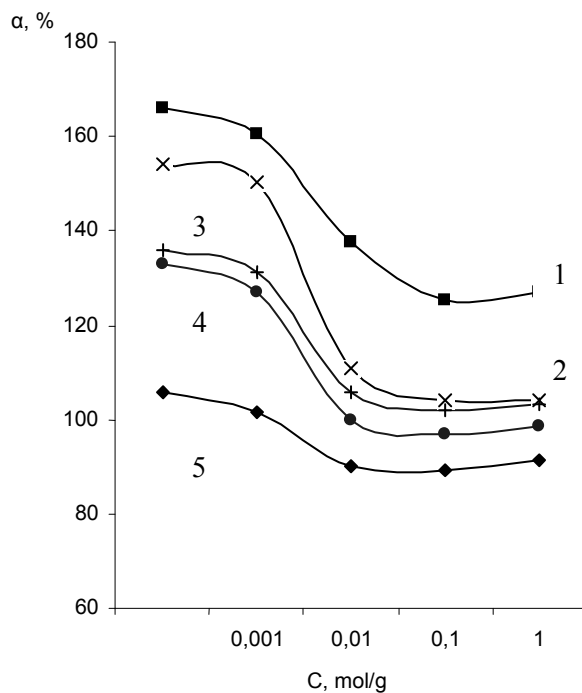
Figure 2. Influence of pH of medium on behaviour of hydrogels on the basis of the copolymers of p-EGM-AA

Experimental data on swelling the gels on the basis of p-EGM-AA in dependence of concentration of NaCl are presented on Figure 3. When adding low molecular salt (NaCl) to the external solution the size of the sample of polymeric network decreases to some minimal meaning/point. In our point of view this kind of behaviour is explained by the fact that the dependence of swelling degree of the copolymer of p-EGM-AA on concentration of the salt goes in accordance with polyampholytic regimen. As a result of the hydrolysis of acrylamide segments equally charged groups are formed and electrostatic repulsion occurs. Incorporation of the electrolyte (in this case NaCl) to the solution leads to the screening of electrostatic repulsion of similarly charged groups. At certain concentration of the salt when amine groups are screened and there are excessive content of carboxylic groups under the thrusting pressure of counter ions sudden swelling of the gel occurs. This kind of behaviour is characteristic for polyampholytic gels [6].

According to the results obtained the ratio of monomer segments in the copolymers influences on the behaviour of the hydrogels to the presence of low molecular salts. So with increase of the portion of AA in the copolymers the susceptibility of the gels to the addition of the salts increases and volume-phase transition is observed at higher meanings of concentrations of the salts. This can be due to increase of the number of similarly charged groups formed as a result of the hydrolysis of acrylamide and suppression of electrostatic repulsion takes place at much higher concentrations.

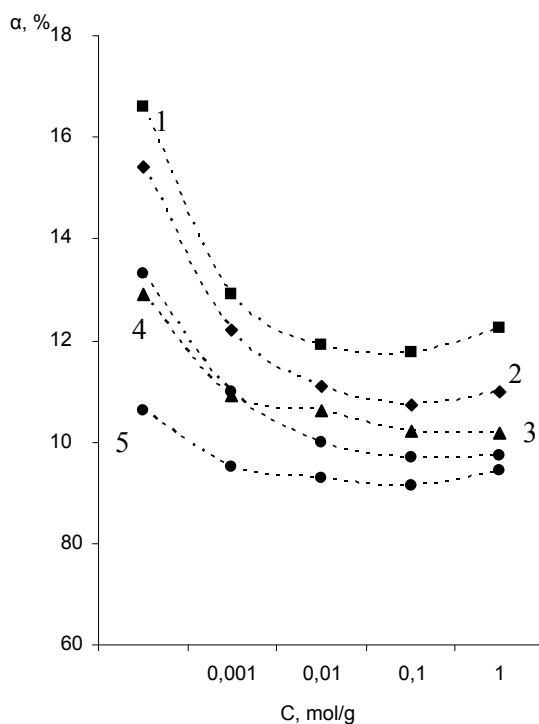
Continuing the study the influence of bivalent salt CaCl_2 on the behaviour of the hydrogels of p-EGM-AA has been considered. On Figure 4 experimental data on swelling of the copolymers of p-EGM-AA in the presence of bivalent salt are shown. The character of the dependence curve of swelling the copolymers in the presence of CaCl_2 and NaCl is similar. It is necessary to note that decrease of sorption capacity of hydrogels is observed at much lower concentrations of bivalent salts. This can be caused by different reasons [7]. Firstly, bivalent ions are attracted stronger to the oppositely charged groups of the network than monovalent salts. Secondly, bivalent salts are able to neutralize the charge of a big numbers of counter ions inside of the network.

The ability of the hydrogels to swell depends on nature of the solvent with which it is surrounded. In previous chapters it has been shown that the copolymers of p-EGM-AA swell considerably in water in conditions of neutral meanings of pH, at room temperature and in absence of low molecular electrolytes. However it is interesting from theoretical and practical point of view to know the behaviour of crosslinked polymers in mixed water-organic solvents.



1 — 8.21:91.79 mol. %; 2 — 22.13:77.87 mol. %; 3 — 48.82:51.18 mol. %;
4 — 73.64:26.36 mol. %; 5 — 88.33:11.67 mol. %

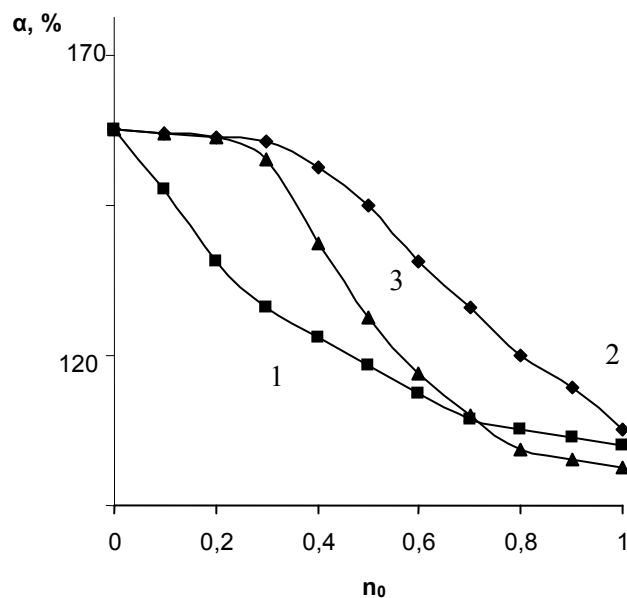
Figure 3. Influence of concentration of NaCl on swelling of the gels based on p-EGM-AA



1 — 8.21:91.79 mol. %; 2 — 22.13:77.87 mol. %; 3 — 48.82:51.18 mol. %;
4 — 73.64:26.36 mol. %; 5 — 88.33:11.67 mol. %

Figure 4. Influence of concentration of CaCl₂ on swelling of the gels based on p-EGM-AA

In this regard the influence of the composition of binary mixtures water-organic solvents on volume characteristics of the gels on the basis of the copolymers of p-EGM-AA has been investigated. As it is seen in Figure 5 the solvents with different thermodynamic parameters such as ethanol, dimethyl formamide (DMF), dimethyl sulfoxide (DMSO) have been chosen for the analysis of the behaviour of hydrogels of p-EGM-AA and its charged form. Their unlimited capacity to mix with water allows to vary the content of organic solvent from 0 to 1 volume portion.



1 — water – ethanol; 2 — water – DMF; 3 — water – DMSO

Figure 5. Influence of volume fraction of organic solvent (n_0) on swelling of the hydrogels based on the copolymer of p-EGM-AA 8.21:91.79 mol. %

When observing the swelling of the copolymers in separate solvents it has been found out that from the range of studied low molecular mediums water is the most suitable for swelling of the copolymers of p-EGM.

When adding organic solvent to the medium which was polymer swollen in water the shrinkage of the volumes of hydrogel samples was observed. Depending on the nature of comonomers and the composition of the copolymers of p-EGM-AA the contraction has the type of continuous transition. It might be the result of the attraction of macromolecules' chains to each other which depends on the presence of charged segments. It should be noted that the function $\alpha(n_0)$ changes not spasmodically and this process should not be considered as phase transition.

It is also necessary to note that the nature of organic solvent influences on the character of the dependence curves. So the hydrogels are more globular in ethanol in comparison with such systems as DMF-water and DMSO-water. This phenomenon can be explained by the polarity meanings and dielectric penetrability of organic components considered.

Conclusion

So a brief review of the material given in this article shows that as a result of copolymerization of polyethylene glycol maleate with acrylamide novel polymers of network structure has been obtained. The results demonstrate the opportunities of directed control over physicochemical properties of the copolymers on the basis of polyethylene glycol maleate and acrylamide induced by the composition of the polymer and by the changes of external factors (pH, temperature, nature of the solvent, ionic strength of the solution) which allows to develop novel materials with preliminarily programmed behaviour.

References

- 1 Anisimov, Yu.N., Vonsovich, N.A., & Grehova, O.B. (1996). Grafting polymerization of vinyl acetate with unsaturated oligoether resin and characteristics of hardened compositions. *J. Applied Chem.*, 69, 2, 312–316.
- 2 Sedov, L.N., Avdeyeva, G.M., Zilberman, Y.G., Pugachevskaya, N.F., & Savicheva, O.I. (1970). Modification of chemical structure of polymaleates and polyfumarates for controlling the properties of the copolymers on their basis. *Herald of Tech. and Econ. Inform.*, 2, 16.
- 3 Studentsov, V.N., Cheremukhina, I.V., & Levkin, A.N. (2003). Compositional material on the basis of unsaturated polyester resin. *Informational page*. Saratov: CScTechI, 5.
- 4 Burkeyev, M.Zh., Tazhbayev, E.M., Mustafin, E.S., Fomin, V.N., & Magzumova, A.K. (2008, 26.12). Method of obtaining of unsaturated polyester resin from maleic acid and ethylene glycol. *Innovational patent 31799/02*.
- 5 Burkeyev, M.Zh., Tazhbayev, E.M., Burkeyeva, G.K., & Kovaleva, A.K. (2015). Nanocatalytic Systems Based on Poly(ethylene glycol maleate) — Acrylamide Copolymers. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2(88), 314–319.
- 6 Burkeyeva, G.K., & Van Herk, A.M. (2016). Constants and parameters of radical copolymerization of polyethylene glycol maleate with acrylamide at high conversion degree. *Bulletin of the Karaganda University*, 2(82), 23–27.
- 7 Tanaka, T. (1978). Collaps of gels and the critical end point. *Phys. Rev. Lett.*, 40, 12, 820–823.
- 8 Tanaka, T., Fillmore, D., Sun, S.T., Nishio, I, Swislow, G., & Shan, A. (1980). Poly-(L-glutamic acid) poly-(oxyethylene)glycol systems: perpetuated cholesteric liquid crystal structures in noncrosslinked and crosslinked solid films. *Phys. Rev. Letters*, 45, 20, 1636–1649.
- 9 Burkeyev, M.Zh., Tazhbayev, Y.M., & Burkeyeva, G.K., et al. (2013). Influence of external factors on swelling of hydrogels on the basis of polyethylene glycol maleate with some vinyl monomers. *J. Appl. Chem.*, 86, 1, 68–73.

Г.К. Буркеева

Қанықпаған полиэфир шайыр негізінде сополимерлерді зерттеу

Сыртқы факторлардың (рН, температура, органикалық еріткіштер және төмен молекулалық салмағы бейорганикалық тұз) өзгеруі арқылы полиэтиленгликольмалеинат сополимерінің торлану қасиетін бақылау мүмкіндігі зерттелді. Гравиметрия әдісімен зерттеліп жатқан сополимерлердің ісіну қабілеті зерттелді. Гидрогельдердің ортаның рН өзгерісіне тәуелді екендігі, сонымен қатар сополимерлер ісіну – коллапс – ісіну типінде қайтымды үрдістер жүретіндігі анықталды. Зерттеліп отырған гельдердің ісінуінің негізгі факторларына бірдей зарядталған карбоксил топтарының электростатикалық тебіліс әсері және акриламид тобының гидролизі нәтижесінде қарама-қарсы зарядталған бөлшектердің пайда болуы жатады. Полиэтиленгликольмалеинат пен акриламид гидрогельдері температура әсеріне тәуелді, сонымен қатар тәуелділік экстремалды қасиет көрсетеді. Сополимерлердің төмен молекулалық тұздардың қатысына тәуелділік көрсететіні анықталды. Олардың тұздар қатысында аралас жүйе көрсететіндігі полиэтиленгликольмалеинат сополимерлердің буындарындағы амид байланыстарының гидролизіне негізделген. Суда ісінген полимер түріндегі ортаға органикалық еріткішті қосқан кезде зерттеліп отырған сынамалардың үздіксіз контракциясы байқалды, сәйкесінше, бұл гидрогельдердің мөлшерінің қысқаруына әкеледі. Полиэтиленгликольмалеинат пен акриламид сополимерлерінің ісінуіне органикалық еріткіштердің әсері еріткіштердің полярлығы тұрғысынан түсіндіріледі.

Кілт сөздер: қанықпаған полиэфир, қанықпаған полиэфир шайыры, сополимерлену, полиэтиленгликольмалеинат, акриламид, сополимер, гидрогель, ісіну.

Г.К. Буркеева

Исследование сополимеров на основе ненасыщенных полиэфирных смол

Исследована возможность управления свойствами сетчатых сополимеров полиэтиленгликольмалеината посредством изменения внешних факторов: рН среды, температуры, присутствия органических растворителей и низкомолекулярных неорганических солей. Методом гравиметрии изучена набухающая способность исследуемых сополимеров. Установлено, что гидрогели восприимчивы к изменению рН среды, при этом образцы сополимеров претерпевают возвратный переход типа набухание–коллапс–набухание. Основополагающими факторами, определяющими набухание исследуемых гелей, являются электростатическое отталкивание одноименно заряженных карбоксильных групп и возникновение противоположных зарядов на макроцепях в результате гидролиза акриламидных звеньев. Показано, что гидрогели полиэтиленгликольмалеината с акриламидом восприимчивы к воздействию температуры, зависимость степени набухания носит экстремальный характер. Установлена восприимчивость сополимеров к присутствию низкомолекулярных солей. Смешанный режим их поведения в присутствии соли обусловлен гидролизом амидной связи в звеньях сополимера полиэтиленгликольмалеината. При прибавлении к среде, представляющей собой набухший в воде полимер, органического растворителя наблюдается непрерывная контракция исследуемых образцов, что приво-

дит к сокращению размеров гидрогелей. Подавляющее действие органических растворителей на набухание сополимеров полиэтиленгликольмалеината с акриламидом объясняется с позиции полярности растворителей.

Ключевые слова: ненасыщенный полиэфир, ненасыщенная полиэфирная смола, сополимеризация, полиэтиленгликольмалеинат, акриламид, сополимер, гидрогель, набухание.

M.Zh. Burkeyev¹, E.M. Tazhbayev¹, S.Zh. Davrenbekov¹, A.A. Bakibayev²,
A.T. Kazhmuratova¹, T.O. Khamitova¹, L.T. Ibrayeva¹,
G.E. Kozhabekova¹, Zh.A. Tolendi¹, Zh.K. Imanbekova¹

¹*Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan;*

²*National Research Tomsk State University, Russia*

(E-mail: 151194@mail.ru)

Selection of optimal conditions for obtaining of Co nanoparticles in the matrix of polymeric hydrogels

Results of the influence of external factors on process of immobilization of metal nanoparticles on copolymers based on unsaturated polyester resins with unsaturated carboxylic acids were considered in the article. The effects of concentration of cobalt chloride solutions and distribution of metal particles by sizes in the matrix were studied. Results showed that increasing of cobalt concentration in solution shifts the equilibrium towards the formation of larger particles, i.e. there is a tendency to flocculation and formation of bi- and polymodal dispersions. The dependence of the dispersion formed at reduction of metal containing particles on the reducing agent and its concentration were researched. Potassium hypophosphite and sodium tetrahydroborate were used as reducing agents. It was found that upon reduction by sodium tetrahydroborate of cobalt nanoparticles have larger sizes than by using potassium hypophosphite.

Keywords: polyethylene glycol maleate, polypropylene glycol maleate, unsaturated polyester resins, catalysis, nanoparticles, reducing agent, catalyst, metal-polymeric complex, polymer matrix, electrocatalytic hydrogenation.

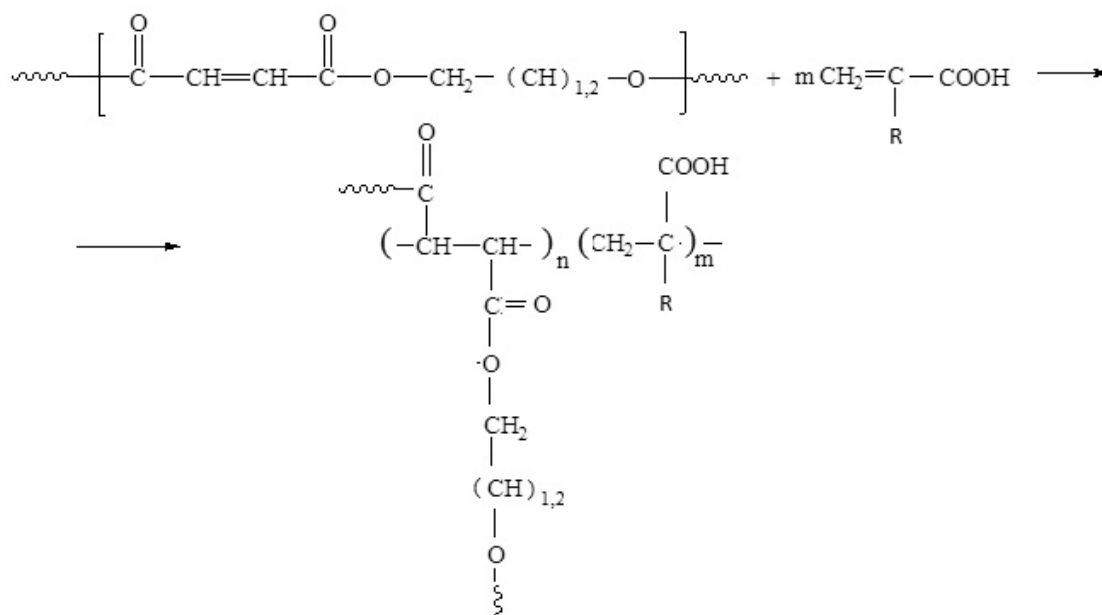
Catalytic hydrogenation is one of the most important processes of chemical industry, used for the reduction of organic compounds. Heterogeneous catalysts such as of palladium, platinum, etc. are traditionally used in industries. In order to economize nickel, cobalt, iron, copper, etc. may be used, but they have low activity and selectivity. Therefore the reactions, in their presence of these metals are mainly under rigid conditions. It is difficult to separate the homogeneous catalysts from the reaction products and use again. Thus it is important to produce catalysts possessing of both homogeneous and heterogeneous properties, namely high activity, selectivity and stability.

Incorporation of nanostructured metals in polymer matrix is one of the main directions of such a catalytically active, high-quality and low-cost catalysts creation and they are called metal-polymer or hybrid catalysts. Polymer nanocomposites contain the polymer matrix with distributed therein nanoparticles or nanofillers, which may be in spherical, flat or fiber structure. In recent years polymeric nanocomposites are especially in demand therefore a lot of different types of nanofillers enhancing and changing the properties of the initial polymers were developed. Total compatibility of base material with nanoparticles (NPs) added to it is general procedure for obtaining polymeric nanocomposites. However, it is important to properly distribute nanoparticles in the polymer for the final result.

Recovery of macrosized metals in swollen copolymers is not effective and subsequently NPs of Co were used. The largest part of atoms is beyond boundary of planar surface and has higher catalytic activity due to the small size of particles. This technology is relevant in electrocatalytic hydrogenation and also in many other fields such as the creation of non-linear optical element, laser systems, communication devices, structures with nanometer geometry for recording information, the transformation of radiations of different energy.

Nano-, micro- and nonionic, anionic, cationic and amphoteric characters macroporous hydrogels are perspective and scantily explored polymeric matrixes for immobilization of metals NPs. It allows economizing the expensive and rare materials. The special properties of metal nanoparticles enhance catalytic activity that gives the possibility to catalyzing of reactions which impossible to carry out with those metals in the original amount.

Before to discussing the results for polydispersity of the metal nanoparticles, we describe what steps preceded it. Firstly, unsaturated polyester resins (UPR) were synthesized which molar mass was controlled by the synthesis conditions and reaction time. UPR were obtained with a molar mass of 1500–4000. Further, copolymerization reactions with acrylic acid(AA) and metacrylic acid(MAA) at different initial ratios of those comonomers were carried out. Scheme of copolymerization of UPR with acrylic acids is follows.



where R = -H, -CH₃.

Then the copolymer is placed in a metal salt solution from which restored using various reducing agents. In that way the metal particles were immobilized in a polymer grid i.e. metal-polymer composite was produced.

Let us consider each stage from the viewpoint of metal particles dispersion. The production conditions were varied in order to select the optimal conditions for producing cobalt nanoparticles in the polymer matrix. Table 1 shows the experimental results on the influence of CoCl₂ concentration on size and polydispersity of the metal nanoparticles. The data were obtained by photon correlation spectroscopy instrument Malvern Zetasizer Nano S90. In the final product content of Co nanoparticles rises with the increasing CoCl₂ concentration in solution to a certain value, but the actual yield is reduced a bit [1–3].

Table 1

Effect of concentration CoCl₂ on size and polydispersity of metal nanoparticles

Copolymer	Composi- tion	Concentration of CoCl ₂ in solu- tion, N	Concentration of ammonia solution of AgCl, N	Yield of nanoparti- cles, %	Size of Co ⁰ particle, nm	Polydispersity
Polyethylene glycol maleinate (p-EGM:MAA) (18.22:81.78 mass. %)	1	0.05	0.1·10 ⁻³	82±1,1	310±15	0.125
	2	0.10	0.2·10 ⁻³	80±1	315±17	0.184
	3	0.20	0.4·10 ⁻³	54±0,5	445±22	0.750

Cobalt chloride solution with of 0.1N concentrations is optimal for the case when a satisfactory combination of the yield of metal particles, particle size and polydispersity is achieved. The catalyst concentration doesn't have essential influence on the properties of the final product. Perhaps the changes will affect the kinetics of the process that are studied and regulated at the following stages.

Similar results were obtained for the systems: copolymer of UPR with AA and MAA with cobalt. Thus we obtained the cobalt nanoparticles with an average particle diameter of 180 ± 2.3 nm for p-EGM:AA and 300±1.5 nm for polypropylene glycol maleinate (p-PGM):MAA (Fig. 1, 2) by using samples of more cross-linked polymers as matrixes.

	Size (r.nm):	% Intensity	Width (r.nm):
Z-Average (r.nm): 90,85	Peak 1: 90,00	100,0	23,00
Pdl: 0,154	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,950	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality: Good			

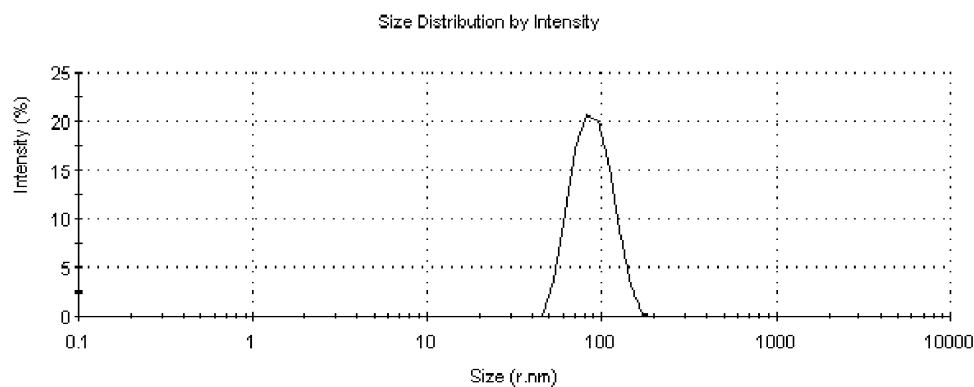


Figure 1. Distribution of cobalt nanoparticles on the basis of EGM:AA copolymer

	Size (d.nm):	% Intensity	Width (d.nm):
Z-Average (d.nm): 305.02	Peak 1: 306.4	100,0	16,04
Pdl: 0,385	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,360	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality: Good			

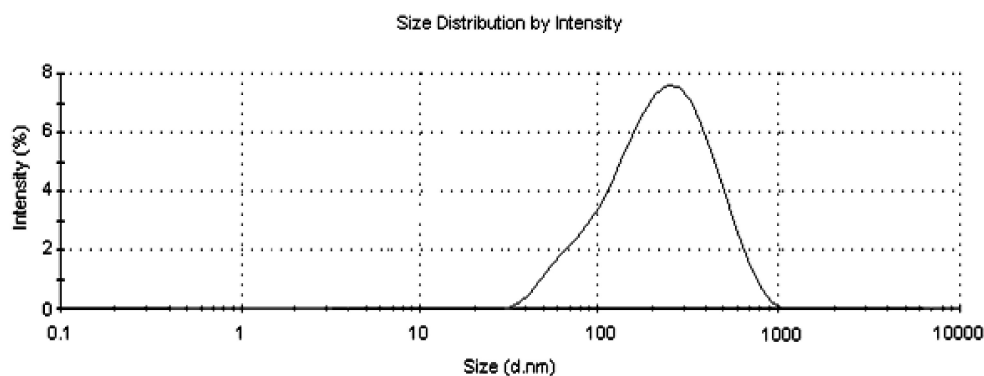
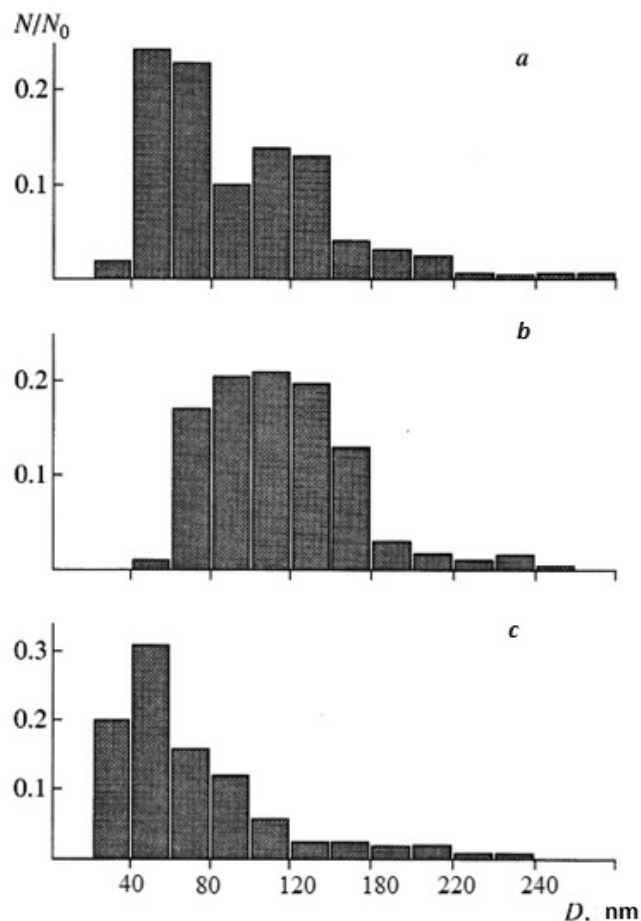


Figure 2. Distribution of cobalt nanoparticles on the basis of PGM:MAA copolymer

Electron Microscopy results confirm the data obtained by photon correlation spectroscopy. Histograms of numerical distribution by sizes of Co nanoparticles, after their matrix synthesis in the volume of polymer gel based on of UPR and AA (MAA) were plotted, using the results of microscopic studies by the procedure (Fig. 3) [4, 5].

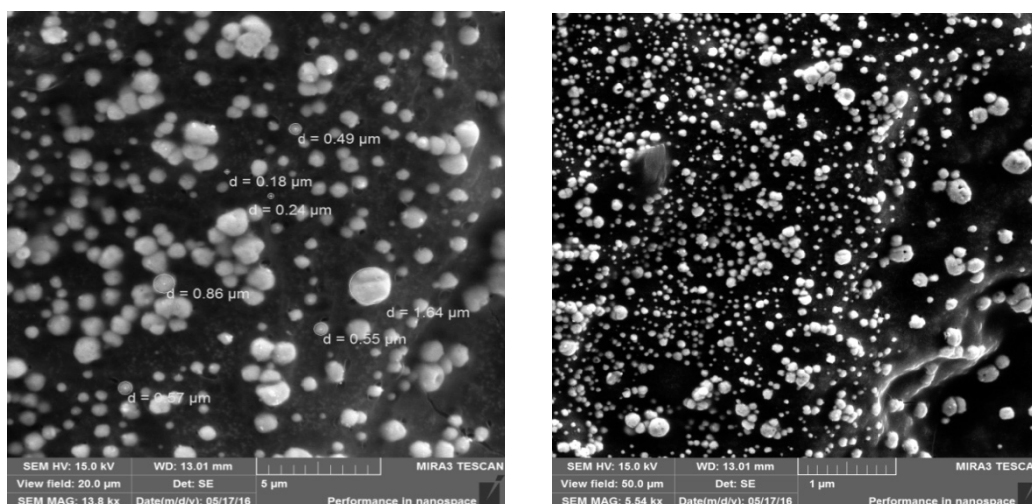
The results indicate that relatively uniform particle size distribution is observed in the gel volume. Thus, increasing Co concentration shifts the equilibrium towards the formation of larger particles, i.e. there is a tendency to flocculation and the formation of bi- and multimodal dispersed systems. Nature and concentration of the reducing agent deeply influence on the dispersion of formed metal particles at recovery. Therefore, for comparison, we use reducing agent such as sodium hypophosphite and potassium tetrahydroborate, which are of great practical importance and used for a wide range of metals recovery. Synthesis of cobalt NSP was carried by chemical reduction of metal ions from the salt solution [6, 7].



a — p-PGM-AA; *b* — p-EGM-AA; *c* — p-EGM-MAA

Figure 3. The content of Co particles in the MPC

Microphotographs of metal-polymer composites obtained at recovering by various reducing agents are shown in Figure 4.



1

2

Figure 4. Electron microscopic images of the MPC with immobilized nanoparticles of Co at recovering by NaBH_4 (1) and $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)

It is seen from the electronic images, the metal nanoparticles have a larger size when used as a reducing agent of NaBH_4 than KH_2PO_2 . Thus, the reduction of cobalt ions by potassium hypophosphite and sodium tetrahydroborate metal cobalt particle sizes are 50–100 and 500–600 nm, respectively. Alkaline medium, which was maintained by addition of ammonia solution (to pH 8.5) also contributed to swelling polymer grid and immobilizing metals in pores [8, 9]. Table 2 shows content and the particle size of Co in polymer hydrogels on the basis of UPR.

Table 2

Sizes and content of Co nanoparticles

Reducing agent, M	Sizes of Co^0 particle, nm	Content of Co^0 , kg/m^2
Reducing agent NaBH_4 , redox potential -1.24 to 0.48 V		
$5 \cdot 10^{-3}$	620 614 623 Average 619 ± 4	2
$1 \cdot 10^{-3}$	500 520 510 Average 510 ± 10	2
Reducing agent $\text{KH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, redox potential -0.5 to -1.57 V		
$5 \cdot 10^{-3}$	100 105 125 Average 110 ± 15	1
$1 \cdot 10^{-3}$	50 48 55 Average 51 ± 4	11

Since NaBH_4 is a stronger reducing agent the reaction of formation of cobalt particles occurs at high-rate with formation of larger particles. Recovery of smaller cobalt NPs by $\text{KH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ proceeds rather easily but in the presence of an ammonia solution of silver chloride. At the same time large difference between the redox potential of the reducing agent and the recovered metal is important for obtaining highly dispersive metal particles [10].

The quantitative composition of the resulting cobalt metal in the polymer matrix volume was determined on the atomic absorption spectrometer AA 140 Varian (USA). These data are also confirmed by the results of atomic — emission spectroscopy (Fig. 5).

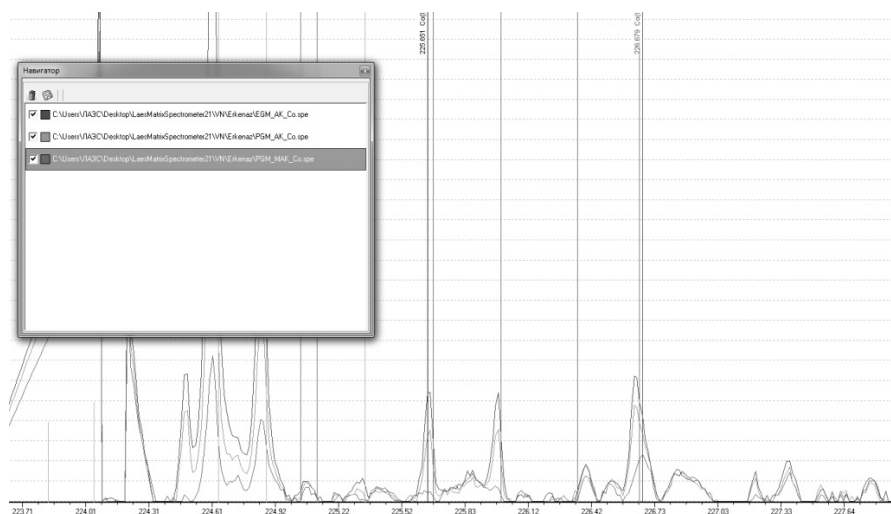


Figure 5. A composition analysis the UPR on the laser atomic-emission spectrometer Matrix Continuum

According to the FTIR-spectra of copolymers p-EGM:AA, MAA and p-PGM:AA, MAA there is no intense absorption band at 1670 cm^{-1} , corresponding to vibrations of unreacted double bonds. There are intense absorption band at 1157 cm^{-1} , corresponding ether bond vibrations. Vibrations of the methyl groups of methacrylic acid 2926 cm^{-1} , carboxyl groups, providing swelling appear in the 1723 cm^{-1} . Absorption bands of MPC carboxyl groups are shift towards higher wavelengths ($2\text{--}4\text{ cm}^{-1}$) perhaps bathochromic shift is determined by the formation of non-chemical bonds between the polymer molecules and metal (cobalt).

Thus, on the basis of the above, we can draw the following conclusions:

1. The increasing of cobalt concentration in solution displaces the equilibrium towards the formation of larger particles, i.e. there is a tendency to flocculation and the formation of bi- and polymodal dispersions.
2. NPs of cobalt have larger sizes upon reduction by sodium tetrahydroborate than by using potassium hypophosphite.

References

- 1 Papisov, I.M., Jablov, Y.S., Prokofiev, A.I., & Litmanovich, A.A. (1993). Makromolekuly kak regulatory processa formirovaniia malyh chastic metalla pri vosstanovlenii nikelya (II) v gidrogele interpolimernogo kompleksa [Macromolecules as regulators of the formation of small metal particles in the reduction of nickel (II) in the hydrogel interpolymer complex]. *Makromol. Komp. — Macromol. Comp.*, 4, 35, 5, 515–519 [in Russian].
- 2 Litmanovich, O.Yu., Bogdanov, A.G., Litmanovich, A.A., & Papisov, I.M. (1998). Uznvanie i zameshchenie vo vzaimodeistviiakh makromolekul i nanochastic [Learning and replacement in the interactions of macromolecules and nanoparticles]. *Vysokomol. soed. — Macromol. Comp.*, 40, 1, 100–101 [in Russian].
- 3 Tazhbayev, Ye.M., Burkeyev, M.Zh., Kazhmuratova, A.T., Sugralina, L.M., & Zhaparova, L.Zh. (2007). Hydrogels of Copolymers of β -Vinyloxyethylamide of Acrylic Acid with Unsaturated Carboxylic Acids. *Polymer Science Ser. B.*, 49, 3–4, 257–260.
- 4 Wilcoxon, J.P., & Abrams, B.L. (2006). Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters. *Chem. Soc. Rev.*, 35, 1162–1194.
- 5 Komori, T., & Sakamoto, R. (1989). On Tanaka–Fillmore's kinetics swelling of gels. *Colloid and Polym. Sci.*, 267, 2, 179–183.
- 6 Phillipova, O.E. (2000). «Vospreimchivye» polimernye geli [«Receptive» polymeric gels] *Vysokomolec. soed., Seriya C. — High molecular compounds, Series C*, 42, 12, 2328–2352 [in Russian].
- 7 Uchida, Makoto, Kurosawa, Miyuki, & Osada, Yoshihito (1995). Swelling process and order–disorder transition of hydrogel containing hydrophobic ionizable groups. *Macromolecules*, 28, 4583–4586.
- 8 Tazhbayev, Ye.M., Kazhmuratova, A.T., Zhmagaliyeva, T.S., Tolendi, Zh.A., & Kozhabekova, G.E. (2016). Creation of a polymeric matrix on the basis of polyester resins for an immobilization of metals nanoparticles, *Bulletin of the Karaganda University. Series Chemistry*, 3, 55–59.
- 9 Kataoka, Kazunori, Koyo, Hiroyuki, & Tsuruta, Teiji (1995). Novel pH-sensitive hydrogels of segmented poly(amineureas) having a repetitive array of polar and apolar units in the main chain. *Macromolecules*, 28, 9, 3336–3341.
- 10 Pavlyuchenko, V.N., & Ivanchev, S.S. (2009). Kompozicionnye polimernye gidrogeli [Composite polymer hydrogels] *Vysokomolec. soed. — Macromol. Comp.*, 51, 7, 1075–1095 [in Russian].

М.Ж. Буркеев, Е.М. Тәжбаев, С.Ж. Давренбеков, А.А. Бәкибаев, А.Т. Қажмұратова,
Т.Ө. Хамитова, Л.Т. Ибраева, Г.Е. Қожабекова, Ж.А. Төленді, Ж.Қ. Иманбекова

Полимерлі гидрогель матрицасындағы кобальт нанобөлшектерін алудың оңтайлы жағдайлары

Мақалада қанықпаған полиэфирлі шайырлар мен қанықпаған карбон қышқылдары негізіндегі сополимерлерге орнықтырылған нанобөлшемді металл бөлшектеріне қоршаған орта факторларының әсері қарастырылған. Кобальт хлориді концентрациясының ықпалы, сонымен қатар матрицада металл бөлшектеріне қоршаған көлемдері бойынша таралуы зерттелген. Кобальт тұзының концентрациясының жоғарылауы үлкен көлемді бөлшектердің түзілуіне қарай тепе-теңдікті ығыстыратындығы, яғни флокуляция және би-, полимодальды дисперсті жүйелердің түзілу тенденциясы, байқалды. Металқұрамды бөлшектердің тотығуы кезінде түзілетін дисперстіліктің тотықтырғышқа және оның концентрациясына тәуелділігі зерттелді. Тотықтырғыш ретінде калий гипофосфиті және натрий тетрагидробораты қолданылды. Кобальттың нанобөлшемді бөлшектерінің синтезі кезінде аталған тотықтырғыштардан натрийдің тетрагидробораты, калий гипофосфитіне қарағанда, металл бөлшектері үлкен көлемге ие екені байқалды.

Кілт сөздер: полиэтиленгликольмалеинат, полипропиленгликольмалеинат, қанықпаған полиэфирлі шайырлар, катализ, нанобөлшектер, тотықтырғыш, катализатор, металл-полимерлі кешендер, полимерлі матрица, электрокаталитикалық гидрлеу.

М.Ж. Буркеев, Е.М. Тажбаев, С.Ж. Давренбеков, А.А. Бакибаев, А.Т. Кажмуратова,
Т.О. Хамитова, Л.Т. Ибраева, Г.Е. Кожобекова, Ж.А. Толенди, Ж.К. Иманбекова

Подбор оптимальных условий для получения наночастиц Со в матрице полимерного гидрогеля

Рассмотрены результаты влияния внешних факторов на процесс иммобилизации наноразмерных частиц металлов в сополимеры на основе ненасыщенных полиэфирных смол с ненасыщенными карбоновыми кислотами. Изучено влияние концентрации растворов солей хлорида кобальта, а также распределение частиц металла по размерам в объеме матрицы. Установлено, что повышение концентрации кобальта смещает равновесие в сторону образования более крупных частиц, т.е. появляется тенденция к флокуляции и образованию би- и полимодальных дисперсных систем. Изучена зависимость дисперсности образующихся при восстановлении металлосодержащих частиц от восстановителя, а также его концентрации. В качестве восстановителей были использованы гипофосфит калия и тетрагидроборат натрия. При синтезе наноразмерных частиц кобальта можно отметить, что при использовании тетрагидробората натрия наночастицы металла имеют больший размер, чем при гипофосфите калия.

Ключевые слова: полиэтиленгликольмалеинат, полипропиленгликольмалеинат, ненасыщенная полиэфирная смола, катализ, наночастицы, восстановитель, катализатор, металлполимерный комплекс, полимерная матрица, электрокаталитическое гидрирование.

L.M. Sugralina¹, I.Ye. Rozhkovoy², L.K. Salkeyeva¹, Ye.V. Minayeva¹,
Ye.K. Taishibekova¹, A.V. Omasheva¹, A.K. Salkeyeva³

¹Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan;

²LLP «Kazcentrelectroprovod», Karaganda, Kazakhstan;

³Karaganda State Technical University, Kazakhstan

(E-mail: sugralinalm@yandex.ru)

Phenolytical modification of polyurethane elastomers as a method of obtaining multifunctional additives for road coal tar bitumen

Modification of road bitumen by introducing multifunctional additives was studied in the article. Local domestic and industrial wastes of polyurethane polymers were used as a raw material for obtaining such additives. In order to determine the optimal conditions for modification and selection of effective reagent for the process the method of probabilistically deterministic of planning of experiment was applied. Optimal parameters of phenolytical modification of mixture of polyurethane elastomers for the purpose of synthesis of additives for road asphalt bitumen blends were found on the basis of the experimental data processing. Comparison between two methods for the preparation of bituminous mixtures allowed concluding that the introduction of the modifier directly at the beginning of the heat treatment of the parent material is more appropriate in the production of modified coal tar bitumen. The carried on tests of physical and mechanical properties of modified coal tar bitumen showed that the use of synthesized modifier allows significantly expanding the range of high performance and ensuring adhesion properties of the road coal tar bitumen. Conceptual scheme of possible production of modified coal tar bitumen by intensive technology was proposed.

Keywords: polyurethane elastomers, processing of polyurethane waste, phenolytical modification, coal tar bitumen, additives for asphalt blends.

In the refining industry along with the deepening of oil refining the most urgent problem is increasing the quality of petroleum products which include oxidized bitumen of road purpose. The need for high-quality bitumen increases especially due to the continuous growth of the vehicle fleet in the country, increasing traffic volume and capacity of vehicles, and as a consequence, a significant increase of dynamic loads on the pavement.

The application of bitumen produced from coal tar instead of traditional oil one is gradually implemented in our region.

Over the last decade in Kazakhstan, and especially in the Karaganda region, the number of household and industrial waste of polyurethane polymers was increased. This is due to both growing consumption of products made from this material and the organization of the polyurethanes production in Karaganda. It is obvious that the problem of waste disposal will escalate over time.

One of the possible ways of solving these problems is the recycling of polyurethane waste and the use of products of their modification as universal multifunctional additives in road coal tar bitumen to improve their performance [1, 2].

The aim of our work was to study the possibility of modifying bitumen of local production by introducing multifunctional polymeric additives that are elastomeric products of given molar mass, obtained from a mixture of polyurethanes of different types.

Three compounds such as phenol, ethylene glycol and succinic acid were chosen as the objects of study.

To find the optimal reaction mode and selection of the most effective reagent we used the method of probabilistically deterministic planning of experiment. We constructed planning matrix including five factors on four levels for carrying out a series of experiments. The type of material being processed, the main reactant, the process temperature and percentage ratio of reactant mass to material mass were chosen as influencing factors. Shore A hardness and inverse logarithm of the acidity constant pK_a , respectively, were selected as the numerical values that reflect the type of material and the main reagent.

The material mass equal to 9 g and the reaction time of 3 hours were chosen as constants. The experiment was carried on in test tubes equipped with a stirrer as a downward spiral. The heating was conducted in a tube furnace with temperature control of ± 1 °C.

The products obtained were treated with water to remove reagent excess and low molar mass water-soluble compounds, dried in a desiccator over concentrated sulphuric acid for one day. The result of the experiment was number-average molar mass of the polymers obtained.

These data allowed us to select the reaction parameters under which the product can be obtained with a number-average molar mass in the 2500–3000 range.

Products with the lowest molar mass which the estimated value was 122 are obtained at interacting polyurethane of hardness equal to 10 with ethylene glycol at a maximum concentration and the maximum temperature. The ratio polyurethane : ethylene glycol was 1:1.25. Maximum calculated molar mass of the product was equal to 20122. This result can be obtained by reaction of polyurethane of hardness equal to 107 with succinic acid at ratio polyurethane : succinic acid equal to 1:0.25 at 130 °C. However such products are impractical for usage as a modifier, as a low molar mass modifier is a viscous liquid compound at room temperature and under dissolution in the bitumen considerably reduces its viscosity and adhesion characteristics. The high molar mass product, in contrast, has a very high melting point and extremely low solubility in bitumen.

The samples obtained by reacting phenol with polyurethane elastomers based on both polyethers and polyesters exhibited optimal molar masses and structures. The following reaction parameters were selected for synthesis of control: treated polymer was a mixture of different types of urethane elastomers, reagent was phenol, the reaction temperature was 190 °C, and the ratio of reactant mass to mass elastomers was 1:4. The choice of phenol was accounted for several reasons. Firstly, the phenol has the greatest structural similarity to the coal tar components of the bitumen, which should provide good solubility of modifier and strengthen intermolecular interaction with bitumen modifier as well. Secondly, it was noted during the experiments that the polyurethanes interacted intensively with phenol, and were well dissolved into it at decreasing molar mass. Thirdly, the products obtained by reacting with phenol at room temperature are soft and easily expandable polymers and at cooling after melting they well adhere to all surfaces, including glass, which suggests the possibility of increasing the adhesive properties of bituminous binders.

The resulting modifier was a soft elastomeric polymer with a molar mass of 2800 and a low melting point. The molar mass was determined by cryoscopy method when dissolved in bromoform.

The sample showed good solubility in coal tar bitumen. To check the properties and development of the technology for obtaining modified bitumen we tested two methods. The first one was an addition of modifier melted to the finished bitumen melted as well at 100 °C and vigorous stirring. Dissolving in the bitumen product showed good solubility and was easily homogenized in bitumen modifier at concentrations up to 45 %. At concentrations above 50 % separating began upon cooling. Increase of concentration up to 70 % leads to separating even under stirring.

Samples of bitumen with different concentrations of modifier were prepared by this method. Physical and mechanical properties of modified bitumen such as penetration number at ambient and low temperatures, the hydrophobic properties, and adhesion to concrete were studied by standard laboratory methods [3, 4]. The test results are shown in Table 1.

Table 1

**Results of laboratory tests of physical and mechanical properties
of the coal tar bitumen modified by the first method**

Concentration of modifier, %	Depth of needle penetration at 25 °C, 0.1 mkm	Softening temperature, °C	Temperature of fragility, °C	Dynamic viscosity, Pa×s
0	89	46	–39	87
5	88	47	–40	90
10	90	50	–40	92
20	95	54	–46	100
30	101	61	–53	106
40	102	60	–53	120

As it is seen from Table 1 the addition of modifier leads to improved performance of coal tar bitumen. These data stated that the increase of the modifier concentration higher than 30 percent does not significantly improve the properties and therefore further increase in concentration is inappropriate.

According to the analysis data we can also suggest a significant expansion of the temperature interval of laying and operation of asphalt pavement. Rise of the softening temperature and reducing temperature of fragility indicates about this.

By the second method for producing bitumen modified polymeric additive is introduced directly into the process of production of bitumen from coal tar. Addition of modifier was produced in the same manner as in the subsequent mixing of components. Modifier concentration was from 5 to 40 % with the same intervals as at the first case. Results of investigation are presented in Table 2.

Table 2

**Results of laboratory tests of physical and mechanical properties
of the coal tar bitumen modified by the second method**

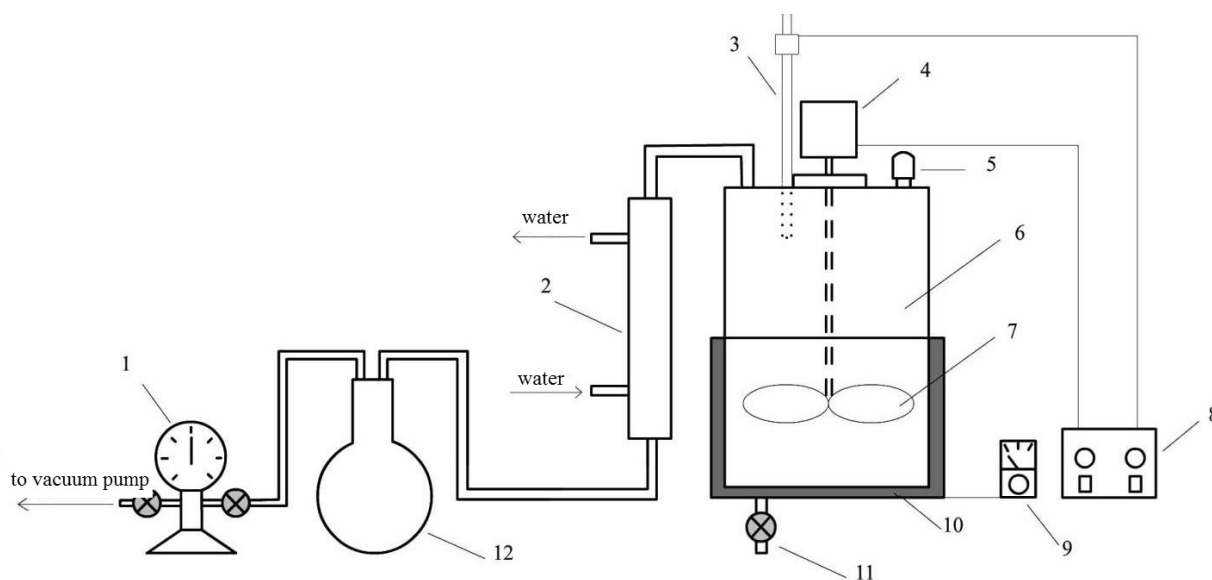
Concentration of modifier, %	Depth of needle penetration at 25 °C, 0.1 mkm	Softening temperature, °C	Temperature of fragility, °C	Dynamic viscosity, Pa×s
0	89	46	-39	87
5	89	49	-40	90
10	90	53	-41	91
20	93	58	-48	95
30	97	66	-55	97
40	106	66	-55,5	110

When comparing the data in Tables 1 and 2 we can see that the second method for preparing the modified bitumen is more efficient than the conventional mixing of the components. This is because during prolonged thermal action more homogeneous medium was formed; this resulted in close intermolecular interactions between components of bitumen and modifier. The possibility of proceeding of various chemical reactions between bitumen and modifier is also not excluded.

Based on results obtained we can conclude that to produce a modified bitumen by introducing modifier directly at the beginning of heat treatment of the feedstock is more appropriate way.

There is a method for the production of bitumen from coal tar which is a by-product of «Sary Arka Spetskoks» plant [5]. Coal tar is a mixture of predominantly bi- and polycyclic aromatic hydrocarbons, and polycyclic systems with hetero atoms in the rings. The amount of these compounds is about 95 % of the coal tar components. Consideration of coal tar as a physical and chemical system opens up new possibilities for the study of its properties and improving its processing technology. The coal tar of Shubarkol coal mine contains about 10 % phenol, 2.3 % of organic bases of preferably acridine and quinoline series.

Figure 1 shows a technology diagram of a laboratory reactor for producing coal tar bitumen.



1 — manometer; 2 — condenser; 3 — top thermometer; 4 — electric engine; 5 — neck; 6 — reactor; 7 — stirrer; 8 — control unit; 9 — lower thermometer; 10 — tube electro heater; 11 — drain valve; 12 — receiver

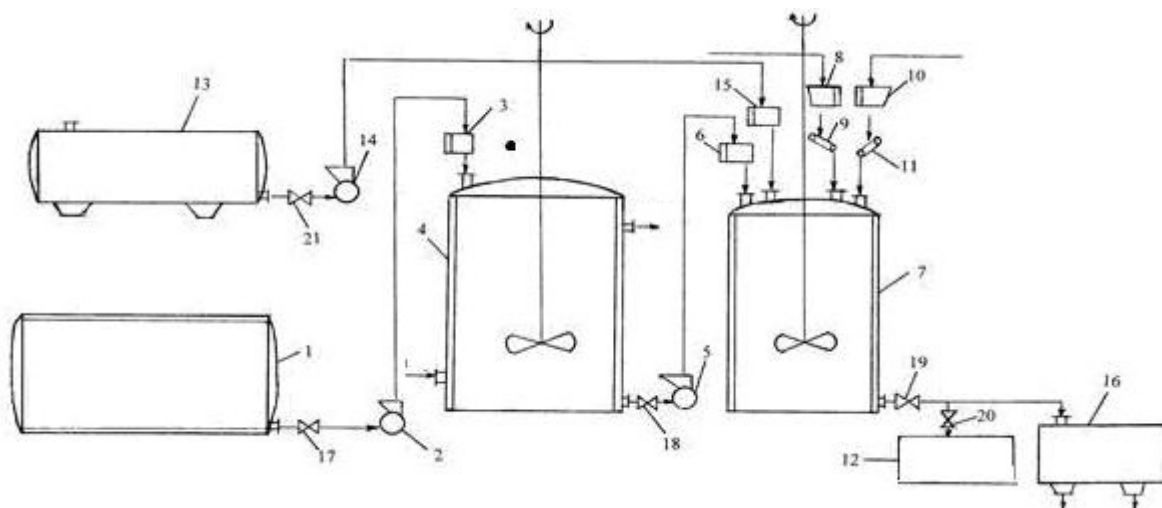
Figure 1. Scheme of the laboratory reactor for producing road bitumen

This scheme is not fundamentally different from the one realized on an industrial scale at the plant for the bitumen production of in Karaganda.

Production schedules of obtaining bitumen from coal tar consists of several stages as following:

- loading the reactor with coal tar, modifying additives and reagents;
- mixing the components using a mechanical stirrer and heating of the reactor up to 240 °C under vacuum for a certain time. Aqueous phenolic solutions, light, medium and heavy hydrocarbons through the cooling system are collected in the receiver;
- sampling for analysis;
- unloading the reactor.

We elaborated a possible alternative technological scheme for production of coal tar bitumen for intensive technology presented in Figure 2.



1 — tank for phenol melting; 3, 6, 15 — flowmeters; 9, 11 — weighing dosers;
2, 5, 14 — centrifugal pumps; 4, 7 — reactors; 12 — bitumen packing unit; 8 — valve for feeding fuzzi;
10 — valve for feeding sulphur; 13 — tank for bitumen prepared; 16 — packaging setup; 17–21 — valves

Figure 2. Conceptual scheme of the production of modified coal tar bitumen for road purpose by intensive technology

The operating principle of this apparatus is as follows. Polyurethane shredded wastes are loaded into the reactor 4. From tank 1 molten phenol is fed into the reactor 4 and the mixture components react with stirring at 190 °C to complete homogenization (approximately 3–4 hours). Coal tar after low temperature cracking at 250 °C is fed into reactor 7 from the container 13. The temperature of 140 °C is maintained in the reactor and the speed stirrer is switched on. Ready modifier from the reactor 4 is fed in small portions over an hour to the reactor 7. Upon completion of introducing modifier the margarine production waste and elemental sulphur is fed through valves 8 and 10. Bitumen is stirred under heating for 1.5–2 hours, then cooled and fed into the packaging unit.

Thus based of the processing results of the experiment the optimal parameters of the phenolytical modification of polyurethane elastomers blend were found. Modified products can be used as an additive in asphalt concrete mixes. Domestic and industrial wastes of polyurethane polymers served as the starting material for the modification. Synthesized modifier will significantly expand the range of high performance and to ensure adhesion properties of the road coal tar bitumen.

Advanced study of polyurethane polymers in order to expand the boundaries of their applications and the creation of new approaches to the production of practically important high molar mass compounds remains one of the most important fundamental problems of the present stage of development of polymer chemistry.

References

- 1 Collins, J.H., & Mikols, W.J. (1985). *60th Meeting of the Association of Asphalt Pavement Technologists*.
- 2 Dempsey, B.J., & Ingersoll, J. (1980). Asphalt Concrete for Cold Regions: A Comparative Study and Analysis of Mixtures Containing Soft and Hard Grades of Asphalt Cement. *Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover*.
- 3 Rauhut, B.R., O'Quin, J.C., & Hudson, W.R. (1976). Sensitivity Analysis of FHWA Structural Model. *U.S. Department of Transportation, Vol. 1*.
- 4 Maupin, G.W. (1976). Simple Procedure for Fatigue Characterization of Bituminous Concrete. Report FHWA-RD. *U.S. Department of Transportation*.
- 5 Mustafin, E.S., Kassenov, R.Z., Blyalev, S.A., Kaykenov, D.A., Ainabayev, A.A., & Aitymov, A.K. (2013). Tekhnologiya polucheniya dorozhnogo bituma iz kamennougol'noi smoly Shubarkol'skogo razreza [Technology for producing bitumen from coal tar of Shubarkol coal mine]. *Bulletin of the Karaganda University, Series Chemistry, 1(69)*, 49–53 [in Russian].

Л.М. Сугралина, И.Е. Рожковой, Л.К. Сәлкеева, Е.В. Минаева,
Е.К. Тайшибекова, А.В. Омашева, А.К. Сәлкеева

Полиуретанды эластомерлерді фенолдық модификациялау таскөмірлі жол битумдары үшін полифункционалды қосындыларды алу әдісі ретінде

Мақалада полифункционалды қоспаларды енгізу арқылы жол битумдарының модификациясы зерттелді. Бастапқы материал ретінде осындай қосындыларды алу үшін полиуретанды полимерлердің жергілікті тұрмыстық және техногенді қалдықтары қолданылды. Модификацияны өткізудің оңтайлы жағдайын анықтау және тиімді реагентті таңдап алу мақсатымен үрдісті жүзеге асыру үшін экспериментті ықтималды-анықталған жоспарлау әдісі қолданылды. Жол асфальтты-битумды қоспаларға қосындыларды синтездеу мақсатымен эксперимент нәтижелерін өңдеу негізінде полиуретанды эластомерлердің фенолдық модификациясын өткізудің оңтайлы көрсеткіштері табылды. Битумды қоспаларды алудың екі әдісін салыстыруда модификацияланған битумды өндіру кезінде модификаторды бастапқы шикізатты термиялық өңдеудің алғашқы кезеңінде енгізу жөн болады деп қорытынды жасауға мүмкіндік берді. Модификацияланған таскөмірлі битумдардың физика-механикалық қасиеттеріне жүргізілген сынамалар синтезделген модификаторды пайдалану таскөмірлі жол битумдарының жоғары адгезиялық қасиеттерін қамтамасыз етуге және жұмыс қабілеттілігі интервалын кеңейтуге мүмкіндік беретінін көрсетті. Қарқынды технология бойынша модификацияланған таскөмірлі битумның мүмкін өндірісінің принципті сызбасы ұсынылды.

Кілт сөздер: полиуретанды эластомерлер, полиуретанды қалдықтарды өңдеу, фенолдық модификация, таскөмірлі шайырдың битумі, асфальтты қоспалар үшін қосындылар.

Л.М. Сугралина, И.Е. Рожковой, Л.К. Салькеева, Е.В. Минаева,
Е.К. Тайшибекова, А.В. Омашева, А.К. Салькеева

Фенолитическая модификация полиуретановых эластомеров как способ получения полифункциональных добавок для каменноугольных дорожных битумов

В статье изучена модификация дорожных битумов путем введения полифункциональных добавок. Для получения таких добавок в качестве исходного материала использовались местные бытовые и техногенные отходы полиуретановых полимеров. С целью определения оптимальных условий проведения модификации и подбора эффективного реагента для осуществления процесса был применен метод вероятностно-детерминированного планирования эксперимента. На основании обработки результатов эксперимента были найдены оптимальные параметры проведения фенолитической модификации смеси полиуретановых эластомеров с целью синтеза добавок в дорожные асфальтобитумные смеси. Сравнение двух способов получения битумных смесей позволило сделать вывод о том, что введение модификатора непосредственно в начале термической обработки исходного сырья является более целесообразным при производстве модифицированного битума. Проведенные испытания физико-механических свойств модифицированных каменноугольных битумов показали, что применение синтезированного модификатора позволит существенно расширить интервал работоспособности и обеспечить высокие адгезионные свойства каменноугольных дорожных битумов. Была предложена принципиальная схема возможного производства модифицированного каменноугольного битума по интенсивной технологии.

Ключевые слова: полиуретановые эластомеры, переработка полиуретановых отходов, фенолитическая модификация, битум каменноугольной смолы, добавки для асфальтовых смесей.

С.С. Калиева¹, Е.А. Мамаева², Е.Е. Нурпейис^{2, 3}, А.А. Бакибаев³,
А.К. Ташенов¹, М.К. Заманова⁴, Т.С. Кең⁵

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан;

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия;

³Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия;

⁴Академия Синика, Институт химии, Национальный университет Чжао Тунг, Тайбэй, Тайвань;

⁵Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение «Гимназия № 18», Томск, Россия
(E-mail: miledi_2212@mail.ru)

Способы очистки некоторых пентациклических тритерпеноидов

В статье рассмотрены способы очистки наиболее важных представителей лупанового и олеанового рядов (бетулина, диацетата бетулина и аллобетулина) с использованием методов перекристаллизации и колоночной хроматографии, а также проведено сравнение методов и сделано заключение о наиболее эффективных и предпочтительных способах. Было отмечено, что очистка технических субстанций пентациклических тритерпеноидов методом перекристаллизации является неэффективной, поскольку содержание основных компонентов в образцах с использованием данного метода увеличивается всего на 2 %, а также наблюдаются существенные потери при очистке. Установлено, что наилучший результат достигается при очистке указанных субстанций методом колоночной хроматографии с использованием оксида алюминия в качестве сорбента. В этом случае, согласно данным хромато-масс-спектрометрического анализа, зафиксировано повышение содержания основного вещества в пробе на 4–7 %. Показано, что данный способ является удобным для очистки бетулина, диацетата бетулина и аллобетулина от сопутствующих примесей и позволяет получать их чистые субстанции, пригодные для дальнейшего использования в органическом синтезе, электрохимических, микробиологических, спектральных и других методах исследования. Достоинствами предложенного хроматографического способа очистки тритерпеноидов являются простота исполнения, экспрессность и высокая чистота полученных образцов. Для сравнения эффективности проведенных методов очистки субстанций были использованы современные физико-химические методы анализа. На основе имеющихся результатов предложенный авторами хроматографический метод очистки как наиболее эффективный может быть применен для получения чистых субстанций других представителей пентациклических тритерпеноидов лупанового и олеанового рядов.

Ключевые слова: пентациклические тритерпеноиды, бетулин, диацетат бетулина, аллобетулин, перекристаллизация, колоночная хроматография.

Кора березы богата разнообразными экстрактивными веществами. В экстрактах внешней коры белой березы *Betula pendula* L. преобладает природный пентациклический тритерпеноид лупанового ряда — 3 β ,28-дигидрокси-20(29)-лупен — бетулин, содержание которого может достигать 40 % и зависит от условий произрастания, времени года и других факторов [1–4]. Для бетулина установлена противовоспалительная [5], противовирусная (наблюдается синергетический эффект с ацикловиром) [6] и противоопухолевая активность [7].

Также изучены производные бетулина, такие как диацетат бетулина и аллобетулин, которые проявляют выраженное биологическое действие. Диацетат бетулина (3 β ,28-диацетокси-луп-20(29)-ен) известен своей желчегонной и гиполипидемической активностью [2, 8]. Аллобетулин (3 β -гидрокси-19 β ,28-эпокси-18 α -олеан) и его производные проявляют разнообразную биологическую активность: противоязвенную, противовирусную, антифидантную [9–12].

В настоящее время природные пентациклические тритерпеноиды (ПТ) и их синтетические модификаты, обладающие целым набором биологически полезных и уникальных свойств, находятся под пристальным вниманием исследователей и представляют исключительный интерес для фармацевтической, косметической и пищевой промышленности. В связи с этим существует большая потребность в получении чистых субстанций этих веществ.

Несмотря на многочисленные исследования химических модификаций ПТ, получение их производных является достаточно сложным процессом, характеризующимся низкой селективностью и, как следствие, низким выходом целевых продуктов. Недостаточная чистота выделенных из экстрактов или реакционной массы субстанций, содержащих целевые вещества, является серьезным препятствием для вольтамперометрических (ВА) исследований, определения антиоксидантной активности (АОА), а также дальнейших химических модификаций ПТ. Очевидно, что подобные исследования

диктуют потребность в простых способах очистки их от примесей. Поэтому одной из актуальных задач является разработка простых и эффективных способов очистки субстанций, содержащих ПТ.

В настоящее время литературные сведения о способах очистки ПТ от примесей представлены, как правило, методами перекристаллизации бетулина и его производных из разных растворителей (таких как низшие алифатические спирты, хлороформ, ацетон, этилацетат, дихлорметан и др.), однако это сопряжено с образованием сольватных комплексов с тритерпеноидами, что затрудняет их идентификацию как индивидуальных соединений [13]. Кроме того, при использовании этанола в качестве растворителя для перекристаллизации наблюдаются существенные потери (до 40 %) целевых веществ [14].

В связи с этим целью данной работы являются поиск и разработка сравнительно простого и эффективного метода, обеспечивающего получение субстанций пентациклических тритерпеноидов высокой степени чистоты, которые могут быть в дальнейшем использованы как в органическом синтезе, так и в электрохимических (ВА, АОА) и микробиологических исследованиях.

Экспериментальная часть

Бетулин — 3 β ,28-дигидрокси-20(29)-лупен или луп-20(29)-ен-3 β ,28-диол — выделяли из предварительно измельченной бересты *Betula pendula* по методу [15]. Неочищенные субстанции диацетата бетулина и аллобетулина получали по методам, описанным в работах [16, 17] соответственно.

Регистрацию ИК-спектров проводили на спектрометре фирмы Agilent Technologies, марка Cary 600 Series FTIR Spectrometr в таблетках бромида калия. Измерение проводили в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹.

Спектры ¹H ЯМР образцов регистрировали на приборе ЯМР Фурье-спектрометр Avance AV 300 Bruker в растворах CDCl₃.

Температуру плавления образцов определяли с помощью прибора для автоматического определения точки плавления Melting Point System MP50 Mettler Toledo.

Хромато-масс-спектрометрическое (ХМС) исследование проб проводили на газо-хроматографическом комплексе Agilent 7820 с масс-селективным квадрупольным детектором Agilent 5975 при температуре источника ионов 230 °С, температуре квадрупольной 150 °С, энергии ионизации 70 эВ и диапазоне сканирования масс m/z 46÷1050.

Контроль индивидуальности веществ проводили методом ТСХ на пластиках Sorbfil с использованием элюирующих систем: этилацетат : гексан = 1 : 1 (А), гексан : этилацетат = 4 : 1 (Б), хлороформ : этанол = 40 : 1 (В). Детектирование пятен осуществляли модифицированным реактивом Эрлиха (*n*-диметиламинобензальдегид : H₂SO₄ : CH₃COOH) с последующим нагреванием пластин в течение 2–3 мин (Г).

На первом этапе нашей работы для очистки сухих субстанций бетулина и диацетата бетулина применяли метод перекристаллизации как наиболее распространенный и относительно малотрудоемкий (способы 1а и 1б).

Способ 1а. Очистка бетулина перекристаллизацией из этанола

Сухой экстракт бетулина (рис. 1) массой 0,40 г (чистотой 94 %) растворяли в 40 мл этанола при нагревании и перемешивании, горячий раствор отфильтровывали, нерастворимый остаток отбрасывали, фильтрат охлаждали. Выпавший осадок фильтровали, сушили при температуре 80–90 °С, получили бежевые кристаллы с T_{пл} 250–253 °С ([15]: T_{пл} 257–258 °С). После перекристаллизации был получен образец сухого экстракта бетулина с содержанием 96 % основного вещества, что было подтверждено методом ХМС. Масса полученного образца бетулина 0,21 г, что составляет 53 % от массы первоначальной субстанции.

Способ 1б. Очистка диацетата бетулина перекристаллизацией из этанола с активированным углем

Высушенную субстанцию диацетата бетулина (ДАБ, рис. 2) массой 2,5 г (чистотой 89 %) растворяли в 50 мл этанола при нагревании и перемешивании, затем добавляли 2,5 г активированного угля, суспензию нагревали до кипения при перемешивании, горячий раствор отфильтровывали от угля и нерастворимых примесей, маточный этанольный раствор охлаждали. Выпавшие желтые кристаллы отделяли на воронке и сушили при температуре 60–70 °С. Масса полученного осадка составила 1,28 г (51 %), T_{пл} 208–214 °С ([16]: T_{пл} 222–223 °С), а содержание ДАБ в полученном образце составило 91 % (ХМС).

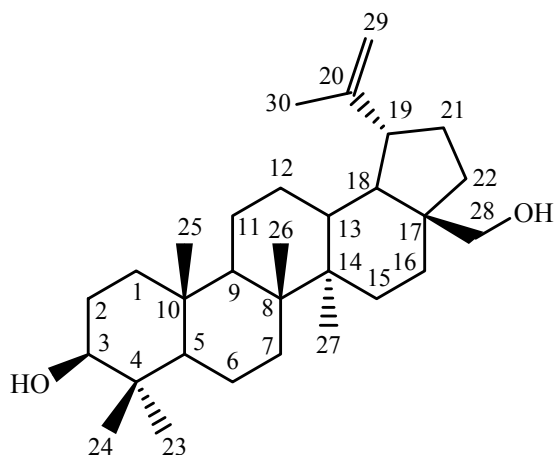


Рисунок 1. Структурная формула бетулина

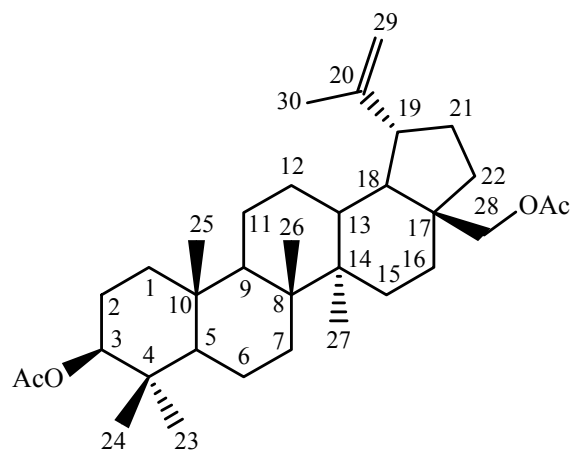


Рисунок 2. Структурная формула диацетата бетулина

Поскольку, согласно данным ХМС, содержание основных веществ в образцах бетулина и ДАБ увеличилось всего на 2 % (способы 1а и 1б), очистка методом перекристаллизации не была достаточно эффективной. Поэтому на втором этапе наших исследований мы проводили очистку неочищенных субстанций ПТ (бетулина, диацетата бетулина и аллобетулина) с использованием метода колоночной хроматографии как альтернативного традиционной перекристаллизации (способы 2а–в).

Способ 2а. Очистка бетулина методом колоночной хроматографии с Al_2O_3

Для очистки бетулина методом колоночной хроматографии в качестве сорбента использовали окись алюминия, в качестве подвижной фазы — ацетон. Через заполненную сорбентом хроматографическую колонку пропускали ацетон до полного набухания сорбента. Навеску неочищенного бетулина 3,5 г (чистотой 94 %) растворяли в 500 мл ацетона. Ацетоновый раствор бетулина переносили в хроматографическую колонку, затем вносили чистый ацетон. Собирали фракции, содержащие бетулин, с R_f 0,4 в системе А (ТСХ), детектирование пятен осуществляли модифицированным реактивом Эрлиха (Г). Из объединенных фракций отгоняли растворитель, остаток сушили. Получили белое кристаллическое вещество массой 2,1 г (60 %), $T_{пл}$ 258–260 °С ([15]: $T_{пл}$ 257–258 °С), с содержанием бетулина 98 %, согласно данным метода ХМС.

Способ 2б. Очистка ДАБ методом колоночной хроматографии с Al_2O_3

Метод аналогичен методу очистки бетулина (способ 2а). Масса неочищенного диацетата бетулина составляла 0,5 г (чистота 89 %), навеску растворяли в 30 мл ацетона. Показатель R_f для фракций, содержащих ДАБ, 0,66 в системе Б (ТСХ), проявление пятен осуществляли модифицированным реактивом Эрлиха (Г). Из объединенных фракций отгоняли растворитель, остаток сушили. Масса полученного осадка 0,29 г, что составляет 58 % от массы первоначальной субстанции, $T_{пл}$ 215–219 °С ([16]: $T_{пл}$ 222–223 °С), а содержание ДАБ в полученном образце составило 95 %, по данным ХМС.

В результате очистки субстанций методом колоночной хроматографии, согласно данным ХМС, содержание бетулина в пробе с 94 % увеличилось до 98 % (способ 2а), а ДАБ в пробе с 89 % повысилось до 95 % (способ 2б). Следовательно, можно сделать вывод о том, что хроматографический способ очистки перечисленных ПТ с использованием окиси алюминия наиболее предпочтителен по сравнению с традиционным методом перекристаллизации, где было отмечено повышение содержания основных веществ в образцах всего на 2 % (способы 1а и 1б).

Вследствие того, что способ очистки субстанций ПТ перекристаллизацией показал меньшую эффективность (как нами рассмотрено на примере образцов бетулина и ДАБ), очистку тритерпеноида олеанового ряда — аллобетулина — осуществляли только методом колоночной хроматографии (способ 2в).

Способ 2в. Очистка аллобетулина методом колоночной хроматографии с Al_2O_3

Для очистки неочищенного аллобетулина (рис. 3) массой 0,8 г (содержание 90 %) методом колоночной хроматографии в качестве сорбента использовали окись алюминия, в качестве подвижной фазы — ацетон. Собирали фракции, содержащие аллобетулин, с R_f 0,37 в системе В (ТСХ), детектирование пятен осуществляли модифицированным реактивом Эрлиха (Г). Из объединенных фракций

отгоняли растворитель, остаток сушили. Получили субстанцию в виде светло-бежевых кристаллов массой 0,49 г (61 %), $T_{пл}$ 262–265 °С ([17]: $T_{пл}$ 264–266 °С), содержание аллобетулина в данном образце составило 97 % согласно данным метода ХМС.

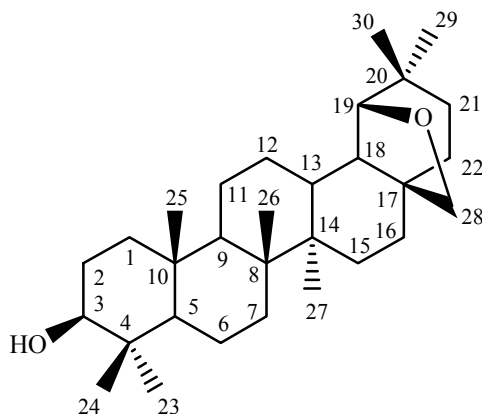


Рисунок 3. Структурная формула аллобетулина

Результатом очистки субстанции аллобетулина методом колоночной хроматографии, согласно данным ХМС, стало увеличение содержания основного вещества в пробе с 90 % до 97 % (способ 2в), что дополнительно подтвердило эффективность предложенного нами способа.

Спектральные характеристики соединений

Бетулин (3β,28-дигидрокси-20(29)-лупен):

ИК-спектр (КВг, ν , см^{-1}): 3359 (O–H), 3078, 2944, 2870 (C–H), 1695, 1644, 1457, 1374, 1029, 884, 759.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.65–2.15 (complex, CH_3 , CH_2 , CH), 2.38 (1H, dt, H-19, $J = 11.5, 6.3$), 3.18 (1H, dd, H-3, $J = 11.2, 5.4$), 3.32 и 3.79 (2H, 2d, H-28, $J = 10.8$), 4.58 и 4.68 (2H, s, H-29).

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 442 (M^+ , 6), 411 (16), 363 (16), 203 (56), 189 (100), 135 (74), 121 (80), 95 (90), 69 (56), 55(67).

Диацетат бетулина (3β,28-диацетокси-луп-20(29)-ен):

ИК спектр (КВг, ν , см^{-1}): 3066 (C=C), 2945, 2869 (C–H), 1733 (C=O), 1457, 1367, 1241, 1018, 979, 889.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.74–2.15 (complex, CH_3 , CH_2 , CH), 2.43 (1H, dt, H-19, $J = 10.8, 5.7$), 3.84 и 4.24 (2H, 2d, H-28, $J = 11.1$), 4.46 (1H, dd, H-3, $J = 9.3, 3.6$), 4.58 и 4.68 (2H, s, H-29).

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 526 (M^+ , 1), 466 (38), 423 (45), 363 (30), 227 (21), 203 (38), 189 (100), 161 (47), 135 (69), 121 (83), 91 (74), 67 (42), 55 (42).

Аллобетулин (3β-гидрокси-19β,28-эпокси-18α-олеан):

ИК-спектр (КВг, ν , см^{-1}): 3430 (O–H), 2939, 2867 (C–H), 1450, 1386, 1375, 1361, 1301, 1264, 1206, 1138, 1076, 1041, 1008, 988, 973, 946, 929, 888, 813, 769.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.65–1.82 (complex, CH_3 , CH_2 , CH), 3.19 (1H, m, H-3), 3.44 (1H, d, $J=6.5$, H-28), 3.52 (1H, s, H-19), 3.77 (1H, d, $J=6.5$, H-28).

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 442 (M^+ , 28), 424 (28), 411 (14), 371 (26), 355 (7), 220 (18), 207 (74), 189 (100), 177 (37), 148 (49), 134 (58), 121 (53), 107 (58), 95 (84), 81 (88), 69 (72), 55 (58).

Выводы

В данной работе рассмотрены способы очистки некоторых пентациклических тритерпеноидов лупанового и олеанового рядов, проведено сравнение методов и сделано заключение о наиболее эффективных и предпочтительных способах.

Для очистки субстанций бетулина, диацетата бетулина и аллобетулина были выбраны методы перекристаллизации и колоночной хроматографии. Показано, что очистка пентациклических тритерпеноидов методом колоночной хроматографии позволяет получить субстанции более высокой чистоты.

ты, которые могут быть использованы в спектральных, электрохимических (АОА, ВА) и микробиологических исследованиях, а также для получения на их основе новых биологически активных соединений.

Достоинствами предложенного хроматографического способа очистки тритерпеноидов являются простота исполнения, экспрессность и высокая чистота полученных образцов.

На основе полученных нами данных предложенный хроматографический метод очистки как наиболее универсальный может быть рекомендован для приготовления чистых субстанций других представителей лупанового и олеанового рядов, а также их синтетических производных.

Список литературы

- 1 Абышев А.З. Исследование химического состава экстракта коры березы *Cortex Betula* сем. *Betulaceae* / А.З. Абышев, Э.М. Агаев, А.Б. Гусейнов // *Хим.-фарм. журн.* — 2007. — Т. 41, № 8. — С. 22–26.
- 2 Толстиков Г.А. Бетулин и его производные. Химия и биологическая активность / Г.А. Толстиков, О.Б. Флехтер, Э.Э. Шульц, Л.А. Балтина, А.Г. Толстиков // *Химия в интересах устойчивого развития.* — 2005. — № 13. — С. 1–30.
- 3 Krasutsky P. Birch Bark Research and Development // *Natural Product Reports.* — 2006. — Vol.6, No. 23. — P. 919–942.
- 4 Кузнецов Б.Н. Совершенствование методов выделения, изучения состава и свойств экстрактов березовой коры / Б.Н. Кузнецов, С.А. Кузнецова, В.А. Левданский, И.Г. Судакова, О.Ф. Веселова // *Химия в интересах устойчивого развития.* — 2005. — № 3. — С. 391–400.
- 5 Manez S. Effect of selected triterpenoids on chronic dermal inflammation / S. Manez, M.C. Recio, R.M. Giner, J-L. Rios // *European Journal of Pharmacology.* — 1997. — Vol. 334. — P. 103–105.
- 6 Gongga Y. The synergistic effects of betulin with acyclovir against herpes simplex viruses / Y. Gongga, K.M. Rajb, C.A. Luscombe, I. Gadawska, T. Tama, J. Chua et al. // *Antiviral Research.* — 2004. — Vol. 64. — P. 127–130.
- 7 Pyo J.S. Anti-cancer effect of betulin on a human long cancer cell line: a pharmacoproteomic approach using 2D SDS PAGE coupled with nano-HPLC tandem mass spectrometry / J.S. Pyo, S.H. Roh, D.K. Kim, J.G. Lee, Y.Y. Lee, S.S. Hong et al. // *Planta Medica.* — 2009. — Vol. 75. — P. 127–131.
- 8 Василенко Ю.К. Фармакологические свойства тритерпеноидов коры березы / Ю.К. Василенко, В.Ф. Семенченко, Л.М. Фролова // *Экспериментальная и клиническая фармакология.* — 1993. — Т. 56, № 4. — С. 53–55.
- 9 Флехтер О.Б. Получение бетулиновой кислоты из экстракта бетулина. Противовирусная и противовозвращающая активность некоторых родственных терпеноидов / О.Б. Флехтер, Л.Р. Нигматуллина, Л.А. Балтина, Л.Т. Карачурина, Ф.З. Галин, Ф.С. Зарудий и др. // *Хим.-фарм. журн.* — 2002. — Т. 36, № 9. — С. 26–28.
- 10 Thibeault D. Synthesis and structure–activity relationship study of cytotoxic germanicane- and lupane-type β -O-monodesmosidic saponins starting from betulin / D. Thibeault, C. Gauthier, J. Legault, J. Bouchard, P. Dufour, A. Pichette // *Bioorg. Med. Chem.* — 2007. — Vol. 15. — P. 6144–6157.
- 11 Lugemwa F.N. A Heliopsis zea Antifeedant from the Abundant Birchbark Triterpene Betulin / F.N. Lugemwa, F.-Y. Huang, M.D. Bentley, M.J. Mendel, A.R. Alford // *J. Agric. Food Chem.* — 1990. — Vol. 38. — P. 493–496.
- 12 Соколянская М.П. Антифидантная активность аллобетулина и его производных в отношении личинок колорадского жука (*Leptinotarsa decemlineata*) / М.П. Соколянская, Н.И. Медведева, О.Б. Флехтер, Г.В. Беньковская, А.Г. Николенко, Ф.З. Галин // *Агрохимия.* — 2005. — № 12. — С. 48–50.
- 13 Михайленко М.А. Получение и исследование физико-химических свойств сольватов бетулина / М.А. Михайленко, Т.П. Шахтштейндер, М.Е. Брезгунова, В.А. Дребушак, С.А. Кузнецова, В.В. Болдырев // *Химия растительного сырья.* — 2010. — № 2. — С. 63–70.
- 14 Жук В.В. Перекристаллизация экстрактов бетулина из высококипящих углеводородных растворителей / В.В. Жук, В.А. Яновский, Е.А. Яновская, А.А. Бакибаев, О.С. Андриенко, Ш.М. Шарафеев и др. // *Химия растительного сырья.* — 2012. — № 2. — С. 73–78.
- 15 Кузнецова С.А. Выделение бетулина из бересты березы и изучение его физико-химических и фармакологических свойств / С.А. Кузнецова, Г.П. Скворцова, Ю.Н. Маляр, Е.С. Скурыдина, Е.Ф. Веселова // *Химия растительного сырья.* — 2013. — № 2. — С. 93–100.
- 16 Кузнецова С.А. Получение диацетата бетулина из бересты коры березы и изучение его антиоксидантной активности / С.А. Кузнецова, Н.Ю. Васильева, Г.С. Калачева, Н.М. Титова, Е.С. Редькина, Г.П. Скворцова // *Журн. Сиб. федерал. ун-та. Сер. Химия.* — 2008. — Т. 1. — С. 151–165.
- 17 Пат. RU 2402561 / Казакова О.Б., Медведева Н.И., Казаков Д.В., Толстиков Г.А., заявл. 13.05.2009; опубл. 27.10.2010, Бюл. № 30.

С.С. Калиева, Е.А. Мамаева, Е.Е. Нурпейис, А.А. Бакибаев,
А.К. Ташенов, М.К. Заманова, Т.С. Кең

Кейбір пентациклді тритерпеноидтарды тазалаудың әдістері

Мақалада қайта кристалдау және бағаналы хроматография әдістерін қолданып лупан және олеан қатарының негізгі өкілдерін (бетулин, бетулиннің диацетаты және аллобетулин) тазалаудың тәсілдері қарастырылды, сондай-ақ осы әдістерге салыстыру жүргізілді және ең тиімді және қолайлы әдістер бойынша тұжырым жасалды. Пентациклді тритерпеноидтардың техникалық субстанцияларын қайта кристалдау әдісімен тазалаудың тиімсіздігі атап өтілді, себебі, үлгілердегі негізгі компоненттердің үлесі осы әдіспен тазалағанда 2 % ғана артады, сонымен қатар тазалау барысында елеулі шығындар байқалды. Сорбент ретінде алюминий оксидін қолданып, бағаналы хроматография әдісімен аталған субстанцияларды тазалағанда жоғары нәтижеге жететіндігі анықталды. Бұл жағдайда хромато-масс-спектрлік талдау нәтижелеріне сәйкес, үлгідегі негізгі заттың үлесі 4–7 % артатындығы белгілі болды. Осы әдіс бетулинді, бетулиннің диацетатын және аллобетулинді ілеспелі қоспалардан тазалау кезіндегі тиімділігін және олардың таза субстанцияларын алуға мүмкіндік беретіндігін, ары қарай органикалық синтезде, электрохимиялық, микробиологиялық және басқа да зерттеулер бағытында қолдануға болатындығын көрсетеді. Тритерпеноидтарды тазалауда ұсынылған хроматографиялық әдістің құндылықтары орындалуының қарапайымдылығы, жеделдігі, алынған үлгілердің жоғары тазалығы. Субстанцияларды тазалауда жүргізілген әдістердің тиімділігін салыстыру үшін заманауи физикалық және химиялық әдістерінің талдаулары қолданылды. Алынған нәтижелердің негізінде авторлар ұсынып отырған тазалаудың хроматографиялық әдісін тиімді әдіс ретінде пентациклді тритерпеноидтардың лупан және олеан қатарындағы басқа өкілдерінің таза субстанцияларын алу үшін қолдануға болады.

Кілт сөздер: пентациклді тритерпеноидтар, бетулин, бетулиннің диацетаты, аллобетулин, қайта кристалдау, бағаналы хроматография.

S.S. Kaliyeva, E.A. Mamayeva, Ye.E. Nurpeiis, A.A. Bakibayev,
A.K. Tashenov, M.K. Zamanova, T.S. Kets

Methods for treating some pentacyclic triterpenoids

This article describes the methods of purification the most important representatives of a lupane and olean series (betulin diacetate betulin and allobetulin) by using recrystallization and column chromatography methods, as well as a comparison of methods and it was concluded about the most effective and preferred methods. It was observed, that the purification of technical substances for pentacyclic triterpenoids by recrystallization method is not efficient, because, the content of the main components in the samples with using this method increases by only 2 %, and there are significant losses during purification. It is established that the best result is achieved by purification of these substances by column chromatography using aluminum oxide as a sorbent. In this case, according to the chromatography-mass spectrometric analysis, the fixed increasing in the content of the main substance in the sample by 4–7 %. It is shown, that this method is convenient for the purification of betulin, betuline diacetate and allobetulin from concomitant impurities and makes it possible to obtain their pure substances suitable for further use in organic synthesis, electrochemical, microbiological, spectral and other methods of investigation. The advantages of the proposed method for the chromatographic purification of triterpenoids are: simplicity of execution, rapidity and high purity of the obtained samples. To compare the effectiveness of the methods of purification of substances were used modern physical and chemical methods of analysis. On the basis of the results, the authors proposed a chromatographic purification method as the most effective can be used for the preparation of pure substances to other representatives of pentacyclic triterpenoids lupane and olean series.

Keywords: pentacyclic triterpenoids, betulin, betulin diacetate, allobetulin, recrystallization, column chromatography.

References

- 1 Abyshev, A.Z., Agaev, E.M., & Guseinov, A.B. (2007). Issledovanie himicheskogo sostava ekstrakta kory berezy Cortex Betula sem. Betulaceae [Investigation of the chemical composition of birch bark extract Cortex Betula fam. Betulaceae] *Himikofarmatsevticheskiy zhurnal — Chemical-Pharmaceutical Journal*, 41, 8, 22–26 [in Russian].
- 2 Tolstikov, G.A., Flekhter, O.B., Shul'ts, E.E., Baltina, L.A., & Tolstikov, A.G. (2005). Betulin i ego proizvodnye. Himiya i biologicheskaya aktivnost [Betulin and its derivatives. Chemistry and Biological Activity] *Himiya v interesah ustoychivogo razvitiya — Chemistry for Sustainable Development*, 13, 1–30 [in Russian].
- 3 Krasutsky, P. (2006). Birch Bark Research and Development. *Nat. Prod. Rep.*, 6, 23, 919–942.

- 4 Kuznetsov, B.N., Kuznetsova, S.A., Levanskii, V.A., Sudakova, I.G., & Veselova, O.F. (2005). Sovershenstvovanie metodov vydeleniia, izucheniia sostava i svoistv ekstraktov berezovoi kory [Improvement of methods of allocation, studying of structure and properties of extracts of birch bark] *Himiya v interesah ustoichivogo razvitiya — Chemistry for Sustainable Development*, 3, 391–400 [in Russian].
- 5 Manez, S., Recio, M.C., Giner, R.M., & Rios, J.-L. (1997). Effect of selected triterpenoids on chronic dermal inflammation. *European Journal of Pharmacology*, 334, 103–105.
- 6 Gong, Y., Rajb, K.M., Luscombe, C.A., Gadawska, I., Tama, T., & Chua, J. et al. (2004). The synergistic effects of betulin with acyclovir against herpes simplex viruses. *Antiviral Research*, 64, 127–130.
- 7 Pyo, J.S., Roh, S.H., Kim, D.K., Lee, J.G., Lee, Y.Y., & Hong, S.S. et al. (2009). Anti-cancer effect of betulin on a human long cancer cell line: a pharmacoproteomic approach using 2D SDS PAGE coupled with nano-HPLC tandem mass spectrometry. *Planta Med.*, 75, 127–131.
- 8 Vasilenko, Yu.K., Semenchenko, V.F., & Frolova, L.M. (1993). Farmakologicheskie svoistva triterpenoidov kory berezy [Pharmacological properties of triterpenoid of bark of a birch] // *Ekspperimental'naya i klinicheskaya farmakologiya — Experimental and clinical pharmacology*, 56(4), 53–55 [in Russian].
- 9 Flekhter, O.B., Nigmatullina, L.R., Baltina, L.A., Karachurina, L.T., Galin, F.Z., & Zarudii, F.S. et al. (2002). Poluchenie betulinovoi kisloty iz ekstrakta betulina. Protivovirusnaia i protivoiazvennaia aktivnost nekotorykh rodstvennykh terpenoidov [Receiving betulin acid from extract of a betulin. Antiviral and antiulcer activity of some related terpenoid] // *Himiko-farmatsevticheskii zhurnal — Chemical-Pharmaceutical Journal*, 36(9), 26–28 [in Russian].
- 10 Thibeault, D., Gauthier, C., Legault, J., Bouchard, J., Dufour, P., & Pichette, A. (2007). Synthesis and structure–activity relationship study of cytotoxic germanicane- and lupane-type 3 β -O-monodesmosidic saponins starting from betulin. *Bioorg. Med. Chem.*, 15, 6144–6157.
- 11 Lagemwa, F.N., Huang, F.-Y., Bentley, M.D., Mendel, M.J., & Alford, A.R. (1990). A Heliothis zea Antifeedant from the Abundant Birchbark Triterpene Betulin. *J. Agric. Food Chem.*, 38, 493–496.
- 12 Sokolyanskaya, M.P., Medvedeva, N.I., Flekhter, O.B., Ben'kovskaya, G.V., Nikolenko, A.G., & Galin, F.Z. (2005). Antifidantnaia aktivnost allobetulina i ego proizvodnykh v otnoshenii lichinok koloradskogo zhuka (Leptinotarsa decemlineata) [Antifidant activity of allobetulin and its derivatives against the larvae of the Colorado beetle (Leptinotarsa decemlineata)] *Agrohimiya — Agrochemistry*, 12, 48–50 [in Russian].
- 13 Mihailenko, M.A., Shahtshneider, T.P., Brezgunova, M.E., Drebuschak, V.A., Kuznetsova, S.A., & Boldyrev, V.V. (2010). Poluchenie i issledovanie fiziko-khimicheskikh svoistv solvatov betulina [Obtaining and studying the physical and chemical properties of betulin solvates] *Himiya rastitel'nogo syr'ya — Chemistry of plant raw materials*, 2, 63–70 [in Russian].
- 14 Zhuk, V.V., Yanovskii, V.A., Yanovskaya, E.A., Bakibaev, A.A., Andrienko, O.S., & Sharafiev, Sh.M. et al. (2012). Perekriztallizatsiia ekstraktov betulina iz vysokokipiashchikh uglevodorodnykh rastvoritelei [Recrystallization of extracts of betulin from high-boiling hydrocarbon solvents] *Himiya rastitel'nogo syr'ya — Chemistry of plant raw materials*, 2, 73–78 [in Russian].
- 15 Kuznetsova, S.A., Skvortsova, G.P., Malyar, Yu.N., Skurydina, E.S., & Veselova, E.F. (2013). Vydelenie betulina iz beresty berezy i izuchenie ego fiziko-khimicheskikh i farmakologicheskikh svoistv [Isolation of betulin from the birch bark and the study of its physico-chemical and pharmacological properties] *Himiya rastitel'nogo syr'ya — Chemistry of plant raw materials*, 2, 93–100 [in Russian].
- 16 Kuznetsova, S.A., Vasilieva, N.Yu., Kalacheva, G.S., Titova, N.M., Redkina, E.S., & Skvortsova, G.P. (2008). Poluchenie diacetata betulina iz beresty kory berezy i izuchenie ego antioksidantnoi aktivnosti [The preparation of betulin diacetate from the birch bark and the study of its antioxidant activity] *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya Himiya — Journal of Siberian Federal University. Ser. Chemistry*, 1, 151–165.
- 17 Kazakova, O.B., Medvedeva, N.I., Kazakov, D.V., & Tolstikov, G.A. (2009, 13.05. zayavl.; 2010, 27.10. opubl.). Patent RU 2402561 *Bull. № 30* [in Russian].

ӘОЖ 661.183.2, 620.181.4

Ш.К. Амерханова¹, А.С. Уәли¹, Ф.Ж. Абилканова²

¹Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қазақстан;

²Қарағанды мемлекеттік индустриялық университеті, Теміртау, Қазақстан
(E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)

Түрлендірілген белсенді көміртек негізіндегі сорбенттердің термотұрақтылығын бағалау

Мақалада қарағай ағашынан түрлендірілген белсендірілген көміртек негізінде сорбенттердің жылу тұрақтылығына бағалау жүргізілген. Сорбенттер H_3PO_4 және $NaOH$ ерітінділерімен түрлендірілген қылқанды ағаш қалдықтарын карбонизациялау және сумен өңдеу арқылы алынды. Үлгілерді $600\text{ }^\circ\text{C}$ температурада H_3PO_4 және $NaOH$ қоспаларымен карбонизация процесі нәтижесінде кеуекті материал түзілетіндігі көрсетілген. Пилояң әдісі бойынша термодеструкцияның кинетикалық мәндері негізінде белсендену энергиясы есептелінді, термодеструкция диффузиялық тәртіпте өтетіні көрсетілген. Сонымен қатар қатты фазалы реакциялардың жылдамдық константаларының мәндері Яндер, Гистлинг-Броунштейн, Журавлев және Кригер-Циглер модельдері бойынша есептелген.

Кілт сөздер: түрлендіргіш, сорбент, термоөңдеу, карбонизация үрдісі, белсендену энергиясы, жылдамдық константасы, целлюлоза, температура.

Кіріспе

Табиғи нысандардың химиялық заттармен ластануы қоршаған ортаны қорғаудың басты мәселелерінің бірі болып табылады. Барлық белгілі әдістер ішінен сорбция құбылысына негізделген әдістер экономикалық және экологиялық, әрі тазарту тереңдігі жақтарынан табиғи және өнеркәсіптік кәсіпорындардың ластанған және ағынды суларын тазартуда тиімділігі анық. Осыған байланысты ағынды суларды уытты заттардан тазартатын экологиялық және экономикалық тиімді сорбенттер алу өзекті мәселе болып табылады [1]. Өсімдік тектес материалдың ерекшелігі — олардың термоөңдеуден кейін құрылысының түрлендіруленуі. Бұл олардың құрамында целлюлоза, лигнин және полисахаридтер секілді органикалық заттардың болуымен түсіндіріледі. Өсімдік шикізатын карбонизациялау жолымен жеткілікті дәрежедегі тиімді сорбенттерді алуға болады, ал карбонизациялау үрдісіне түрлендіргіштерді енгізу арқылы материалдың сорбциялық сыйымдылығын одан әрі арттыруға болады. Бұл тұрғыдан химиялық табиғаты әр түрлі түрлендіргіштермен өңделген белсенді көміртекті сорбенттердің термиялық ыдырау процесі жөнінде мәліметтер өте бағалы болып табылады. Осыған орай аталмыш мақалада өсімдік текті белсенді көміртекті түрлендіру және термоыдырау үрдісін кинетикалық тұрғыдан сипаттау жүргізілді.

Тәжірибелік бөлім

Бастапқы шикізат ретінде қарағай ағашының (лат. *Pinus sylvestris*) құрғақ бүршіктерінен негізінде ұсақталған масса (0,5–3,0 мм) қолданылды, оның ылғалдылығы 6,2 % [2], ұшқыш заттардың құрамы 11,5 % [3] құрады.

Бастапқы масса 1:5 қатынасында (масса бойынша) түрлендіргішпен араластырылды. Түрлендіргіш ретінде ортофосфор қышқылы (1 моль/л) және натрий гидроксиді (1 моль/л) ерітінді-

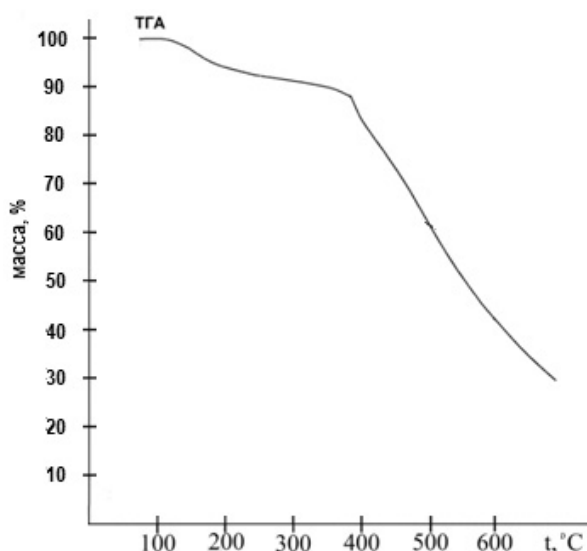
лері қолданылды. Содан соң ол масса 70 °С температурада ылғал қалдық түріне дейін үздіксіз қыздырыла отырып, араластырылады. Алынған жартылай өнімді муфельді пеште 10 °С/мин жылдамдықпен 600 °С температураға дейін қыздырып, соңғы температурада 60 мин бойы ұстайды. Термоөндеуден кейін материал дистилденген сумен жуылып (3 рет), 105 °С температурада кептіріледі.

Дериватографиялық талдау ДРОН-2 құрылғысында жүргізілді.

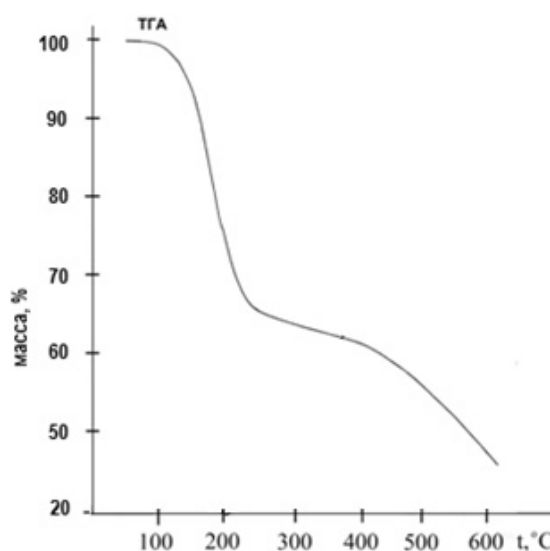
Йод бойынша сорбенттің сорбциялық сыйымдылығы МемСТ 6217–74 әдістеме бойынша жүзеге асты [4].

Нәтижелерді талдау

Төмендегі 1–2 суреттерде түрлендірілген сорбенттердің ТГА қисықтары көрсетілген.



1-сурет. Натрий гидрототығымен түрлендірілген сорбенттің ТГА қисығы



2-сурет. Ортофосфор қышқылымен түрлендірілген сорбенттің ТГА қисығы

Ағаштың ұнтағының негізгі бөлігін целлюлоза, гидроцеллюлоза және лигнин құрайды, сондықтан зерттеулер жүргізгенде целлюлоза модельді объект ретінде қаралады. Целлюлозаның карбонизация үрдісі 4 негізгі сатыда өтеді [5]. Бірінші саты кезінде 25–150 °С температура аралығында беттік кабаттан адсорбцияланған су түзілу процестері жүреді, сонымен қатар гидроксилді және сутекті топтардан су түзілуіне байланысты дегидратация процестері жүруі мүмкін. Бірінші сорбентте массаның жоғалуы 3,85 %, ал екіншісінде 5,85 % құрайды. Екінші саты 150–240 °С температура аралығында өтеді, бұл сатыда молекулаішілік дегидратация процестері С=О, –С=С– байланыстар түзілуімен жүреді. Біздің жағдайда жалпы массаның жоғалуы $\approx 4,49$ және 29,00 % құрайды.

240–400 °С температура аралығы карбонизация үрдісінің үшінші сатысына сәйкес келеді, деполимерлену, декарбоксилдену, декарбонилдену және т.б. реакцияларының жүруі нәтижесінде ыдыраудың төмен молекулалық өнімдері түзіледі. Осы температура интервалында сорбенттердің жалпы массасының жоғалуы $\approx 8,16$ және $\approx 3,35$ % құрайды, бұл ұшқыш шайырлы заттардың бөлінуінің нәтижесінде деп болжауға болады [6–8].

Төртінші сатының негізгі үрдістеріне массаның ароматтануы (сутек түзілумен) және С₄ фрагменттерінің «көміртекті полимерге» конденсациялануы жатады, нәтижесінде графит тәріздес кабаттар түзіледі. Термоөзгерістер нәтижесінде сорбенттердің жалпы массасын жоғалтуы шамамен $\approx 52,43$ % (400–700 °С) және $\approx 25,14$ % (400–600 °С) құрайды.

Одан әрі сорбенттердің термоыдырау процестерін сипаттау үшін Г. Пилоян [9] әдісі арқылы термоыдырау процесінің белсендену энергиясы анықталды (1, 2-кесте).

Сорбенттердің термомыдырау процесінің белсендену энергиялары

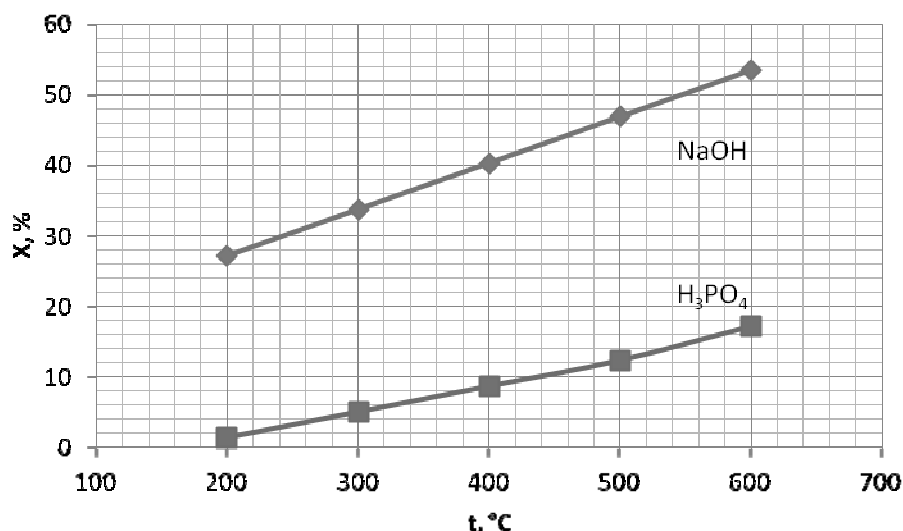
T, К	NaOH		H ₃ PO ₄		NaOH	H ₃ PO ₄		
	Массаның жоғалуы, %						$\Delta E_{\text{белс}}$, Дж/моль	
	қалғаны	кеткені	қалғаны	кеткені				
373	99,12	0,88	97,05	2,95	6,56	5,34		
473	94,34	5,66	75,8	24,2				
573	91,57	8,43	64,17	35,83				
673	83,5	16,5	62,15	37,85				
773	61,5	38,5	55,78	44,22				
873	42,58	57,42	37,01	62,99				
973	31,07	68,93	–	–				
1073	18,63	81,37	–	–	–	–		

Термомыдырау процесінің белсенді энергиясы термиялық ыдырау диффузиялық тәртіпте өтетіні белгілі. Яндер, Гистлинг-Брунштейн және Журавлев, Кригер-Циглер модельдері бойынша өңдеулер нәтижелері k -ның жақын мәндерін көрсетті [10].

Натрий гидрототығы және ортофосфор қышқылымен түрлендірілген сорбенттердің карбонизациясы кезіндегі тіке реакция жылдамдығының константалары, 298 К

T, К	Тіке реакция жылдамдығының константасы, $k_1 \cdot 10^{-5}$, мин ⁻¹			
	Яндер әдісі бойынша $(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = kt$	Гистлинг-Брунштейн әдісі бойынша $(1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}) = kt$	Журавлев әдісі бойынша $\left(\left(\sqrt[3]{\frac{1}{1 - a}} \right) - 1 \right)^2 = kt$	Кригер-Циглер әдісі бойынша $\left(\left(1 - \sqrt[3]{\frac{1}{1 - a}} \right) \right)^2 = kt$
<i>NaOH-мен түрлендірілген сорбент</i>				
473	0,78	0,77	0,02	0,02
573	1,46	1,43	0,67	0,67
673	5,06	4,86	1,32	1,32
773	28,95	26,06	4,96	4,96
873	70,27	58,67	35,45	35,45
973	107,03	84,00	111,40	111,40
1073	171,41	122,40	211,56	211,56
<i>H₃PO₄-мен түрлендірілген сорбент</i>				
473	16,45	15,49	0,21	0,21
573	32,98	29,96	16,34	16,34
673	31,94	28,82	37,74	37,74
773	40,45	35,68	38,18	38,18
873	91,11	73,98	52,85	52,85

Барлық зерттелген материалдар 673 К-ге дейінгі температура аралығында процестің бірінші аумағында термодеструкцияның шамамен бірдей жылдамдық константаларымен сипатталды. Сорбенттердің термодеструкцияларының максималды жылдамдығы 873 К температурасында байқалады, натрий гидроксидімен түрлендірілген сорбент үшін термодеструкция жылдамдығы қышқылмен түрлендірілгеннен кейінгі сорбентімен салыстырғанда әлдеқайда жоғары. Бұл NaOH ерітіндісімен түрлендірілген сорбент құрамының термиялық тұрақтылығының ұлғаюын көрсетеді. Сонымен қатар барлық теңдеулер бойынша есептелген реакцияның жылдамдық константаларының мәндері жақын екендігі көрсетілген. Одан әрі алынған сорбенттердің йод бойынша сорбциялық белсенділігі анықталды.



3-сурет. Сорбенттердің йод бойынша сорбциялық сыйымдылығының температураға тәуелділігі

Жоғарыдағы 3-суреттен натрий гидрототығымен түрлендірілген сорбенттің йод бойынша сыйымдылығы шамамен ~3 есе жоғары болатыны көрінеді. Карбонизациялау температурасы жоғарылаған сайын сорбциялық сыйымдылық сызықтық тәуелділік бойынша артады. Лигнин-целлюлозалы материалдарды натрий гидрототығымен өңдеу олардың ісінуіне әкеледі, ал бұл материалдардың ішкі бетінің артуына, полимерлену және кристалдық дәрежелерінің төмендеуіне, лигнин мен көмірсулар арасындағы құрылымдық байланыстардың бұзылуына әкеледі [11]. Натрий гидрототығы эфир топтарын карбоксилатты және спиртті топтарға ауыстыратын жақсы реагент болып табылады.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Лупашку Т.Г. Синтез, исследование пористой структуры, адсорбционных свойств и применение новых косточковых активных углей / Т.Г. Лупашку, Р.И. Настас // Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах. — М.: Граница, 2011. — 496 с.
- 2 ГОСТ 16483.7–71. Древесина. Методы определения влажности. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://vsegost.com/Catalog/42/4240.shtml>
- 3 ГОСТ 6382–2001. Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://vsegost.com/Catalog/63/6301.shtml>
- 4 ГОСТ 6217–74. Уголь древесный дробленный. Технические условия. П.4.4. «Метод определения сорбционной емкости по йоду». [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://vsegost.com/Catalog/17/17175.shtml>
- 5 Углеродные наноструктурированные материалы на основе растительного сырья / Под ред. проф. З.А. Мансурова. — Алматы: Қазақ ун-ті баспасы, 2010. — 301 с.
- 6 Кислицын А.Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы / А.Н. Кислицын. — М.: Лесн. пром-сть, 1990. — 312 с.
- 7 Дейнеко И.П. Химические превращения целлюлозы при пиролизе / И.П. Дейнеко // Изв. вузов. Лесной журнал. — 2004. — № 4. — С. 97–112.
- 8 Амерханова Ш.К. Изучение свойств активных углей, полученных из сухих шишек сосны обыкновенной / Ш.К. Амерханова, А.С. Уали, Р. Жаслан // Химия растительного сырья. — 2015. — № 1. — С. 285–289.
- 9 Пилоян Г.О. Термографический и термогравиметрический методы определения энергии активации процессов диссоциации / Г.О. Пилоян, О.С. Новикова // Журнал неорганической химии. — 1967. — Т. 12, № 3. — С. 602–604.
- 10 Третьяков Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. — М.: Наука, 2006. — 400 с.
- 11 Min S.H. Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber / S.H. Min, J.S. Han, E.W. Shin, J.K. Park // Water Res. — 2004. — Vol. 38. — P. 1289–1295.

Ш.К. Амерханова, А.С. Уэли, Ф.Ж. Абилканова

Оценка термостойчивости сорбентов на основе модифицированных активных углей

В статье проведена оценка термостойчивости сорбентов на основе модифицированных активированных углей из хвойной древесины. Сорбенты получали путем карбонизации отходов хвойной древесины, модифицированной H_3PO_4 и $NaOH$, и водной обработки. Показано, что в процессе карбонизации образцов с добавками H_3PO_4 и $NaOH$ при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ образуется пористый материал. Рассчитаны значения энергии активации по кинетическим данным термодеструкции по методу Пилюяна, показано, что термодеструкция происходит в диффузионном режиме. Также рассчитаны значения констант скорости твердофазных реакций по моделям Яндера, Гистлинга-Броунштейна, Журавлева и Кригера-Циглера.

Ключевые слова: модификатор, сорбент, термообработка, карбонизация, энергия активации, константа устойчивости, целлюлоза, температура.

Sh.K. Amerkhanova, A.S. Uali, F.Zh. Abilkanova

Evaluation of the thermal stability of sorbents based on modified active carbons

The evaluation the thermal stability of sorbents based on modified active carbons coals from coniferous wood has been carried out in this paper. Sorbents have been obtained by carbonization the wastes of coniferous wood modified with H_3PO_4 and $NaOH$ and water treatment. It is shown that the porous material was formed during the carbonization of samples with additions of H_3PO_4 and $NaOH$ at a temperature of $600\text{ }^\circ\text{C}$. The values of the activation energy were calculated from the kinetic data of thermal destruction by the Piloyan method, it was shown that the thermal destruction occurs in the diffusive regime. The values of the rate constants of solid-phase reactions by the models of Yander, Gistling-Brownstein, Zhuravlev and Krieger-Ziegler were also calculated.

Keywords: modifying agent, sorbent, thermal treatment, carbonization, energy of activation, stability constant, cellulose, temperature.

References

- 1 Lupashku, T.G., & Nastas, R.I. (2011). Sintez, issledovanie poristoї struktury, adsorbtsionnykh svoystv primeneniye novykh kostochkovykh aktivnykh uglei [Synthesis and study of the porous structure, adsorption properties of the active use of new stone coal] *Adsorbtsiia, adsorbenty i adsorbtsionnye protsessy v nanoporistykh materialakh — Adsorption, adsorbents and adsorption processes in nanoporous materials*. Moscow: Granica. [in Russian]
- 2 Drevesina. Metody opredeleniia vlazhnosti [Wood. Methods for determination of moisture]. *HOST 16483.7–71* Retrieved from: <http://vsegost.com/Catalog/42/4240.shtml> [in Russian].
- 3 Toplivo tverdoe mineralnoe. Metody opredeleniia vykhoda letuchikh veshchestv [Solid mineral fuel. Methods for determining the release of volatile substances]. *HOST 6382–2001* Retrieved from: <http://vsegost.com/Catalog/63/6301.shtml> [in Russian].
- 4 Ugol drevesnyi droblennyi. Tekhnicheskie usloviia. P.4.4. «Metod opredeleniia sorbtcionnoi emkosti po iodu» [Charcoal crushed. Specifications. Section 4.4. «The method of determining the sorption capacity for iodine»]. *HOST 6217–74* Retrieved from: <http://vsegost.com/Catalog/17/17175.shtml> [in Russian].
- 5 Mansurov, Z.A. (Eds.) (2010). *Uglerodnye nanostukturirovannye materialy na osnove rastitel'nogo syria* [Carbon nano materials based on vegetable raw materials]. Almaty: Kazakh University publ. [in Russian].
- 6 Kislitsyn, A.N. (1990). *Piroliz drevesiny: khimizm, kinetika, produkty, novye protsessy* [Pyrolysis of wood: chemistry, kinetics, products, new processes]. Moscow: Lesnaia promyshlennost' [in Russian].
- 7 Deineko, I.P. (2004). Khimicheskie prevrashcheniia tsellyulozy pri pirolize [The chemical conversion of cellulose by pyrolysis] *Izvestiia vuzov. Lesnoi zhurnal — Proceedings of universities. Forest Journal*, 4, 97–112 [in Russian].
- 8 Amerkhanova, Sh.K., Uali, A.S., & Zhaslan, R. (2015). Izuchenie svoystv aktivnykh uglei, poluchennykh iz sukhikh shishek sosny obyknovnoi [Study of the properties of active coals obtained from dry cones of Scotch pine] *Khimiia rastitel'nogo syria — Chemistry of plant raw materials*, 1, 285–289 [in Russian].
- 9 Piloyan, G.O., & Novikova, O.S. (1967). Termograficheskii i termogravimetriceskii metody opredeleniia energii aktivatsii protsessov dussotatsii [Thermal and thermal gravimetric methods for the determination of the activation energy of dissociation processes] *Zhurnal neorganicheskoi khimii — Journal of Inorganic Chemistry*, 12(3), 602–604 [in Russian].
- 10 Tretiakov, Yu.D., & Putliaev, V.I. (2006). *Vvedenie v khimiiu tverdogofaznykh materialov* [Introduction to chemistry of solid phase materials], Moscow: Nauka [in Russian].
- 11 Min, S.H., Han, J.S., Shin, E.W., & Park, J.K. (2004). Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber. *Water Res.*, 38, 1289–1295.

М.С.Қасымова¹, Л.Қ.Әбулхайрова¹, А.А.Айтбекова²

¹Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қазақстан;

²«Фитохимия» Халықаралық ғылыми-өндірістік холдингі» АҚ, Қарағанды, Қазақстан
(E-mail: maral.kasymova.77@mail.ru)

Карбон қышқылдарын термогравиметриялық және кинетикалық әдістер арқылы зерттеу

Карбон қышқылдары тағам, кондитерлік, косметикалық, фармацевтикалық, өндірістік (пластмассалық, пима, шұлық, балауыз, резенке жасау) өнеркәсіптерінде кеңінен қолданылады, сондықтан олардың кинетикалық параметрлерін зерттеу қазіргі кезде қызығушылық тудырды. Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университетінің химия факультеті физикалық және аналитикалық химия кафедрасы мен «Физика-химиялық зерттеулердің әдістері» инженерлік профиль зертханасындағы полимеризациялық және поликонденсациялық процестердің термодинамикасы мен термохимиясы зертханада LABSYS™ EVO синхронды термогравиметриялық, дифференциалды-термиялық талдаулары бар, температурасы 1600 °С-ге дейінгі үш өлшемді сенсорлы және газдар ағындарын автоматты басқару панеліне ие аппаратында (LABSYS™ EVO TG, DTA, DSC 1600 °С), қымыздық, янтар, стеарин, лимон қышқылдарының 30–300 °С температураға дейін қыздыру барысындағы, термогравиметриялық және дифференциалдық термиялық талдаулар жасалды. Органикалық қышқылдардың термиялық деструкциясы динамикалық термогравиметрия әдісімен анықталды. Карбон қышқылдарының термогравиметриялық және дифференциалдық термиялық талдаулар қисықтары 10 К/мин жылдамдықпен азот немесе ауа атмосферасында қыздырылып, зерттелінді. Нәтижесінде карбон қышқылдарының ыдырау, балқу температураларындағы шыңдары көрсетіліп, әдеби мәліметтерімен салыстырылып, әр шыңдағы жылу сыйымдылық мәндері табылды. Зерттелген қышқылдардың кинетикалық параметрлері алынып, массаның кемуіне байланысты қышқылдың реакция жылдамдығына өзгерісі көрсетілді және әрбір қышқылдың термогравиметриялық сызықтарының кескіні бойынша, Ахар, Шарп-Уэнтворт, Фримен-Кэрролл тәсілдері арқылы R-корреляция коэффициенті, σ-эксперименттік нүктедегі салыстырмалы қателігі ескеріліп, белсендіру энергиясы, энтропия және Гиббс энергиясы алғашқы рет есептелінді.

Кілт сөздер: термиялық талдау әдістері, карбон қышқылдары, активтену энергиясы, энтропия, Гиббс энергиясы, кинетикалық көрсеткіштер.

Кіріспе

Карбон қышқылдарының кинетикалық параметрлерін анықтау үшін термиялық талдау әдістерін қолданған абзал. Сондықтан карбон қышқылдарын қазіргі заманға сай, жоғары сезімталдыққа ие дифференциалды сканерлеу калориметрі арқылы кинетикалық параметрлерін анықтау мақсат етіп қойылды [1].

Карбон қышқылдарының қатарына қымыздық, лимон, янтар, стеарин және т.б. жатады. Қымыздық қышқылы табиғатта қымыздықтың, рауғаш, карамбола және кейбір басқа өсімдіктерде бос түрінде және калий мен кальций оксалаттары түрінде кездеседі. Қымыздық қышқылы және оксалаттар мата және былғары өнеркәсібінде улағыш ретінде қолданыс табады. Олар металдық жабындар — алюминий, титан және қалайы тұнуы үшін анодтық ванналардың компоненттері қызметін атқарады. Қымыздық қышқылының туындылары целлюлозаның еріткіштері ретінде қолданылады. Қымыздық қышқылы бұлшықеттер және жүйке жұмысының жақсы ынталандырушысы болып табылады [2].

Лимон қышқылы кондитерлік өнеркәсіпте қышқылдағыш және дәмді күшейткіш ретінде пайданылады [3].

Стеарин қышқылы косметика өнеркәсібінде, балауыз шамдар мен резина өндірісінде жұмсартқыш ретінде қолданылады [4].

Янтар қышқылы өсімдіктердің өсуіне жағдай жасайды және өсімдіктердің өнімдерін арттырады, жүгерінің дамуын жылдамдатады. Тағам өнеркәсібінде Е363 тағам қоспасы ретінде танымал.

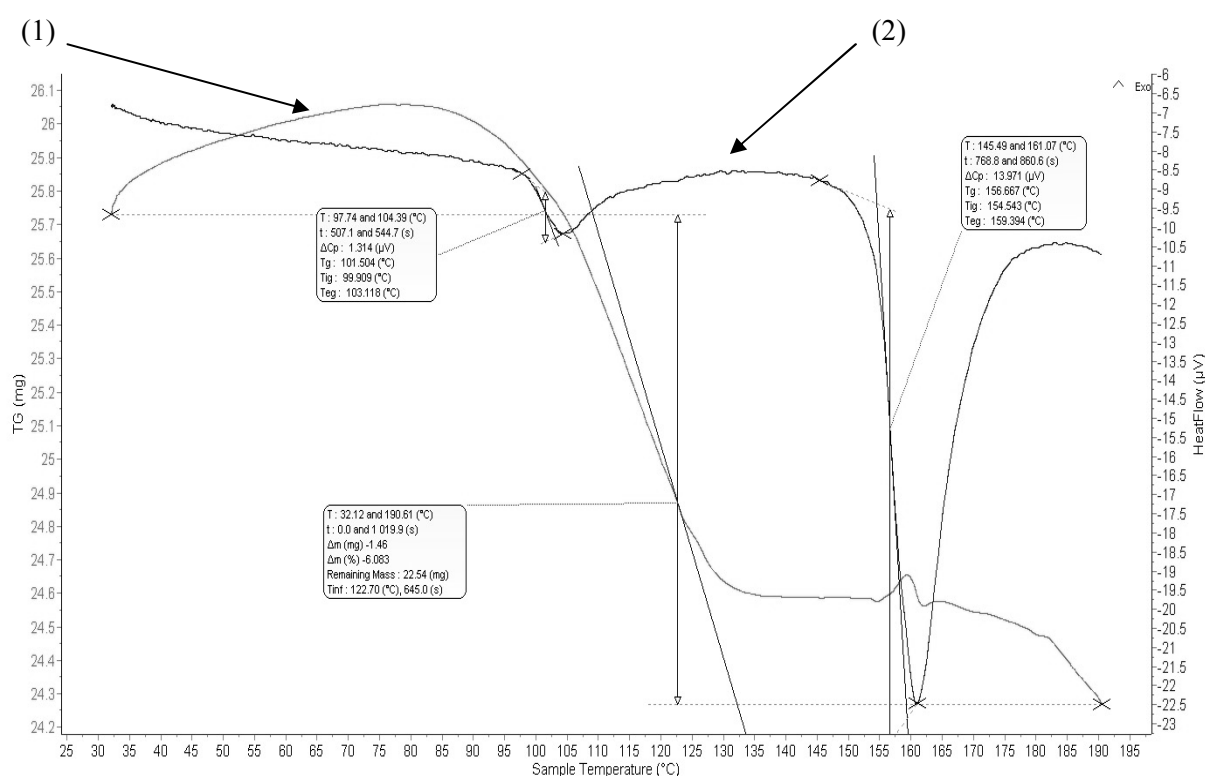
Тәжірибелік бөлім

Карбон қышқылдарының жоғарыдағыдай қасиеттері болғандықтан, олардың термиялық қасиеттерін зерттеу мақсатында қымыздық, янтар, стеарин, лимон қышқылдарының 30–300 °С-ға

дейін қыздыру барысында LABSYS™ EVO TG, DTA, DSC 1600 °C аппаратында термогравиметриялық (ТГ) және дифференциалдық термиялық талдау (ДТТ) жасалынды.

Мысал ретінде лимон қышқылы алынды. Лимон қышқылының термиялық деструкциясы динамикалық термогравиметрия әдісімен анықталды. 1-суретте лимон қышқылының 30–190 °C температурада, 10 К/мин жылдамдықпен азот немесе ауа атмосферасында қыздырылған ТГ және ДТТ қисықтары берілген. Бұл қисықтар бойынша 97,7–104,4 °C температура аралығында лимон қышқылының массасы төмендеп, ДТТ қисығында кішігірім эндотермиялық шың пайда болды. Оған лимон қышқылының ыдырауы сәйкес келеді. Бұл теориялық мәліметтермен дәлелденеді [4]. Осы температура аралығында бұл қиылыс ыдырай бастайды. Бұл температурадағы жылу сыйымдылық мәні белгілі ол $C_p = 1,314$ Дж/моль · К тең.

Әрі қарай қиылыстың массасы төмендеп, тұрақтала бастайды, 145–161 °C аралығында қайтадан төмендеп, ДТТ қисығында эндотермиялық шың пайда болады. Бұл лимон қышқылының балқу температурасын береді. Бұл температура аралығында жылу сыйымдылықтың мәні $C_p = 13,97$ Дж/моль · К-ка тең болады. Деструкция үрдісі 300 °C-да аяқталады. ТГ мен ДТТ мәліметтері бір-бірімен сәйкес келеді.

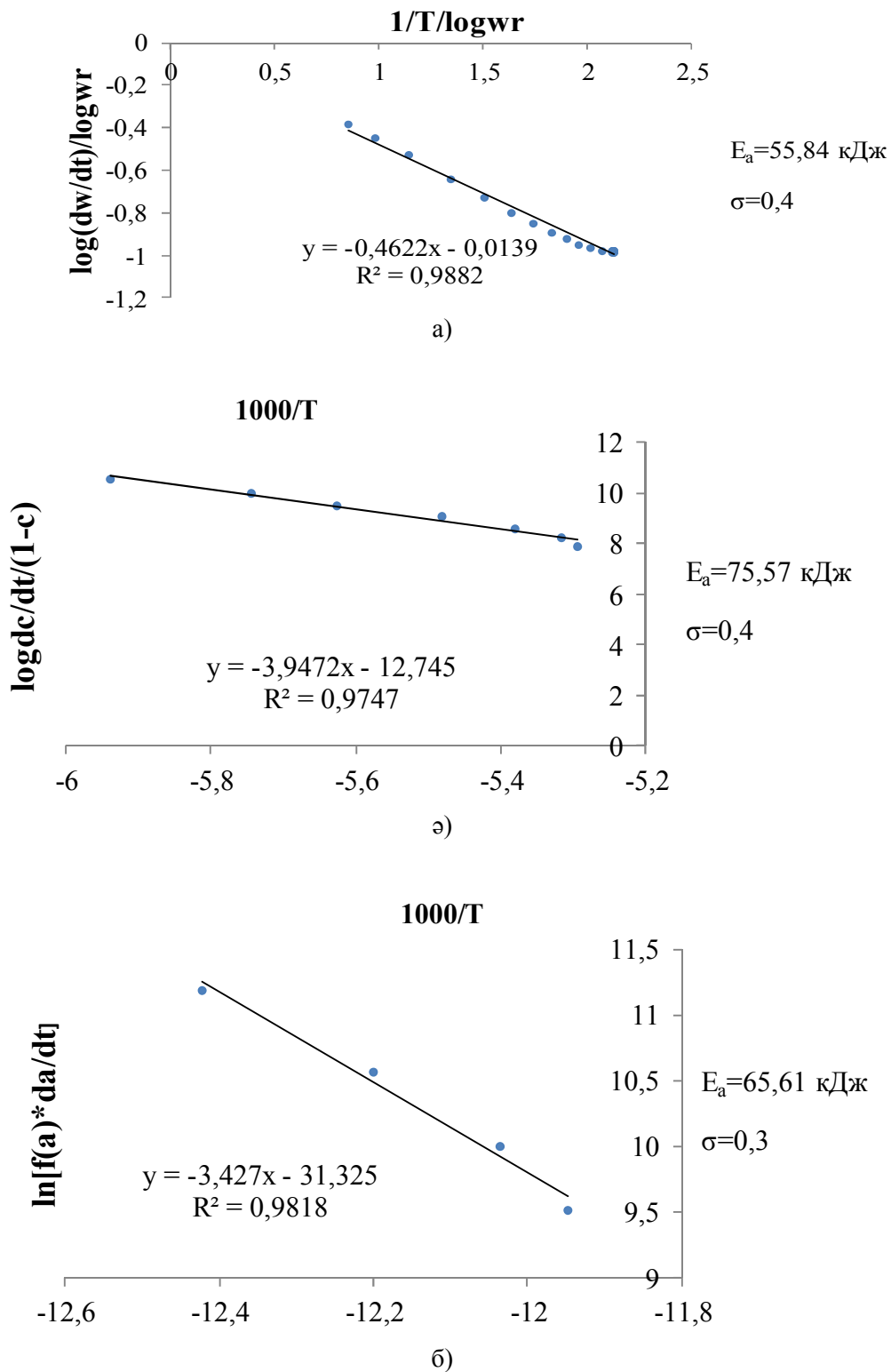


1 — ТГ — массаны жоғалту қисығы;
2 — ДТТ — дифференциалды термогравиметриялық қисықтың туындысы

1-сурет. Лимон қышқылының 30–190 °C қыздырған кездегі ТГ және ДТТ қисықтары

Нәтижелерді талдау

Лимон қышқылының кинетикалық параметрлері алынып, массаның кемуіне байланысты қышқылдың реакция жылдамдығының өзгерісі көрсетілген. Сол бойынша зерттелген лимон қышқылының термогравиметриялық сызықтарының кескіні берілген (2-сур.). Ол Ахар, Шарп-Уэнтворт, Фримен-Кэрролл тәсілдері бойынша есептелген.



a — Фримен–Кэррол; *ә* — Шарп–Уэнтворт; *б* — Ахар әдістерімен салыстырмалы түрі берілген. Мұндағы R^2 — корреляция коэффициенті; σ — эксперименттік нүктедегі салыстырмалы қателік

2-сурет. Лимон қышқылының термогравиметриялық сызықтарының кескіні

Термогравиметрия сызықтарының кескіні арқылы табылған активтену энергия мәндері арқылы карбон қышқылдарының термодинамикалық көрсеткіштері — Гиббс энергиясының өзгерісі (ΔG) және активтену энтропиясы (ΔS) төменде көрсетілген (1)–(3) формулалар бойынша есептелді.

Қиылысу нүктесі $= \left[\log \frac{kRT}{h\Theta E_a} + \frac{\Delta S}{2.303R^2} \right]$ белгілі болса, онда энтропия өзгерісі (1) формула

арқылы есептелінеді:

$$\Delta S = 2,303R^2 \left(\text{к.н.} - \log \frac{kRT}{h\Theta E_a} \right), \quad (1)$$

мұндағы $k = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$; $R = 1,987 \text{ ккал К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$; $\Theta = 0,166$; ΔS — энтропия өзгерісі; E_a — графиктегі активтену энергиясы; к.н. — қиылысу нүктесі.

Бос энергияның өзгерісі (Гиббс энергиясы) келесі (2, 3)-теңдеулермен есептелінді:

$$\Delta G = (E_a - \Delta S \cdot 2,98) / 1000; \quad (2)$$

$$\Delta F = \Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3)$$

мұндағы ΔH — энтальпия; T — температура; ΔS — энтропия өзгерісі.

Есептеу нәтижелері төмендегі кестеде көрсетілген.

К е с т е

Бір атомды карбон қышқылдарының термодинамикалық және кинетикалық параметрлерінің термиялық көрсеткіштері

Қышқылдар	Фримен-Кэррол			Шарп-Уэнтворт			Ахар		
	E , кДж/ моль	ΔS , Дж/ (моль К)	ΔG , кДж/ моль	E , кДж/ моль	ΔS , Дж/ (моль К)	ΔG , кДж/ моль	E , кДж/ моль	ΔS , Дж/ (моль К)	ΔG , кДж/ моль
Қымыздық	20,42	198,3	0,600	57,23	315,8	0,998	30,40	407,1	1,243
Лимон	55,83	199,8	0,604	75,57	426,2	13,45	65,61	783,2	2,399
Стеарин	9,431	192,1	0,581	12,69	267,1	0,828	10,67	273,9	0,826
Янтар	6,306	185,2	0,558	12,52	223,3	0,688	11,11	246,1	0,744

Қорытынды

Сайып келгенде, зерттелген қышқылдардың термогравиметриялық сызықтарының кескіні бойынша, Ахар, Шарп-Уэнтворт, Фримен-Кэррол тәсілдері арқылы R -корреляция коэффициенті, σ -эксперименттік нүктедегі салыстырмалы қателігі ескеріліп, активтену энергиясы және энтропия, Гиббс энергиясы осы әдіспен алғашқы рет есептелді. Сонымен қатар қымыздық, лимон, стеарин қышқылдарының активтену энергиясы және энтропия, Гиббс энергиясын Шарп-Уэнтворт тәсіліне қарағанда, Фримен-Кэррол немесе Ахар тәсілдерімен есептеген тиімді, себебі мәндері бір-біріне сәйкес келеді. Ал, янтар қышқылында, керісінше, Фримен-Кэррол тәсіліне қарағанда, Шарп-Уэнтворт, Ахар тәсілдерімен есептеген тиімді деп ойлаймыз.

Авторлар Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университетінің химия факультетіндегі «Физика-химиялық зерттеулердің әдістері» инженерлік бейіндегі зертхана ұжымына тәжірибелік зерттеулерді өткізуге көмектескені үшін алғыстарын білдіреді.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Колесов В.П. Основы термодинамики / В.П. Колесов. — М.: Изд-во МГУ, 1996. — 205 с.
- 2 Хеммингер, Хене Г. Калориметрия. Теория и практика / Хене Г. Хеммингер. — Пер. изд.; ФРГ, 1984. — 128 с.
- 3 Opfermann J. Kinetic analysis using multivariate nonlinear regression / J. Opfermann // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2000. — Vol. 60. — 658 p.
- 4 CRC Handbook of Chemistry and Physics (1st student edition). — CRC Press, 1988. — 201 p.

М.С. Касымова, Л.К. Абуляисова, А.А. Айтбекова

Исследование карбоновых кислот термогравиметрическим и кинетическим методами

Карбоновые кислоты широко используются в кондитерской, косметической, фармацевтической, производственной (пластмасса, обувь, чулочно-носочные изделия, воск, резина) промышленности, поэтому исследования их кинетических параметров вызывают интерес. В Карагандинском государственном университете им. Е.А. Букетова на кафедре физической и аналитической химии химического факультета и в лаборатории инженерного профиля «Физико-химические методы исследования», в лаборатории термодинамики и термохимии полимеризационных и поликонденсационных процессов на LABSYS™ EVO проводятся синхронные термогравиметрические, дифференциальные термические анализы. В аппарате с панелью автоматического управления потоками газов, сенсорами трех измерений и нагревом до температуры 1600 °С (LABSYS™ EVO TG, DTA, DSC 1600 °С) были проведены термогравиметрический и дифференциальный термический анализы щавелевой, янтарной, стеариновой и лимонной кислот при нагревании до 30–300 °С. Термическая деструкция органических кислот была определена методом динамической термогравиметрии. Кривые термогравиметрического и дифференциального термического анализа карбоновых кислот были изучены в атмосфере воздуха или азота при скорости потока 10 К/мин, при нагревании. В результате анализов были получены пики температур плавления и разложения карбоновых кислот, при сравнении со справочными материалами были найдены значения теплоемкости. Были показаны изменения в скорости реакции кислот в связи с убыванием массы с помощью кинетических параметров исследуемых кислот. Согласно термогравиметрическому графику исследуемых кислот впервые этим методом были рассчитаны энергия активации, энтропия и энергия Гиббса. При этом были учтены методами Ахара, Шарп-Уэнтворта, Фримен-Кэрролла коэффициент R-корреляции и сравнительная погрешность σ -экспериментальных точек.

Ключевые слова: методы термического анализа, карбоновые кислоты, энергия активации, энтропия, энергия Гиббса, кинетические параметры.

M.S. Kasymova, L.K. Abulyaissova, A.A. Aitbekova

Research on carboxylic acids by thermogravimetric and kinetic methods

The carboxylic acids are widely used in confectionery, cosmetic, pharmaceutical, manufacturing (plastics, shoes, socks, wax, tire) industry, so their kinetic parameters illustrates great interest now. In Ye.A. Buketov Karaganda State University, Chemistry Department, at the Chair of Physical and Analytical Chemistry and the Laboratory of Engineering Profile «Physical and chemical methods of investigation» in the Laboratory of thermodynamics and thermochemistry polymerization and polycondensation processes the simultaneous thermogravimetric, differential thermal analysis in LABSYS™ EVO is carried out. In the apparatus with the panel of gas flows automatic control, the sensors of three dimensions and heating to a temperature of 1600 °С (LABSYS™ EVO TG, DTA, DSC 1600 °С) thermogravimetric and differential thermal analyses of oxalic, succinic, stearic, glowing and citric acid at 30–300 °С were carried out. Thermal decomposition of organic acids was determined by dynamic thermogravimetry. Curves of thermogravimetry and differential thermal analysis of carboxylic acids have been studied in an atmosphere of air or nitrogen at a flow rate of 10 K/min, with heating. As a result of analysis melting peaks and decomposition temperatures of carboxylic acids were obtained by comparing to the heat capacity, which were found in reference materials. They showed changes in the acid reaction rate due to the decrease of weight through using kinetic parameters of studied acids. According thermogravimetric graph of studied acids, activation energy, the entropy and Gibbs energy are calculated for the first time. A R-correlation coefficient and the relative error of σ -experimental points were taken into account by Ahara, Sharp-Wentworth and Freeman-Carroll methods.

Keywords: techniques of thermogravimetric analysis, carboxylic acids, activation energy, entropy, Gibbs energy, kinetic parameters.

References

- 1 Kolesov, V.P. (1996). *Osnovy termokhimii [Basics of thermochemistry]*. Moscow: Izdatelstvo MGU [in Russian].
- 2 Hemminger, Hen G. (1984). *Kalorimetriia. Teoriia i praktika [Calorimetry. Theory and practice]*, Translation, FRG [in Russian].
- 3 Opfermann, J. (2000). Kinetic analysis using multivariate nonlinear regression. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60, 658.
- 4 (1988). CRC Handbook of Chemistry and Physics (1 st student edition), CRC Press.

Б.С. Абжалов, Р.Т. Абдивалиев

Қ.А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан
(E-mail: bagdat.abzhalov@ayu.edu.kz)

Висмуттың еруін тұз қышқылының сулы ерітінділерінде өндірістік айнымалы токпен поляризациялау арқылы зерттеу

Мақалада тұз қышқылының сулы ерітіндісінде өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі висмуттың электрохимиялық еруі зерттелген. Эксперименттік зерттеулер кезінде электродтар ретінде висмут және титан электродтары пайдаланылды. Висмут электродының еруінің ток бойынша шығымына титан және висмут электродтарындағы ток тығыздықтары, температура және электролит концентрациясының әсері қарастырылған. Висмут электродындағы ток тығыздығының артуымен металдың еруінің тиімді ток шығымы 32,1 %-дан 13,4 %-ға дейін кемитіндігі көрсетілді. Температура және электролит концентрациясының жоғарылауымен тиімді ток шығымының артатындығы анықталды. Бұл кездегі тиімді ток тығыздығының шамасы тиісінше 46,5 және 54,2 % құрады. Висмут электродының Bi(III) иондарын түзе ерітіндігі көрсетілген. Жүргізілген эксперимент нәтижелері бойынша математикалық өңдеулер жасалынып, электролиз параметрлері мен тиімді ток бойынша шығым арасындағы тәуелділікті сипаттайтын регрессия теңдеуі есептеліп алынды.

Кілт сөздер: висмут, титан, электродтық үдерістер, тиімді ток тығыздығы, айнымалы ток, поляризация, электролиз, катодтық жартылай кезең, электрод әлеуеті.

Амплитудасы үлкен айнымалы токпен поляризациялау кезінде электродтардағы вольтамперлік көрсеткіштерінің тұзу сызықты болмауы және қос электрлік қабаттың дифференциалдық сыйымдылығының электрод потенциалына тәуелді болуы зерттеу кезінде айтарлықтай қиындық туғызады. Әр түрлі факторлар поляризациялау тогы формасының немесе электрод потенциалының өзгеруіне ғана емес, сонымен қатар айнымалы токтың түзетілу эффектісінің пайда болуына себеп болады. Соңғы құбылыс кейбір жағдайларда электрохимиялық жүйедегі электродтардың біреуінің көбірек еруіне мүмкіншілік туғыза алады.

Электролиз үдерістері тиімді жүру үшін стационарлы тұрақты токтарды қолдану әрдайым қолайлы бола бермейді. Осыған орай соңғы электрохимиялық үдерістер саласындағы ғылыми-зерттеу жұмыстарында металдар және олардың құймаларының электрохимиялық қасиетін стационарлы емес токтар қатысында зерттеу үлкен қызығушылық тудырып отыр [1–3].

Стационарлы емес электролиздің ерекшелігі электрохимиялық тізбекте, ерітінділерде, электродта және электрод-электролит қабаттарындағы фазааралық шекарада бағытталған электрохимиялық реакциялардың жүзеге асуына қолайлы жағдай жасайды.

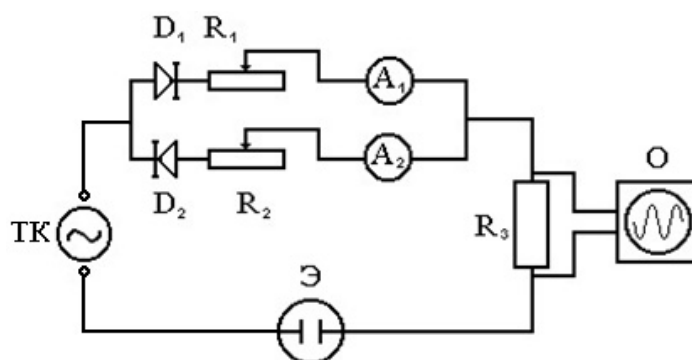
Түсті металдарды электрохимиялық өңдеу үшін стационарлы емес токтың әр түрлі формаларын пайдалану бойынша көптеген жұмыстар белгілі [3–7]. Мұндай қызығушылық айнымалы токтың электродаралық кеңістіктің күйіне әсер ете отырып (рН-тың теңелуі, диффузиондық шектелудің жойылуы, разрядтаушы бөлшектер құрамының өзгеруі т.б.), потенциал мәнінің стационарлы еместігін және электрохимиялық тотығу мен тотықсыздану жағдайының өзгеруіне әкеліп, мақсатты түрде қажетті өнім алуда қолданылуы мүмкін. Бұл жұмыстарды талдау нәтижесінен ағымдағы жартылай периодтағы жүріп жатқан электродтық үдерістерге алдыңғы кері жартылай периодтың айтарлықтай әсер ететіндігін байқауға болады. Мысалы, импульсті токпен поляризациялау кезіндегі металдардың электрлік еруін зерттеу кезінде катодтық жартылай периодты қосу анодтық еру механизмін күрт өзгертіп жібереді. Бұл кезде тек еру жылдамдығы өзгеріп қоймай (тұрақты және айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі ерудің ток бойынша шығымының айырмасы 100 %-ға жетеді), сонымен қатар электродтық үдерістер кинетикасының сапалық өзгерістері жиі байқалады. Эксперименттік зерттеулер нәтижелерін математикалық есептеулер нәтижесінде кіші квадраттар әдісімен висмут электродының еруінің тиімді ток бойынша шығымының титан және висмут электродтарындағы тиімді ток тығыздықтары, электролит концентрациясы мен температурасының тәуелділігін өрнектейтін регрессия теңдеуі есептеліп шығарылды (6–9-теңдеулер).

Тәжірибелік бөлім

Стационарлық емес электродтық үдерістердің ерекшелігін зерттеу барысында айнымалы токтың әр түрлі формаларын қолдану — ерітінділерде түрлі электрохимиялық реакциялардың жүзеге асуына, катодтық және анодтық поляризация кезінде жүріп жатқан реакциялардың ерекшелігін терең зерттеуге, сондай-ақ тиімді жаңа технологиялық әдістерді іске асыруға жағдай жасайды.

Профессор А.Б. Баешов, Ю.Н. Михайловский және Л.П. Шульгиннің жүргізген зерттеулерінде айнымалы токпен электрод поляризациясы кезінде, сулы ерітінділерде тотығу-тотықсыздану үдерістері тұрақты токпен салыстырғанда өзгеше механизммен жүретіні анықталған [2–5, 8].

Осыған орай, қарастырып отырған зерттеу жұмыстарымызда тұз қышқылы ерітіндісінде висмут электродының электрохимиялық еру ерекшеліктері өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау арқылы зерттелді. Өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау арқылы висмут электродын ерітуге арналған лабораториялық қондырғының сызбанұсқасы 1-суретте келтірілген.



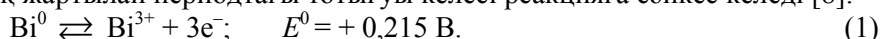
D_1, D_2 — диодтар; R_1, R_2 — резисторлар (реттелетін кедергілер); R_3 — резистор (тұрақты кедергі);
 A_1, A_2 — амперметрлер; Э — электролизер; О — осциллограф; ТК — айнымалы ток көзі

1-сурет. Симметриялы және симметриялы емес айнымалы токпен эксперимент жүргізуге арналған қондырғының сызбанұсқасы

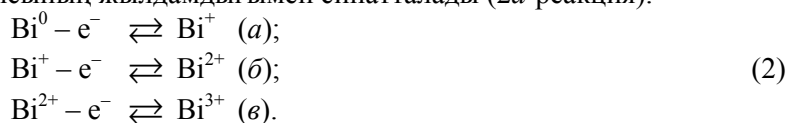
Өндірістік айнымалы токпен эксперимент жұмыстары диодтар мен кедергілерден тұратын, арнайы сызбанұсқа бойынша жасалынған қондырғыда жүргізілді (1-сур.). Электродтар ретінде — висмут пластинкасы, ал көмекші электрод ретінде титан электроды қолданылды. Тізбектен өтіп жатқан токтың формасы осциллографтың көмегімен бақыланды. Өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі висмут электродының еруінің ток бойынша шығымына титан және висмут электродтарындағы тиімді ток тығыздықтары, электролит температурасы мен концентрациясының әсерлері қарастырылды.

Нәтижелерді талдау

Егер суреттерге назар аударатын болсақ, висмут электроды үш валентті иондар түзе тотығады деп есептесек, металдың анодтық жартылай периодтағы тотығуы келесі реакцияға сәйкес келеді [8]:



Висмут электродының тотығуы Б. Лавричек және И. Межявиктің ұсынған механизмі бойынша, висмут амальгамасының тотығуы кезіндегі шектелу стадиясы ток тығыздығына байланысты [9]. Төменгі ток тығыздықтарында шектелу стадиясы — екінші электронды беру (2б-реакция). Ал жоғары ток тығыздықтарында висмуттың еру механизмі өзгереді, бұл жағдайда металдың шектелген стадиясы бірінші электрон беру реакциясының жылдамдығымен сипатталады (2а-реакция):



Төменгі ток тығыздықтарында екінші электрон беру стадиясы шектелген жағдайда, ток тығыздығы өскен сайын электрод бетінде Bi^+ иондары жинақталып, диспропорциялану реакциясы жүре алады (3, 4-реакциялар):



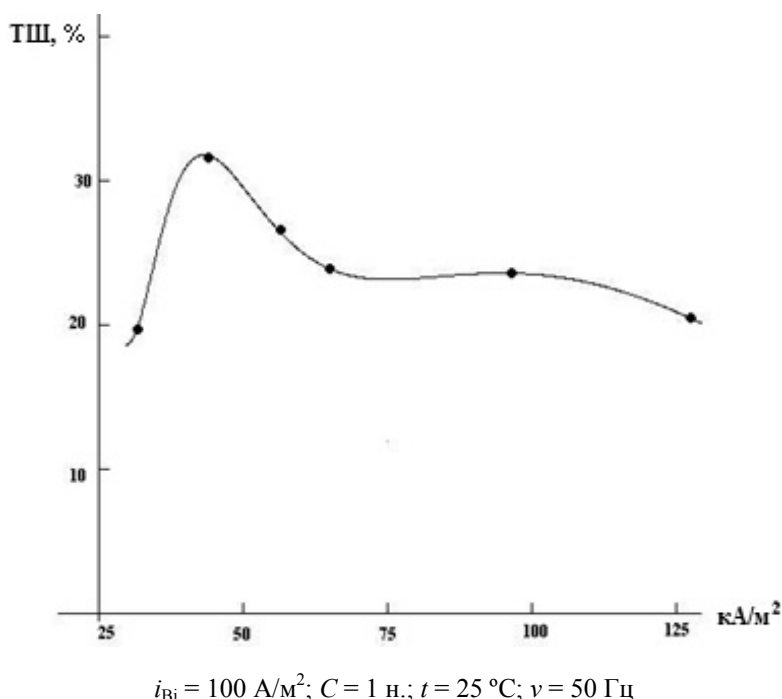
немесе



Бұл мезетте титан электродының бетінен катодтық жартылай периодта сутек газының бөліну тогы байқалады (5-реакция):



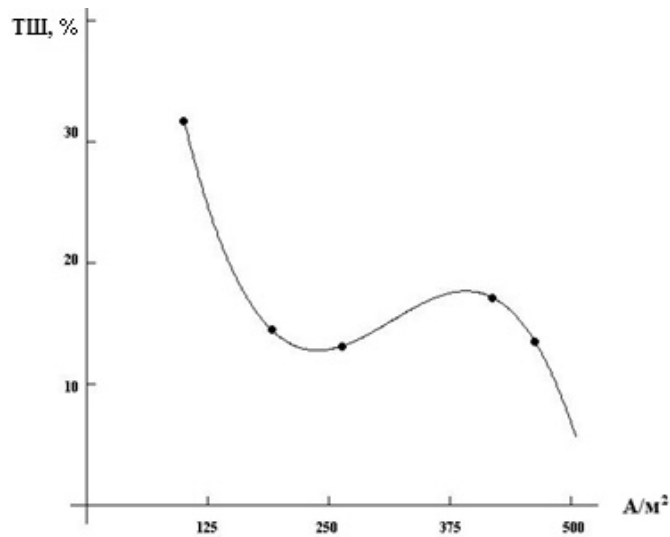
Төменде 2-суретте титан электродындағы тиімді ток тығыздығының висмуттың еруінің ток бойынша шығымына әсері көрсетілген. Титан электродындағы ток тығыздығын 125 кА/м^2 -ге дейін жоғарылатқанда висмуттың еруінің тиімді ток бойынша шығымы бастапқыда артып, кейін баяу төмендейтіні байқалады. Висмуттың еруінің ток бойынша шығымы бастапқыда титан электродының бетінде жартылай өткізгіштік қасиетке ие тығыз оксидтік қабаттың түзілу жылдамдығының артуына байланысты жоғарылайды да жоғары тиімді ток тығыздықтарында электрод бетінде борпылдақ оксидтік қабаттар түзіліп, нәтижесінде металдың ток түзеткіштік қасиетінің нашарлауы себепті тиімді ток бойынша шығымы төмендейді.



2-сурет. Титан электродындағы тиімді ток тығыздығының висмуттың еруінің ток бойынша шығымына әсері

$$TШ = 100 \left\{ \begin{array}{l} -1,30495 + 4,47048 \left(\frac{100}{j_{Ti}} \right) - 4,32696 \left(\frac{100}{j_{Ti}} \right)^2 + 0,993949 \left(\frac{100}{j_{Ti}} \right)^3 + \\ + 0,906857 \left(\frac{100}{j_{Ti}} \right)^4 - 0,64401 \left(\frac{100}{j_{Ti}} \right)^5 + 0,151914 \left(\frac{100}{j_{Ti}} \right)^6 - 0,0125678 \left(\frac{100}{j_{Ti}} \right)^7 \end{array} \right\} \quad (6)$$

Титан электродындағы тиімді ток тығыздығы 44 кА/м^2 шамасында тұрақты ұсталғанда, $1,0 \text{ н. HCl}$ ерітіндісінде айналымы токпен поляризациялау кезіндегі висмуттың еруіне металдағы ток тығыздығының әсері қарастырылды (3-сур.). Тиімді ток тығыздығын 500 А/м^2 -ге дейін арттыру висмуттың ток бойынша шығымының біртіндеп төмендеуіне әкеледі. Бұл жағдай жоғары ток тығыздықтарында анод жартылай периодында висмут электродының бетіндегі оксидтік қабаттың қалыңдауы нәтижесінде электродтың пассивтелуімен және қосалқы үдерістердің жүру мүмкіндігімен түсіндіріледі. Тұз қышқылы ерітіндісіндегі келесі зерттеулер кезінде висмут электродындағы ток тығыздығы 100 А/м^2 шамасында тұрақты ұсталды.

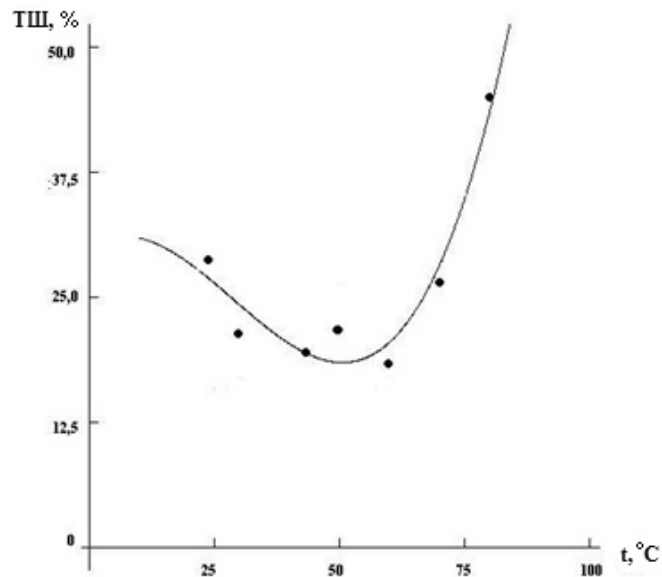


$$i_{Ti} = 44 \text{ кА/м}^2; t = 25 \text{ }^\circ\text{C}; \nu = 50 \text{ Гц}; C = 1 \text{ н.}$$

3-сурет. Висмут электродындағы тиімді ток тығыздығының металдың еруінің ток бойынша шығымына әсері

$$TШ = 100 \left\{ 0,845735 - 7,5776 \left(\frac{j_{Bi}}{1000} \right) + 25,6194 \left(\frac{j_{Bi}}{1000} \right)^2 - 27,1578 \left(\frac{j_{Bi}}{1000} \right)^3 \right\}. \quad (7)$$

Висмут электродындағы ток тығыздығы 100 А/м² және 1,0М тұз қышқылының концентрациясы кезінде электролит температурасының металдың еру қарқынына әсері зерттелінді (4-сур.). Мұнда температураның жоғарылауымен бастапқыда тиімді ток бойынша шығымның аздап төмендеп, температураның 50 °С-тан жоғары мәндерінде қайтадан жоғарылайтындығын көрсетеді. Тиімді ток бойынша шығым 80 °С-қа дейін температураны ұлғайтқанда висмуттың еруінің ток бойынша шығымы ондағы реакциялар жылдамдығының артуына байланысты көтеріледі.

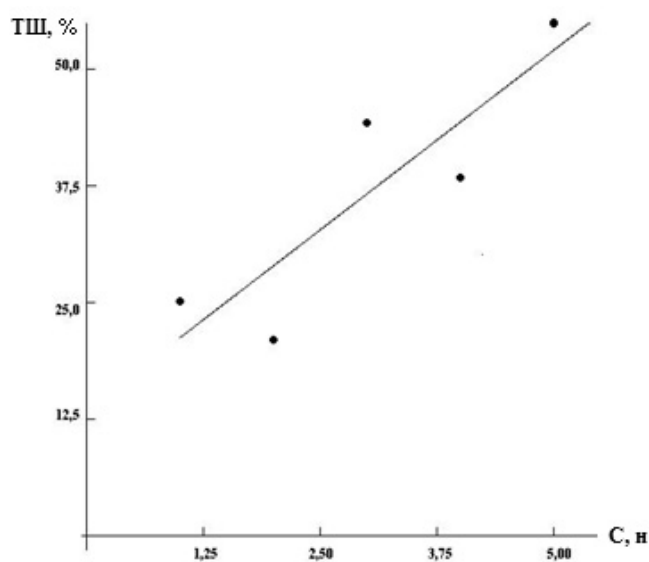


$$i_{Bi} = 100 \text{ А/м}^2; C = 1 \text{ н.}, i_{Ti} = 44 \text{ кА/м}^2; \nu = 50 \text{ Гц}$$

4-сурет. Электролит температурасының металдың еруінің тиімді ток бойынша шығымына әсері

$$TШ = 100 \left\{ 0,299484 + 0,323484 \left(\frac{t}{100} \right) - 2,63156 \left(\frac{t}{100} \right)^2 + 3,04717 \left(\frac{t}{100} \right)^3 \right\}. \quad (8)$$

Висмуттың электрохимиялық тотығуының тұз қышқылы ерітіндісінің концентрациясына тәуелділігі 1,0–5,0М аралығында зерттелді (5-сур.). Тұз қышқылының концентрациясын 5,0 н.-ға дейін жоғарлатқанда, висмуттың еруінің ток бойынша шығымы қарқынды артатындығы анықталды. Металдың қатты қосылыстар түзе отырып, анодты еру кинетикасы ерітіндінің аниондық құрамына тәуелді [10]. Сондықтан поляризация кезіндегі металдың еру жылдамдығы аниондар концентрациясына байланысты.



$$i_{\text{Bi}} = 100 \text{ A/m}^2; i_{\text{Ti}} = 44 \text{ кA/m}^2; t = 25 \text{ }^\circ\text{C}; \nu = 50 \text{ Гц}$$

5-сурет. Электролит концентрациясының тиімді ток бойынша шығымына әсері

$$TШ = 135 - 7,7c . \quad (9)$$

Сонымен, эксперименттік зерттеулер нәтижесінде, тұз қышқылды ортада висмут электродының еру үдерісіне титан және висмут электродтарындағы тиімді ток тығыздықтары, электролит концентрациясы мен температураның ықпалы қарастырылды. Эксперименттік зерттеулер жүргізілген негізгі электролиз параметрлерінің висмуттың еруінің тиімді ток бойынша шығымына тәуелділігі бойынша математикалық өңдеулер жүргізіліп, тәуелділік функциясын сипаттайтын регрессия тендеуі есептеліп шығарылды.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Михайловский Ю.Н. Электрохимический механизм коррозии металлов под действием переменного тока / Ю.Н. Михайловский // Журнал физ. химии. — 1963. — Т. 37, № 1. — С. 132–137.
- 2 Баешов А.Б. Электрохимическое поведение титана при поляризации переменным током / А.Б. Баешов, Г.К. Букетов, К.Т. Рустембеков // Термодинамика и кинетика технологических процессов. — Караганда: Изд-во КарГУ, 1992. — С. 66–72.
- 3 Баешов А.Б. Исследование растворения хрома в водных растворах при поляризации несимметричным переменным током / А.Б. Баешов, М.М. Джунусбеков и др. // Промышленность Казахстана. — 2001. — № 1(4). — С. 113–116.
- 4 Баешов А.Б. Азот қышқылы ерітіндісінде висмут электродын өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті / А.Б. Баешов, Б.С. Абжалов, А.К. Мамырбекова, А.Қ. Баешова // ҚР ҰҒА хабаршысы. — 2005. — № 4. — 57–60-б.
- 5 Абжалов Б.С. Поведение висмута в серноокислом растворе при поляризации промышленным переменным током / Б.С. Абжалов, А.Б. Баешов, А.К. Мамырбекова // Вестн. КазНУ. Сер. Химия. — 2004. — № 1(33). — С. 91–94.
- 6 Костин Н.А. Импульсный электролиз / Н.А. Костин, В.С. Кублановский, В.А. Заблудовский. — Киев: Наук. думка, 1989. — 169 с.
- 7 Костин Н.А. Оптимизация параметров анодного тока при нестационарном электролизе / Н.А. Костин, В.С. Кублановский // Докл. АН УССР. — 1982. — № 11. — С. 48–52.
- 8 Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе / Л.П. Шульгин. — Л.: Наука, 1974. — 70 с.
- 9 Lovrecek V. Bismuth recovery of Oroya. The annual Meeting of the ALME / V. Lovrecek, I. Mekjavic // Electrochem. acta. — 1989. — No. 14. — P. 301.

10 Диденко А.Н. Интенсификация электрохимических процессов на основе несимметричного переменного тока / А.Н. Диденко, В.А. Лебедев, С.В. Образцов и др. // Интенсификация электрохимических процессов в гидрометаллургии: сб. науч. тр. / Отв. ред. А.П. Томилов. — М.: Наука, 1988. — С. 189–195.

Б.С. Абжалов, Р.Т. Абдивалиев

Исследование растворения висмута в водных растворах соляной кислоты при поляризации промышленным переменным током

Авторами при проведении экспериментальных исследований в качестве электродов использовались висмутовые и титановые электроды. Рассмотрено влияние плотности тока на титановом и висмутовом электродах, концентрации электролита и температуры на эффективный выход по току растворения висмутового электрода. Показано, что с повышением плотности тока на висмутовом электроде эффективный выход по току растворения металла снижается с 32,1 % до 13,4 %. Установлено, что с повышением температуры и концентрации электролита эффективный выход по току уменьшается. При этом величина эффективного выхода по току составляла соответственно 46,5 и 54,2 %. Показано, что висмутовый электрод растворяется с образованием ионов висмута (III). По результатам проведенных экспериментов с помощью математической обработки выведены уравнения регрессии, описывающие зависимости эффективного выхода по току от параметров электролиза.

Ключевые слова: висмут, титан, электродные процессы, эффективная плотность тока, переменный ток, поляризация, электролиз, катодный полупериод, электродный потенциал.

B.S. Abzhalov, R.T. Abdivaliev

Research of dissolution of bismuth in water solutions of hydrochloric acid at polarization by an industrial alternating current

This study investigates electrochemical dissolution of bismuth in aqueous solution under polarization by mains frequency alternating current. In the course of experiment bismuth and titan had been used as electrodes. Dependences of current efficiency on bismuth and titan electrodes current densities, electrolyte concentration and temperature are explored. It is shown that with increase in current density on a bismuthic electrode current efficiency of metal dissolution decreases from 32,1 % to 13,4 %. It is established that with increase in temperature and electrolyte concentration current efficiency decreases. At the same time current efficiency equal 46,5 and 54,2 %, respectively. It is shown that the Bi electrode dissolves with formation of Bi^{3+} -ions. The results are analyzed, and regression functions, describing parameters dependence of current efficiency, are obtained by the least square method.

Keywords: bismuth, titanium, electrode processes, effective density of current, alternating current, polarization, electrolysis, cathodic half-cycle, electrode potential.

References

- 1 Mikhailovsky, Yu.N. (1963). Elektrokhimicheskii mekhanizm korrozii metallov pod deistviem peremennogo toka [Electrochemical mechanism of metal corrosion under the influence of an alternating current]. *Zhurnal fizicheskoi khimii — Journal of Physical Chemistry*, 37(1), 132–137 [in Russian].
- 2 Baeshov, A.B., Buketov, G.K., & Rustembekov, K.T. (1992). Elektrokhimicheskoe povedenie titana pri poliarizatsii peremennym tokom [Electrochemical behaviour of titanium at polarizations by alternating current]. *Termodinamika i kinetika tekhnologicheskikh protsessov — Thermodynamics and kinetics of the technological processes*, Karaganda: Izdatelstvo KarGU, 66–72 [in Russian].
- 3 Baeshov, A.B., & Dzhunusbekov, M.M., et al. (2001). Issledovanie rastvoreniia khroma v vodnykh rastvorakh pri poliarizatsii nesimmetrichnym peremennym tokom [Study of the dissolution of chromium in water solution at polarizations by asymmetrical alternating current]. *Promyshlennost Kazakhstana — Industry of Kazakhstan*, 1(4), 113–116 [in Russian].
- 4 Baeshov, A.B., Abzhalov, B.S., Mamyrbekova, A.K., & Baeshova, A.K. (2005). Azot kyshkyly eritindisinde vismut elektrodyn ondiristik zhiiliktegi aynymaly tokpen poliarizatsiialau kezindegi elektrokhimiialyk kasieti [Electrochemical behaviour bismuth electrode at polarization by alternating current by industrial frequency in solution of the nitric acid]. *KR UGA Khabarshysy — Herald NSA RK*, 4, 57–60 [in Kazakh].
- 5 Abzhalov, B.S., Baeshov, A.B., & Mamyrbekova, A.K. (2004). Povedenie vismута v sernokislom rastvore pri poliarizatsii promyshlennym peremennym tokom [The Behaviour of bismuth in sulfuric solution at polarizations by industrial alternating current]. *Vestnik KazNU. Seriya khimiia — Herald KazNU. Ser. chemistry*, 1(33), 91–94 [in Russian].

- 6 Kostin, N.A., Kublanovskiy, V.S., & Zabludovsky, V.A. (1989). *Impulsnyi elektroliz [The Pulsed electrolysis]*. Kiev: Naukova dumka [in Russian].
- 7 Kostin, N.A., & Kublanovskiy, V.S. (1982). Optimizatsiia parametrov anodnogo toka pri nestatsionarnom elektrolize [The Optimization parameter anode current at astationary electrolysis]. *Doklady AN USSR — Reports AS USSR, 11*, 48–52 [in Russian].
- 8 Shulgin, L.P. (1974). *Elektrokhimicheskie protsessy na peremennom toke [Electrochemical processes on alternating current]*. Leningrad: Nauka [in Russian].
- 9 Lovrecek, B., & Mekjavic, I. (1989). Bismuth recovery of Oroya. The annual Meeting of the ALME *Electrochem acta*, 14, 301.
- 10 Didenko, A.N., Lebedev, V.A., & Obratcov, S.V., et al. (1988). Intensifikatsiia elektrokhimicheskikh protsessov na osnove nesimmetrichnogo peremennogo toka [Intensivical Electrochemical of the processes on base of asymmetrical alternating current]. *Intensifikatsiia elektrokhimicheskikh protsessov v gidrometallurgii — Intensivical Electrochemical of the processes in hydrametallurgy*. A.P. Tomilov (Ed.). Moscow: Nauka [in Russian].

Ш.К. Амерханова, А.С. Уали

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан
(E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)*

Комплексообразование ионов меди (II) со смесью оксигидрильных и сульфгидрильных флотореагентов в водных растворах

В статье приведены результаты исследований процессов комплексообразования ионов меди (II) со смесью оксигидрильных и сульфгидрильных флотореагентов в водных растворах с образованием малорастворимых соединений. Методом кондуктометрического титрования были определены константы диссоциации флотореагентов. Предположено, что в результате взаимодействия флотореагентов между собой образуются ассоциаты. Анализ данных pK_a ассоциатов показал, что для различных ассоциатов один из компонентов будет обладать протонодонорными, а другой — протоноакцепторными свойствами. В ассоциате диизооктилдитиофосфат натрия — олеат натрия более сильной кислотой является олеиновая (pK_a 4,86), а слабой — диизооктилдитиофосфорная кислота, и константа диссоциации этого ассоциата определяется количеством олеата натрия. В результате взаимодействия ионов меди (II) со смесью оксигидрильных и сульфгидрильных флотореагентов образуются малорастворимые соединения, pPP которых колеблется в интервале от 23 до 34. Исследование показало, что ассоциаты серо- и кислородсодержащих ПАВ образуют с ионами меди (II) малорастворимые смешанно-лигандные комплексные соединения, при этом степень связывания ионов меди (II) в малорастворимые соединения составляет 99,99 %.

Ключевые слова: комплексообразование, ионы меди (II), флотореагенты, константы диссоциации, произведение растворимости.

Введение

Одной из отрицательных сторон индустриального развития экономики, в частности развития горно-металлургического сектора, является повышение объема сточных вод. Сточные воды, недостаточно очищенные, содержание ионов тяжелых металлов в которых нередко превышает ПДК, являются основными источниками загрязнения естественных водоемов. В результате выброса сточных и дренажных вод в естественную окружающую среду происходят существенные изменения физико-химических свойств и состава воды. Основным компонентом сточных вод при обогащении и переработке медьсодержащего полиметаллического сырья являются ионы меди (II), содержание которых колеблется [1–5]. Кроме того, сточные воды горно-металлургических производств содержат большое количество поверхностно-активных веществ (ПАВ) — собирателей, используемых во флотационном обогащении минерального сырья.

Очистка промышленных сточных вод предполагает их обработку с целью удаления из них токсичных веществ, обеспечивая эффективный водооборот, т.е. максимально возможное использование вторичной воды в технологических процессах при минимальном сбросе в открытые водоемы. Одновременно решается задача доизвлечения присутствующих ценных элементов.

Целью данной работы являлось изучение взаимодействия между смесями оксигидрильных и сульфгидрильных собирателей с ионами меди (II) в водных растворах.

Экспериментальная часть

Объектами исследований служили растворы ионов меди (II) (соль) с концентрацией 10^{-4} моль/л, растворы анионных ПАВ с концентрацией 10^{-3} – 10^{-5} моль/л. Температура 298–318 К (шаг 5 К).

ПАВ: изооктилдитиофосфат натрия $(i-C_8H_{17}O)_2PS_2Na$, диизооктилдитиофосфат аммония $(i-C_8H_{17}O)_2PS_2NH_4$, дибутилдитиофосфат аммония $(C_4H_9O)_2PS_2NH_4$, дибутилдитиофосфат натрия $(C_4H_9O)_2PS_2Na$, изооктилизобутилдитиофосфат аммония $(i-C_8H_{17}O)(i-C_4H_9O)PS_2NH_4$, бутилксантогенат калия $C_4H_9OCS_2K$, олеат натрия $C_{17}H_{33}COONa$.

В составе смесей соотношение (об.) составляло 1:1, 1:1:1, pH растворов — 8,00.

Константы диссоциации (pK_a) ПАВ (коллекторов) в растворах проводили кондуктометрическим методом путем измерения электропроводности растворов. Кондуктометрические измерения осуществлялись с помощью реохордного моста марки Р-38 и платиновых электродов на кондуктометре ОК-112 в условиях термостатирования с точностью $\pm 0,5$ °С (термостат марки UTU-2/77) по методике [6]. В качестве рабочих электродов использовали платиновые электроды площадью 1 см^2 .

Для определения констант устойчивости комплексов использовали метод Ледена [7]. Потенциометрические измерения проводили на рН-метр-милливольтметре рН-121. Индикаторным электродом служил электрод на основе Cu_2S [6], электродом сравнения — хлорсеребряный.

Обсуждение результатов

В связи с этим основной характеристикой, позволяющей оценить реакционную способность собирателей, является константа диссоциации кислот. В данном случае для определения констант диссоциации слабых кислот (в смеси оксигидрильных и сульфгидрильных собирателей) были проведены измерения электропроводности серии растворов концентрацией 10^{-3} – 10^{-5} моль/л при заданной температуре 298 К. Эквивалентные электропроводности и величины λ_c рассчитаны из данных по удельной электропроводности растворов с учетом удельной электропроводности воды. Константы диссоциации слабой кислоты вычислены из зависимости $\lambda_c = f(1/\lambda)$ (табл. 1).

Таблица 1

Константы диссоциации сульфгидрильных собирателей

Собиратель	K_a	pK_a
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$	$2,63 \cdot 10^{-7}$	6,58
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PS}_2\text{NH}_4$	$3,65 \cdot 10^{-7}$	6,44
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{NH}_4$	$6,69 \cdot 10^{-6}$	5,17
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$	4,87
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})\text{PS}_2\text{NH}_4$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2\text{K}$	$2,96 \cdot 10^{-5}$	4,53

Из данных таблицы 1 видно, что pK_a уменьшается при переходе от диизооктилдитиофосфорной кислоты к изооктилизобутилдитиофосфорной кислоте, что позволяет судить о снижении донорной активности, а следовательно, об увеличении жесткости аниона (основаниям Льюиса), и большем сродстве к катионам с промежуточной жесткостью (кислотам Льюиса) [8]. Высокое значение pK_a диссоциации диизооктилдитиофосфорной кислоты связано с проявлением положительного индуктивного эффекта, следствием чего является возрастание прочности водородной связи с атомом серы. Возрастание pK_a диизооктиловой кислоты также обусловлено меньшей доступностью неподеленной пары электронов на атоме серы для протона. На рисунке 1 приведена схема гидролиза кислород- и серосодержащих собирателей.

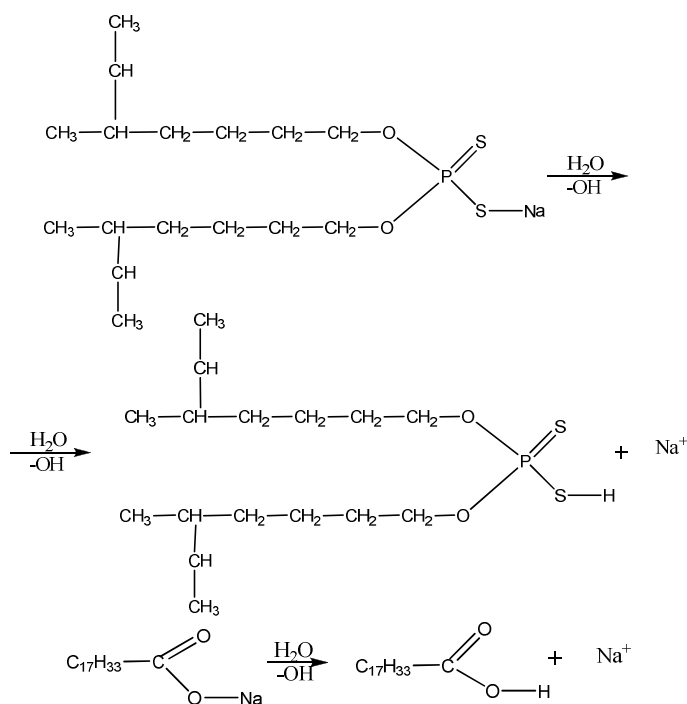


Рисунок 1. Схема гидролиза кислород- и серосодержащих собирателей

Кроме того, из данных таблицы 1 видно, что самой сильной кислотой является ксантогеновая, что связано с большей полярностью связи углерод–сера и большей стабильностью аниона в водном растворе.

Однако использование индивидуальных собирателей не обеспечивает достаточно высоких показателей переработки труднообогатимых полиметаллических руд, поэтому на практике возникает необходимость использования смесей собирателей, характеризующихся сродством как к сульфидным, так и к оксидным (окисленным) минералам, следовательно, в сточных и промывных водах обогатительных фабрик встречаются смеси собирателей в виде комплексов-ассоциатов. Поэтому кондуктометрическим методом были определены константы диссоциации ассоциатов, образованных собирателями в растворе. Результаты определения констант равновесия реакций образования комплексов между компонентами смеси серосодержащих и кислородсодержащих реагентов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты определения констант диссоциации комплексов в смеси

Смеси собирателей	K_a	pK_a
$(i-C_8H_{17}O)_2PS_2Na + C_{17}H_{33}COONa$	$7,91 \cdot 10^{-8}$	8,10
$C_4H_9OCS_2K + (C_4H_9O)_2PS_2NH_4 + C_{17}H_{33}COONa$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	4,91
$C_4H_9OCS_2K + C_{17}H_{33}COONa$	$9,72 \cdot 10^{-5}$	4,01
$C_4H_9OCS_2K + (i-C_8H_{17}O)_2PS_2Na + C_{17}H_{33}COONa$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	3,98

Анализ данных pK_a показывает, что для различных ассоциатов один из компонентов будет обладать протонодонорными, а другой — протоноакцепторными свойствами. Поскольку в ассоциате диизооктилдитиофосфат натрия — олеат натрия более сильной кислотой является олеиновая (pK_a 4,86), а слабой кислотой — диизооктилдитиофосфорная, то константа диссоциации этого ассоциата будет определяться количеством олеата натрия. Это подтверждается расчетами энтальпии водородной связи 8,95 кДж/моль [9]. То есть донором водорода является олеиновая кислота, а акцептором — диизооктилдитиофосфорная (рис. 2). На основании данных таблицы 2 и расчетов энтальпии водородной связи предложен механизм взаимодействия между компонентами смеси (рис. 2–4).

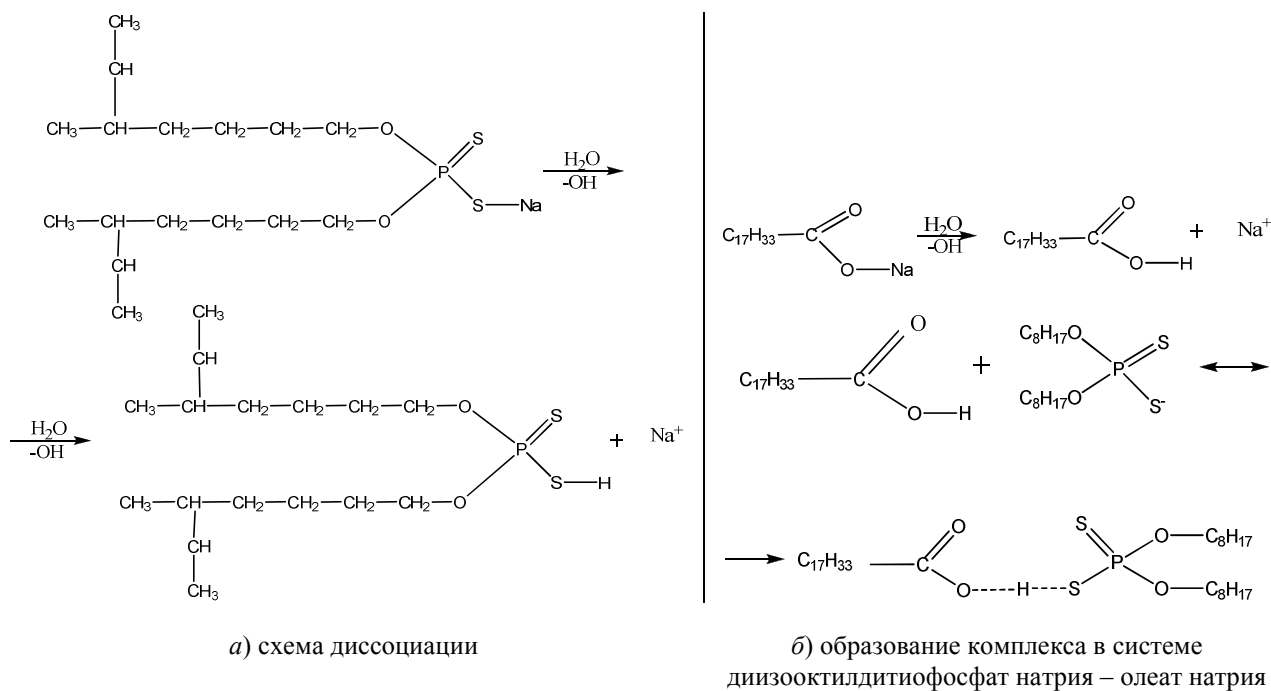


Рисунок 2. Схема взаимодействия между компонентами смеси диизооктилдитиофосфат натрия – олеат натрия

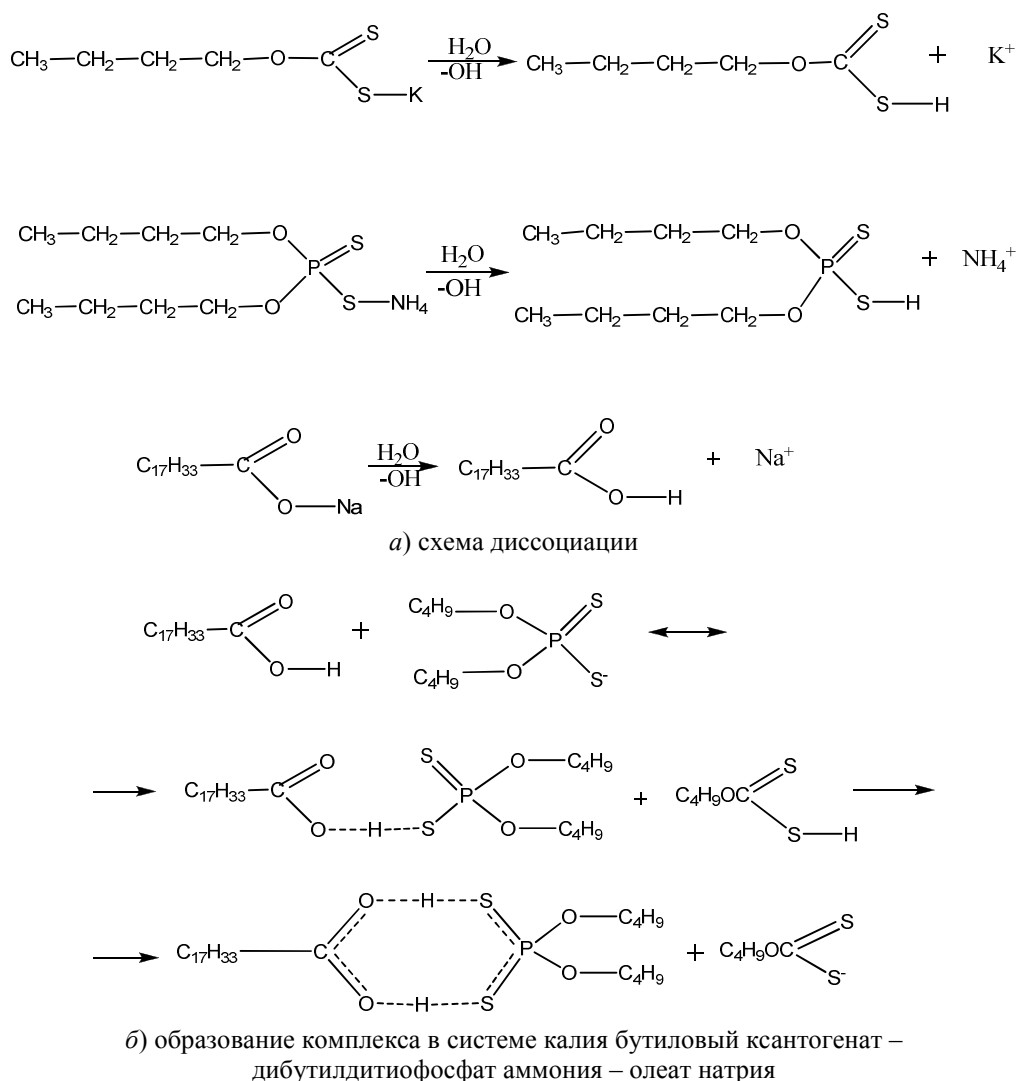


Рисунок 3. Схема взаимодействия между компонентами смеси
бутиловый ксантогенат калия – дибутилдителиофосфат аммония – олеат натрия

Среди компонентов тройного ассоциата ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2\text{K} + (\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{NH}_4 + \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$) наиболее сильными являются ксантогеновая и олеиновая кислоты, тогда как дибутилдителиофосфорная кислота является акцептором протонов и будет снижать реакционную способность смеси (рис. 3). Это подтверждается расчетами энтальпии водородной связи (8,82 кДж/моль).

Для ассоциата олеиновой и ксантогеновой кислот последняя будет отдавать протон на образование внутримолекулярной связи с олеиновой кислотой. С другой стороны, возможным является процесс образования димера, который будет иметь высокий отрицательный заряд и будет стабилен в большей степени, чем отдельные представители. Это подтверждается расчетами энтальпии водородной связи (8,61 кДж/моль).

Для тройного ассоциата ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2\text{K} + (i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na} + \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$) низкое значение pK_a отражает влияние двух сильных кислот на диссоциацию более слабой (рис. 4). Это подтверждается расчетами энтальпии водородной связи (8,66 кДж/моль).

Таким образом, основное влияние на силу кислот, а следовательно, и на способность к образованию межмолекулярной водородной связи оказывает олеиновая кислота. Установлено, что при взаимодействии с поверхностью полиметаллических руд определяющую роль будет играть реакционная способность смеси, сродство собирателей к ионам переходных и непереходных металлов, входящих в состав кристаллической решетки минерала, что отражается на величине сорбции. Поэтому следующим этапом работы было определение сорбционных характеристик собирателей в составе смесей и проведение сравнительного анализа показателей сорбции для индивидуальных собирателей.

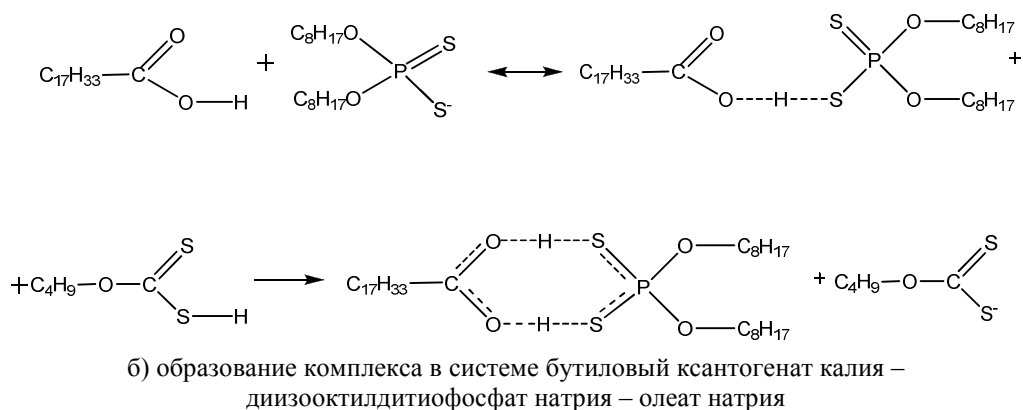
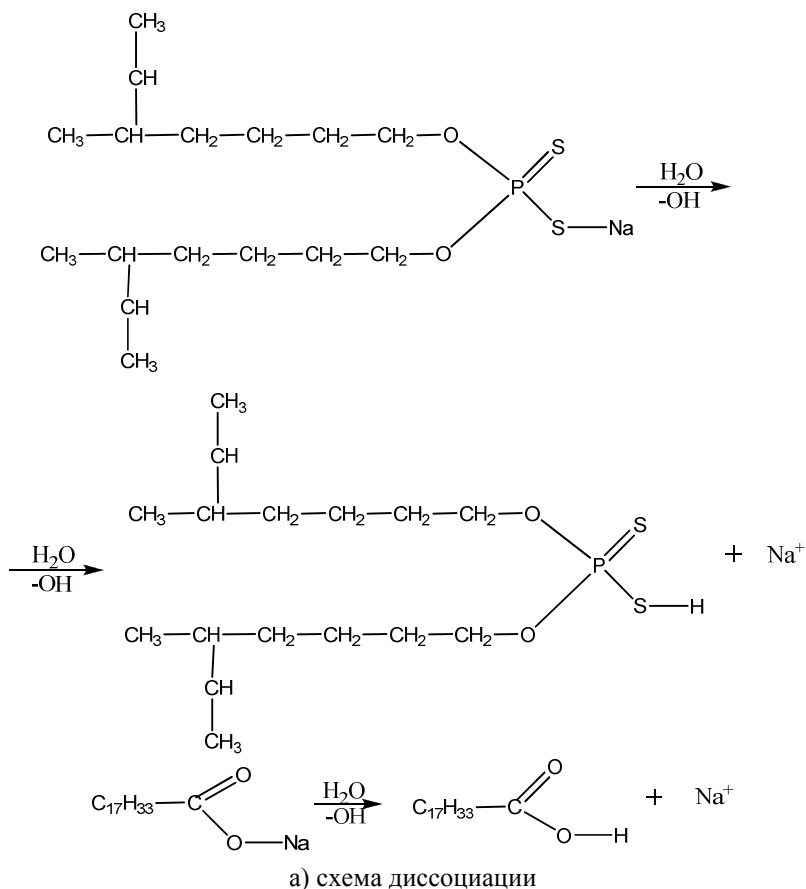
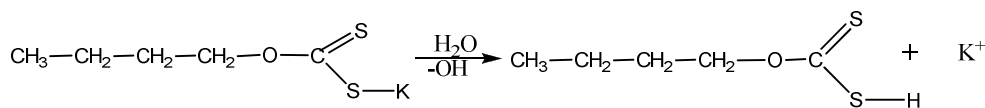


Рисунок 4. Схема взаимодействия между компонентами смеси

После процессов диссоциации анионные ПАВ вступают во взаимодействие с ионами цветных металлов, находящихся в составе сточных вод. Поскольку основными продуктами взаимодействия молекул (ионов) собирателей с ионами ТМ являются комплексы ионов металлов, то необходимо рассмотреть особенности формирования координационных соединений в присутствии смесей собирателей.

На рисунках 5–7 представлены результаты потенциометрического определения констант устойчивости на примере соединений меди, которая характеризуется наличием максимальной комплексообразующей способности вследствие высокой поляризации поля лигандов и родства к S-лигандам.

Анализ результатов расчета констант образования малорастворимых соединений (рис. 5) показал, что для смеси бутилового ксантогената калия и олеата натрия характерно незначительное изменение констант образования малорастворимых соединений, тогда как для смеси диизооктилдитиофосфата аммония и олеата натрия только при высоких концентрациях собирателя система «лиганд–металл», а следовательно, и «адсорбат–адсорбент», приобретает стабильность. Схема образования малорастворимого соединения заключается на первой стадии в связывании иона меди в ксантогенат меди (II), на второй стадии, вследствие окисления ксантогената до диксантогенида, в образовании ксантогената меди (I), который взаимодействует с олеат-ионом, характеризующимся низкой растворимостью в водных растворах и высокой гидрофобностью. Для смеси диизооктилдитиофосфата аммония и олеата натрия стадия окисления серосодержащего собирателя отсутствует, поэтому после образования комплекса состава $M:L=1:2$ имеет место осаждение полученного соединения.

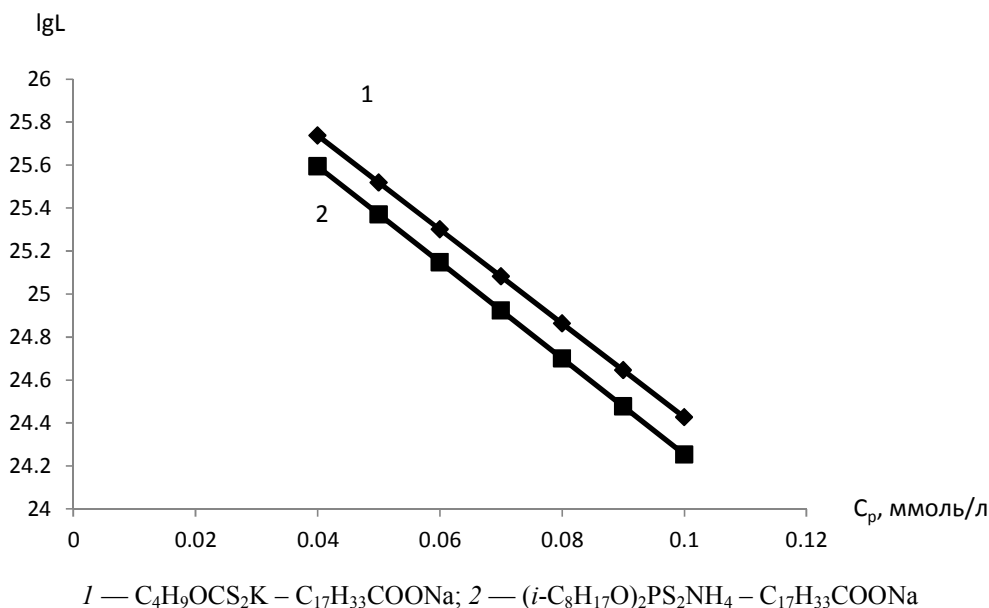


Рисунок 5. Влияние концентрации адсорбата на константы образования малорастворимых соединений меди (II)

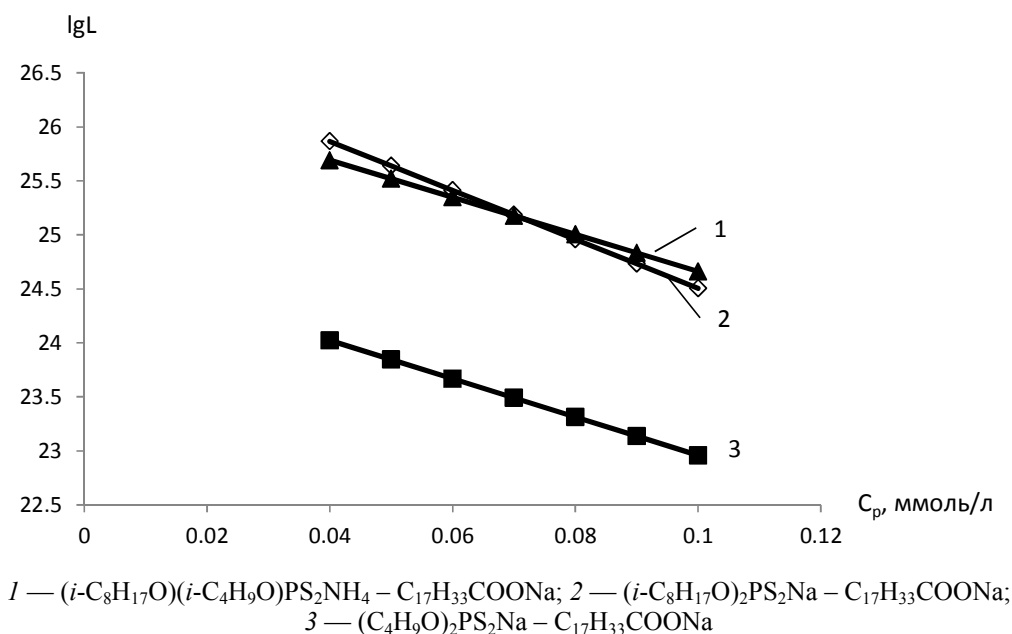


Рисунок 6. Изменение констант образования малорастворимых соединений меди (II) в растворах смесей оксигидрильных и сульфгидрильных собирателей

Из данных, приведенных на рисунке 6, следует, что процесс связывания ионов Cu^{2+} в малорастворимые соединения лимитируется концентрацией диизооктилдитиофосфат-ионов, а во втором и третьем случаях — содержанием изооктилизобутилдитиофосфат-ионов, дибутылдитиофосфат-ионов.

Аналогичные процессы протекают в смесях $(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})\text{PS}_2\text{NH}_4 - \text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2\text{K} - \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ (1); $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2\text{K} - (i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na} - \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ (2). В первом случае, после окисления ксантогената и перехода ионов меди из степени окисления (II) в (I), имеет место конкурирующее связывание иона металла, причем при низких концентрациях образуется комплекс — олеат меди, а при высоких — изооктилизобутилдитиофосфат меди (кривая 1), во втором — диизооктилдитиофосфат меди (кривая 2) (рис. 7). В результате взаимодействия образуются малорастворимые соединения, рПР которых колеблется в интервале от 23 до 34 (рис. 5–7).

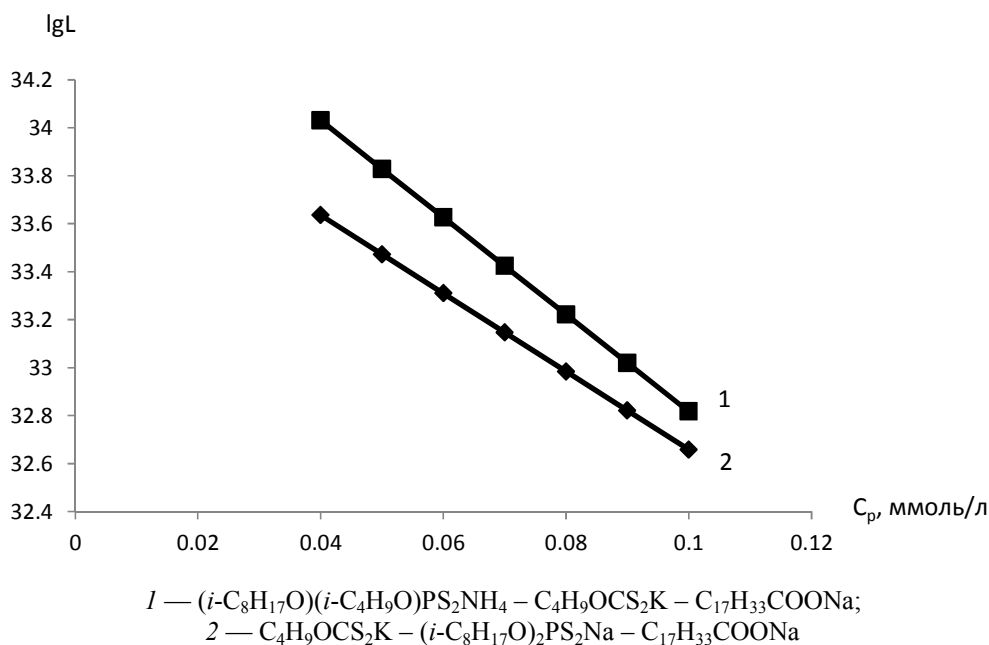


Рисунок 7. Концентрационная зависимость констант формирования малорастворимых соединений меди (II) в растворах смесей кислород- и серосодержащих флотореагентов

ИК-Фурье-спектроскопический анализ водных растворов, содержащих комплексы ионов Cu (II) с анионными ПАВ, показал, что спектры содержат интенсивные полосы с максимумами в области 1150 , 1100 и 1063 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям групп $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{O}$. Интенсивные полосы в области волновых чисел 2873 принадлежат валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{H}$ групп CH_3 и CH_2 . Полосы, зарегистрированные при $840-600$ и $565-530 \text{ см}^{-1}$, относятся к валентным колебаниям связей $\text{P}=\text{S}$ и $\text{P}-\text{S}$ дитиофосфатных групп соответственно. В нашем случае данные пики смещены до 586 см^{-1} , что, по-видимому, свидетельствует о том, что образование связей серосодержащих ПАВ с ионами меди (II) происходит через атомы серы. Смещение полосы поглощения в более длинноволновую область свидетельствует о том, что ионы меди в составе комплексного соединения находятся в депротонированной форме.

Таким образом, на основе проведенных исследований показано, что ассоциаты серо- и кислородсодержащих ПАВ образуют с ионами меди (II) малорастворимые смешанно-лигандные комплексные соединения, при этом степень связывания ионов меди (II) в малорастворимые соединения и по поверхностно-активным веществам составляет $99,99\%$. На основании этого можно полагать, что после стадии отделения твердой и жидкой фаз фильтрат также может использоваться вторично в технологическом процессе.

Предполагается, что в случае присутствия ионов других цветных металлов, помимо ионов меди (II), в реальных объектах — сточных водах, они будут также вступать во взаимодействие с поверхностно-активными веществами с образованием малорастворимых соединений.

Список литературы

- 1 Abadin H.G. A framework to guide public health assessment decisions at lead sites / H.G. Abadin, J.S. Wheeler, D.E. Jones et al. // J. Clean Technol. Environ. Toxicol. Occup. Med. — 1997. — Vol. 6, No. 3. — P. 225–237.
- 2 Abdelghani A.A. Levels and toxicities of selected inorganic and organic contaminants in a swamp environment / A.A. Abdelghani, Y.V. Pramar, T.K. Mandal et al. // J. Environ. Sci. Health. — 1995. Vol. B30, No. 5. — P. 717–731.
- 3 Peters J.L. Cadmium exposure in association with history of stroke and heart failure / J.L. Peters, T.S. Perlstein, M.J. Perry, E. McNeely, J. Weuve // Environmental Research. — 2010. — Vol. 110, Iss. 2.— P. 199–206.
- 4 Manzl C. Copper, but not cadmium, is acutely toxic for trout hepatocytes: short-term effects on energetics and ion homeostasis / C. Manzl, H. Ebner, G. Köck, R. Dallinger, G. Krumschnabel // Toxicol. Appl. Pharmacol. — 2003. — Vol. 191, Iss. 3. — P. 235–44.
- 5 Harvey P.J. Widespread copper and lead contamination of household drinking water, New South Wales, Australia / P.J. Harvey, H.K. Handley, M.P. Taylor // Environmental Research. — 2016. — Vol. 151. — P. 275–285.
- 6 Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сержент. — М.-Л.: Химия, 1964. — 180 с.
- 7 Амерханова Ш.К. Халькогениды металлов в потенциометрии. Теория, методика, практика: моногр. / Ш.К. Амерханова. — Караганда: Профобразование, 2002. — 141 с.
- 8 Кисилев Ю.М. Химия координационных соединений / Ю.М. Кисилев. — М.: Изд. центр «Академия», 2007. — 352 с.
- 9 Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии / А.Е. Агрономов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1990. — 560 с.

Ш.К. Амерханова, А.С. Уали

Мыс (II) иондарының оксигидрильді және сульфгидрильді флотореагенттер қоспасымен сулы ерітінділерде комплекс түзілуі

Мақалада мыс (II) иондарының оксигидрильді және сульфгидрильді флотореагенттер қоспасымен сулы ерітінділерде нашар еритін қосылыстар түзілуімен жүретін комплекс түзу процестерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Кондуктометрлік титрлеу әдісі арқылы флотореагенттердің диссоциациялану тұрақтылары анықталды. Флотореагенттердің өзара әрекеттесу нәтижесінде ассоциаттар түзілетіні болжамдалды. Ассоциаттардың pK_a шамаларын талдау әр түрлі ассоциаттар құрамында компоненттердің бірі — протондонорлы, ал екіншісі протонакцепторлы қасиеттерге ие болатынын көрсетті. Натрий диизооктилдитиофосфаты – натрий олеаты ассоциатында олеин қышқылы күштірек, ал диизооктилдитиофосфор қышқылы әлсізрек болғандықтан, бұл ассоциаттың диссоциациялану тұрақтысы натрий олеатының мөлшерімен анықталатыны белгілі болды. Мыс (II) иондарының оксигидрильді и сульфгидрильді флотореагенттер қоспасымен сулы ерітінділерде комплекс түзу нәтижесінде нашар еритін қосылыстар түзіледі, ал олардың рЕК шамасы 23–34 аралығында өзгереді. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде күкірт- және оттегі-құрамды ББЗ мыс (II) иондарымен аралас-лигандты комплексті қосылыстар түзілетіні және мыс (II) иондарының нашар еритін қосылыстарға байланысу дәрежесі 99,99 % құрайтыны көрсетілді.

Кілт сөздер: комплекс түзілу, мыс (II) иондары, флотореагенттер, диссоциация тұрақтылары, ерігіштік көбейтіндісі.

Sh.K. Amerkhanova, A.S. Uali

The complexation of copper (II) ions with a mixture of oxyhydril and sulfhydryl flotation agents in aqueous solutions

This article presents the results of studies of the complexation of copper (II) ions with a mixture of oxyhydril and sulfhydryl flotation agents in aqueous solutions with the formation of poorly soluble compounds. The dissociation constants of flotation agents were determined by the conductometric titration method. It is assumed that associates are formed among themselves as a result of the interaction of flotation agents. Analysis of the data of pK_a of associates shows that for different associates, one of the components will have proton-donor and the other will have proton-acceptor properties. It is shown that oleic acid is strong (pK_a 4.86), and diisooctyl-dithiophosphoric acid is weak in the associate of sodium diisooctyl dithiophosphate-sodium oleate, and the dissociation constant of this associate will be determined by the amount of sodium oleate. As a result of the interaction of copper (II) ions with a mixture of oxyhydril and sulfhydryl flotation agents, poorly soluble compounds are formed, K_{sp} ranges from 23 to 34. Based on the studies, it has been shown that associates of sulfur- and oxygen-containing surfactants form with copper (II) ions the poorly soluble mixed-ligand complex compounds, and the degree of binding of copper (II) ions to the poorly soluble compounds is 99.99 %.

Keywords: complexation, copper (II) ions, flotation agents, dissociation constants, solubility product.

References

- 1 Abadin, H.G., Wheeler, J.S., & Jones, D.E., et al. (1997). A framework to guide public health assessment decisions at lead sites. *J. Clean. Technol. Environ. Toxicol. Occup. Med.*, 6(3), 225–237.
- 2 Abdelghani, A.A., Pramar, Y.V., & Mandal, T.K., et al. (1995). Levels and toxicities of selected inorganic and organic contaminants in a swamp environment. *J. Environ. Sci. Health.*, B30(5), 717–731.
- 3 Peters, J.L., Perlstein, T.S., Perry, M.J., McNeely, E., & Weuve, J. (2010). Cadmium exposure in association with history of stroke and heart failure. *Environmental Research*, 110(2), 199–206.
- 4 Manzl, C., Ebner, H., Köck, G., Dallinger, R., & Krumschnabel, G. (2003). Copper, but not cadmium, is acutely toxic for trout hepatocytes: short-term effects on energetics and ion homeostasis. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 191(3), 235–244.
- 5 Harvey, P.J., Handley, H.K., & Taylor, M.P. (2016). Widespread copper and lead contamination of household drinking water, New South Wales, Australia. *Environmental Research*, 151, 275–285.
- 6 Albert, A. & Sergeant, E. (1964). *Konstanty ionizacii kislot i osnovanii* [Constants of ionization of acids and bases]. Moscow-Leningrad: Khimiya [in Russian].
- 7 Amerkhanova, Sh.K. (2002). *Halkogenidy metallov v potenciometrii. Teoriya, metodika, praktika* [Metal chalcogenides in potentiometry. Theory, methodology, practice], Karaganda: Profobrazovanie [in Russian].
- 8 Kiselev, Yu.M. (2007). *Himiya koordinacionnykh soedinenii* [Chemistry of coordination compounds]. Moscow: Academy [in Russian].
- 9 Agronomov, A.E. (1990). *Izbrannye glavy organicheskoy himii* [Selected chapters of organic chemistry] (2nd ed., reproc. and addit.). Moscow: Khimiya [in Russian].

UDC 541.1:546.244

A.Zh. Bekturganova¹, K.T. Rustembekov¹, B.K. Kasenov², M.Stoyev³, A.A. Toibek¹

¹Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan;

²Zh. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan;

³South-West University «Neofit Rilski», Blagoevgrad, Bulgaria
(E-mail: aizhan1979@mail.ru)

Calorimetric research of a heat capacity of a triple lanthanum tellurite in the range of 298.15–673 K

This paper presents detailed results of new lanthanum tellurite synthesis and its heat capacity calorimetric research. For the first time, a triple lanthanum tellurite was synthesized by the solid-phase method from oxides of lanthanum, nickel (II), tellurium (IV) and calcium carbonate. The generation of the equilibrium composition of the synthesized compound was controlled by the method of X-ray diffraction analysis (XDA) on the diffractometer DRON-2.0. By the results of the XDA it was established that there was synthesized a triple lanthanum tellurite $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$. Heat capacity at constant pressure of the synthesized tellurite was researched by the method of dynamic calorimetry at the range of 298.15–673 K. Based on the experimental data, the equations, describing dependencies of heat capacity of the compound on temperature were calculated. When studying the temperature dependences of the heat capacity of $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$, abnormally sharp λ -like peaks probably associated with second-order phase transitions, were observed at 423 K. Temperature dependencies of thermodynamic functions of $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$ $S^\circ(T)$, $H^\circ(T)-H^\circ(298.15)$, $\Phi^{\text{ex}}(T)$ were calculated based on the experimental data $C_p^\circ(T)$ and the calculated value $S^\circ(298.15)$.

Keywords: calorimetry, heat capacity, lanthanum tellurite, second-order phase transitions, thermodynamic functions.

The discovery of high-temperature superconductivity in 1986 has served as a powerful incentive in the development of chemistry of solids. A heightened interest in metal-oxide systems with the perovskite structure [1] is, primarily, connected to that. It is known, that lack of the symmetry center in its crystal structure is a strictly necessary condition of generation in solids of non-linear-optical and piezoelectric properties. Contrariwise, the increase in probability of generation of acentric structures is postulated at the introduction into the composition of ions' compound with an unshared electron pair, such as Bi^{3+} , Te^{4+} , Se^{4+} and so on [2]. One more factor, favoring the generation of an acentric crystal structure is the presence in the composition of compounds of *d*-metals, causing the distortion of the structure due to the Jahn-Teller effect.

The scientific interest to rare earth elements and compounds of lower oxides transition metals was primarily driven by their applicable properties such as optical, conducting, magnetic, etc. Based on these ideas we conduct a systematic search of different tellurite derivatives of rare earth, alkaline earth (alkaline) and *d*-metals.

This paper presents detailed results of new tellurite lanthanum synthesis and its heat capacity calorimetric research. Oxide of lanthanum, oxide of nickel (II), oxide of tellurium (IV) and calcium carbonate of «chemically pure» qualification were used for the synthesis of the triple tellurite of lanthanum. Stoichiometric amounts of basic substances were thoroughly grinded in an agate mortar and then were poured, in amounts, into alundum crucibles and treated with heat for solid phase interaction in the air in the Silicon Carbide Electric furnace. The following mode of thermal treatment were used: Ist stage — annealing during 70 hours at the temperature of 600–800–1000 °C, IInd stage — at 1100–1200–1300 °C during 66 hours with

periodic grinding and mixing of basic substances. Annealing at 400–500 °C during 22 hours was conducted to obtain cryotolerant equilibrium phases. The generation of the equilibrium composition of the synthesized compound was controlled by the method of X-ray diffraction analysis (XDA) on the diffractometer DRON-2.0. Indexing of X-ray photographs was conducted by the method of homology. A structural type of perovskite was selected as a homologue. By the results of the XDA it was established that was synthesized a triple lanthanum tellurite $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$.

Heat capacities at constant pressure $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$ were researched by the method of dynamic calorimetry on the commercially produced instrument IT-S-400 at the temperature range of 298,15–673 K. Errors in measurement of heat capacity in the temperature range under test are within the limits of the instrument accuracy ($\pm 10\%$) [3, 4]. Calibration of the instrument was carried out on a copper sample [3, 4]. At each temperature, five experiments were conducted, the results of which were averaged and processed by methods of mathematical statistics.

At each temperature the estimate of the root-mean-square deviation $\bar{\delta}$ was conducted for average values of specific heat [5]:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(C_i - \bar{C})^2}{n-1}},$$

where n is the number of tests; C_i is the measured value of specific heat; and \bar{C} is the arithmetical average from measured values of specific heat. A random error component was calculated for the average values of molar heat capacity [6]:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot t_p}{\bar{C}} \cdot 100,$$

where Δ is a random error component in %; t_p — Student's coefficient (for $n = 5$, $t_p = 2.78$ at $p = 0.95$ confidence interval).

The instrument operation was checked by determining the standard heat capacity $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. The obtained result for Al_2O_3 at temperature of 298.15 K value $C_p^0 = 76.0$ J/(mol·K) is satisfactorily consistent with its recommending [7] value 79.0 J/(mol·K) within the limits of the instrument error. The experimental values of heat capacity of the triple tellurite are shown in Table 1.

Table 1

Experimental values of the specific and molar heat capacities $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}, \text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$	$C_p^0 \pm \Delta, \text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	T, K	$C_p \pm \bar{\delta}, \text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$	$C_p^0 \pm \Delta, \text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
298.15	0.4768±0.0136	294±23	498	0.3618±0.0086	223±15
323	0.5031±0.0104	310±18	523	0.3395±0.0093	209±16
348	0.5345±0.0083	329±14	548	0.3749±0.0113	231±19
373	0.5681±0.0121	350±21	573	0.4033±0.0083	249±14
398	0.6591±0.0086	406±15	598	0.4442±0.0098	274±17
423	0.7435±0.0187	458±32	623	0.4831±0.0131	298±22
448	0.5512±0.0186	340±32	648	0.5352±0.0101	330±17
473	0.4290±0.0132	264±23	673	0.5906±0.0149	364±26

When studying the temperature dependences of the heat capacity of $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$, abnormally sharp λ -like peaks probably associated with second-order phase transition, were observed at 423 K. This transition may be related to the cationic redistribution, modification of the thermal-expansion coefficient and modification of the magnetic moment of the synthesized tellurite (see Fig.).

Based on the experimental data, the equations, describing dependencies of heat capacity of the compound on temperature were calculated. Due to the fact that tellurite had the phase transition of the IInd type at 423 K, the dependency $C_p^0 \sim f(T)$ $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$ was described by three equations, which coefficients are shown in Table 2. An average random error component for all considered temperature intervals was used to determine coefficient errors in the equations of the temperature dependence of heat capacity $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$.

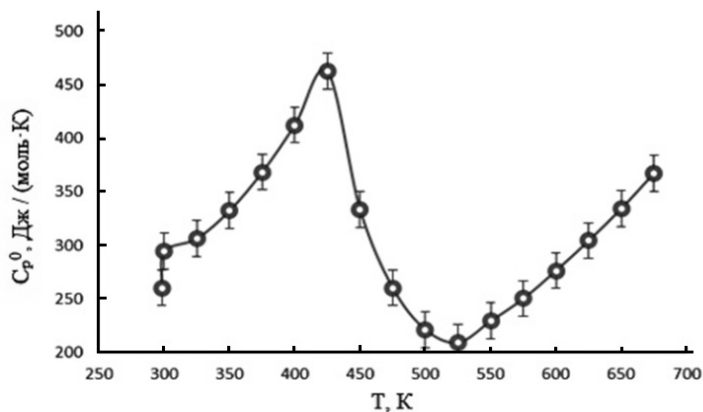


Figure. Temperature dependence of heat capacity $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$

Table 2

Coefficients of the equation of the temperature dependence of heat capacity
 $C_p^0 = a + bT + cT^2$, J/(mol·K) $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$

Coefficients			ΔT , K
a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$	
$-(1115.28 \pm 74.33)$	3177.27 ± 211.76	410.48 ± 27.35	298–423
$-(4737.36 \pm 315.53)$	6284.80 ± 418.86	4539.43 ± 302.54	423–523
$-(1164.69 \pm 77.62)$	1956.86 ± 130.42	958.52 ± 63.99	523–673

Since technical characteristics of the calorimeter IT-S-400 don't allow to calculate the value of the standard entropy $S^0(298.15)$ of the studied phases directly from the experimental data, it was valued by the method of ionic entropy increments of Cumok [8].

The temperature dependences of the thermodynamic functions of $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$ $S^0(T)$, $H^0(T)$ — $H^0(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$ based on the experimental data $C_p^0(T)$ and the calculated value $S^0(298.15)$ were calculated (Table 3).

Table 3

Temperature dependencies of thermodynamic functions $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$ at the interval of 298.15–675 K

T , K	$C_p^0(T) \pm \Delta$, J/(mol·K)	$S^0(T) \pm \Delta$, J/(mol·K)	$H^0(T) - H^0(298.15) \pm \Delta$ J/(mol·K)	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$ J/(mol·K)
298.15	260±17	266±8	–	266±8
300	294±20	279±27	600±40	277±27
325	306±20	303±29	8050±540	278±27
350	332±22	327±32	16000±1070	281±27
375	368±25	351±34	24730±1650	285±28
400	412±28	376±36	34470±2300	290±28
425	462±31	402±39	45390±3000	300±29
450	333±22	424±41	55040±3670	302±29
475	260±17	440±43	62360±4160	309±30
500	221±15	452±44	68310±4550	316±31
525	209±14	463±45	73630±4910	323±31
550	229±15	473±46	79100±5270	329±32
575	250±17	484±47	85090±5670	336±32
600	276±18	495±48	91660±6110	342±33
625	304±20	507±49	98890±6590	348±34
650	334±22	519±50	106860±7120	355±34
675	367±24	532±52	115620±7710	361±35

Errors of the temperature dependence of the thermodynamic functions, with account for the average random heat capacity error and accuracy of calculation of the standard entropy (~3 %), were determined.

Therefore, the new triple tellurite of the compound $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$ was synthesized for the first time by the method of ceramic technology from oxides La, Ni (II), Te (IV) and calcium carbonate. The temperature dependence of heat capacity $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$ was studied by the calorimetric method in the range of 298.15–673 K, the standard heat capacity is equal to $260 \pm 17 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. The dependence equations $C_p^0 \sim f(T)$ were established and thermodynamic functions were determined. The phased transition of the II^{nd} type was found the dependence curve $C_p^0 \sim f(T)$ at 423 K which indicates of the presence of valuable physical-chemical properties [9, 10]. Thermodynamic characteristics of the new tellurite can be the initial information arrays of basic reference books and data banks and are of interest for the chemical informatics.

References

- 1 Стародуб В.А. Тройные и четверные халькогениды на основе элементов IV группы / В.А. Стародуб // Успехи химии РАН. — 1999. — Т. 68, № 10. — С. 883–903.
- 2 Halasyamani P.Sh., Poeppelmeier K.P. // Chem. Mater. — 1998. — Vol. 10. — P. 2753.
- 3 Платунов Е.С. Теплофизические измерения и приборы / Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин. — Л.: Машиностроение, 1986. — 256 с.
- 4 Техническое описание и инструкция по эксплуатации ИТ-С-400. — Актыбинск: Актыбинский з-д «Эталон», 1986. — 48 с.
- 5 Спиридонов В.П. Математическая обработка экспериментальных данных / В.П. Спиридонов, Л.В. Лопаткин. — М.: Изд-во МГУ, 1970. — 221 с.
- 6 Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела / Л.А. Резницкий. — М.: Изд-во МГУ, 1981. — 183 с.
- 7 Robie R.A. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and (10^5 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures / R.A. Robie, B.S. Hewingway, J.K. Fisher. — Washington: United States Government Printing Office, 1978. — 456 p.
- 8 Кумок В.Н. Прямые и обратные задачи химической термодинамики / В.Н. Кумок. — Новосибирск: Наука, 1987. — С. 108.
- 9 Rustembekov K.T. Tellurites of some s-f elements: Synthesis, X-Ray Diffractions, and Electrophysical Properties / K.T. Rustembekov, A.T. Dyusekееva // Russ. J. Gen. Chem. — 2012. — Vol. 82, No. 8. — P. 1357–1360.
- 10 Rustembekov K.T. Heat capacity and Thermodynamic Functions of Thulium Tellurites in the Range of 298.15–673 K / K.T. Rustembekov, A.T. Dyusekееva, A.Zh. Bekturganova, B.K. Kasenov, V.N. Fomin // Russ. J. Phys. Chem. A. — 2016. — Vol. 90, No. 2. — P. 263–266.

А.Ж. Бектурганова, К.Т. Рүстембеков, Б.Қ. Қасенов, М. Стоев, А.А. Тойбек

298,15–673 К аралығында лантан үштік теллуриінің жылу сыйымдылығын калориметрлік зерттеу

Мақалада лантанның жаңа теллуриінің синтезі және жылу сыйымдылығын калориметрлік зерттеудің нәтижелері келтірілген. Қатты фазалық әдіспен алғаш рет лантан, никель (II), теллур (IV) оксидтері және кальций карбонатынан лантан үштік теллуриі синтезделді. Синтезделген қосылыстың тепе-теңдік құрамының түзілуі ДРОН-2,0 дифрактометрінде рентгенфазалық әдіспен бақыланды. РФА нәтижелері бойынша лантанның үштік теллуриі $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$ синтезделгені айқындалды. 298,15–673 К аралығында динамикалық калориметрия әдісімен синтезделген теллуриінің изобаралық жылу сыйымдылығы зерттелді. Тәжірибе мәліметтері негізінде қосылыс жылу сыйымдылығының температурадан тәуелділік теңдеулері шығарылды. $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$ жылу сыйымдылығының температурадан тәуелділігін зерттеу барысында 423 К температурада II-текті фазалық ауысуға жатуы мүмкін λ -тәрізді аномальді секіріс байқалды. $C_p^0(T)$ тәжірибелік мәндері және $S^0(298.15)$ есептелген мәні негізінде $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$ термодинамикалық функцияларының $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$, $\Phi^{\text{xx}}(T)$ температуралық тәуелділіктері есептелді.

Кілт сөздер: калориметрия, жылу сыйымдылық, лантан теллуриі, екінші текті фазалық ауысу, термодинамикалық функциялар.

А.Ж. Бектурганова, К.Т. Рустембеков, Б.К. Касенов, М. Стоев, А.А. Тойбек

Калориметрическое исследование теплоемкости тройного теллурита лантана в интервале 298,15–673 К

В статье приведены результаты синтеза и калориметрического исследования теплоемкости нового теллурита лантана. Впервые твердофазным способом из оксидов лантана, никеля (II), теллура (IV) и карбоната кальция синтезирован тройной теллурит лантана. Образование равновесного состава синтезируемого соединения контролировалось методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2.0. По результатам РФА установлено, что был синтезирован тройной теллурит лантана $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$. Методом динамической калориметрии в интервале 298,15–673 К исследована изобарная теплоемкость синтезированного теллурита. На основе экспериментальных данных рассчитаны уравнения, описывающие зависимости теплоемкости соединения от температуры. При исследовании зависимости теплоемкости $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$ от температуры при 423 К обнаружен резкий аномальный λ -образный скачок, связанный, вероятно, с фазовым переходом II рода. На основании опытных данных $C_p^0(T)$ и расчетного значения $S^0(298,15)$ вычислили температурные зависимости термодинамических функций $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$ $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$, $\Phi^{\text{ex}}(T)$.

Ключевые слова: калориметрия, теплоемкость, теллурит лантана, фазовый переход второго рода, термодинамические функции.

References

- 1 Starodub, V.A. (1999). Troinye i chetvernnye khalkogenidy na osnove elementov IB gruppy [Triple and quadruple chalcogenides based on elements of group IB]. *Uspekhi khimii RAN — Successes in Chemical Science. RAS*, 68(10), 883–903 [in Russian].
- 2 Halasyamani, P.Sh., & Poeppelmeier, K.P. (1998). *Chem. Mater*, 10, 2753.
- 3 Platonov, E.S., Buravoi, S.E. & Kurepin, V.V. (1986). *Teplofizicheskie izmereniia i pribory [Thermal Measurements and Devices]*. Leningrad: Mashinostroenie [in Russian].
- 4 *Tekhnicheskoe opisaniie i instruktsiia po ekspluatatsii IT-S-400 [Technical Description and Operation Manual for IT-S-400]*. (1986). Aktyubinsk: Aktyubinskii Zavod «Etalon» [in Russian].
- 5 Spiridonov, V.P., & Lopatkin, L.V. (1970). *Matematicheskaiia obrabotka eksperimentalnykh dannykh [Mathematical processing of experimental data]*. Moscow: Izdatelstvo MGU [in Russian].
- 6 Reznitskiy L.A. (1981). *Kalorimetriia tverdogo tela [Calorimetry of Solid Bodies]*. Moscow: Izdatelstvo MGU [in Russian].
- 7 Robie, R.A., Hewingway, B.S., & Fisher, J.K. (1978). *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and (10⁵ Paskals) Pressure and at Higher Temperatures*. Washington: United States Government Printing Office.
- 8 Kumok, V.N. (1987). *Priamyie i obratnyie zadachi khimicheskoi termodinamiki [Direct and Inverse Problems of Chemical Thermodynamics]*. Novosibirsk: Nauka [in Russian].
- 9 Rustembekov, K.T., & Dyusekeeva, A.T. (2012). *Russ. J. Gen. Chem.*, 82(8), 1357–1360.
- 10 Rustembekov, K.T., Dyusekeeva, A.T., Bekturganova, A.Zh., Kasenov, B.K., & Fomin, V.N. (2016). *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 90(2), 263–266.

М.М. Матаев¹, М.Р. Абдраймова¹, М.С. Саксена², А.Т. Кездикбаева³

¹Казахский государственный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан;

²Кембриджский университет, Англия;

³Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан
(E-mail: abdraimova87@mail.ru)

Синтез и рентгенографическое исследование сложных ферритов состава $\text{ViMe}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Ba}$)

Способом высокотемпературной твердофазной реакции синтезированы сложные оксидные фазы состава $\text{ViMe}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (где $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Ba}$). Методом рентгенофазового анализа впервые исследованы структуры ферритов, рентгенограммы синтезированных порошков индцированы методом гомологии. Определены типы сингонии, параметры элементарной ячейки, рентгенографические и пикнометрические плотности ферритов: $\text{ViBa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 10,8$; $c = 8,7 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{рент.}} = 7,31$; $\rho_{\text{пикн.}} = 7,11 \pm 0,06 \text{ г/см}^3$; $\text{ViCa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 5,5$; $c = 13,5 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{рент.}} = 7,31$; $\rho_{\text{пикн.}} = 7,24 \pm 0,04 \text{ г/см}^3$; $\text{ViMg}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 5,56$; $c = 13,83 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{рент.}} = 6,41$; $\rho_{\text{пикн.}} = 6,35 \pm 0,06 \text{ г/см}^3$. Корректность результатов индцирования ферритов подтверждается хорошим соответствием экспериментальных и расчетных значений обратных величин квадратов межплоскостных расстояний ($10^4/d^2$) и согласованностью величин рентгеновской и пикнометрической плотностей. Установлено, что синтезированные ферриты кристаллизуются в тетрагональной сингонии и имеют перовскитоподобную структуру. Проведен сравнительный анализ взаимосвязи параметров кристаллической решетки с параметрами кристаллических решеток исходных оксидов.

Ключевые слова: твердофазный синтез, рентгено-фазовый анализ, ферриты, сингония, рентгенографическая и пикнометрическая плотности, параметры элементарных ячеек.

Введение

В современной электронике применяются полупроводниковые материалы, их функционирование осуществляется за счет заряда электрона. Возрастающие требования к характеристикам приборов электроники ставят задачу поиска и внедрения в практику альтернативных материалов, работающих на неклассических принципах. Основой электроники будущего могут стать приборы спинтроники, в работе которых, помимо заряда электрона, участвует его спин [1]. В последние годы широкое применение в области спиновой электроники находят сегнетомагнетики — материалы, обладающие одновременно магнитным и электрическим упорядочением [2].

После открытия эффекта колоссального магнетосопротивления, который обусловлен неодинаковым рассеянием на ферромагнитных элементах двух групп электронов, различающихся ориентациями спинов. Для появления такого механизма необходимо, чтобы средние длины свободного пробега существенно различались для электронов с направлениями спинов «вверх» и «вниз». Такое перестроение реализуется в ферромагнитных материалах, в которых вследствие обменного расщепления 3d-зоны возникают различия в плотности занятых уровней электронов. На таком принципе основана работа магниторезистивных приборов, реализующих эффекты гигантского и туннельного магнетосопротивления [2, 3].

Из литературы известно, что мультиферроик состава ViFeO_3 обладает одновременно как электрической поляризацией, так и магнитным упорядочением. В последнее время значительно возрос интерес в связи с перспективами их применения в качестве рабочей среды в устройствах хранения и обработки информации. На основе мультиферроиков проводится широкий поиск новых материалов с сегнетоэлектрическими свойствами специфической электронной и магнитной структурами. Легированные перовскиты на основе феррита висмута нередко сочетают сегнетоэлектрические и слабоферромагнитные свойства при доминирующем антиферромагнитном упорядочении [4–6].

В данной работе изучены условия синтеза и рентгенографические характеристики сложных смешанных ферритов висмута, в которых ионы Vi^{3+} частично замещаются на ионы щелочноземельных металлов.

Экспериментальная часть

Новые поликристаллические сложные ферриты висмута синтезировали по керамической технологии. Исследуемые ферриты синтезированы твердофазным взаимодействием соответствующих по

стехиометрии смесей оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 марки (х.ч.) и карбонатов щелочно-земельных металлов квалификации (ос.ч.). Твердофазный синтез осуществляли на основании термических данных исходных компонентов и учитывали условия Таммана для керамических реакций. При предварительном отжиге смеси исходных компонентов тщательно перемешивали и перетирали в агатовой ступке, помещали в алундовые тигли и отжигали в селитовой печи. Отжиг проводили в четыре этапа. Первый этап — при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 ч, второй этап — при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 ч, третий этап — при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 ч, четвертый этап — при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч [7].

Результаты и обсуждения

Образование новых фаз контролировали методом рентгенофазового анализа, который проводили на рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku). Условия съемки: CuK_α -излучение; Ni-фильтр; $U = 30\text{ кВ}$; $I = 10\text{ мА}$; постоянная времени $\tau = 5\text{ с}$; $2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$. Дифракционные максимумы оценивали по стобалльной шкале. Рентгенограммы синтезированных поликристаллических порошков индцировали методом гомологии (гомолог — искаженный структурный тип граната) [8]. Пикнометрическую плотность ферритов определяли по методике [9]. Индифферентной жидкостью служил толуол. Плотность каждого феррита измеряли 4–5 раз и данные усредняли. В таблице приведены результаты индцирования рентгенограмм ферритов.

Т а б л и ц а

Индцирование рентгенограмм сложных ферритов

№ п/п	[$^\circ\text{Th.}$]	$d[\text{Å}]$	Int. [%]	$10^4/d^2_{\text{экс.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{теор.}}$
$\text{BiBa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$						
1	18,87	4,700	20,0	453	(2,0,0)	455
2	21,45	4,140	10,0	578	(2,0,1)	580
3	27,08	3,290	12,0	972	(2,1,1)	974
4	27,95	3,190	100,0	982	(2,0,2)	986
5	30,36	2,942	6,0	1155	(3,0,1)	1157
6	32,27	2,772	5,0	1301	(1,0,3)	1306
7	33,04	2,709	99,0	1362	(2,2,0)	1365
8	34,66	2,586	6,0	1495	(2,2,1)	1492
9	36,40	2,466	6,0	1644	(2,0,3)	1647
10	38,32	2,347	5,0	1801	(4,0,0)	1805
11	39,15	2,299	10,0	1892	(2,2,2)	1894
12	41,46	2,176	17,0	2111	(0,0,4)	2114
13	42,46	2,127	5,0	2210	(3,0,3)	2215
14	43,23	2,091	1,0	2287	(3,2,1)	2288
15	43,78	2,066	45,0	2341	(4,0,2)	2345
16	45,45	1,994	4,0	2515	(4,1,1)	2518
17	45,96	1,973	16,0	2568	(2,0,4)	2569
18	49,61	1,836	4,0	2966	(5,0,1)	2962
19	49,90	1,826	6,0	2999	(4,0,3)	2995
20	51,41	1,776	2,0	3170	(4,2,0)	3172
21	52,91	1,729	7,0	3345	(3,2,3)	3348
22	53,99	1,697	20,0	3472	(2,2,4)	3475
23	55,92	1,643	40,0	3704	(4,2,2)	3706
24	56,29	1,633	1,0	3749	(2,0,5)	3752
25	57,68	1,597	10,0	3920	(4,0,4)	3923
26	58,93	1,566	20,0	4077	(6,0,0)	4080
27	69,29	1,355	13,0	5446	(4,4,0)	5449

Продолжение таблицы

№ п/п	[°2Th.]	$d[\text{Å}]$	Int. [%]	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{теор.}}$
BiCa₃Fe₅O₁₂						
1	22,53	3,943	78,2	643	(0,1,2)	645
2	31,94	2,800	100,0	1275	(1,0,4)	1278
3	32,20	2,777	97,7	1296	(1,1,0)	1298
4	37,83	2,376	2,9	1771	(1,1,3)	1769
5	39,22	2,295	9,1	1898	(0,0,6)	1895
6	39,66	2,271	24,2	1938	(2,0,2)	1941
7	45,99	1,972	42,2	2571	(0,2,4)	2569
8	50,60	1,803	0,6	3076	(2,1,1)	3079
9	51,62	1,769	24,0	3195	(1,1,6)	3198
10	51,98	1,758	14,3	3235	(1,2,2)	3238
11	56,76	1,621	15,2	3805	(0,1,8)	3807
12	57,26	1,608	36,0	3867	(2,1,4)	3870
13	57,42	1,603	21,9	3891	(3,0,0)	3893
14	61,02	1,517	0,2	4345	(1,2,5)	4348
15	66,77	1,400	7,2	5102	(2,0,8)	5105
16	67,38	1,389	9,4	5183	(2,2,0)	5180
17	70,17	1,340	0,2	5569	(1,1,9)	5565
18	70,47	1,335	0,1	5610	(2,1,7)	5607
19	70,91	1,328	0,3	5670	(2,2,3)	5668
20	71,16	1,324	5,5	5704	(1,0,10)	5700
21	71,75	1,314	6,9	5791	(0,3,6)	5795
22	72,04	1,310	4,7	5827	(3,1,2)	5829
23	76,08	1,250	8,8	6400	(1,2,8)	6402
24	76,52	1,244	10,0	6461	(1,3,4)	6465
25	79,81	1,201	0,1	6932	(3,1,5)	6935
26	80,27	1,195	2,9	7002	(0,2,10)	7005
27	80,83	1,188	4,7	7085	(2,2,6)	7080
28	81,12	1,185	1,9	7121	(0,4,2)	7125
29	84,33	1,148	0,6	7587	(0,0,12)	7589
30	85,45	1,135	3,2	7762	(4,0,4)	7767
BiMg₃Fe₅O₁₂						
1	18,28	4,850	8,5	425	(1,1,1)	428
2	30,07	2,970	31,1	1133	(2,2,0)	1135
3	35,41	2,533	100,0	1558	(3,1,1)	1156
4	37,04	2,425	3,8	1700	(2,2,2)	1702
5	43,04	2,100	24,4	2267	(4,0,0)	2269
6	47,12	1,927	0,2	2693	(3,3,1)	2697
7	53,39	1,715	9,6	3399	(4,2,2)	3394
8	56,92	1,617	30,6	3824	(5,1,1)	3820
9	62,50	1,485	42,7	4534	(4,4,0)	4530
10	65,71	1,420	0,8	4959	(5,3,1)	4962
11	66,76	1,400	0,1	5102	(4,4,2)	5105
12	70,90	1,328	3,2	5670	(6,2,0)	5674
13	73,93	1,281	7,5	6093	(5,3,3)	6094
14	74,93	1,266	2,3	6239	(6,2,2)	6235
15	78,89	1,212	2,6	6807	(4,4,4)	6803
16	81,82	1,176	0,5	7230	(5,5,1)	7235
17	86,67	1,122	3,3	7943	(6,4,2)	7948
18	89,56	1,094	10,8	8355	(7,3,1)	8358
19	94,38	1,050	4,3	9070	(8,0,0)	9075
20	97,29	1,026	0,1	9499	(7,3,3)	9493
21	98,26	1,019	0,1	9630	(6,4,4)	9635

На основании индирования рентгенограмм синтезированных ферритов установлено, что ферриты кристаллизуются в тетрагональных структурах со следующими параметрами элементарных ячеек: $\text{BiBa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 10,8$; $c = 8,7 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{рент.}} = 7,31 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пикн.}} = 7,11 \pm 0,06 \text{ г/см}^3$; $\text{BiCa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 5,5$; $c = 13,5 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{рент.}} = 7,31 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пикн.}} = 7,24 \pm 0,04 \text{ г/см}^3$; $\text{BiMg}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 5,56$; $c = 13,83 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{рент.}} = 6,41 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пикн.}} = 6,35 \pm 0,06 \text{ г/см}^3$. Корректность результатов индирования ферритов подтверждается хорошим соответствием экспериментальных и расчетных значений обратных величин квадратов межплоскостных расстояний ($10^4/d^2$) (см. табл.), согласованностью величин рентгеновской и пикнометрической плотностей.

Заклучение

Способом высокотемпературной твердофазной реакции синтезированы сложные оксидные фазы состава $\text{BiMe}_3^{\text{II}}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (где $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Ba}$), методом рентгенофазового анализа впервые исследованы кристаллические характеристики смешанных ферритов и определены тип сингонии, параметры элементарной ячейки, рентгенографические и пикнометрические плотности. Установлено, что ферриты кристаллизуются в тетрагональной сингонии и структура относится к анионно-дефицитному перовскиту. Анализ параметров кристаллической структуры сложных ферритов показывает для фазы $\text{BiBa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ увеличение параметра a в два раза по сравнению с параметрами a исходного оксида висмута (III), а для других фаз эти параметры остаются равными, наблюдаются увеличения параметров по направлению c в 1,6 и 2,6 раза.

Список литературы

- 1 Иванов В.А. Спинтроника и спинтронные материалы / В.А. Иванов, Т.Г. Аминов, В.М. Новоторцев, В.Т. Калинин // Известия Академии наук. Сер. хим. — 2004. — № 11. — С. 2255–2303.
- 2 Karimi S. / S. Karimi, I.M. Reaney, Y. Han, J. Pokorny and I.J. Sterianou // Mater. Sci. — 2009. — Vol. 44. — P. 5102–5112. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3545-1>, CrossRef, CAS.
- 3 Valencia S. Interfacial effects in manganite thin films with different capping layers of interest for spintronic applications / S. Valencia, Z. Konstantinovic, D. Schmitz, A. Gaupp, Ll. Balcells and B. Martínez // Phys. Rev. B. — 2011. — Vol. 84. — P. 024413.
- 4 Cheong S.-W. Multiferroics: A magnetic twist for ferroelectricity / S.-W. Cheong, M. Mostovoy // Nature Materials. — 2007. — No. 6. — P. 13–20.
- 5 Matteppanavar S. Evidence for magneto electric and spin lattice coupling in $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ through structural and magnetoelectric studies / S. Matteppanavar, S. Rayaprol, K. Singh, V. Raghavendra Reddy, B. Angadi // J. Mater. Sci. — 2015. — Vol. 50. — P. 4980–4993.
- 6 Patel J. Nature of ferroelectric to paraelectric phase transition in multiferroic $0.8\text{BiFeO}_3-0.2\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics / J. Patel, A. Singh, D. Pandey // Journal of Applied Physics. — 2010. — Vol. 107. — 10.1063/1.3428410.
- 7 Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков. — М.: Химия, 1978. — 360 с.
- 8 Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. — М.: Изд-во МГУ, 1976. — 256 с.
- 9 Kivivilis S.S. Technics of measurement of density of liquids and solids / S.S. Kivivilis. — Moscow: Standartiz, 1959. — P. 199.

М.М. Матаев, М.Р. Абдраймова, С.М. Саксена, А.Т. Кездикбаева

$\text{BiMe}_3^{\text{II}}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Ba}$) күрделі ферриттерін синтездеу және рентгенографиялық зерттеу

Мақалада $\text{BiMe}_3^{\text{II}}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Ba}$) күрделі ферриттерін синтездеу және рентгенографиялық зерттеу қарастырылған. Қатты фазалық жоғары температуралы синтез әдісі арқылы күрделі ферриттердің фазасы синтезделді. Алғаш рет ферриттердің құрылысы рентгендік фазалық талдау әдісімен зерттелді, сингония типі, элементар ұяшық параметрлері, рентгенографиялық және пикнометрлік тығыздықтарының мәндері анықталды: $\text{BiBa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 10,8$; $c = 8,7 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{рент.}} = 7,31 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пикн.}} = 7,11 \pm 0,06 \text{ г/см}^3$; $\text{BiCa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 5,5$; $c = 13,5 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{рент.}} = 7,31 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пикн.}} = 7,24 \pm 0,04 \text{ г/см}^3$; $\text{BiMg}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 5,56$; $c = 13,83 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{рент.}} = 6,41 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пикн.}} = 6,35 \pm 0,06 \text{ г/см}^3$. Индирлеу нәтижелері жазықтықаралық қашықтықтың квадраттарының кері шамасының теориялық және тәжірибелік мәндері мен пикнометрлік және рентгенографиялық тығыздықтарының мәндерінің сәйкестігін көрсетті. Бастапқы заттардың кристалдық ұяшық параметрлері мен алынған күрделі ферриттердің кристалдық ұяшық параметрлері арасындағы байланысына салыстырмалы талдау жүргізілді.

Кілт сөздер: қатты фазалық синтез, рентгенфазалық талдау, ферриттер, сингония, рентгенографиялық және пикнометрлік тығыздық, элементар ұяшық параметрлері.

M.M. Matayev, M.R. Abdraimova, S.M. Saksena, A.T. Kezdikbayeva

Synthesis and X-ray analysis of complex ferrites $\text{BiMe}_3^{\text{II}}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Ba}$)

Complex oxides $\text{BiMe}_3^{\text{II}}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Ba}$) were synthesized with method of high-temperature solid-state reaction. Structures of ferrites were first investigated with X-ray diffraction, X-ray patterns of the synthesized powders were indicated with method of homology. Types of syngony, parameters of the unit cells, radiographic and density of ferrites determined by bottled method: $\text{BiBa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 10.8$; $c = 8.7 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{roent.}} = 7.31 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{picn.}} = 7.11 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$; $\text{BiCa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 5.5$; $c = 13.5 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{roent.}} = 7.31 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{picn.}} = 7.24 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$; $\text{BiMg}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $a = 5.56$; $c = 13.83 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{roent.}} = 6.41 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{picn.}} = 6.35 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$. The correctness of the results of indexing of ferrites is confirmed by good agreement between the experimental and calculated values of reciprocals of interplanar spacings squares ($10^4/d^2$) and the consistency of values of X-ray and densities determined by bottled method. It was found synthesized ferrites were crystallized in the tetragonal crystal and they had perovskite structure. A comparative analysis of the relationship between crystal lattice parameters with parameters of the crystal lattice of initial oxides and complex ferrites was carried out.

Keywords: solid-phase synthesis; X-ray phase analysis; ferrites; syngony; radiographic and micrometrically density; the unit cell parameters.

References

- 1 Ivanov, V.A., Aminov, T.G., Novotortsev, V.M., & Kalinnikov, V.T. (2004). Spintronika i spintronnye materialy [Spintronics and spintronic materials]. *Izvestiia Akademii nauk. Seriya khimiia — Proceedings of the Academy of Sciences. Series chemical*, 11, 2255–2303 [in Russian].
- 2 Karimi, S., Reaney, I.M., Han, Y., Pokorny, J., & Sterianou, I.J. (2009). *Mater. Sci.*, 44, 5102–5112. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3545-1>, CrossRef, CAS.
- 3 Valencia, S., Konstantinovic, Z., Schmitz, D., Gaupp, A., Balcells, L.I., & Martínez, B. (2011). Interfacial effects in manganese thin films with different capping layers of interest for spintronic applications. *Phys. Rev. B.*, 84, 024413.
- 4 Cheong, S.-W., & Mostovoy M. (2007). A magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials*, 6, 13–20.
- 5 Matteppanavar, S., Rayaprol, S., Singh, K., Raghavendra Reddy, V., & Angadi B. (2015). Evidence for magneto electric and spin lattice coupling in $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ through structural and magnetoelectric studies. *J. Mater. Sci.*, 50, 4980–4993.
- 6 Patel, J., Singh, A., & Pandey, D. (2010). Nature of ferroelectric to paraelectric phase transition in multiferroic $0.8\text{BiFeO}_3-0.2\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 107(10), 10.1063/1.3428410.
- 7 Tretyakov, Yu.D. (1978). *Tverdogaznye reakcii [Solid-phase reactions]*. Moscow: Khimiya [in Russian].
- 8 Kovba, L.M., & Trunov, V.K. (1976). *Rentgenofazovyi analiz [X-ray analysis]*. Moscow: Izdatelstvo MGU [in Russian].
- 9 Kivilis, S.S. (1959). *Technics of measurement of density of liquids and solids*. Moscow: Standartiz.

П.А. Абдуразова, М.С. Сатаев, Ш.Т. Қошқарбаева, Е.Б. Райымбеков, Ұ.Б. Назарбек

*М.О. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан
(E-mail: abdurazova-p@mail.ru)*

Металл емес бұйымдардың беттеріне қондырылған алтын, күміс және мыс нанобөлшектерінің бактерицидтік қасиеттерін зерттеу

Мақалада алтын, мыс және күміс металдарының бактерицидтік қасиеті зерттелді. Бактерицидтік қаптамалардың ерекшелігі — олардың қаттылық деңгейінің және тазалық сақтау қасиетінің жоғары екендігінде. Зерттеу жұмысында үлгі ретінде мақта матасы алынды. Алынған мақта мата үлгісіне алтын, күміс және мыс иондары фотохимиялық жолмен қондырылып, олардың бактерицидтік қасиеті зерттелді. Алтынның, күмістің және мыстың иондары металл емес материал бетіне енген соң, ол өзінің қасиетін сақтап тұратындығы белгілі. Мұндай қаптамалар мыңдаған бактерияларды жоюға қабілетті. Үлгілер алтын, күміс және мыс ерітіндісіне 1–3 мин салынып, одан кейін күн көзіне кептіру жолымен дайындалды. Өңделген үлгілердің бактерицидтік қасиетін зерттеу үшін екі түрлі жолмен зерттеу жұмысы жүргізілді: біріншіден, фотохимиялық жолмен өңделген үлгінің қалыпты жағдайдағы бактерицидтік қасиеті, ал, екіншіден, бетінде қаптауы бар үлгіні 3–5 рет дистилденген сумен жуылып болғаннан кейінгі бактерицидтік қасиеті. Фотохимиялық жолмен өңделген үлгілердің бетінде алынған алтын, күміс және мыс нанобөлшекті қаптамалар құрылымы заманауи қондырғы растрлі электронды микроскопта бақыланды. Зерттеу барысында фотохимиялық жолмен алынған алтын, күміс және мыс қаптаулары бар үлгілердің бактерицидтік қасиеті жоғары болатындығы анықталды.

Кілт сөздер: алтын, күміс, мыс, қабықша, бактерицидтік қасиеттер, фотохимия, мақта, мата, элементтік құрамы.

Kipicne

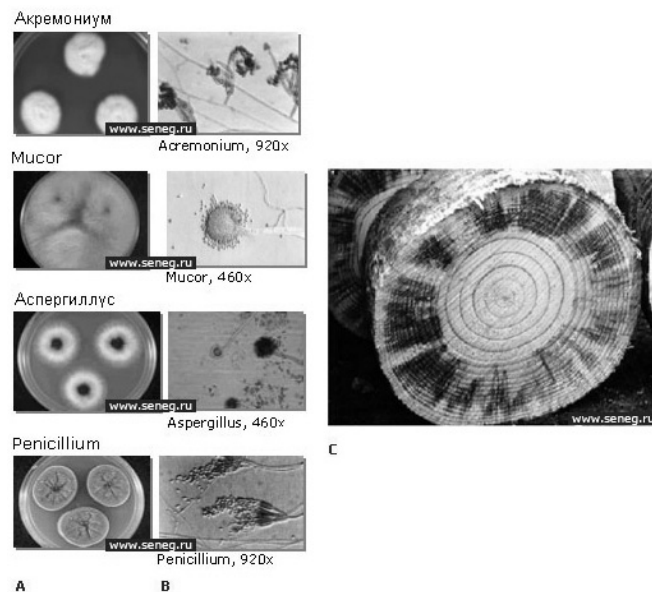
Ғылым мен техниканың дамуының салдарынан конструкторлық материалға сұраныс пен талаптар және шарттар көбейіп дами түсті. Сондай материалдардың ішіне әр түрлі металл және металл емес материалдарға енгізілген қаптамалар да кіреді.

Алтынның, күмістің және мыстың иондары металл емес материал бетіне енген соң, ол өзінің қасиетін сақтап тұрады. Яғни бактерицидтік нанокөмпазит болып табылады. Қаптама 700-ге жуық бактерияларды жоюға қабілетті. Алтынның, күмістің және мыстың иондары дәрілік препараттарға, тамақ өндірісінде, санитарлық тазалық саласында, түрлі емі табылмаған ауруларды емдеуде сұранысқа ие болып отыр. Сондықтан алтынның, күмістің және мыстың бактерицидтік қасиетке ие қаптамасын алудың практикалық қажеттілігі жоғары.

Алтын мен күмісті, мысты металл түрінде ерте кезден бастап бактерицидтік құрал ретінде қолдана бастаған. Күміс бактерицидтік және емдеу құралы ретінде мыңдаған жылдар бойы жер шарының барлық жерінде қолданған. Мыс пен оның құймаларының бактерицидтік қасиеті адамзатқа ерте кезден бастап белгілі болған. 2008 ж. ұзақ зерттеулер арқасында Қоршаған ортаны қорғау Федералды агенттігі мыс және оның құймаларына бактерицидтік атақ берді. Бактерицидтік қасиеті жоғары күміс пен алтынның бөлігі көлемінің қысқаруына байланысты ұлғаяды. Күмістің ерітіндісіне өте аз мөлшерде алтынның ерітіндісін қосу арқылы олардың қоспасын алып, ол ерітіндіге металл және металл емес үлгілерді батырып, үлгі бетіне фотохимиялық жолмен қаптау алғанда, алтын мен күмістің нанобөлшегі пайда болады. Үлгі бетінде пайда болған нанобөлшектің бактерицидтік қасиеті жоғары, яғни ауадағы бактерияларға қарсыластығы күшті. Алтын мен мыстың қосылуына байланысты бактерицидтік сулы ерітіндісін алу жолы ерте кезден белгілі. Мысалы: шумерлік мәдениетті зерттегенде күміс пен мыстың қоспасынан жасалған емдеуге арналған темір ыдыстар табылған [1]. Қазіргі заманда бактерицидтік қасиеті бар алтын мен күміс нанобөліктері түрлі медициналық және тұрмыстық арнайы тағайындалған. Мұндай материалдарды медицинада сүлгі, операцияға арналған жіптер, әскери және спорттық киімдер, қару-жарақтарды қаптайтын құралдар, бөтен микроағзалардан қорғайтын маталар, жиі аяқ терлетпейтін шұлық жасайды. Ақпарат бойынша күміс нанобөлшегі бар шұлықтар дүниежүзілік космостық станцияда ғарышкерлер киеді, ол Ресейде шығарылады.

Микроорганизмдердің айтарлықтай кең және әр түрлі тобын бактериялар құрайды. Олар табиғатта ең кеңінен таралған микроағзалар тобына жататынын және сол арада өте үлкен я алуан түрлі болатын, дүниедегі микроскопиялық тірі ағзаларға жататын дарақтар болып табылады [2].

Бактерияларды бейнесіне қарай үш түрге бөледі: шар тәрізді, таяқша тәрізді және бүгілген. Ең ұсақ түріне шар тәрізді бактерияларды кокка (*Coccus*), моно- немесе микрококка (*Micrococcus*), диплококка (*Diplococcus*) жатқызады. Олардың мөлшерлері ең кемінде 0,1 мкм (яғни 0,0001 мм) болады. Ал, таяқша тәрізді бактериялар — бұл ең көп және әр түрлі топтағы бактерия. Таяқша тәрізді бактерияларды клетка көлеміне, оның орналасуына, жасуша соңының байқалуына, жгуттардың бар, жоқтығына байланысты ажыратады (1-сур.). Таяқша тәрізді бактериялардың клеткаларының қалыңдығы орташаланған есеппен 0,5–1 мкм, ұзындығы 2–3 мкм; сол арада кәдімгі «алып» болатын түрлері де кездесеуі мүмкін; олардың диаметрлері орташаланған есеппен 5,0–10 мкм; ұзындығы 30–100 мкм. Бүгілген бактериялар клетка бейнесіне және айналым санына байланысты вибриондар, спиральдар, спирохетті деп үшке бөлінеді [3].



1-сурет. Зеңдер қаптамасының суды жұтуына және ауаның ылғалдылығына тәуелділігі

Қазіргі ғылыми дәлелдер бойынша, заттың өте кішкентай бөлшегін алсақ, онда мүлдем басқа жаңа қасиетке ие бола алады. Өлшемдері 1–100 нм (10^{-9} м) аралығында болатын бөлшектерді нанобөлшектер деп атайды [4].

Нанобөлшекті үлкен материалдың кішкене ғана бөлшегі деп қарастыру қабылданған. Металл нанобөлшектерінің химиялық қасиеттерінің ең негізгі ерекшеліктері — олардың жоғарғы реакциялық қабілеттілігі, иондық және атомдық алмасуға да жоғары бейімділіктілігі. Сондықтан зертханада алынатын металл нанобөлшектерін мицеллярлы немесе сулы ерітінділер түрінде қолдануға болады, яғни әр түрлі материалдарды модификациялау үшін, металдың нанобөлшектерін адсорбция жолымен жағамыз. Сондықтан әр түрлі беттерде адсорбцияланатын зат бөлшектері (молекулалар, атомдар, иондар) беттік қатынас түзуі мүмкін. Ал, бұл таңғажайып қасиеттерге ие жаңа заттар мен материалдар алуға жол ашады [5, 6].

Тәжірибелік бөлім

Фотохимиялық жолмен өңделген алтын, күміс және мыс тұздарының ерітіндісіне батырылған металл емес үлгілердің бактерицидті қасиеттерін зерттеу.

Бактерицидті қаптамалардың маңызды ерекшелігі — олардың қаттылық деңгейінің және тазалық сақтауда жоғарылығында. Таза қаптамалармен салыстырғанда бірнеше есе, кейде он есе жоғары болып келеді. Зерттеу жұмысында үлгі ретінде мақта матасы алынды. Үлгілерді 1–3 мин ерітіндіге батырып, күн көзіне қойып кептірдік. Кептірілген үлгілердегі алтын, күміс және мыс қаптамасының бактерицидтік қасиетіне зерттеулер жүргізілді. Фотохимиялық жолмен өңделген үлгілердің осы қасиетін зерттеу үшін 1 л дистилденген суға 40 г агар ұнтағын салып, 2 мин қайнатамыз. Оны

мақталы дәкеден сүзіп сүзгілеуден өткіземіз және залалсыздандырамыз. Дайын болған ортаны 40–50 °С салқындатамыз да, Петри табақшасына 4–6 мл ерітіндісін құямыз және зерттелетін үлгілерді ерітіндіге батырамыз.

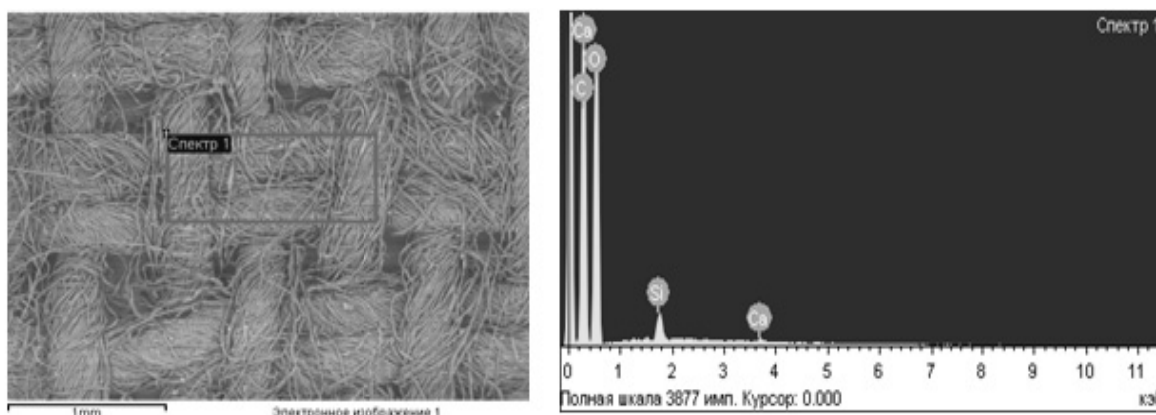
Нәтижелерді талқылау

Зерттеу жұмысын жүргізу барысында біз бірнеше үлгілерді алдық. Алынған қаптамалардың құрамын зерттеу мақсатында РЭМ (расторлы электронды микроскоп) арқылы зерттеулер жүргізілді. Олардың элементтік құрамын, салмақтық және пайыздық көрсеткіштерін талдадық. Талдау нәтижелері 1–4 кестелерде көрсетілген. Сондай-ақ алынған үлгілерге микроқұрылымдық талдау жүргізілді, нәтижесі төмендегі суреттерде көрсетілген. 2-суретте өңделмеген мақта мата үлгісі, ал 4-, 6- және 8-суреттерде фотохимиялық жолмен өңделген мақта мата бетінде алтын, күміс, мыс қаптаулары алынған үлгілер бейнеленген. 3-суретте күн сәулесімен өңделмеген бактерицидтік қабығы жоқ бастапқы мақта мата үлгісі, суретте көріп тұрғанымыздай микроағзалардың үлгіде және оның айналасында түзілгені байқалып тұр. Ал, 5-, 7-, 9-суреттерде алтын, күміс және мыс ерітінділеріне батырылған, күн сәулесімен өңделген үлгілердің бактерицидтік қасиетіне зерттеу жұмыстары жүргізілді. Суреттен көріп тұрғанымыздай, мұнда микроағзалардың үлгі бетінде түзілмегенін көруімізге болады.

1 - кесте

Бастапқы үлгінің элементтік құрамы, салмақтық және атомдық көрсеткіші

Элемент	Салмақтық, %	Атомдық, %
C	45,89	53,31
O	52,84	46,09
Si	1,07	0,53
Ca	0,20	0,07
Барлығы	100,00	



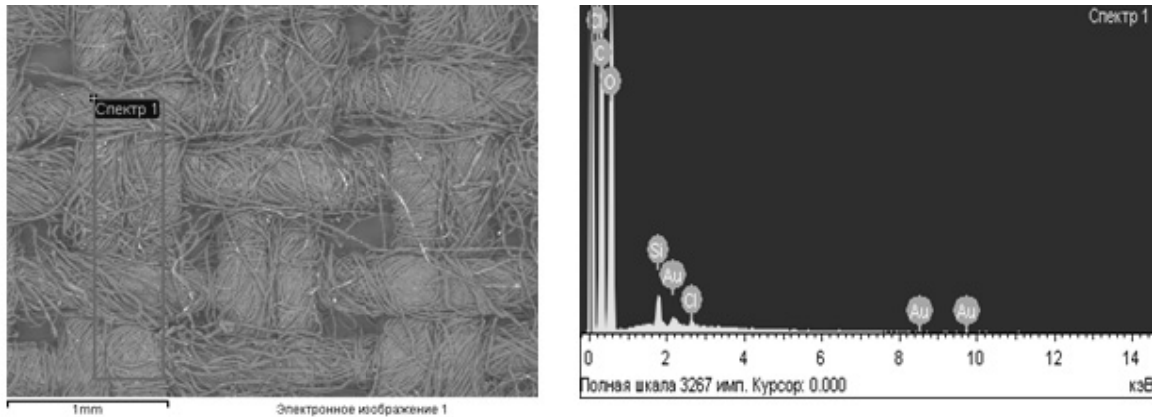
2-сурет. Бастапқы матаның зерттеуге дейінгі элементтік және салмақтық микроқұрылымдық талдауы



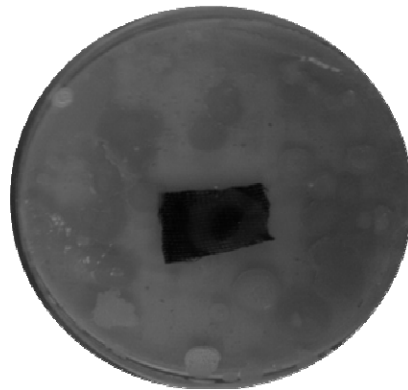
3-сурет. Бактерицидтік қабығы жоқ мақта мата үлгісі

Алтынмен қапталған күн көзіне кептірілген үлгінің элементтік құрамы, салмақтық және атомдық көрсеткіші

Элемент	Салмақтық, %	Атомдық, %
C	47,83	55,64
O	50,07	43,73
Si	0,97	0,48
Cl	0,20	0,08
Au	0,93	0,07
Барлығы	100,00	



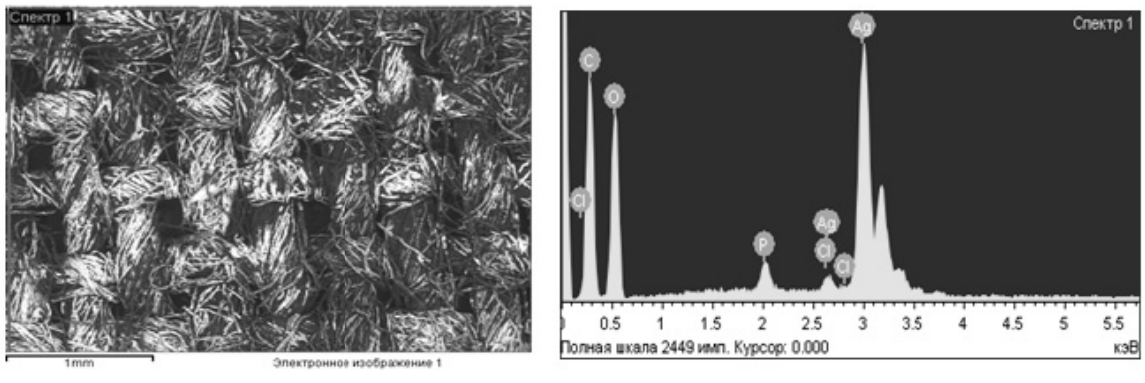
4-сурет. Күн көзіне кептірілген алтын қабықшасымен қапталған матаның элементтік және салмақтық микроқұрылымдық талдауы



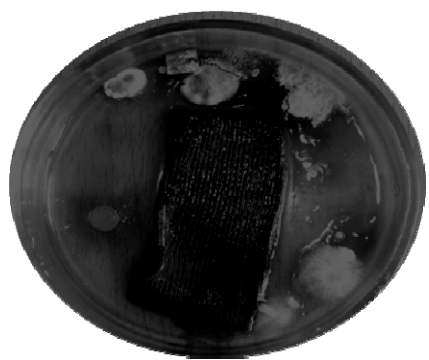
5-сурет. Алтын қабықшасымен қапталған мақта мата үлгі

Күміс қабықшасымен қапталған күн көзіне кептірілген үлгінің элементтік құрамы, салмақтық және атомдық көрсеткіші

Элемент	Массалық, %	Атомдық, %
C	26,59	54,06
O	21,84	32,15
P	1,78	1,35
Ag	47,79	10,43
Барлығы	100,00	



6-сурет. Күміс қабықшасымен қапталған матаның элементтік және салмақтық микроқұрылымдық талдауы

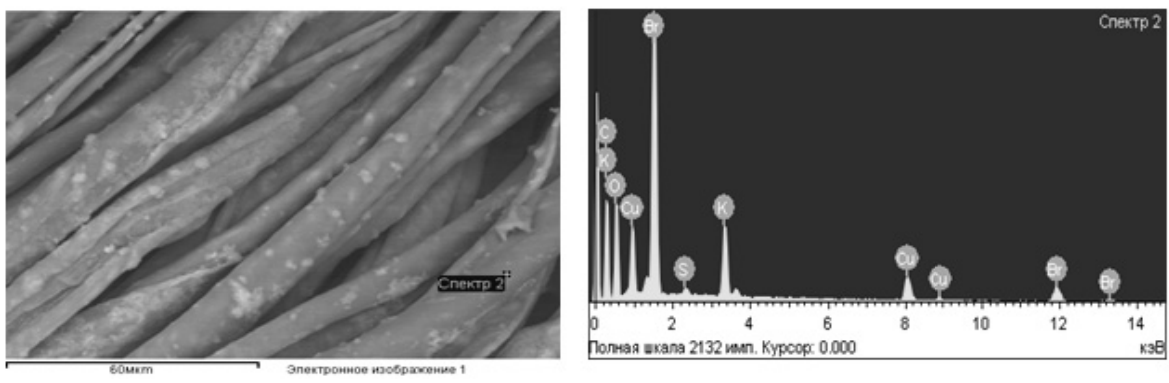


7-сурет. Күміс қабықшасымен қапталған мақта мата үлгісі

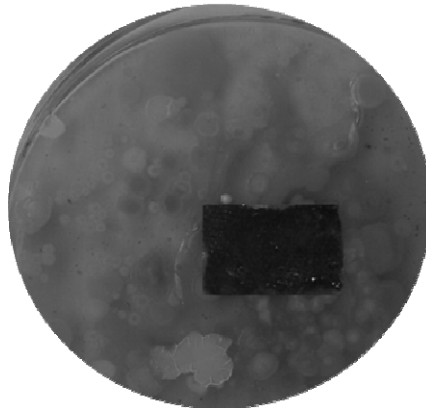
4 - к е с т е

Мыс қабықшасымен қапталған күн көзіне кептірілген үлгінің элементтік құрамы, салмақтық және атомдық көрсеткіші

Элемент	Массалық, %	Атомдық, %
C	45,67	54,33
O	20,66	44,06
S	0,34	1,06
K	4,14	0,15
Cu	12,63	0,19
Bг	16,56	0,20
Барлығы	100	



8-сурет. Мыс қабықшасымен қапталған матаның элементтік және салмақтық микроқұрылымдық талдауы



9-сурет. Мыс қабықшасымен қапталған мақта мата үлгісі

Жоғарғы суреттен көріп тұрғанымыздай, өңделген үлгілерде микроағзалардың түзілгені байқалмайды. Яғни, фотохимиялық жолмен металл емес материалдардың беттерінде алынған алтынның, күмістің және мыстың нанобөлшектерінің бактерицидті қасиеті бар екендігі нақтыланды.

Қорытынды

Осылайша, мақалада алтын, мыс және күмістің ерітінділеріне батырылған үлгілерді фотохимиялық жолмен өңдегенде, бұл үлгілердің беттерінде металдардың нанобөлшектері пайда болғаны РЭМ алынған нәтижелерге сай келеді. Алынған үлгілерге бөлме температурасында микроағзаларға тұрақтылығы зерттелді. Нәтижесінде фотохимиялық жолмен алынған алтын, мыс және күміс қаптаулары бар мақта мата материалдарының беттерінде микроағзалардың түзілмегені анықталынды. Алтын, мыс және күмістің нанобөлшектері бар мақта мата үлгілері медицинада, авиацияда және конструкциялық материалдар қолданылатын салаларда микробтардың және бактериялардың жойылуына немесе көбею қарқындылығын азайтуда үлкен роль атқарады.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Букина Ю.А. Получение антибактериальных текстильных материалов на основе наночастиц серебра посредством модификации поверхности текстиля неравновесной низкотемпературной плазмой / Ю.А. Букина, Е.А. Сергеева // Вестн. Казан. технол. ун-та. — 2012. — № 7. — С. 125–128.
- 2 Ji X. Immunoassay using the probe-labeled Au/Ag core-shell nanoparticles based on surface enhanced Raman scattering / X. Ji, Sh. Xu, L. Wang, M. Liu, K. Pan, H. Yuan, L. Ma, W. Xu, J. Li, Y. Bai, T. Li // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. — 2005. — Vol. 257, No. 258. — P. 171–175.
- 3 Devarajan S. Phase transfer of Au–Ag alloy nanoparticles from aqueous medium to an organic solvent: effect of aging of surfactant on the formation of Ag-rich alloy compositions / S. Devarajan, B. Vimalan, S. Sampath // J. Colloid Interface Sci. — 2004. — Vol. 278. — P. 126–132.
- 4 Satayev M. Obtaining of decorative coatings of the «crystallite» type on metallic and nonmetallic surface / M. Satayev, Sh. Koshkarbayeva, A. Tukibayeva, E. Tuleshova // Asian Journal of Chemistry. — 2013. — Vol. 25. — P. 10301–10304.
- 5 Абдуразова П.А. Металл және металл емес бұйымдардың беттерінде мыс галидтерін фотохимиялық әдіспен қондыру үрдісін зерттеу / П.А. Абдуразова, М.С. Сатаев, Ш.Т. Қошқарбаева // ҚазҰЗТУ хабаршысы. — 2016. — № 6(118), 36–39-б.
- 6 Абдуразова П.А. Диэлектрлі бұйымдардың беттеріне алтын металын қондыру әдісі / П.А. Абдуразова, М.С. Сатаев, Ш.Т. Қошқарбаева // ҚазҰЗТУ хабаршысы. — 2016. — № 6(118). — 105–108-б.

П.А. Абдуразова, М.С. Сатаев, Ш.Т. Қошқарбаева, Е.Б. Райымбеков, У.Б. Назарбек

Исследование бактерицидных свойств наночастиц меди, золота и серебра, нанесенных на поверхности неметаллических изделий

В статье исследованы бактерицидные свойства металлов золота, серебра и меди. Особенности бактерицидных покрытий в их твердости и свойстве сохранения чистоты. В исследовании в качестве образца была взята хлопчатобумажная ткань. На образец хлопчатобумажной ткани были нанесены ионы золота, серебра и меди и исследованы их бактерицидные свойства. После внедрения ионов золота, серебра и меди на поверхность неметаллического материала известно, что она сохраняет свои

свойства. Такие покрытия способны уничтожать тысячи бактерий. Образцы были подготовлены их погружением в раствор золота, серебра и меди на 1–3 мин, затем были высушены на солнце. Для исследования бактерицидных свойств обработанных образцов были выбраны два метода: во-первых, бактерицидные свойства образцов, обработанных фотохимическим путем в обычных условиях, во-вторых, бактерицидные свойства образцов после 3–5-разовой промывки дистиллированной водой. Структура полученных фотохимическим методом покрытий золота, серебра и меди на поверхности образцов были исследованы на растровом электронном микроскопе. В ходе исследования были обнаружены высокие бактерицидные свойства образцов с покрытиями золота, серебра и меди, полученных фотохимическим путем.

Ключевые слова: золото, серебро, медь, покрытие, бактерицидное свойство, фотохимия, хлопчатобумажная ткань, элементный состав.

P.A. Abdurazova, M.S. Satayev, Sh.T. Koshkarbayeva, Ye.B. Raiymbekov, U.B. Nazarbek

Research of bactericidal properties of nanoparticles of copper, gold and silver deposited on the surface of non-metallic products

The article investigates the antibacterial properties of the metals gold, silver and copper. Features antibacterial coatings their hardness and property, the preservation of purity. In the study, as the sample was taken in a cotton cloth. For a sample of cotton fabric was applied to the ions of gold, silver and copper, were investigated for their bactericidal properties. After the intrusion of ions of gold, silver and copper on the surface of non-metallic material is known that it retains its properties. Such coatings are able to destroy thousands of bacteria. The samples were prepared by immersion in a solution of gold, silver and copper for 1–3 min, then was dried with a solar beam. To study the bactericidal properties of treated samples were selected two methods of research: first, the bactericidal properties of the samples processed by photochemical way under normal conditions, and secondly, the bactericidal properties of the samples after 3–5 single rinsing with distilled water. The structure obtained by the method of photochemical coatings of gold, silver and copper on the surface of samples were investigated in scanning electron microscope. In the course of the study revealed high bactericidal properties of the samples with coatings of gold, silver and copper obtained by photochemical way.

Keywords: gold, silver, copper, coating, bactericide, photochemistry, cotton fabric, elemental composition.

References

- 1 Bukina Yu.A., & Sergeev E.A. (2012). Poluchenie antibakterialnykh tekstilnykh materialov na osnove nanochastitc serebra posredstvom modifikacii poverkhnosti tekstilia neravnovesnoi nizektemperaturnoi plazmoi [Preparation of antibacterial textiles based on silver nanoparticles by modifying the surface of textile non-equilibrium low-temperature plasma] *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta — Bulletin of Kazan Technological University*, 7, 125–128 [in Russian].
- 2 Ji, X., Xu, Sh., Wang, L., Liu, M., Pan, K., & Yuan, H., et al. (2005). Immunoassay using the probe-labeled Au/Ag core-shell nanoparticles based on surfaceenhanced Raman scattering. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 257(258), 171–175.
- 3 Devarajan, S., Vimalan, B., & Sampath, S. (2004). Phase transfer of Au–Ag alloy nanoparticles from aqueous medium to an organic solvent: effect of aging of surfactant on the formation of Ag-rich alloy compositions. *J. Colloid Interface Sci.*, 278, 126–132.
- 4 Satayev, M., Koshkarbayeva, Sh., Tukibayeva, A., & Tuleshova E. (2013). Obtaining of decorative coatings of the «crystal-lite» type on metallic and nonmetallic surface. *Asian Journal of Chemistry*, 25, 10301–10304.
- 5 Abdurazova, P.A., Sataev, M.S., & Koshkarbayeva Sh.T. (2016). Metall zhane metall emes buiymdardyn betterinde mys galidterin fotokhimiialyk adispen kondyru urdisin zertteu [Investigation of application of copper halides to metallic and non-metallic products photochemical method]. *KazUZTU khabarshysy — Herald of KazNRTU*, 6(118), 36–39 [in Kazakh].
- 6 Abdurazova, P.A., Sataev, M.S., & Koshkarbayeva, Sh.T. (2016). Dielektrli buiymdardyn betterine altyn metalyn kondyru adisi [Method of Application of gold on the surface of the dielectric materials]. *KazUZTU khabarshysy — Herald of KazNRTU*, 6(118), 105–108 [in Kazakh].

П.А. Абдуразова, М.С. Сатаев, Ш.Т. Қошқарбаева, Е.Б. Райымбеков, Ұ.Б. Назарбек

*М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан
(E-mail: abdurazova-p@mail.ru)*

Диэлектрлі материалдардың беткі қабатына қапталған металл қабықшалардың қалыңдығын анықтау әдісі

Мақалада қаптама қалыңдығын өлшеудің әр түрлі әдістерінің артықшылықтары мен кемшіліктері келтірілген. Қазіргі кездегі ғылымның дамуында уақытты үнемдеу негізінде заманауи қондырғылардың көмегімен қаптамалардың қалыңдығын өлшеу, дәлдікті және қаптама құрылымын, оның қасиетін нақты анықтауға мүмкіндік береді. Зерттеу жұмысында диэлектрлі материалдардың беткі қабатына фотохимиялық әдіспен төселген ультраұсақ қаптамалардың қалыңдығын анықтаудың жолдары зерттелген. Үлгі ретінде алынған диэлектрлі материалды 10–15 с алтын ерітіндісіне батырып және күн көзіне 50–60 мин кептірілген. Ол үлгіні герметикалық камераға орналастырып, сіңірілуі аяқталғанға дейін газ тәрізді фосфинді жібереміз, нәтижесінде сорбциялық қабаттың түзілгенін көруге болады. Сондықтан үлгі бетіндегі қаптаманың қалыңдығы сорбциялық қабаттағы алтын хлоридінің концентрациясына тәуелді болады. Өңделген диэлектрлі материалдардың бетіне фотохимиялық әдіспен төселген қаптамалар үшін, қаптамалардың төсеуге дейінгі және төсегеннен кейінгі жіптерді үлгілердің электронды суреттерін алу арқылы қаптамалар қалыңдығы өлшенді. Бастапқы және өңделген үлгіні растрлі электронды микроскоп арқылы зерттеу жүргізіп, электрондық суреттерін алу арқылы қаптамалардың қалыңдығын өлшеуге болатындығы дәлелденген.

Кілт сөздер: қаптама қалыңдығы, сорбция, фосфин, алтын хлориді, наноөлшем, нанобөлшек, диэлектрлі материал.

Kipicne

Ғылым мен техниканың дамуының салдарынан конструкторлық материалдарға сұраныс пен талаптар және шарттар көбейіп, дами түсті. Сондай материалдардың ішіне диэлектрлі материалдарға енгізілген қаптамалар кіреді. Диэлектрлі материалдарды сыртқы ортаның әсерінен сақтау үшін оның бетін осы ортаға төзімді заттармен қаптайды. Сондықтан диэлектрлі материалдардың бетін металл қабықшаларымен қаптау және олардың қалыңдығын анықтаудың тиімді әдістерін зерттеу өзекті мәселелердің бірі болып табылады.

Объектіге әсер ету дәрежесі бойынша қаптаманың қалыңдығын бақылау әдістері екі топқа жіктеледі: бұзбайтын бақылау және бұзылатын (соның ішінде квазибұзылатын да, яғни өлшеу объектісінің қайтарымсыз бүлінуіне әкеп соғады). Бұзбайтын бақылау әдістерін біртүрлі бұйымдарды көлемді санының 100 % бақылауы қажет өндірістерде, сонымен қатар аз формалы, күрделі құрылымды, құны жоғары бұйымдарды өндіруде қолданады [1].

Бұйымды бұзуы бар қаптамалардың қалыңдығын бақылау әдістері тек қаптаманың бұзылуына әкеп соғатын химиялық-физикалық әдістерге жіктеледі.

Қаптаманың қалыңдығын өлшеуді бұзбайтын әдістер:

Электромагнитті әдістер [2]. Әрекет ету принципі магнитті және ферромагнитті бұйым арасындағы тұрақты магнитті тартылу күшінің магнитті емес саңылау өлшем бірлігіне тәуелділігіне немесе магнит тартылу күшінің ферромагнитті қабаттың қалыңдығына тәуелділігіне негізделген.

Әдістің кемшіліктеріне беткі қабаттың біркелкі еместігі, негізінің өлшемдік формалары және олардың магниттік қасиеттерін өлшеу нәтижелеріне тәуелділігін жатқызуға болады.

Магнитоиндукционды әдістер [2]. Бұл әдістер әлдеқайда жаңа. Олардың негізіне қаптаманың қалыңдығын өлшеудегі индукционды түрөзгерткіштің сигналдық орамының ЭҚК өзгерісін тіркеу жатады. Алайда аталмыш әдісті қолданғанда да нәтиже тетіктің қалпына байланысты. Жұқа қаптамаларды өлшегенде де қателік артады. Арнайы құрылымы бар аз пішінді түрөзгерткішті қолдану, күрделі құрылымды және беткі қабатты өңдеудің тазалығы төмен бұйымдардың қаптамасын бақылауды қамтамасыз етеді.

Құйынтукты әдісі [3]. Құйынтукты әдістің негізіне қондырма типтес түрөзгерткіш арқылы құйынтуктардың екіншілік өрісін қоздыру және тіркеу жатады. Жоғары әмбебаптықты қамтамасыз ету үшін электромагнитті ауытқулардың жиілігін 1–2 мГц мәнге тең деп алады. Материалдың және объекті құрылымының әсер етуі арнайы әдістермен жойылады.

Радиометриялық әдіс [4]. Бұл β -сәулелендіру үшін оксидті қабықшалардың қалыңдығын анықтайтын қайтарымды шашыратуы бар кең тараған әдіс. Сондай-ақ бұл әдіс арқылы металды және диэлектрлі материалдардан жасалған кез келген қаптамалардың қалыңдығын өлшеуге болады. Әдіс жылдам, нақты, ыңғайлы. Қандай да бір ортада жылжи отырған β -бөлшектердің ағымы өзінің қозғалыс бағытын кері бағытқа қарай бейімдегенде оның ағымы артады да, кері шашыратылған β -сәулелендірудің тығыздығы өседі. Алайда осымен бірге бөлшек энергиясы мен затқа сіңірілу мүмкіншілігі де артады. Сондықтан қалыңдық артқан сайын ағымның өсуі бәсеңдейді және қанығу қалыңдығы деп аталатын шектік мәнге жетеді. Қанығу қалыңдығының мәні ортадағы атомдардың реттік нөміріне байланысты. Бұл қаптама қалыңдығын анықтауға мүмкіндік береді. Қаптама қалыңдығы 0–4 мкм болғанда ауытқу мәні 6,25 % құрайды.

Химиялық әдістер [5]. Әдіс қаптама аумағының сәйкесінше электролитте тұрақты ток әсерінде анодты ерітуге негізделген. Қаптаманы ерітуге жұмсалған электр қуатының саны осы қаптама қалыңдығына пропорционалды. Әдіс арқылы өткізуші, жартылай өткізуші диэлектрлік материалдарға қапталған бір- және көпқабатты қаптамалардың қалыңдықтарын бақылауға болады. Тетікте қолданылатын электролиттер қаптама заттарына химиялық индиферентті және тетік көлемі арқылы электр зарядын тасымалдауға және оның көлемдік кедергісін анықтауға ғана қатысады.

Электролиттің аниондары 100 % жақын немесе тең мәнге ие ток бойынша шығымымен орын алатын ерітудің электрохимиялық реакциясына қатысады. Осы негіздерде жасақталған қалыңдық өлшеуіштер диаметрі 1–3 мм тең бөлек аймақтарды тандалымды еріту арқылы қаптаманың қалыңдығын анықтауға мүмкіндік береді.

Гравиметриялық әдіс [1]. Әдіс бұйымды қаптауға дейін және кейін аналитикалық таразыда өлшеуге негізделген. Бұл әдіс жеткілікті дәрежедегі дәлдігі бар ұсақ бұйымдарға арналған (жалпы массасы 200 г көп емес).

Қаптаманың орташа қалыңдығы келесі формула бойынша есептеледі (мкм):

$$P_{op} = (m_1 - m_2) \times \frac{10000}{S},$$

мұндағы m_1 — бұйымның қабатты қаптағаннан кейінгі массасы, г; m_2 — бұйымның қабатты қаптағанға дейінгі массасы, г; S — қаптама бетінің ауданы, см²; ρ — қаптама металының тығыздығы, г/см³.

Аралас қаптамалардың қалыңдығын тек тура өлшеу әдісі бойынша ғана анықтауға болады. Сондықтан әдістің мәні бұйымды қаптауға дейінгі және қаптаудан кейінгі өлшемдерін өлшеуде болып табылады. Өлшеу жұмыстарын микрометр немесе оптиметр көмегімен жүзеге асырады. Микрометр көмегімен тек ірі болып келетін қаптамаларды өлшейді (ауытқушылық ± 10 мкм). Сондай-ақ көлденең тілімтаста қаптаманың қалыңдығын өлшеуге негізделген металлографиялық әдісті де қосуға болады [1]. Өлшеулерді қажетті ұлғайтымдықты қамтамасыз ететін металлографиялық микроскоптарда жүргізеді.

Жоғарыда аталып өткен барлық әдістер біркелкі металл немесе металл емес қаптамаларға арналған. Сонымен қатар көрсетілген әдістер қалыңдығы бірнеше микрометр ғана болатын немесе белгілі бір қаптамалар түріне ғана қолданылады. Әсіресе бұл әдістер диэлектрлі материалдардың бетіне химиялық немесе фотохимиялық әдіспен төселген ультраұсақ қаптамалардың қалыңдығын анықтауда қиындық туғызады.

Сондықтан диэлектрлі материалдардың бетіне фотохимиялық әдіспен төселген қаптамалар үшін, қаптамалардың төсеуге дейінгі және төсегеннен кейінгі жіптәрізді үлгілердің электронды суреттерін алу арқылы қаптамалар қалыңдығын өлшеудің әдісін жасаған болатынбыз. Қаптаманы төсеу нәтижесіндегі жіп диаметрінің өзгеруінен төселген қаптаманың қалыңдығын анықтауға болады. Осы орайда жіптәрізді үлгі суреттің бір кадрына орналасуы қажет.

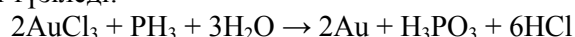
Қазіргі таңда наноөлшемдегі бөлшектердің электронды суреттерін алуға болатын электронды микроскоптар шығарылууда. Сондықтан ұсынылған әдіспен өте жұқа жіптердің беріктігі мен оларға төселген қаптамалардың қалыңдығын анықтау тиімді. Іс жүзінде осы мақсаттарға диаметрі 50–100 мкм кем емес жіптер қолданылуы мүмкін.

Тәжірибелік бөлім

Тәжірибелерде орташа диаметрі шамамен 200 мкм болатын полистиролдан жасалған жіп қолданылды. Жіптің біркелкі гидрофилді қабатын алу үшін, ол қаптама алдымен құрамында 150 г/л

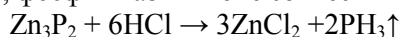
хромды ангидридi және 10 г/л күкірт қышқылы бар ерітіндімен өңделді ($t = 65\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 10\text{ с}$). Осыдан кейін дистилденген сумен шайып, келесі құрамдағы ерітіндіге, г/л: натрий гидроксиді — 50, натрий метасиликаты — 20, натрий пирофосфаты — 20, сульфано́л НП-1 және $t = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 10\text{ мин}$ бойы ыстық ерітіндісіне батырылды. Кейіннен жіп үлгілерін ағындық салқын және ыстық сумен шайып, кептіргіш сөреде $40\text{ }^\circ\text{C}$ және 30 мин уақытында кептірілді [6]. Дайындалған жіп үлгілерінің электронды бейнелерін алу үшін JSM-6490 LV (JEOL, Жапония) маркалы электронды микроскоп қолданылды.

Алтын қаптамаларын алу үшін үлгілер 10–15 с хлорлы алтын ерітіндісіне батырылды. Ерітіндіге батырылған үлгілердің беткі қабатын хлорлы алтын ерітіндісі қаптайды және үлгі бетінде алтын тұздарының жұқа қабаты пайда болғанын көруімізге болады. Үлгілерді хлорлы алтынның ылғалды қабаты түзілгенше $25\text{ }^\circ\text{C}$ кептіреді. Кептіру уақыты әдетте 50–60 мин құрайды. Осылайша кептірілген бұйымды герметикалық камераға орналастырып, сіңірілуі аяқталғанға дейін газ тәрізді фосфинді жібереді [7]. Хлорлы алтын мен фосфин әрекеттесуі реакциясы нәтижесінде бұйымның беткі қабатында алтын қаптамасы түзіледі:

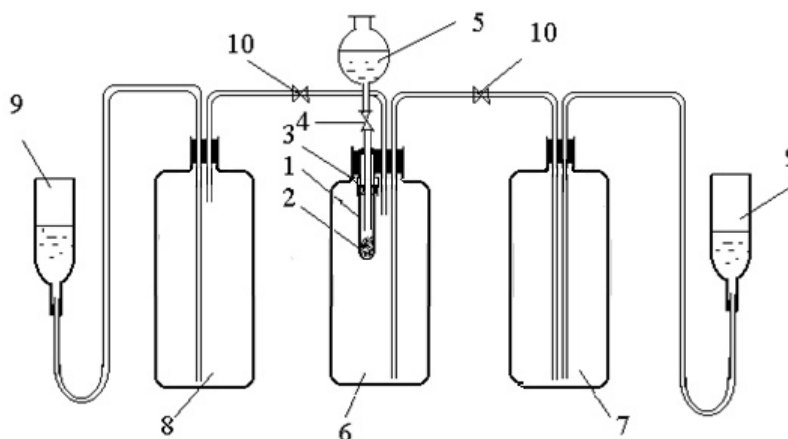


Жоғары көрсетілген реакцияның нәтижесіне қарап, үлгі бетінде сорбциялық қабаттың түзілгенін көруге болады. Сондықтан үлгі бетіндегі қаптаманың қалыңдығы сорбциялық қабаттағы алтын хлоридінің концентрациясына тәуелді.

Фосфинді мырыш фосфидін қышқылдық ыдырату арқылы алады. Мырыш фосфиді қышқылдармен әрекеттесе отырып, фосфин газын және сәйкесінше мырыш тұзын түзеді:



Фосфинді алу үшін келесі негізгі бөліктерден құралған қондырғы қолданылды (1-сур.):



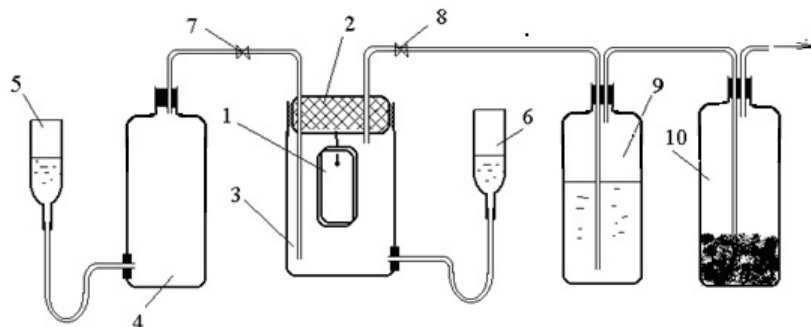
- 1 — реакциялық ыдыс; 2 — мырыш фосфидінің ілмегі; 3 — резеңке сақинамен жабылған саңылау;
4 — қышқылды жіберу бұрамасы; 5 — қышқылға арналған бюретка; 6 — фосфинқұрамдас газды жинақтауға арналған ыдыс; 7 — суы бар аралық ыдыс; 8 — фосфинқұрамдас газды қабылдаушы ыдыс;
9 — теңгерімдік ыдыстар; 10 — бұрамалар

1-сурет. Фосфинді алуға арналған зертханалық қондырғының сызбасы

Мырыш фосфидінің ілмегін (1) ыдыстың төменгі бөлігіне орналастырады және азғана судың мөлшерімен шаяды. Кейіннен санылауды тығынмен бекітіп, жинақтаушы ыдысқа (6) ыдыстың мойынын толықтай жауып тұратындай етіп орналастырады. Әрі қарай аралық ыдыстан (7) теңгерімдік ыдыс арқылы (9) ыдысқа су құйылады. 10 % азот қышқылы бар бюреткадан (5) бұрама арқылы (4) реакциялық ыдысқа (1) қышқыл жіберіледі.

Түзілген фосфин жоғары қысымды тудырады және резеңке сақинаны сыға отырып, жинақтаушы ыдысқа (6) келіп түседі, мұндағы резеңке сақина да реакция аймағына судың түспеуін алдын алатын тығын ретінде қолданылады. Жинақтаушы ыдыстағы суаралық ыдысқа (7) келіп түседі. Жинақтаушы ыдыстан (6) келіп түскен судың мөлшері осы уақыт аралығында түзілген фосфинқұрамдас газдың көлеміне сәйкес келеді. Қажет жағдайда фосфинқұрамдас газ қолданылуына дейін сақталатын жинақтаушы ыдысқа (8) қайта қысымдалады.

Алтын қаптамаларын алу бойынша тәжірибелер жүргізілген қондырғының сызбасы 2-суретте келтірілген.



1 — үлгі; 2 — қақпақ; 3 — металдандыруға арналған ыдыс; 4 — фосфині бар ыдыс;
5, 6 — теңгерімдік ыдыстар; 7, 8 — бұрамалар; 9 — алтын хлоридінің ерітіндісі бар ыдыс;
10 — алтын карбонаты бар ыдыс

2-сурет. Алтын қаптамаларын төсеуге арналған қондырғы сызбасы

Үлгіні (1) металдандыру камерасының (3) қақпағына (2) іледі және кейіннен камерадан азотты үрлеу арқылы артық ауаны шығарады. Осыдан соң алдын ала фосфинмен толтырылған ыдыстан (4) металдандыру камерасына газ жібереді. Ол үшін камераға судың аз ғана мөлшерін қосады және жабық бұрамалармен (7, 8) теңгерімдік ыдысты (6) түсіру арқылы судың артық мөлшерін шығарады. Ал, металдандыру камерасында бұраманы (7) ашқан кезде реакциялық ортаға газдың жіберілуі орын алатын вакуум түзіледі.

Газдың қайта жіберілуі кезінде теңгерімдік ыдыстағы (5) судың бір бөлігі ыдысқа (4) келіп түседі. Металдандыру реакциясы кезінде газдың сіңірілуі орын алғандықтан, вакуум де үрдістің соңына дейін ұсталынып тұрды. Реакция аяқталғаннан соң ыдыстардағы (4, 5) қысым теңеседі және ыдыстан (5) ыдысқа (4) судың төгілуі тоқтатылады. Бұл реакцияның соңын нақты анықтауға мүмкіндік береді. Реакция аяқталғаннан соң бұрама (6) жабылады, ал газдың қалдығы ауамен қоса алтын хлориді ерітіндісі бар ыдыс (9) арқылы ыдыстан (10) өте отырып тазалануға жіберіледі.

Алтын қаптамасын үлгі бетінде алғаннан кейін үлгілердің электронды бейнелерін қайтадан JSM-6490 LV (JEOL, Жапония) электронды микроскоп көмегімен зерттейміз. Осы әдіс бойынша алынған үлгілердің электрондық көрінісі 3-, 4-суреттерде алтын қаптамасымен алынған үлгінің бейнесі және төмендегі кестеде электронды микроскоппен зерттелген үлгілердің қаптама қалыңдығының өлшеулері мен математикалық есептеу нәтижелері келтірілген.

Қаптама қалыңдығын келесі формула бойынша анықтайды:

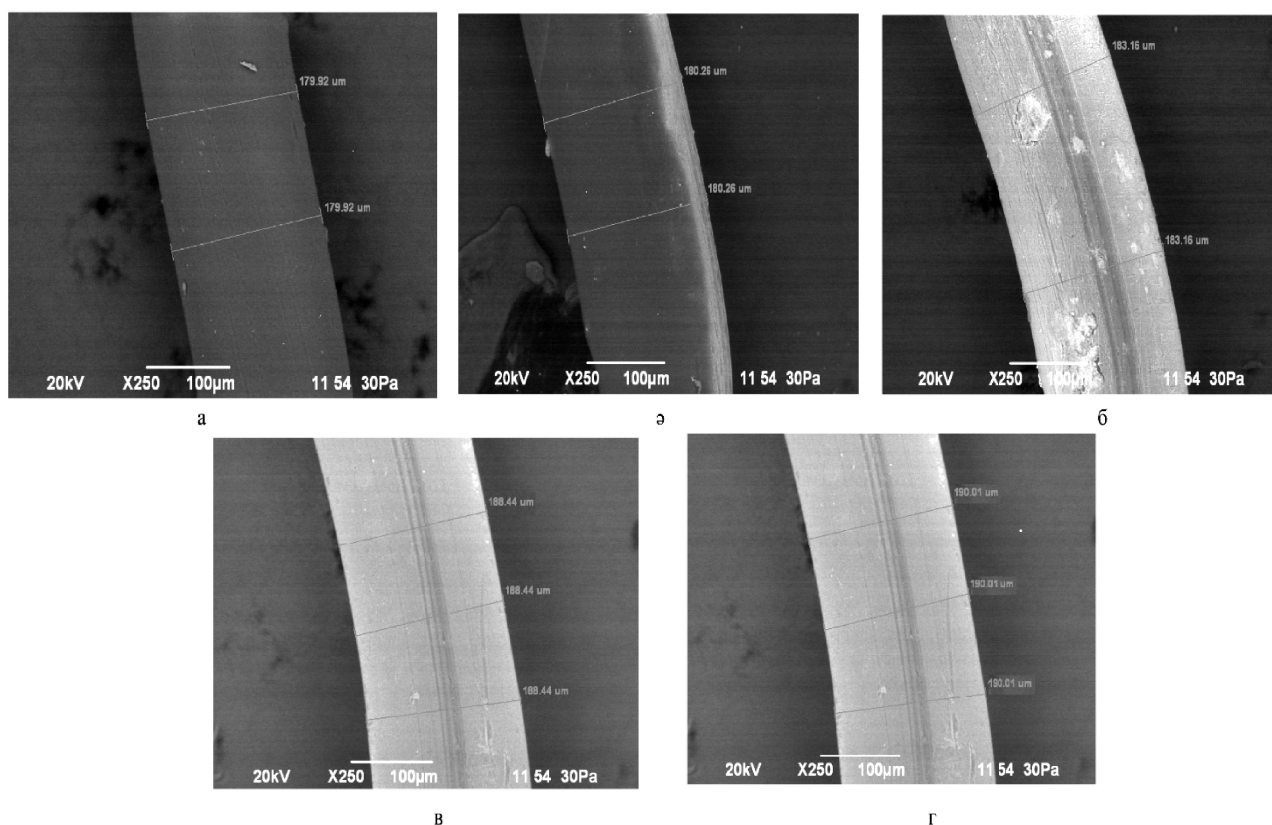
$$\delta = 0,5(d_1 - d_0),$$

мұндағы d_0 — бастақы үлгі қалыңдығының диаметрі (мкм); d_1 — алтын ерітіндісімен қапталған үлгі қалыңдығының диаметрі (мкм); δ — қаптама қалыңдығы.

К е с т е

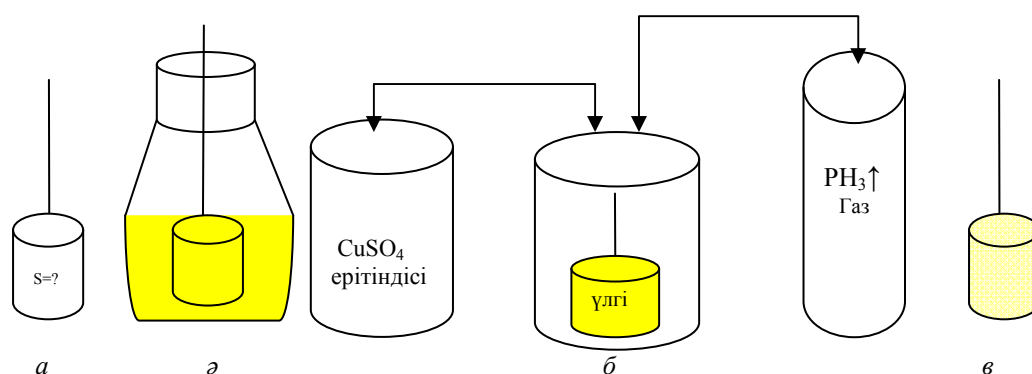
Бастапқы және қапталған үлгінің қалыңдықтары мен айырмашылығы

Р/с №	$C_{\text{конц.}}$, г/л	d_0 (нм) бастапқы үлгі	d_1 қаптаумен	δ (нм) айырмашылық	Математикалық есеп бойынша қалыңдығы, δ_2 (нм)	Абсолюттік қателік
1	3	179,92	190,01	$10,09 \cdot 0,5 = 5,045$	$10,07/2 = 5,035$	0,01
2	2,5	179,92	188,44	$8,52 \cdot 0,5 = 4,26$	$8,45/2 = 4,25$	0,01
3	1	179,92	183,16	$3,24 \cdot 0,5 = 1,62$	$3,36/2 = 1,68$	-0,06
4	0,1	179,92	180,26	$0,34 \cdot 0,5 = 0,17$	$0,336/2 = 0,168$	0,002



a — бастапқы үлгі; *ә* — 0,1 г/л концентрацияда алтын ерітіндісімен қапталған үлгі;
б — 1 г/л концентрацияда алтын ерітіндісімен қапталған үлгі; *в* — 2,5 г/л концентрацияда алтын ерітіндісімен қапталған үлгі; *г* — 3 г/л концентрацияда алтын ерітіндісімен қапталған үлгі

3-сурет. Алтын қаптамасы бар үлгілердің электрондық бейнелері



a — бастақы үлгі (алтын ерітіндісіне батырылмаған үлгі); *ә* — алтын ерітіндісіне батырылған үлгі;
б — фосфин газына батырылған үлгі; *в* — өңдеуден кейінгі алтын қабықшасы бар үлгі

4-сурет. Алтын ерітіндісімен қапталған фосфин газымен өңделген үлгінің сызбасы

Нәтижелерді талдау

100 мл ерітінді, концентрациясы 3 г/л AuCl_3 аламыз. Оған ауданы 30 см^2 болатын үлгіні саламыз. Үлгіні ерітіндіге батыру уақыты 10–15 с, ал кептіру уақыты 50–60 мин. $1 \text{ м}^2 = 100 \text{ мл}$ ерітіндіні сорбциялайды.

$$\begin{array}{ll} 10000 \text{ см}^2 & \text{— } 100 \text{ мл;} \\ 30 \text{ см}^2 & \text{— } x \text{ мл;} \end{array} \quad x = 0,3 \text{ мл AuCl}_3;$$

$$\begin{array}{ll} 1000 \text{ мл} & \text{— } 3 \text{ г;} \\ 0,3 \text{ мл} & \text{— } x \text{ г;} \end{array} \quad x = 0,0009 \text{ г AuCl}_3.$$

AuCl_3 ерітіндісіндегі таза Au массасын анықтаймыз.

$$\begin{array}{ll} 0,0009 \text{ г (AuCl}_3) & \text{— } x \text{ г (Au);} \\ 303,5 \text{ г/моль} & \text{— } 197 \text{ г/моль;} \end{array} \quad x = 0,00058 \text{ г (Au)}.$$

Енді алтынның көлемін табамыз, ол үшін алтынның тығыздығы

$$\rho = 19,32 \text{ г/см}^3 \text{ керек.}$$

$$m = V\rho; \quad V = \frac{m}{\rho};$$

$$V = 0,00058 \text{ г} : 19,32 \text{ г/см}^3 = 0,00003 \text{ см}^3;$$

$$V = S \times \delta; \quad \delta = \frac{V}{S};$$

$$\delta = 0,00003 \text{ см}^3 : 30 \text{ см}^2 = 0,000001007 \text{ см} = 0,01007 \text{ мкм} = 10,07 \text{ нм}.$$

100 мл ерітінді, концентрациясы 2,5 г/л AuCl_3 аламыз. Оған ауданы 30 см^2 болатын үлгіні саламыз. Үлгіні ерітіндіге батыру уақыты 10–15 с, ал кептіру уақыты 50–60 мин.

1 $\text{м}^2 = 100$ мл ерітіндіні сорбциялайды.

$$\begin{array}{ll} 10000 \text{ см}^2 & \text{— } 100 \text{ мл;} \\ 30 \text{ см}^2 & \text{— } x \text{ мл;} \end{array} \quad x = 0,3 \text{ мл AuCl}_3;$$

$$\begin{array}{ll} 1000 \text{ мл} & \text{— } 2,5 \text{ г;} \\ 0,3 \text{ мл} & \text{— } x \text{ г;} \end{array} \quad x = 0,00075 \text{ г AuCl}_3.$$

AuCl_3 ерітіндісіндегі таза Au массасын анықтаймыз.

$$\begin{array}{ll} 0,00075 \text{ г (AuCl}_3) & \text{— } x \text{ г (Au);} \\ 303,5 \text{ г/моль} & \text{— } 197 \text{ г/моль;} \end{array} \quad x = 0,00049 \text{ г (Au)}.$$

Енді алтынның көлемін табамыз, ол үшін алтынның тығыздығы

$$\rho = 19,32 \text{ г/см}^3 \text{ керек.}$$

$$m = V\rho; \quad V = \frac{m}{\rho};$$

$$V = 0,00049 \text{ г} : 19,32 \text{ г/см}^3 = 0,000025 \text{ см}^3;$$

$$V = S \times \delta; \quad \delta = \frac{V}{S};$$

$$\delta = 0,000025 \text{ см}^3 : 30 \text{ см}^2 = 0,00000084 \text{ см} = 0,0084 \text{ мкм} = 8,45 \text{ нм}.$$

100 мл ерітінді, концентрациясы 1 г/л AuCl_3 аламыз. Оған ауданы 30 см^2 болатын үлгіні саламыз. Үлгіні ерітіндіге батыру уақыты 10–15 с, ал кептіру уақыты 50–60 мин.

1 $\text{м}^2 = 100$ мл ерітіндіні сорбциялайды.

$$\begin{array}{ll} 10000 \text{ см}^2 & \text{— } 100 \text{ мл;} \\ 30 \text{ см}^2 & \text{— } x \text{ мл;} \end{array} \quad x = 0,3 \text{ мл AuCl}_3;$$

$$\begin{array}{ll} 1000 \text{ мл} & \text{— } 1 \text{ г;} \\ 0,3 \text{ мл} & \text{— } x \text{ г;} \end{array} \quad x = 0,0003 \text{ г AuCl}_3.$$

AuCl_3 ерітіндісіндегі таза Au массасын анықтаймыз.

$$\begin{array}{ll} 0,0003 \text{ г (AuCl}_3) & \text{— } x \text{ г (Au);} \\ 303,5 \text{ г/моль} & \text{— } 197 \text{ г/моль;} \end{array} \quad x = 0,00019 \text{ г (Au)}.$$

Енді алтынның көлемін табамыз, ол үшін алтынның тығыздығы

$$\rho = 19,32 \text{ г/см}^3 \text{ керек.}$$

$$m = V\rho; \quad V = \frac{m}{\rho};$$

$$V = 0,00019 \text{ г} : 19,32 \text{ г/см}^3 = 0,00001 \text{ см}^3;$$

$$V = S \times \delta; \quad \delta = \frac{V}{S};$$

$$\delta = 0,00001 \text{ см}^3 : 30 \text{ см}^2 = 0,000000336 \text{ см} = 0,00336 \text{ мкм} = 3,36 \text{ нм}.$$

100 мл ерітінді, концентрациясы 0,1 г/л AuCl_3 аламыз. Оған ауданы 30 см^2 болатын үлгіні саламыз. Үлгіні ерітіндіге батыру уақыты 10–15 с, ал кептіру уақыты 50–60 мин.

$1 \text{ м}^2 = 100 \text{ мл}$ ерітіндіні сорбциялайды.

$$\begin{array}{ll} 10000 \text{ см}^2 & \text{— } 100 \text{ мл;} \\ 30 \text{ см}^2 & \text{— } x \text{ мл;} \end{array} \quad x = 0,3 \text{ мл } \text{AuCl}_3;$$

$$\begin{array}{ll} 1000 \text{ мл} & \text{— } 0,1 \text{ г;} \\ 0,3 \text{ мл} & \text{— } x \text{ г;} \end{array} \quad x = 0,00003 \text{ г } \text{AuCl}_3.$$

AuCl_3 ерітіндісіндегі таза Au массасын анықтаймыз.

$$\begin{array}{ll} 0,00003 \text{ г } (\text{AuCl}_3) & \text{— } x \text{ г } (\text{Au}); \\ 303,5 \text{ г/моль} & \text{— } 197 \text{ г/моль;} \end{array} \quad x = 0,000019 \text{ г } (\text{Au}).$$

Енді алтынның көлемін табамыз, ол үшін алтынның тығыздығы

$$\rho = 19,32 \text{ г/см}^3 \text{ керек.}$$

$$m = V\rho; \quad V = \frac{m}{\rho};$$

$$V = 0,000019 \text{ г} : 19,32 \text{ г/см}^3 = 0,000001 \text{ см}^3;$$

$$V = S \times \delta; \quad \delta = \frac{V}{S};$$

$$\delta = 0,000001 \text{ см}^3 : 30 \text{ см}^2 = 0,000000336 \text{ см} = 0,00336 \text{ мкм} = 0,336 \text{ нм}.$$

Қорытынды

Қорытындылай келе, зерттеу жұмысында диэлектрлі материалдар бетіне алтынның нанобөлшегінің қаптамасын алу үрдісінің негізгі көрсеткіштері зерттеліп, химиялық жолмен қаптама алу мүмкіндігі қарастырылды. Нәтижесінде алынған алтын қаптамасының қалыңдығы өлшенді, яғни, бастапқы және өңдегеннен кейінгі үлгінің электрондық суреттерін алу арқылы диэлектрлі материалдардың беткі қабатындағы металл қабықшаларының қалыңдығы анықталды.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Ажогин Ф.Ф. Гальванотехника: справ. изд. / Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький, И.Е. Галь и др. — М.: Металлургия, 1987. — 736 с.
- 2 Вячеславов П.М. Методы испытаний электрохимических покрытий / П.М. Вячеславов, Н.М. Шмелева. — Л.: Машиностроение, 1977. — 27 с.
- 3 Инженерная гальванотехника в приборостроении / Под ред. А.М. Гинберга. — М.: Машиностроение, 1977. — 417 с.
- 4 Румянцев С.В. Справочник по радиационным методам НК / С.В. Румянцев, А.С. Шталь, В.А. Гольцев. — М.: Энергоатомиздат, 1982. — 240 с.
- 5 Капитонов А.А. Автоматизация и механизация контрольно-наладочных процессов в приборостроительной и электротехнической промышленности / А.А. Капитонов, И.И. Чернышев. — М.: ЛитССР, 1990. — 35 с.
- 6 Вишенков С.А. Химические и электротермохимические способы осаждения металлопокрытий / С.А. Вишенков. — М.: Машиностроение, 1975. — 312 с.
- 7 Satayev M.S. A low-temperature gold coating of the dielectric surfaces employing phosphine gas as a reducing agent / M.S. Satayev, P.A. Abdurazova, Sh.T. Koshkarbayeva, A.A. Bolysbek, N.K. Sarypbekova, G.A. Kambarova, O.N. Koblanova, S. Pemi, P. Prokopovich // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2016.

П.А. Абдуразова, М.С. Сатаев, Ш.Т. Кошкарбаева, Е.Б. Райымбеков, У.Б. Назарбек

Метод определения толщины металлических покрытий, нанесенных на поверхность диэлектрических материалов

В статье приведены преимущества и недостатки различных методов измерения толщины покрытий. В современных реалиях развития науки и техники новейшие оборудования позволяют измерить толщину, определить структуру и свойства различных покрытий, изучены пути определения толщины покрытий, нанесенных фотохимическим методом на поверхность диэлектрических материалов. Полученный в качестве образца диэлектрический материал погружают в раствор золота на 10–15 с и сушат на солнце 50–60 мин. Высушенный образец помещают в герметичную камеру и подают фосфин-газ до полного его поглощения, в результате можно увидеть образование сорбционного слоя. Толщина покрытия на поверхности образца зависит от концентрации хлорида золота в сорбционном слое. Были измерены толщины покрытий, нанесенных фотохимическим методом на поверхность обработанного диэлектрического материала, посредством получения электронных изображений нитеподобных образцов до и после нанесения. Измеряя толщину исходного и обработанного образцов с помощью растрового электронного микроскопа доказано измерение толщины нанесенных покрытий.

Ключевые слова: толщина покрытия, сорбция, фосфин, хлорид золота, наноразмер, наночастица, диэлектрический материал.

P.A. Abdurazova, M.S. Sataev, Sh.T. Koshkarbayeva, Ye.B. Raiymbekov, U.B. Nazarbek

Method for determining the thickness of metal coating deposited on the surface of dielectric material

The article presents the advantages and disadvantages of different methods of measurement of thickness of coatings. In the current situation and the development of science and technology of the latest equipment can measure the thickness to determine the structure and properties of various coatings. The research work examines ways of determining the thickness of coatings deposited by photochemical method on a surface of the dielectric material. Received as a sample dielectric material immersed in a solution of gold for 10–15 seconds and dried on the sunlight to 50–60 min. The dried sample is placed in a sealed chamber and serves phosphine gas to its full absorption, the result can be seen the formation of the sorption layer. Therefore, the thickness of the coating on the surface of the sample will be dependent on the concentration of gold chloride in the sorption layer. For deposited coatings by photochemical method for the surface-treated dielectric material was measured the thickness of coatings by means of receiving electronic images of the thread does similar samples before and after coating. Measuring the thickness of the original and processed the sample using the scanning electron microscope proved the thickness measurement of the deposited coatings.

Keywords: coating thickness, sorption, phosphine, chloride of gold, nanoscale, nanoparticle, dielectric material.

References

- 1 Azhogin, F.F., Belenky, M.A., & Gal, I.E. et al. (1987). *Galvanotekhnika [Electroplating]*. Moscow: Metallurgiya [in Russian].
- 2 Vyacheslavov, P.M., & Shmeleva, N.M. (1977). *Metody ispytaniy elektrokhimicheskikh pokrytii — Electrochemical coating test methods*. Leningrad: Mashinostroenie [in Russian].
- 3 Ginberg, A.M. (Ed.) (1977). *Inzhenernaia galvanotekhnika v priborostroenii — Engineering galvanology in instrument making*. Moscow: Mashinostroenie [in Russian].
- 4 Rummyantsev, S.V., Stahl, A.S., & Goltsev, V.A. (1982). *Spravochnik po radiatsionnym metodam NK — Handbook on radiation methods of NDT*. Moscow: Energoatomizdat [in Russian].
- 5 Kapitonov, A.A. & Chernyshev I.I. (1990). *Avtomatizatsiia i mekhanizatsiia kontrolno-naladochnykh protsessov v priborostroitelnoi i elektrotekhnicheskoi promyshlennosti [Automation and mechanization of control and adjustment processes in instrument-making and electrical industry]*. Moscow: LitSSR [in Russian].
- 6 Vishenkov, S.A. (1975). *Khimicheskie i elektrotermokhimicheskie sposoby osazhdeniia metallopokrytii [Chemical and electrothermochemical methods of depositing metal coatings]*. Moscow: Mashinostroenie [in Russian].
- 7 Satayev, M.S., Abdurazova, P.A., Koshkarbayeva, Sh.T., Bolysbek, A.A., Sarypbekova, N.K., & Kambarova, G.A. et al. (2016). A low-temperature gold coating of the dielectric surfaces employing phosphine gas as a reducing agent]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.

УДК 547.022

Б. Акимбекова, А. Карилхан, Н.Ж. Балпанова

*Карагандинский государственный технический университет, Казахстан
(E-mail: nazerke_90@mail.ru)*

Комплексообразующие реагенты-модификаторы и их влияние на флотацию

В статье рассмотрена взаимосвязь между структурой органических и неорганических соединений, их адсорбируемостью на поверхности минералов и флотационными свойствами сульфидных минералов. Для изучения влияния структуры флотационных реагентов на флотацию сульфидных минералов подобраны неорганические и органические соединения с несколькими полярными группами в молекуле. Флотационные исследования по изучению влияния реагентов с несколькими гетерополярными группами проводились на минералах (галенит, халькозин) Жезказганского месторождения. Исследования с чистыми минералами проводили в трубке Халимонда. Были исследованы влияния органических соединений, содержащих в молекуле одновременно OH^- , COO^- и SO_3^{2-} группы. Органические соединения, содержащие в молекуле несколько реакционноспособных групп, обладают большей ковалентной связью, участвуют в образовании комплекса с катионами металлов меди свинца в зависимости от значения pH среды. В качестве исследуемых реагентов были использованы сульфосалициловая кислота, ализаринсульфонат натрия, тиосульфат натрия, образующие внутрикомплексные соединения с катионами металла. В результате исследований установлено, что при флотации галенита и халькозина с ализаринсульфонатом и тиосульфатом натрия в щелочной среде извлечение халькозина снижается, а галенита повышается. Механизм действия реагентов на поверхность минералов подтвердили экстракционно-спектрофотометрическим и дифференциально-термическим анализом в сочетании с термogravиметрическим. Различие в составе поверхностных соединений минералов создает условия для их селективной флотации. В результате исследований доказано, что флотационные реагенты, содержащие в молекуле несколько анионных групп, усиливают гидрофилизацию поверхности минерала и способствуют повышению селективной флотации минералов.

Ключевые слова: комплексообразующий реагент, галенит, халькозин, селективная флотация, извлечение, гидрофобизация, гидрофилизация, сера.

Введение

Изучение взаимосвязи между свойствами поверхности минералов, структурой органических соединений, их адсорбируемостью и флотационной активностью приобретает все большее значение. Органические соединения, содержащие в молекуле несколько реакционноспособных групп, обладают большей ковалентной связью, участвуют в образовании комплекса с катионами металлов меди, свинца и цинка в зависимости от значения pH среды.

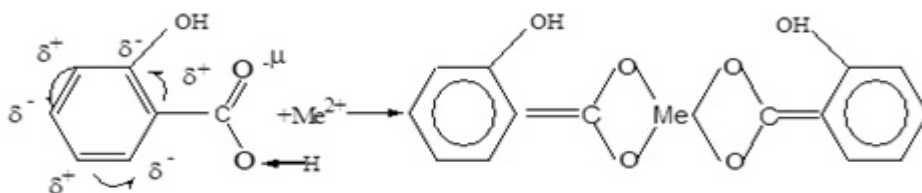
Наличие в молекуле нескольких анионных групп (OH^- , COO^- и SO_3^{2-}) усиливает депрессирующее действие реагентов, так как в молекуле наблюдается взаимное влияние атомов и групп. В результате смещения электронной плотности в молекуле усиливается мезомерный эффект, за счет которого образуются химическая связь между реагентом и катионами минеральной поверхности и внутримолекулярные комплексные соединения.

Гидроксильные ионы, вытесняя ионы сульфгидрильного собирателя, гидрофилизируют поверхность минерала. Гидрофильная поверхность минерала характеризуется преобладанием на ней нена-

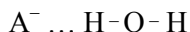
сыщенных ионных, атомных или полярных связей. Напротив, гидрофобная поверхность минерала отличается преобладанием на ней ненасыщенных молекулярных связей, слабо взаимодействующих с водной фазой флотационной пульпы.

Гидрофобность минералов, облегчающая их флотацию или гидрофильность, препятствующая последней, является мерой активности поверхности минерала к взаимодействию с водной, газовой фазами пульпы. Результатом этого взаимодействия является образование на поверхности минерала гидратной оболочки, толщина которой соответствует по размеру многим тысячам молекул воды и достигает 0,1 мкм. Гидратные оболочки образуются в тех случаях, когда энергия связи между диполями воды и поверхностью минерала больше, чем между диполями воды.

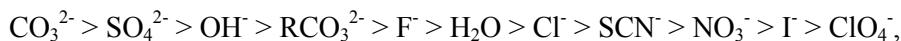
Механизм образования внутрикомплексного соединения можно представить следующим образом:



Анионные центры на поверхности минералов обычно положительно гидратируются путем образования обычных связей с молекулами воды:



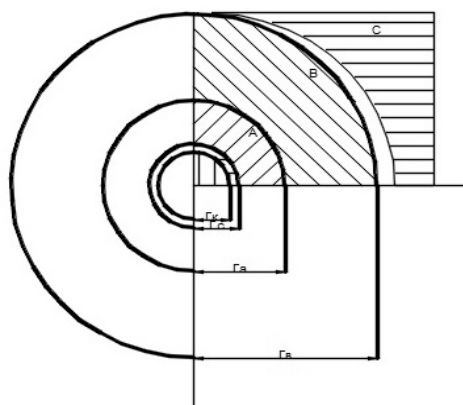
Чем короче длина связи $A^- \dots H$ или чем сильнее смещение водорода в сторону аниона $H-O^-$ в молекуле воды, тем сильнее водородная связь. Качественно установлен следующий ряд по убыванию сдвигов:



то есть ионы, стоящие правее воды в этом ряду, не образуют сильные водородные связи в воде, а стоящие левее — образуют [1].

Следовательно, на поверхности сульфидных минералов наиболее сильные водородные связи возникнут на анионах $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > OH^-$.

Ионы при внесении в раствор оказывают несколько воздействий: гидратируются сами и образуют прочную монослойную первичную оболочку за счет водородных связей (зона А, рис. 1), но поскольку их заряд не компенсируется, то электростатическое воздействие распространяется дальше и изменяет структуру воды во вторичной гидратной оболочке (зона В, рис. 1). Вторичные гидратные оболочки находятся между первичной и объемной водой (рис. 1). Ее толщина может быть значительной.



- А — область иммобилизованной воды (химически связанная вода, первичная гидратация);
- В — область воды с нарушенной структурой по сравнению с объемной водой (вторичная гидратация, физически связанная вода);
- С — нормальная объемная вода;
- r_k — радиус кристалла;
- r_c — собственный радиус (радиус кристалла, увеличенный с учетом пустот в упаковке окружающей воды);
- r_a — радиус первичной гидратной оболочки;
- r_e — радиус вторичной гидратной оболочки

Рисунок 1. Модель гидратации иона в воде

Чем больше водородных связей разрывает ион во вторичной обкладке, тем сильнее он сам гидратируется.

Следовательно, ионы, вызывающие деструктурирование воды, должны образовать более прочные гидратные слои, тем самым усилить гидрофилизацию поверхности минерала.

Учитывая такой механизм взаимодействия реагентов с поверхностью минералов, исследовали гидрофилизирующие свойства сульфосалициловой кислоты. Реакционноспособными группами являются карбоксильная группа и сульфогруппа. То есть возможен следующий механизм закрепления соединений с такой структурой (рис. 2).

Группа $-\text{COOH}$ может удерживать четыре молекулы воды, за счет которых образуется водородная связь, OH -группа связывает три молекулы воды, поэтому возможно образование водородной связи за счет наличия OH -группы в молекуле, то есть у молекул с такой структурой наибольшая вероятность закрепления на минеральной поверхности, усиливая смачиваемость поверхности сульфидных минералов.

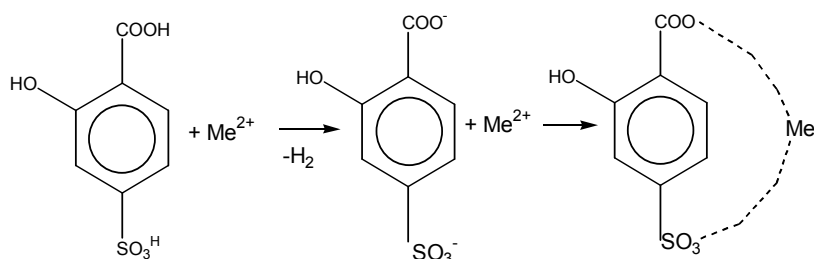


Рисунок 2. Механизм взаимодействия сульфосалициловой кислоты с катионом минеральной поверхности

Адсорбция гетерополярных молекул и органических ионов на поверхности гидрофобных молекул может происходить двумя путями: в виде физической адсорбции в порядке уравнивания фаз, что связано с понижением свободной энергии на межфазовых границах. При введении полярных собирателей или пенообразователя хорошо гидратируемая часть с функциональной группой должна быть направлена в сторону жидкой фазы пульпы, что будет способствовать понижению величины свободной энергии, а полярные концы — в сторону минерала, имеющего ковалентную связь и хуже смачиваемого водой. Такая ориентация гетерополярного соединения могла бы обеспечить селективную флотацию минералов [1].

При взаимодействии флотационных реагентов с водной средой флотационной пульпы протекают различные процессы, одним из которых является образование растворимых и достаточно устойчивых комплексных соединений на поверхности минералов.

Различие в составе соединений, образованных на поверхности минералов, обеспечивается за счет неодинаковых взаимодействий флотационных реагентов с активными центрами на минеральной поверхности. Наиболее гидратированными будут минералы с кислородсодержащими соединениями на поверхности сульфидных минералов. Эту задачу можно решить путем введения в пульпу селективно действующих реагентов-депрессоров.

Целью работы является изучение влияния органических и неорганических соединений с несколькими полярными группами в молекуле на селективную флотацию медносульфидных руд.

Экспериментальная часть

Исследования по изучению действия депрессоров сульфосалициловой кислоты, ализаринсульфоната натрия и тиосульфата натрия на халькозин, галенит проводили в аппарате по беспенной флотации. Масса навески составляла 500 мг, крупность помола 0,074 мм. В качестве регулятора щелочности пульпы применяли соду.

Поверхность каждого минерала обрабатывали 1 %-ным раствором соответствующего реагента подавителя в течение 1 мин и проводили флотацию в трубке Халимонда. Селективная флотация сульфидных минералов без собирателя основана на естественной флотиремости галенита и регулировании состава поверхностных соединений [2].

Спектрофотометрическим методом анализа измеряли количество элементной серы на поверхности галенита и халькозина после обработки тиосульфатом натрия. Спектры поглощения гексанового экстракта измеряли на спектрофотометре при длине волны 330 нм.

Степень гидратации поверхности галенита и халькозина определяли дифференциально-термическим анализом в сочетании с термогравиметрическим. Сущность этого метода заключается в измерении температуры начала эндоэффекта t_n , теплоты десорбции Q_d и определении доли адсорбированной влаги от общей n .

Результаты и обсуждения

Результаты исследования по изучению действия рН пульпы и расхода реагентов сульфосалициловой кислоты, ализаринсульфоната натрия и тиосульфата натрия на халькозин, галенит, проведенного в аппарате по беспенной флотации, приведены на рисунках 3 и 4.

Оптимальный расход соды и исследуемых флотореагентов был установлен по максимальной разнице в извлечении халькозина и галенита при значении рН 9,5 и расходе реагентов 200 г/т (рис. 3 и 4). Наибольшая селекция галенита и халькозина наблюдается при флотации минералов с тиосульфатом натрия.

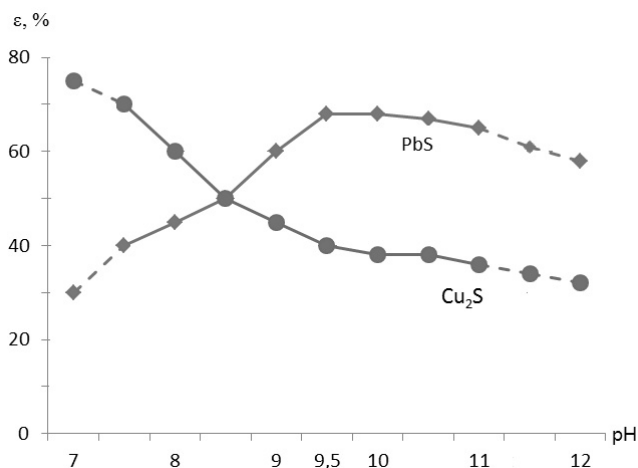
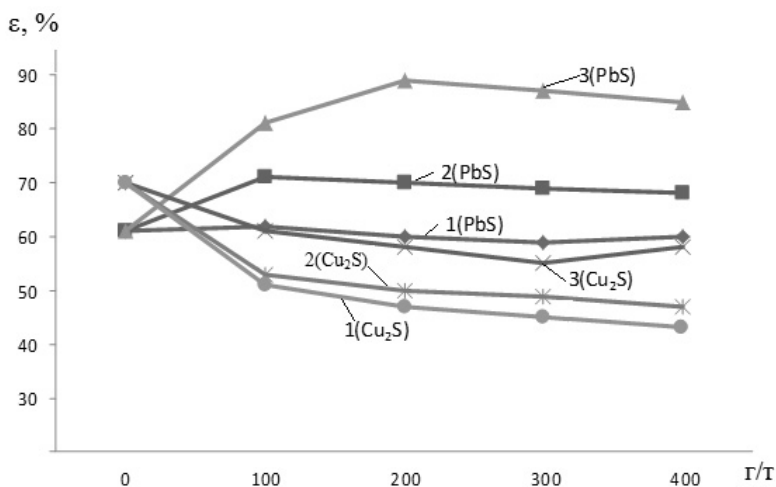


Рисунок 3. Влияние рН пульпы на извлечение халькозина и галенита



1 — сульфосалициловая кислота; 2 — ализаринсульфонат натрия; 3 — тиосульфат натрия

Рисунок 4. Влияние расхода флотореагентов на извлечение халькозина и галенита

Механизм действия тиосульфата натрия на поверхность халькозина заключается в увеличении кислородсодержащих гидрофильных участков в результате образования тиосульфатных комплексов меди. Тиосульфат натрия при взаимодействии с поверхностью галенита замедляет окисление элементарной серы и вследствие внутримолекулярного окисления-восстановления частично образует элементарную серу. Элементарная сера, образованная по поверхности сульфидных минералов, способствует усилению гидрофобизации [3, 4].

Результаты спектрофотометрического анализа показали, что при обработке поверхности галенита и халькозина тиосульфатом натрия количество адсорбированной серы на галените повыша-

ется в 2,5 раза, а на халькозине понижается в 2 раза, что способствует гидрофилизации поверхности халькозина. Эти результаты коррелируют с подавлением флотуемости халькозина.

С уменьшением температуры эндоэффекта возрастает гидрофобность поверхности, так как при более низкой температуре начинает испаряться адсорбированная влага, у которой водородные связи ослаблены.

Результаты ДТА приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Результаты дифференциального термического анализа и термограмметрии галенита и халькозина

Минерал	Реагент	Температура начала эндоэффекта, t_n , °С	Доля адсорбированной влаги, n , %	Теплота десорбции, Q_d , усл. ед.
Халькозин	Вода	68	9,15	8,76
Галенит	Вода	50	7,02	4,56
Халькозин	Тиосульфат натрия	59	10,46	10,85
Галенит	Тиосульфат натрия	32	2,17	3,97
Халькозин	Ализаринсульфонат натрия	70	4,43	7,64
Галенит	Ализаринсульфонат натрия	30	2,20	3,99
Халькозин	Сульфосалициловая кислота	48	5,86	5,23
Галенит	Сульфосалициловая кислота	37	3,42	4,78

Анализ табличных данных показывает, что при обработке поверхности минералов тиосульфатом натрия возрастает гидрофобность поверхности галенита по сравнению с халькозином. Это свидетельствует о том, что на поверхности галенита влага физически адсорбирована и энергия водородной связи незначительна [5].

Выводы

Таким образом, из полученных результатов исследований можно заключить, что применение модификаторов, способствующих изменению поверхностных соединений минералов, создает условия для селективной флотации галенита и халькозина. Из исследованных реагентов-модификаторов наиболее эффективным является тиосульфат натрия, обладающий двойным действием — окислительным и восстановительным.

Извлечение галенита из медно-сульфидных руд Жезказганского месторождения способствует повышению качества медного концентрата, а также снижению содержания свинца в отходящих газах медеплавильного завода.

Список литературы

- 1 Белобородов В.Л. Органическая химия / В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, А.П. Лузин, Н.А. Тюкавкина. — 2-е изд. — М.: Дрофа, 2003. — 640 с.
- 2 Козин В.З. Исследование руд на обогатимость / В.З. Козин. — Екатеринбург: УГТУ, 2008. — 350 с.
- 3 Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения / А.А. Абрамов. — М.: Мир, 2008. — 710 с.
- 4 Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. — М.: Изд-во МГУ, 2012. — 54 с.
- 5 Журавлев Л.Г. Физические методы исследования металлов и сплавов / Л.Г. Журавлев, В.И. Филатов. — Челябинск: ЮУрГУ, 2004. — 157 с.

Б.Акимбекова, А.Карилхан, Н.Ж. Балпанова

Комплекскұрайтын реагенттер-модификаторлар және олардың флотацияға әсері

Мақалада органикалық және бейорганикалық қосылыстардың құрылымдық формулалары арасындағы байланыстар, қосылыстардың минералдардың беттік ауданына адсорбциялануы, сонымен қатар сульфидті минералдардың флотациялық қасиеттері қарастырылған. Сульфидті минералдардың флотациясына флотациялық реагенттердің құрылымының әсерін зерттеу үшін молекуласында

бірнеше полюсті топтар бар органикалық және бейорганикалық қосылыстар таңдалынып алынды. Бірнеше гетерополярлы топтары бар реагенттердің әсерінің флотациялық зерттеулері Жезқазған кен орнының минералдарына (галенит, халькозин) жүргізілді. Таза минералдармен зерттеу Халимонд түтікшесінде жүргізілді. Молекуласында OH^- , COO^- және SO_3^{2-} функционалдық топтары бар органикалық қосылыстардың әсерлері зерттелді. Молекуласында реакцияға қабілетті бірнеше топтары бар органикалық қосылыстар коваленттік байланыспен байланысады, ортаның рН мәніне байланысты, мыс және қорғасын металдарының катиондарымен комплекс түзуге қатысады. Зерттелінетін реагенттер ретінде металл катиондарымен ішкі кешенді қосылыстар түзуге қабілетті сульфосалицил қышқылы қолданылды. Зерттеу нәтижесінде сілтілік ортада натрий ализаринсульфонаты, натрий тиосульфатымен галенит және халькозинді флотациялауда халькозинді бөліп алу төмендейді, ал галенитті бөліп алу артады. Минералдардың беттік ауданына реагенттердің әсер ету механизмі экстракциялық-спектрофотометриялық және дифференциалды-термиялық талдаудың термогравиметриялық талдау әдістерінің үйлесімділігімен дәлелденді. Минералдардың беттік қосылыстарының құрамындағы айырмашылықтар флотацияның талғампаздығына жағдай жасайды. Зерттеу нәтижесінде молекулада бірнеше анион топтарының болуы минералдың беттік ауданындағы гидрофилизациясын арттырады, сонымен қатар минералдардың флотациясының талғампаздығының артуын қамтамасыз етеді.

Кілт сөздер: комплекстүзуші реагент, галенит, халькозин, талғампаз флотация, бөліп алу, гидрофобизация, гидрофилизация, күкірт.

B. Akimbekova, A. Karilkhan, N.Zh. Balpanova

Influence of complexing agents on the flotation of sulfide minerals

The aim of study is influence of the surface properties of minerals, structure and degree of adsorption of flotation reagents on the flotation of copper sulfide ores studies on regulation of surface compounds extent hydrophobic surface minerals have been performed. To study the effect of flotation reagents structure on flotation of sulfide minerals selected inorganic and organic compounds with a few polar groups in the molecule capable of forming complexes with metal cations. Flotation studies on the influence of reagents with several heteropolar groups were conducted on minerals (galena, chalcocite) Zhezkazgan deposit. The difference in the composition of the surface counts of minerals creates conditions for their selective flotation. Studies with pure minerals fulfilled in a tube Halimonda. We investigated the effect of organic compounds containing in the molecule simultaneously OH^- , COO^- and SO_3^{2-} group. As reagents studied sulfosalicylic acid, sodium alizarinsulfonate were used, sodium thiosulfate, forming chelate compounds with metal cations. The studies found that the flotation of the galena and chalcocite with alizarinsulfonate and sodium thiosulfate in alkaline medium chalcocite extract decreases and increases galena, and then the copper minerals is suppressed. The mechanism of action of reagents on the surface of minerals extraction-confirmed spectrophotometrically and differential thermal analysis in combination with thermogravimetric analysis. The variety in the composition of the surface compounds of minerals creates conditions for their selective flotation. The studies figured out that the flotation reagents containing in the molecule more anionic groups enhance hydrophilization mineral surface and contribute to the selective flotation of minerals.

Keywords: complexing agent, galena, chalcocite, selective flotation, extraction, surface mineral, thermal gravimetric analysis, organic compounds, hydrophobization, hydrophilization, elemental sulfur modifier.

References

- 1 Beloborodov, V.L., Zurabyan, S.E., Luzin, A.P., & Tuykavkina, N.A. (2003). *Organicheskaya khimiya — Organic chemistry*, 2nd ed., Moscow: Drofa [in Russian].
- 2 Kozin, V.Z. (2008). *Issledovanie rud na obogatimost — Study on ore washability*, Ekaterinburg: UGTU [in Russian].
- 3 Abramov, A.A. (2008) *Flotatsionnye metody obogashcheniya — Flotation methods of enrichment*, Moscow: Mir [in Russian].
- 4 Tarasevich, B.N. (2012). *IK-spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenii. Spravochnye materialy [IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials]*, Moscow: Izdatelstvo MGU [in Russian].
- 5 Zhuravlev, L.G., & Filatov, V.I. (2004) *Fizicheskie metody issledovaniya metallov i splavov [Physical methods of research of metals and alloys]*, Chelyabinsk: SUSU [in Russian].

Х.Б. Омаров, З.Б. Абсат, С.К. Алдабергенова, Н.Ж. Рахимжанова, А.А. Музаппаров

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан
(E-mail: asylbek77794@mail.ru)*

Использование оксида хрома (VI) в качестве сорбента мышьяка из кислых медьсодержащих растворов

В статье представлены результаты экспериментов очистки медного электролита от мышьяка оксидом хрома (VI) с использованием вероятностно-детерминированного планирования на четырех уровнях. Помимо этого была произведена математическая обработка результатов и рассчитаны коэффициенты корреляции и их значимости для частных зависимостей степеней осаждения мышьяка. Приведены графические зависимости степени осаждения мышьяка от исследуемых факторов, выведено обобщённое уравнение Протодьяконова. Определены оптимальные условия проведения процесса осаждения мышьяка оксидом хрома (VI). Кратность дозировки осадителя 4; отношение осадителя к мышьяку 2,5:1; температура проведения процесса 25 °С; концентрация серной кислоты в электролите 200 г/л; время проведения процесса осаждения 15 мин. Показано, что оксид хрома (VI) удаляет мышьяк из медного электролита на 54,25 % при начальной концентрации 9,83 г/л.

Ключевые слова: мышьяк, оксид хрома (VI), сорбент, медь, электролит, вероятностно-детерминированное планирование эксперимента, степень осаждения мышьяка.

Введение

К настоящему времени в Казахстане накоплено более 20 млрд т промышленных отходов, из них техногенные отходы (забалансовые руды, отвалы, хвосты обогащения) предприятий цветной металлургии составляют 10,1 млрд т, а черной — 8,7 млрд т. Только за период отработки рудных месторождений на Рудном Алтае в настоящее время скопилось 360 млн т твердых отходов горнометаллургического производства, в которых содержится около 2 млн т меди, свинца, цинка и около 120–130 т золота [1].

Наибольшую часть техногенных отходов цветной металлургии составляют отходы переработки и обогащения меди, которые представляют собой нерастворимые формы соединений тяжелых металлов и неметаллов, однако преимущественно преобладают соединения мышьяка, которые негативно влияют на окружающую среду [2].

Мышьяк в виде различных соединений достаточно широко распространен в природе, входя в сопутствующие минеральные ассоциации медных руд и руд благородных металлов, при обогащении и металлургической переработке концентрируется в хвостах, промежуточных и отвальных продуктах. Концентрируясь в медном электролите, который подвергается захоронению, мышьяк попадает в почву, тем самым делая почву непригодной для сельского хозяйства, также через почву существует риск попадания мышьяка в грунтовые и сточные воды [3].

Вредное воздействие мышьяка сказывается не только на окружающей среде, но и на ухудшении товарной меди. Соединения мышьяка концентрируются в медном электролите, который используется в процессе рафинирования меди, значительно ухудшает механические, физические и химические свойства товарной меди [4].

Экспериментальная часть

Изучение возможности извлечения мышьяка из медного электролита с использованием оксида хрома (VI) в качестве сорбента является перспективным направлением. Объект исследования — медный электролит корпорации «Казахмыс».

Известно, что способ очистки медного электролита от мышьяка нерастворимым оксидом хрома (VI) экономически выгоден при низкой кислотности электролита (25–60 г/л серной кислоты). Однако в заводских условиях концентрация серной кислоты в медном электролите не менее 200 г/л, что предопределяет ее предварительную нейтрализацию в известных способах переработки технологических растворов медного производства. В связи с этим применение оксида хрома (VI) с целью осаждения мышьяка из медного электролита представляет собой большой теоретический и практический интерес [3].

Исследования проводили по методике вероятностно-детерминированного планирования эксперимента с использованием пятифакторной матрицы на четырех уровнях. В данном методе в качестве структурной основы используются латинские квадраты, где обозначаются координаты 16 экспериментов (для 5-факторной матрицы на 4 уровнях). Преимуществом дробного факторного эксперимента является сокращение необходимого числа экспериментов. Применение такого планирования эксперимента гарантирует статистическую равноценность выборки результатов на каждый уровень соответствующего фактора. Каждая строка представляет собой конкретные условия эксперимента. После проведения экспериментов проводится выборка результатов на точечные зависимости. Далее можно приступать к расчетам по алгебраическому описанию точечных зависимостей. Проверка адекватности зависимостей проводилась с использованием коэффициента корреляции:

$$R = \sqrt{1 - \frac{(N-1) \sum_1^N (y_s - y_m)^2}{(N-K-1) \sum_1^N (y_s - y_{cp})^2}} > 0,66,$$

где N — число описываемых точек; K — число действующих факторов; y_s — экспериментальное значение результата; y_m — теоретическое значение; y_{cp} — среднее экспериментальное значение.

Значимость коэффициента корреляции определялась неравенством

$$t_R = \frac{R\sqrt{n-k-1}}{1-R^2} > 2.$$

Статистическое описание частных зависимостей представлено обобщённым уравнением Протодьяконова

$$y_{II} = \frac{\prod_{i=1}^k y_i}{y_{cp}^{k-1}},$$

где y_{II} — многофакторная функция Протодьяконова; y_i — частные функции; k — число факторов; y_{cp} — среднее значение всех учитываемых результатов эксперимента [5].

Результаты и обсуждения

Для исследования процессов осаждения мышьяка оксидом хрома (VI) были проведены опыты по вероятностно-детерминированному планированию эксперимента на четырех уровнях. В качестве факторов взяты: Сг:As (x_1) (1:1; 1,5:1; 2:1; 2,5:1); температура, °С (x_2) (25, 40, 50, 60); концентрация серной кислоты $C_{H_2SO_4}$, г/л (x_3) (120, 150, 175, 200); продолжительность опыта, t , мин (x_4) (15, 30, 45, 60) и кратность дозировки осадителя (КДО) (x_5) (1, 2, 3, 4). Выбор данных факторов и их диапазон объясняется тем, что данные факторы создают наиболее оптимальные условия для осаждения мышьяка из медного электролита и высокую воспроизводимость экспериментов.

Условия и результаты опытов осаждения мышьяка оксидом хрома (VI) приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

План-матрица и результаты пятифакторного эксперимента на четырех уровнях осаждения мышьяка оксидом хрома (VI)

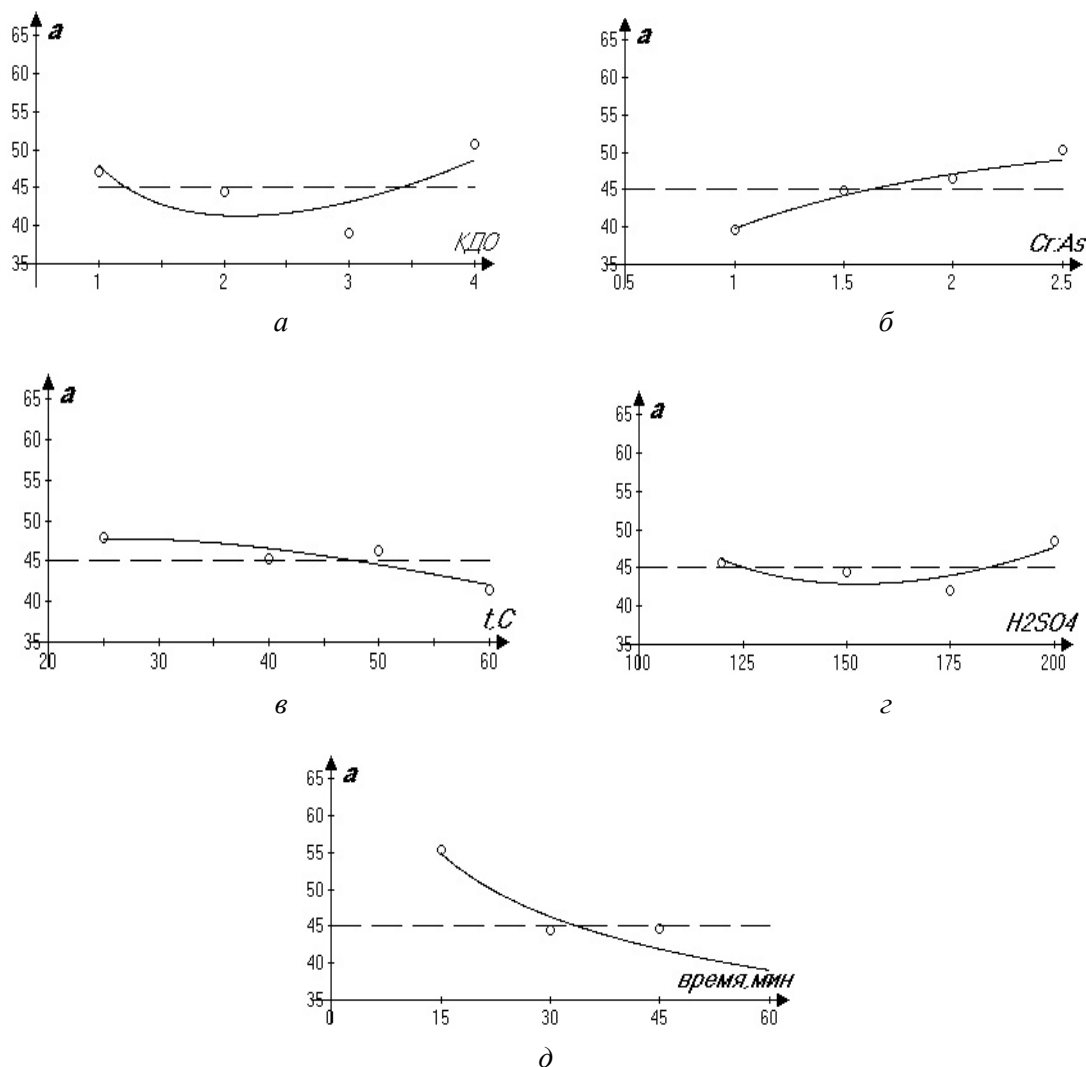
№ п/п	Отношение Сг:As (x_1)	t , °С (x_2)	$C_{H_2SO_4}$, г/л (x_3)	τ , мин (x_4)	КДО (x_5)	α_s , As, %
1	2	3	4	5	6	7
1	1:1	25	120	15	1	54,25
2	1,5:1	40	150	30	1	38,20
3	2:1	50	175	45	1	40,05
4	2,5:1	60	200	60	1	36,50
5	1:1	40	175	60	2	32,00
6	1,5:1	25	200	45	2	39,85
7	2:1	60	120	30	2	34,75
8	2,5:1	50	150	15	2	33,40
9	1:1	50	200	30	3	35,60
10	1,5:1	60	175	15	3	38,90

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
11	2:1	25	150	60	3	25,60
12	2,5:1	40	120	45	3	33,75
13	1:1	60	150	45	4	39,80
14	1,5:1	50	120	60	4	42,00
15	2:1	40	200	15	4	35,35
16	2,5:1	25	175	30	4	51,90

Исходя из полученных данных степени осаждения мышьяка, приведенных в таблице 1, можно определить наиболее оптимальные условия, при которых наблюдается наибольшая степень осаждения мышьяка оксидом хрома (VI). При отношении осадителя к мышьяку 1:1, температуре 25 °С, концентрации серной кислоты 120 г/л, времени 15 мин и кратности дозировки, равной одному, степень осаждения мышьяка достигает 54,25 %.

В результате проведенной выборки данных получены частные зависимости степени осаждения мышьяка от перечисленных факторов и рассчитаны теоретические значения, которые приведены на рисунке.



a — кратность дозирования осадителя; $б$ — соотношение Cr:As; $в$ — температура;
 $г$ — содержание серной кислоты (г/л); $д$ — время процесса

Рисунок. Частные зависимости степени осаждения мышьяка от исследуемых факторов

С увеличением добавляемого сорбента степень извлечения мышьяка повышается (рис., б), что можно объяснить увеличением количества, а соответственно поверхности адсорбента. Также можно наблюдать понижение pH раствора при использовании в качестве адсорбента оксида хрома (VI) при соотношении Cr:As, равном 2,0:1, что связано с основными свойствами оксида хрома (VI) и нейтрализацией части серной кислоты оксидом хрома.

Увеличение температуры снижает степень осаждения мышьяка при использовании оксида хрома (VI), что связано с тем, что хром в кислой среде устойчив в виде хромовой кислоты (рис., в).

При использовании в качестве осадителя оксида хрома (VI) степень осаждения мышьяка снижается (рис., г) с увеличением концентрации до 120 г/л, затем значительно возрастает с повышением концентрации серной кислоты до 200 г/л. Оксид хрома (VI) является сильным окислителем и в растворе образует кислоту H_2CrO_4 . Вероятно, мышьяк восстанавливается до As (III), и осаждение снижается. Также образовавшиеся хромовые кислоты (III) образуют сульфат хрома (III), а после мышьяк соосаждается совместно с сульфатом хрома (III).

С увеличением продолжительности процесса (рис., д) наблюдается снижение степени осаждения при использовании в качестве сорбента оксида хрома (VI). После 30 мин снижение заметно до 5 %. Данное обстоятельство, вероятно, связано с тем, что сульфатом хрома мышьяк извлекается преимущественно соосаждением сульфатом хрома.

С увеличением способа подачи оксида хрома (VI) повышается кислотность (рис., а), что приводит к снижению степени извлечения мышьяка, однако дальнейшее увеличение способа подачи с 2 до 4 приводит к значительному возрастанию степени осаждения мышьяка с 30 до 43 %.

Данные результаты показывают, что при использовании оксида хрома (VI) более вероятно соосаждение мышьяка с сульфатом хрома, то есть идет уменьшение степени осаждения мышьяка из-за протекания конкурирующей реакции образования сульфата хрома.

Для каждой из частных зависимостей степени осаждения мышьяка от различных факторов подобрано алгебраическое описание, рассчитаны их коэффициенты корреляции и значимости по методике, предложенной М.М. Протодяконовым [5] (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты корреляции (R) и их значимости (t_R) для частных зависимостей степени осаждения мышьяка оксидом хрома (VI)

Функция	R	t_R	Значимость
$\alpha(X_1) = 35,12e^{0,3113X_1} X_1^{-0,6631}$	0,583	1,251	Незначима
$\alpha(X_2) = 43,25e^{-0,08359X_2} X_2^{0,3639}$	0,989	61,6713	Значима
$\alpha(X_3) = 22,67e^{-0,01156X_3} X_3^{0,3204}$	0,828	3,727	Значима
$\alpha(X_4) = 1880000e^{0,01737X_4} X_4^{-2,653}$	0,706	1,987	Незначима
$\alpha(X_5) = 106,8X_5^{-0,2458}$	0,938	11,096	Значима

Статистическое описание частных зависимостей представлено обобщённым уравнением Протодяконова. Для осаждения мышьяка оксидом хрома (VI):

$$\alpha = \frac{43,25e^{-0,08359X_2} X_2^{0,3639} \cdot 22,67e^{-0,01156X_3} X_3^{0,3204} \cdot 106,8X_5^{-0,2458}}{2038,956}.$$

Тип используемого среднего значения — геометрический, $R = 0,785$, $t_R = 7,0857$. Итоговое уравнение может быть упрощено перемножением коэффициентов частных зависимостей, однако при компьютерной обработке в упрощении необходимости нет.

С целью идентификации мышьяка в твердых осадках опытов осаждения мышьяка оксидом хрома (VI) проведен их анализ на лазерном атомно-эмиссионном спектрометре СПЕКС ЛАЭС МАТРИКС, ИК-спектроскопией, ДТА-анализом, электронно-микроскопическое исследование было проведено на растровом электронном микроскопе MIRA 3 фирмы TESCAN, которые подтвердили наличие мышьяка в труднорастворимой арсенатной форме.

Выводы

Изучив полученные результаты анализов, можно увидеть, что присутствие мышьяка в испытуемых пробах и твердых осадках полностью подтверждается. Однако количество мышьяка в испытуемых пробах значительно меньше, чем в твердых осадках, это в свою очередь дает экспериментальное обоснование проведенных нами опытов на осаждение мышьяка оксидом хрома (VI), то есть часть мышьяка, находящегося в начальном растворе электролита, было осаждено указанным выше сорбентом оксидом хрома (VI).

Предложенный способ осаждения мышьяка оксидом хрома (VI) удаляет мышьяк из медного электролита на 54 %, данный способ отличается простотой технологического исполнения, дешевизной проведения процесса, а также высокой реакционной способностью указанного выше сорбента, поэтому способ может быть беспрепятственно применен в промышленном масштабе.

Список литературы

- 1 Сергей С. Медные проблемы цветной металлургии / С. Сергей // Kazakhstan: сб. науч. тр. — 2010. — № 3. — С. 1.
- 2 Water, Air and Soil Pollution // An International Journal of Environmental pollution. — 2008. — Vol. 193, Iss. 1. — P. 65–78.
- 3 Козлов В.А. Способ рудоподготовки сульфидно-окисленных медных алюмосиликатных руд для выщелачивания / В.А. Козлов, Ю.А. Мартынов, А.М. Алимжанова, Г.К. Малдыбаев, М.С. Акбаров // Патент. — Республика Казахстан: 2014. — № (19)KZ(13)B(11)29776. — С. 2.
- 4 Дмитриев В.Т. Способ получения высококачественной меди / В.Т. Дмитриев, Г.А. Боярских, С.В. Дмитриев, Э.В. Горшков // Патент. — Российская Федерация, 2012. — № 2455374. — С. 2.
- 5 Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное отображение экспериментов / В.П. Малышев. — Алматы: Ғылым, 1994. — С. 15–30.

Х.Б. Омаров, З.Б. Әбсат, С.К. Алдабергенова, Н.Ж. Рахимжанова, А.А. Музаппаров

Хром тотығын (VI) мысты қышқылды ерітінділерінен күшәладан тазартуға қолдану

Мақалада төрт деңгейлі ықтималды-жоспарлау әдісін қолдану барысында мыс электролитін хром тотығымен (VI) күшәладан тазарту нәтижелері келтірілген. Сонымен қатар нәтижелердің математикалық есептеулері, күшәланың тұну дәрежелерінің меншікті тәуелділіктері, олардың корреляция коэффициенттері, маңыздылықтары, зерттелетін факторларынан күшәланы тұндыру дәрежелерінің тәуелділіктері, Протодьяконов жалпыланған теңдеуі есептелген. Хром тотығының (VI) күшәладан тазарту үрдісінің қолайлы жағдайлары анықталған: тұнбаның қосылу реттілігі 4; тұнбаның күшәлаға қатынасы 2,5:1; үрдістің өткізу температурасы 25 °С; электролиттегі күкірт қышқылының концентрациясы 200 г/л; тұндыру үрдісінің уақыты 15 мин. Мыс электролитінен бастапқы күшәланың концентрациясы 9,83 г/л болған жағдайда хром тотығымен (VI) күшәладан тазартуын 54,25% дейін жеткізуге болады.

Кілт сөздер: күшәла, хром тотығы (VI), сорбент, мыс, электролит, ықтималды-жоспарлау әдісі, күшәланың тұну дәрежесі.

Kh.B. Omarov, Z.B. Absat, S.K. Aldabergenova, N.Z. Rakhimzhanova, A.A. Muzapparov

Use of the chrome (VI) oxide as a sorbent of arsenic from sour copper-containing solutions

In article results of clearing of copper electrolyte from arsenic with chromium (VI) oxide by using of stochastic and determinated design of experiment, at four levels are presented, optimum conditions of carrying out of process are defined. In addition, it was carried out mathematical processing of results and calculated correlation coefficients and their significance for private dependency of arsenic deposition powers, as in the article the image depending on the degree of deposition of arsenic from the studied factors derived generalized Protodyakonov's equation. The optimal process conditions: precipitant dosage rate 4; precipitant relation to an arsenic 2.5:1; process temperature 25 °C; concentration of sulfuric acid in electrolyte 200 g/l; time of the

process 15 min. It is shown that chrome (VI) oxide deletes arsenic from copper electrolyte on 54,25 % at initial concentration 9.83 g/l.

Keywords: Arsenic, chrome (VI) oxide, a sorbent, copper, the electrolit, stochastic determinated design of experiment, degree of deposition of arsenic.

References

- 1 Sergey, S. (2010). Mednye problemy tsvetnoi metallurgii [Copper problems of nonferrous metallurgy]. *Kazakhstan*, Almaty, 3, 1 [in Russian].
- 2 Water, Air and Soil Pollution (2008). *An International Journal of Environmental pollution*, 193(1), 65–78.
- 3 Kozlov, V.A., Martyanov, Yu.A., Alimzhanova, A.M., Maldybayev, G.K., & Akbarov M.S. (2014). Sposob rudopodgotovki sulfidno-okislennykh mednykh aliumosilikatnykh rud dlia vyshchelachivaniia [The method of preparation of sulphide-oxidized aluminosilicate copper ores for leaching]. *Patent. Respublika Kazakhstan — Patent. Republic of Kazakhstan*, № (19)KZ(13)B(11)29776 [in Russian].
- 4 Dmitriyev, V.T., Boyarskih, G.A., Dmitriyev, S.V., & Gorshkov, E.V. (2012) Sposob polucheniia vysokokachestvennoi medi [Way of receiving high-quality copper]. *Patent. Rossiiskaia Federatsiia — Patent. Russian Federation*, № 2455374.
- 5 Malyshev, V.P. (1994) *Veroiatnostno-determinirovanoe otobrazhenie eksperimentov — The stochastic and determinated display*, Almaty: Gylm [in Russian].

ХИМИЯНЫ ОҚЫТУ ӘДІСТЕМЕСІ МЕТОДИКА ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ METHODS OF TEACHING CHEMISTRY

ӘОЖ 378.018.46

С.О. Кенжетаева

*Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қазақстан
(E-mail: kenzhetaeva58@mail.ru)*

«Органикалық химия» пәні бойынша СӨЖ тапсырмаларын даярлауда таксономиялық тәсілдемені пайдалану

Мақалада студенттердің максималды өзін-өзі танытуы үшін білімдерді дербес іздеп табуына, жинақтаған ақпараттарды талдап және тиімді қолдануына қажет іскерліктерді қалыптастыратын, студенттердің тиімді зерттеушілік жұмыстарын ұйымдастыру мәселесі қарастырылған. «Органикалық химия» пәні бойынша СӨЖ тапсырмаларын даярлауда таксономиялық тәсілдемені пайдалану ақиқат шындықтың талаптарына сәйкес кәсіби құзыреттерді қалыптастыруға бағытталған. Блум таксономиясына сүйене отырып, экспресс-сұрауларға қолайлы әр түрлі деңгейлердегі тапсырмалар қоса берілген. Зертханалық сабақтарды жүргізуде де таксономиялық тәсілдеме қолданылғаны көрсетілген. Химия факультетінің студенттері үшін ғылыми-зерттеу жобасы өңделген. Жобалық әдістер ұжымда жұмыс жасау және оның нәтижелерін талдау сияқты құзыреттерді қалыптастырады.

Кілт сөздер: Блум таксономиясы, СӨЖ, қанықпаған көмірсутектер, кәсіби құзыреттер, сабақты жоспарлау, жоба.

Инновациялық жүйені және мемлекеттің адам капиталының дамытуын құрудың маңызды факторы болып білім беру табылады. Қазіргі кезде біздің мемлекетімізде 2020 жылға дейінгі білім беру мен ғылым дамуының мемлекеттік бағдарламасы өңделген және қабылданған. Адам капиталының бәсекелестікке қабілетін арттыру және жалпы оқытудың деңгейін күшейту сол бағдарламаның негізгі мәселесі болып тұр.

Әлемнің көптеген мемлекеттерінде заманауи білім беру концепцияларына сәйкес келетін басымды тәсілдеме ретінде жеке тұлғаға бағытталған тәсілдеме мойындалған [1]. Осы тәсілдемені қолдану нәтижесінде шығармашылық ойлау мен ақпараттармен жұмыс жасау біліктіліктерін қалыптастыру және дамыту іске асады. Бұл әдістің негізінде оқитындардың дербес танымдылық қызметі жатыр, яғни басты назарды ынтымақтастыққа, бірлесіп жұмыс жасауға және танымдылық қызметке аударған жөн. Бұл тәсілдемені оқыту жүйесінің немесе оқыту түрінің бір формасын екінші формаға ауыстырып енгізу мүмкін емес. Ең бастысы, білім беру үрдісіндегі барлық қатысушылар болып жатқан өзгерістерді жете түсіне білуі қажет. Ол үшін жылдар бойы қалыптасқан әдеттер мен стереотиптік көзқарастарды белгілі мөлшерде бұзу керек.

Оқытудың қазіргі заманғы сатысында басты өзгеріске ұшыраған оқытушының рөлі. Оқытушы қазіргі таңда ақпараттар берудің көзінен бұрын студенттерді ақпараттарды өздігінен іздестіріп, табуды үйрететін функцияға ие болды. Студенттің міндеті қазбалап тапқан ақпараттардың мағынасын дұрыс түсініп, өзінен өткізіп, соңынан қалыптасқан білімдерді тәжірибеде қолдана білу болып табылады. Осы аспектілерде оқытудың барлық функцияларын іске асыру тандап алынған әдістерге тәуелді болады. Бір сөзбен айтқанда, білім берудің тиімділігі, ең басты, оқитындардың дербес білімдерді табу, талдау, жүйелеу және ақпараттарды тиімді пайдаланумен қатар, қоғам өміріне пайдалы қатысу біліктіліктерінің қаншалық қалыптасқанына тәуелді болады.

Тәжірибелік және СӨЖ сабақтарында, дивергентті ойлауды белсендіру түрлерінің бірі ретінде, бірқатар авторлар зерттеушілік қызметін ұйымдастыруды ұсынады [2]. Өзекті тәжірибелік бағыттар бойынша зерттеушілік қызмет оқытындарда нақтылы тіршілікке сәйкес құзыреттер мен іскерліктерді қалыптастыруға мүмкіндік береді, ал ол, өз жағынан, бәсекелестікке қабілетті мамандарды даярлауға мүмкіндік береді.

Біз «Органикалық пәні» бойынша СӨЖ және СОӨЖ тапсырмаларын даярлауда таксономиялық тәсілдемені қолдануды ұсынамыз. Тиімді ұйымдастырылған дербес жұмыстар мақсаттарды дұрыс қоюдан басталады. Біріншіден, дұрыс мақсат қою студенттердің алдына қойылған күтілетін нәтижелеріне жылжу деңгейлерін анықтауға, ал, екінші жағынан, уақытында қателіктерді түзетуге мүмкіндік береді.

Б. Блум таксономиясын ұзақ жылдар бойы қолдану тәжірибесі оның жоғары тиімділігі туралы куәландырады [3]. Блум пирамидасын сабақтарды жоспарлау және сабақ стратегиясының, жауап алудың инструменті ретінде пайдалануға болады. Қарапайымнан күрделіге деген қағида арқылы жүзеге асырылады.

«Қанықпаған көмірсутектер» (6 сағ.) тақырыбы мысалында оны оқу нәтижесінде студенттерден қандай нәтижелер күтетінімізді көрсетейік:

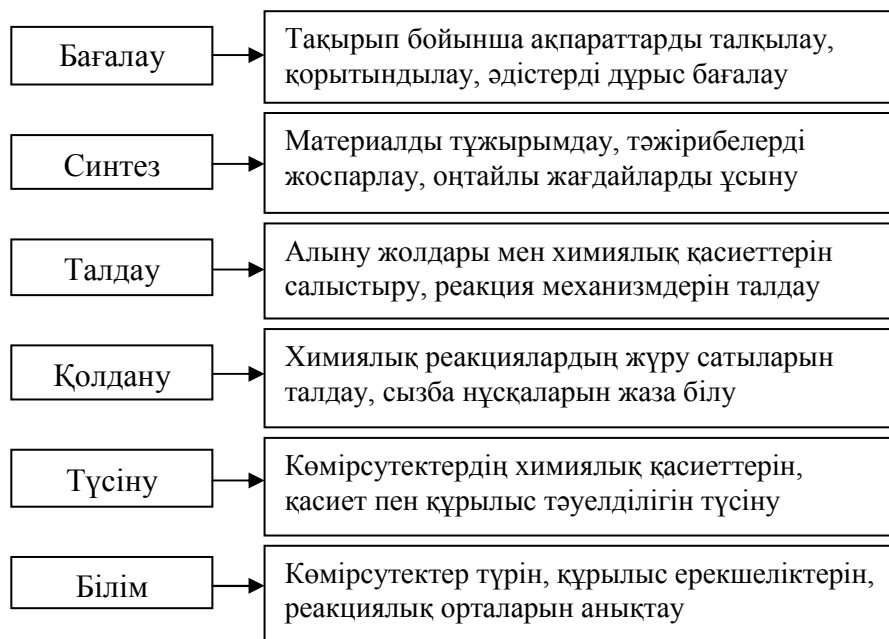
Студент қанықпаған көмірсутектердің құрылысы мен қасиеттерін, олардың қатысында жүретін реакциялардың түрлерін, реакциялардың сипаттарын және жүру жағдайларын білуі тиіс.

Студент қосылыстың құрылысы мен қасиеттері арасындағы байланысты анықтау, химиялық экспериментті жоспарлау және жүргізу, оның нәтижелерін талдау іскерліктерін қалыптастыруы тиіс. Студент лабораториялық эксперименттерді жүргізу үшін қажет қондырғыларды жинақтау, заманауи аспаптармен жұмыс жасау дағдыларын қалыптастыруы қажет.

Осы тақырыпты оқыту барысында Блум таксономиясын қолдану нәтижесінде, студент алғашқы сатыларда (білім сатысы) көмірсутектердің түрлерін анықтауды, бір-бірінен ажыратуды, құрылыс ерекшеліктерін, реакциялық орталықтарды анықтауды үйренеді.

Қарапайымнан күрделіге жылжу нәтижесінде студент білімдерді пайдалану сатысында химиялық реакциялардың сатыларын талқылауды, өзгерістер сызба нұсқаларын жазуды және талдау сатысында көмірсутектердің әр түрлі кластарына жататын өкілдерін алу әдістерін, олардың химиялық қасиеттерін салыстыруды және реакциялардың механизмдерін талдауды үйренеді.

Блум таксономиясы



1-сурет. Тақырып бойынша Блум таксономиясын қолдану

Төмендегі кестеде тақырып бойынша әр түрлі деңгейдегі сұрақтар мысалдары ұсынылған. Мұндай сұрақтар экспресс-сұрауларды жүргізуге қолайлы.

Білім	1) Бутадиеннің химиялық формуласы қандай? 2) Полимерлену деген қандай үрдіс? 3) Химиялық құрылыс теориясы қашан ашылған?
Түсіну	1) Этилен мен ацетиленнің химиялық қасиеттерінде қандай өзгешеліктер бар? 2) Алкендердің галогендеу реакцияларына қандай факторлар әсер етеді? 3) Спирттерден суды бөліп алу реакциясын бір сөзбен қалай атауға болады?
Қолдану	1) Пентанның изомерленуі нәтижелері қалай болуы мүмкін? 2) Бутадиеннің циклденуі нәтижесінде қандай өнімдер түзіледі? 3) Тәжірибеде алкендердің гидратациялану реакциясын қалай қолдануға болады?
Талдау	1) Химиялық құрылыс теориясының ашылуына не себеп болды? 2) Стереохимиялық реакциялардың нәтижелерін қалайша болжауға болады? 3) Фаворский реакциясының мағынасы қандай?
Синтез	1) Синтезделген органикалық қосылыстардың құрылысын қалайша дәлелдеуге болады? 2) Реакцияның жүргенін немесе жүрмегенін қалайша анықтауға болады? 3) Сұйық кристалды заттар синтезі мәселесін қалай шешуге болады?
Бағалау	1) Қалай ойлайсыздар, қосарланған диендердің кумулирленген диендермен салыстырғанда реакциялық қабілеттілігі қандай? 2) Радикалды орынбасу реакцияларындағы өнімдердің шығымы төмен болатынын қалай түсіндіруге болады? 3) Қанықпаған қосылыстардың электрофилді қосылу реакцияларына бейімділігін қалай түсіндіруге болады?

Білім деңгейінде сұрақтар құрастыру барысында қашан, кім, не, дұрыс па деген сұрақтар жиірек қолданылады. Осындай сұрақтарға жауаптар ақпараттарды қарапайым қайталау, яғни, еске түсіруді болжайды. Жүктеме ойлау қабілетіне емес, есте қалуына түседі. Мысалы, гидрогалогендеу реакциясы деп қандай реакцияны атайды? Оқитындар ақпаратты жай есінде сақтайды.

Түсіну деңгейінде алынған ақпаратты түсінеді, мәселені өз сөздерімен тұжырымдайды. Студент түсіндіреді, қайта құрады, яғни ақпаратты өңдеу үрдісі жүреді. Мысалы, алкендер алкиндерден несімен ажыратылады?

Қолдану деңгейін түсініктерді жаңа жағдайларда қолдану деп қарастыруға болады. Қолдану деңгейіндегі сұрақтар алынған білімдерді мәселелерді шешу үшін пайдаланылады. Мысалы, Дильс-Альдер реакциясының нәтижесін болжаңыздар немесе 1,3-диендердің гидрогалогендеу реакциясының нәтижесін қарастырыңыздар деген сұрақтар.

Талдау деңгейінде ақпараттың бірнеше бір-бірімен байланысқан бөлшектерге бөлінуі жүреді. Талдау деңгейінде сұрақтар себептер мен салдарды түсінуді, жалпыдан жеке бөлімдерді бөліп алуды болжайды, мысалы, мәселенің мағынасы неде, қандай қорытынды шығаруға болады деген сұрақтар қолданылады.

Синтез — ақпараттардың компиляциясы (құрастырмасы). Синтез деңгейіндегі сұрақтар мәселені шығармашылық шешумен байланысты. Бұл деңгейде қарапайым ақпараттардың болуы жеткіліксіз. Біртума тәсілдеме негізінде жаңа біртұтас тұжырым шығару қажет. Бұл деңгейде жиірек қолданылатын етістіктер: өңденіздер, тұжырымдаңыздар, біріктіріңіздер, түрлендіріңіздер және т.б. Мысалы, қанықпаған көмірсутектердің ұқсас қасиеттерін біріктіріңіздер, Марковников ережесін мазмұндаңыздар.

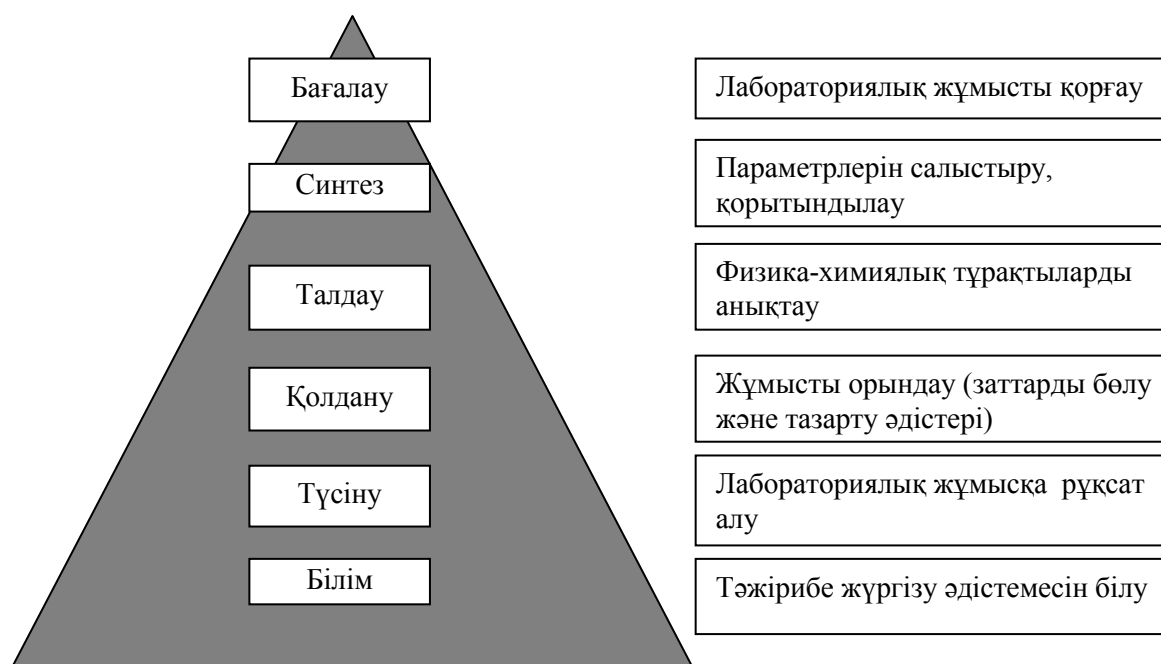
Бағалау деңгейінде оқитындар таңдайды, пікірсайыс жасайды және белгілі өлшемдер бойынша бағалайды. Бұл деңгейде жиірек таңдаңыздар, салыстырыңыздар, дәлелденіздер, қорытындылаңыздар сияқты етістіктер қолданылады. Мысалы, 1-пентиндегі үш еселенген байланыс шетінде тұрғанын дәлелденіздер, қышқылдарды көмірсутектерді тотықтыру арқылы алатын әдістерді салыстырыңыздар.

СӨЖ алгоритмін даярлау барысында ойлаудың жоғарғы деңгейлеріне тән сұрақтар мен тапсырмаларды құрастырған жөн болады. Маңызды жағдайға студенттердің өзін жеке басты тапсырмаларды орындау барысында әр түрлі деңгейдегі сұрақтарды құрастыруды үйрету деп айтқан дұрыс болады. Сонда «Блум түймедағын» қолданып, оқитындар тек сұрақтарға жауап беріп қана қоймай, сонымен бірге Блум пирамидасының әрбір деңгейін ашуға мүмкіндік беретін белгілі сұрақтар түрлерін өңдейді. Білім беру жүйесінің дәстүрлі түріне бұл принцип сәйкес келмейді, себебі ол кезде сұрақ қоюшы және сұрақ өңдеуші тек оқытушы болатын. Оқытушыларға бұл әдісті қолдану оқитындардың алған білімдерінің сапасын диагностикалауға мүмкіндік береді.

«Теорияға қарай бағытталған» оқыту студенттерге сапалы білім беруге мүмкіндік бере алмайды. Тәжірибемен байланысы жоқ білімдер оқытатын міндеттерді өте тар және біржақты түсіндіреді. Күрделі сұрақтарға белсенді жауаптар беруге бағытталған студенттерді қосымша мотивациялау сұрақтарға берілген жауаптарды дифференциациялап бағалау арқылы іске асады [4]. Білімдерді бағалау үшін белгілі критерийлерді өңдеу бағалау үрдісін ашық қылады және барлығына түсінікті болады. Егер критерийлер студенттермен бірге өңделсе, онда студенттердің бағалауға позитивті қатынасы қалыптасады. Дұрыс өңделген бағалау критерийлері оқу материалын түсіну тереңдігін өлшеуге мүмкіндік береді. Критерийлер және оларды градациялау студенттерге олардың білімдері қалай бағаланатынын және олардан қандай нәтижелер күтілетінін ашық көрсетеді.

Блум таксономиясын тәжірибелік жұмыстарды орындауда қолдану 2-суретте берілген.

Лабораториялық сабақтың жоспары



2-сурет. Блум таксономиясын лабораториялық сабақта қолдану үлгісі

СӨЖ үшін ең кеңінен таралған тапсырмалар ретінде көптеген жағдайларда эссе және рефераттар берілетіні белгілі. Мұндай тапсырмаларды орындау студенттерде қиындықтар туғызбайды, себебі ғаламторда кез келген пәндер және тақырыптар бойынша типтік эссе мен рефераттар табуға болады [3]. Сондықтан бәсекелестікке қабілетті мамандар даярлау үшін оқытындарда дәстүрлі білім беру жүйесіне сәйкес пән бойынша қажетті білімдерді қалыптастыру қызметін жүргізіп қана қоймай, сонымен қатар тәжірибеге сәйкес дағдылар мен зерттеушілік құзыреттерді қалыптастыру қажет. Ол еңбек нарығының қажеттілігіне бағытталған және алуан жиынтық ішінен тиімділерін табуға қабілеті бар мамандарды даярлауға мүмкіндік береді. Осы ұсынылған сызба бойынша даярланған мамандардың оқыту барысында өздерінің мамандықтары туралы айқын түсініктері болады, бірақ кең спектрдегі міндеттерді шешу үшін қолдарында тиімді құрал-саймандары болады. Осындай мәселелерді шешу үшін жоба әдістері кеңінен қолданылады [5].

Оқу үрдісін жоба әдісін қолданып, ұйымдастырудың ерекше сипаттарына барлық қажетті білімдерді, дағдыларды және іскерліктерді студенттер пәндерді оқыту барысында алуы ғана жатпайды. Оның барлығы жобаны орындау барысында қалыптасады. Жобалар әдісін нақтылы мәселені шешу арқылы оқыту әдісі деп анықтауға болады. Кез келген жоба өмірлік мәнмәтінге ие көрінерлік нақтылы тәжірибелік нәтижемен аяқталуы тиіс. Жоғарғы оқу орындарының білім беру үрдісінде жобаны, оқытушы арнайы ұйымдастыратын, студенттер дербес орындайтын, шығармашылық өнімнің құрылуымен аяқталатын әрекеттер кешені деп қарастырады. Тәжірибелік ғылымдар үшін жобалар әдісін қолдану өте өзекті болып табылады.

Химия факультетінің студенттері үшін «Органикалық химия» пәні бойынша жобалық тапсырма ретінде «Сұйық кристалды қасиеттерге ие қосылыстарды синтездеу әдістемесін өңдеу» тақырыбы бойынша ғылыми-зерттеу жобасы өңделген. Жобаның өнімі есеп беру болуы тиіс. Студенттер оқытушының жетекшілігімен мәселені тауып, смарт-мақсатқа сәйкес нәтижелерін ұсынуы тиіс:

S — фенолдардың фенилпропаргил эфирлерін синтездеудің оңтайлы жағдайларын өңдеу.

M — бифенилдерге қатысты.

A — тозилаттардың түр-өзгерістерін қолдану.

R — ғылыми мақала дайындау.

T — 15 апта ішінде.

Мұндай жобалар, әрине, көп уақыт алатыны түсінікті, бірақ ғылыми-зерттеу жобалар, міндетті түрде, топтық жобаларға жатады.

Жобалық әдістерді қолдану тек кәсіби білімдерді, іскерліктерді және дағдыларды қалыптастырумен қатар, ақпараттарды іздестіру, жинақтау және талдау сияқты құзыреттерді қалыптастыруға көмек көрсетеді. Осы әдістің тағы бір атап кететін басымдылықтарына ұжымда жұмыс жасау, таңдауға жауапкершілік қабылдау, қызмет нәтижелерін талдау, өзін топтың мүшесі ретінде сезіну сияқты жеке бастың сапаларын қалыптастыруды жатқызуға болады.

Қорытындылай келе, білім сапасын арттыру үшін оқытудың әр түрлі инновациялық әдістерін қолдану қажет деп айтуға болады. Сапалы білім — бәсекелестікке қабілетті, біліктілігі жоғары мамандарды даярлаудың кепілі.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Чижик В.П. Формы организации учебного процесса в высшем учебном заведении / В.П. Чижик // Сибирский торгово-экономический журнал. — 2011. — № 11. — С. 119–121.
- 2 Нуров К. Высшее образование в Казахстане: цена без качества и знаний. [Электронный ресурс] / К. Нуров. — 2011. — Режим доступа: <http://www.ipr.kz/kipr/3/1/44>.
- 3 Лазарева И.Н. Таксономический подход в проектировании личностно ориентированного интеллектуально-развивающего обучения / И.Н. Лазарева // Изв. Рос. гос. пед. ун-та им. А.И. Герцена, 2009. — № 94. — С. 130–136.
- 4 Крюков В.Ф. Современная методика преподавания / В.Ф. Крюков. — М.: Норма, 2006. — 176 с.
- 5 Андреев А.А. Педагогика высшей школы. Новый курс / А.А. Андреев. — М.: Моск. междунар. ин-т эконометрики, информатики, финансов и права, 2006. — 264 с.

С.О. Кенжетаева

Применение таксономического подхода при подготовке заданий СРС по дисциплине «Органическая химия»

В статье рассмотрена организация эффективной исследовательской работы студентов, что позволяет формировать у студентов умение самостоятельно добывать знания, анализировать и эффективно использовать информацию для максимальной самореализации. Применение таксономического подхода при подготовке заданий СРС по дисциплине «Органическая химия» направлено на формирование профессиональных компетенций в соответствии с потребностями реальной действительности. Опираясь на таксономию Блума, разработаны разноуровневые задания, которые можно использовать для экспресс-опроса. Показано, что для проведения лабораторных занятий также используется таксономический подход. Для студентов химического факультета разработан научно-исследовательский проект. Проектные методы формируют такие личностные компетенции, как умение работать в коллективе и анализировать полученные результаты.

Ключевые слова: таксономия Блума, СРС, ненасыщенные углеводороды, профессиональные компетенции, планирование занятия, проект.

S.O. Kenzhetayeva

Application of the taxonomic approach in the preparation of the assignments for SSS on the subject «Organic chemistry»

The article deals with the organization of an effective research work of students that allows students to create the ability to acquire knowledge independently, analyze and use effectively information for the maximum self-realization. Application of the taxonomic approach in the preparation of the SSS assignments on the discipline «Organic chemistry» is aimed at the formation of professional competencies in accordance with the needs of reality. Based on the Bloom taxonomy, different levels of tasks have been developed that can be used for express polling. Also, the article shows that a taxonomic approach is also used to conduct laboratory exercises. A scientific research project has been developed for the students of the chemical faculty. Project methods form such personal competencies as the ability to work in a team and the analysis of the results.

Keywords: Bloom taxonomy, SSS, unsaturated hydrocarbons, professional competences, lesson planning, project.

References

- 1 Chizhik, V.P. (2011). Formy organizatsii uchebnogo protsessa v vysshem uchebnom zavedenii [The forms of organization of educational process in higher education] *Sibirskii torgovo-ekonomicheskii zhurnal — Siberian Commerce and Economic Journal*, 11, 119–121 [in Russian].
- 2 Nurov, K. (2011). Vysshee obrazovanie v Kazakhstane: tcena bez kachestva i znanii [Higher Education in Kazakhstan: price, quality, and knowledge]. *www.ipr.kz*. Retrieved from <http://www.ipr.kz/kipr/3/1/44> [in Russian].
- 3 Lazareva, I.N. (2009). Taksonomicheskii podkhod v proektirovanii lichnostno orientirovannogo intellektualno-razvivaiushchego obucheniia [The taxonomic approach in the design of personal-oriented intellectual and developmental education]. *Izvestiia Rossiiskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. A.I. Gercena — Proceedings of the A.I. Herzen Russian State Pedagogical University*, 94, 130–136 [in Russian].
- 4 Kryukov, V.F. (2006). *Sovremennaia metodika prepodavaniia [Modern Methods of Teaching]*, Moscow: Norma [in Russian].
- 5 Andreev, A.A. (2006). *Pedagogika vysshei shkoly. Novyi kurs [Higher School Pedagogy. New Deal]*. Moscow: Moskovskii mezhdunarodnyi institut ekonometriki, informatiki, finansov i prava [in Russian].

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ INFORMATION ABOUT AUTHORS

- Abdivaliev, R.T.** — Undergraduate, Kh.A. Yassawi International Kazakh-Turkish University, Turkestan, Kazakhstan.
- Abdraimova, M.R.** — PhD student, Kazakh State Women's Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan.
- Abdurazova, P.A.** — PhD-student, M.O. Auezov South-Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan.
- Abilkanova, F.Zh.** — Lecturer, Karaganda State Industrial University, Temirtau, Kazakhstan.
- Absat, Z.B.** — Candidate of chemical sciences, Associate professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Abulyaissova, L.K.** — Candidate of chemical sciences, Associate professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Abzhalov, B.S.** — Candidate of chemical sciences, Associate professor, Kh.A. Yassawi International Kazakh-Turkish University, Turkestan, Kazakhstan.
- Aitbekova, A.A.** — Junior Researcher, JSC «International research and production holding «Phytochemistry», Karaganda, Kazakhstan.
- Akimbekova, B.** — Candidate of technical sciences, Associate professor, Karaganda State Technical University, Kazakhstan.
- Aldabergenova, S.K.** — Candidate of chemical sciences, Associate professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Amerkhanova, Sh.K.** — Doctor of chemical sciences, Professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Bakibayev, A.A.** — Doctor of chemical sciences, Professor, National Research Tomsk State University, Russia.
- Balpanova, N.Zh.** — Senior lecturer, Associate professor, Karaganda State Technical University, Kazakhstan.
- Bekturganova, A.Zh.** — PhD-student, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Burkeyev, M.Zh.** — Doctor of chemical sciences, professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Burkeyeva, G.K.** — Dr. PhD, Senior Teacher, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Davrenbekov, S.Zh.** — Doctor of chemical sciences, Associate professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Ibrayeva, L.T.** — Research officer, Master of Science, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Imanbekova, Zh.K.** — Student, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Kaliyeva, S.S.** — PhD student, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan.
- Karilkhan, A.** — Senior lecturer, Associate professor, Karaganda State Technical University, Kazakhstan.
- Kasenov, B.K.** — Doctor of chemical sciences, Professor, Zh. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan.
- Kasymova, M.S.** — Candidate of chemical sciences, Associate professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.

- Kazhmuratova, A.T.** — Candidate of chemical sciences, Associate professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Kenzhetayeva, S.O.** — Candidate of chemical sciences, Associate professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Kets, T.S.** — Dr. PhD, Associate Professor, Municipal Autonomous General Educational Establishment «Gymnasium No.18», Tomsk, Russia.
- Kezdikbayeva, A.T.** — Candidate of chemical sciences, Associate professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Khamitova, T.O.** — PhD student, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Koshkarbayeva, Sh.T.** — Candidate of technical sciences, Associate professor, M.O. Auezov South-Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan.
- Kozhabekova, G.E.** — Master student, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Mamayeva, E.A.** — Dr. PhD, Assistant Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, Russia.
- Matayev, M.M.** — Doctor of chemical sciences, Professor, Kazakh State Women's Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan.
- Minayeva, Ye.V.** — Candidate of chemical sciences, Lecturer, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Muzapparov, A.A.** — Master student, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Nazarbek, U.B.** — PhD-doctor, Senior lecturer, M.O. Auezov South-Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan.
- Nurpeisi, Ye.E.** — Master student, National Research Tomsk Polytechnic University, Russia.
- Omarov, Kh.B.** — Doctor of technical sciences, Professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Omasheva, A.V.** — Candidate of chemical sciences, Associate professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Raiymbekov, Ye.B.** — Master of engineering and technology, M.O. Auezov South-Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan.
- Rakhimzhanova, N.Zh.** — Candidate of chemical sciences, Associate professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Rozhkovoy, I.Ye.** — Master of science, Engineer, LLP «Kazcentrelectroprovod», Karaganda, Kazakhstan.
- Rustembekov, K.T.** — Doctor of chemical sciences, Professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Saksena, M.S.** — Dr. PhD, Professor, Cambridge University, England.
- Salkeeva, A.K.** — Candidate of physical-mathematical sciences, Karaganda State Technical University, Kazakhstan.
- Salkeyeva, L.K.** — Doctor of chemical sciences, Professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Sataev, M.S.** — Doctor of technical sciences, Professor, M.O. Auezov South-Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan.
- Stoyev, M.** — Doctor of engineering, Associate professor, South-West University «Neofit Rilski», Blagoevgrad, Bulgaria.
- Sugralina, L.M.** — Candidate of chemical sciences, Associate professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Taishibekova, Ye.K.** — Dr. PhD, Senior Teacher, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Tashenov, A.K.** — Doctor of chemical sciences, Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan.

Tazhbayev, E.M. — Doctor of chemical sciences, Professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.

Toibek, A.A. — Master Student, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.

Tolendi, Zh.A. — Master student, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.

Uali, A.S. — Candidate of chemical sciences, Associate professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.

Zamanova, M.K. — PhD-student, Academia Sinica, Institute of Chemistry, National Chiao Tung University, Department of Applied Chemistry, Taipei, Taiwan.