

ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ
ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

ISSN 0142-0843

ХИМИЯ сериясы
№ 2(70)/2013
Серия **ХИМИЯ**

Сәуір–мамыр–маусым
1996 жылдан бастап шығады
Жылына 4 рет шығады

Апрель–май–июнь
Издается с 1996 года
Выходит 4 раза в год

Собственник РГП **Қарагандинский государственный университет
имени академика Е.А.Букетова**

Бас редакторы — Главный редактор
Е.К.КУБЕЕВ,
академик МАН ВШ, д-р юрид. наук, профессор

Зам. главного редактора Х.Б.Омаров, д-р техн. наук
Ответственный секретарь Г.Ю.Аманбаева, д-р филол. наук

Серияның редакция алқасы — Редакционная коллегия серии

М.И.Байкенов, редактор д-р хим. наук;
З.М.Мулдахметов, акад. НАН РК, д-р хим. наук;
А.М.Газалиев, акад. НАН РК, д-р хим. наук;
С.М.Адекенов, акад. НАН РК, д-р хим. наук;
К.Х.Токмурзин, акад. НАН РК, д-р хим. наук;
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;
Р.Ш.Еркасов, д-р хим. наук;
В.П.Мальшев, д-р техн. наук;
Л.К.Салькеева, д-р хим. наук;
Е.М.Тажбаев, д-р хим. наук;
А.К.Ташенов, д-р хим. наук;
А.Б.Татеева, отв. секретарь канд. хим. наук

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

Редактор *И.Д.Рожнова*
Редакторы *Ж.Т.Нұрмұханова*
Техн. редактор *В.В.Бутяйкин*

Издательство Карагандинского
государственного университета
им. Е.А.Букетова
100012, г. Караганда,
ул. Гоголя, 38,
тел., факс: (7212) 51-38-20
e-mail: izd_kargu@mail.ru

Басуға 26.06.2013 ж. қол қойылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 8,0 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 924.

Подписано в печать 26.06.2013 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 8,0 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 924.

Отпечатано в типографии
издательства КарГУ
им. Е.А.Букетова

© Карагандинский государственный университет, 2013

Зарегистрирован Министерством культуры и информации Республики Казахстан.
Регистрационное свидетельство № 13110–Ж от 23.10.2012 г.

МАЗМҰНЫ

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Дюрягина А.Н., Кулёмнина Е.А.</i> Оксоль олифасында полиэтиленполиаминнің адсорбция үрдістерін зерттеу.....	4
<i>Сәлкеева Л.Қ., Войтишек П., Тайшыбекова Е.К., Минаева Е.В., Жұмашева Қ.А., Смақова Л.А., Сәлкеева А.Қ., Сағатов Е.Т.</i> Малон эфирінің фосфорилденген туындыларының антипирендік қасиеттерін зерттеу.....	10
<i>Мұсабаева Б.Х., Оразжанова Л.К., Яшқарова М.Ф.</i> Геланның поликарбон қышқылдарымен интерполимерлік комплекстері.....	15
<i>Сатпаева Ж.Б., Фазылов С.Д., Мадрейімов А., Бәкірова Р.Е., Тұрсынова А.Қ., Нұрқенов О.А., Шұлғау З.Т.</i> Морфолиннің пиразолды туындыларының синтезі мен биологиялық белсенділігі.....	21
<i>Бүркеев М.Ж., Сәрсенбекова А.Ж., Хамитова Т.О., Тажбаев Е.М., Кенжетәева С.О., Матаев М.М.</i> Полипропиленгликольмалеинат пен акриламид негізіндегі сополимерлердің синтезі мен зерттелуі.....	26

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Дюрягина А.Н., Сидоренко Ю.С., Исмагамбетова Д.Н., Островной К.А., Кондратов А.А.</i> Түрлендірілген дисперстік жүйелерде пигменттердің дезагрегациялану үрдістерін зерттеуге компьютерлік технологияларды қолдану.....	31
--	----

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Өскембеков И.М., Шәріпова З.М., Бектұрғанов Н.С., Мұхамәдиев Е.</i> Механикалық белсендірілген күкірттің физикалық-химиялық қасиеттері.....	38
<i>Ерқасов Р.Ш., Колтек А., Абдуллина Г.Г., Рысқалиева Р.Г., Болысбекова С.М.</i> 25 °С кезіндегі кальций хлориді – карбамид – хлорсутек қышқылы – су жүйесінің ерігіштігі.....	43
<i>Ерқасов Р.Ш., Абдуллина Г.Г., Колтек А., Оразбаева Р.С., Болысбекова С.М.</i> 25 °С кезіндегі магний хлоридінің протондалған карбамидпен әрекеттесуі.....	47
<i>Шәріпова З.М., Елемесова З.С., Өскембеков И.М., Бектұрғанов Н.С., Гейнц Л.В.</i> $Al_2O_3-NH_4HF_2-(NH_4)_2SO_4$ жүйесінде әрекеттесуді термодинамикалық талдау.....	52

СОДЕРЖАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Дюрягина А.Н., Кулёмнина Е.А.</i> Исследование процессов адсорбции полиэтиленполиамин в олифе оксоль.....	4
<i>Salkeyeva L.K., Vojtišek P., Taishybekova Ye.K., Minayeva Ye.V., Zhumasheva K.A., Smakova L.A., Salkeyeva A.K., Sagatov Ye.T.</i> Investigation of flame retardant properties of malonic ester phosphorylated derivatives.....	10
<i>Мусабаева Б.Х., Оразжанова Л.К., Яшқарова М.Ф.</i> Интерполимерные комплексы геллана с поликарбонowymi кислотами.....	15
<i>Сатпаева Ж.Б., Фазылов С.Д., Мадрейімов А., Бакирова Р.Е., Тұрсынова А.Қ., Нұрқенов О.А., Шұлғау З.Т.</i> Синтез и биологическая активность пиразольных производных морфолина.....	21
<i>Бүркеев М.Ж., Сәрсенбекова А.Ж., Хамитова Т.О., Тажбаев Е.М., Кенжетәева С.О., Матаев М.М.</i> Синтез и исследование сополимеров полипропиленгликольмалеината с акриламидом.....	26

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Дюрягина А.Н., Сидоренко Ю.С., Исмагамбетова Д.Н., Островной К.А., Кондратов А.А.</i> Использование компьютерных технологий при исследовании процессов дезагрегации пигментов в модифицированных дисперсных системах.....	31
--	----

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Өскембеков И.М., Шәріпова З.М., Бектұрғанов Н.С., Мұхамәдиев Е.</i> Физико-химические свойства механоактивированной серы.....	38
<i>Ерқасов Р.Ш., Колтек А., Абдуллина Г.Г., Рысқалиева Р.Г., Болысбекова С.М.</i> Растворимость в системе хлорид кальция – карбамид – хлороводородная кислота – вода при 25 °С.....	43
<i>Ерқасов Р.Ш., Абдуллина Г.Г., Колтек А., Оразбаева Р.С., Болысбекова С.М.</i> Взаимодействие хлорида магния с протонированным карбамидом при 25 °С.....	47
<i>Шәріпова З.М., Елемесова З.С., Өскембеков И.М., Бектұрғанов Н.С., Гейнц Л.В.</i> Термодинамический анализ взаимодействия в системе $Al_2O_3 - NH_4HF_2 - (NH_4)_2SO_4$	52

**ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ
ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ**

Николов Р., Спасова И., Христова М. NO-ны көміртек монооксидімен тотықсыздандыру процесінде белсендірілген көміртек негізді мыс катализаторларының каталитикалық қасиеттеріне импрегнационды ортаның ықпалы. 56

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР..... 63

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
И ЭКОЛОГИЯ**

Nickolov R., Spassova I., Khristova M. Influence of the impregnation media on the catalytic properties of carbon-supported copper catalysts in NO reduction with CO 56

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ..... 63

УДК 661.1:541.18

А.Н.Дюрягина, Е.А.Кулёмина

*Северо-Казахстанский государственный университет им. М.Козыбаева, Петропавловск
(E-mail: kkulyomina@mail.ru)*

Исследование процессов адсорбции полиэтиленполиами́на в олифе оксо́ль

Определены равновесные характеристики адсорбции на поверхности пигмента в зависимости от концентрационных факторов и температуры дисперсионной среды. Изучены кинетические закономерности поверхностной активности гетерогенных модельных систем. Установлен физический характер адсорбции плёнкообразующего на поверхности пигмента. Осуществлена оценка механизма процесса адсорбции поверхностно-активного вещества (ПАВ) в системе смешанного состава, доказано хемосорбционное закрепление ПАВ на поверхности металлопигмента.

Ключевые слова: адсорбат, адсорбент, адсорбция, хемосорбция, механизм адсорбции, полиэтиленполиамин, поверхностно-активные вещества, олифа, энергия активации, тепловой эффект, мономолекулярный слой.

Одним из основных методов целенаправленного регулирования свойств полимерных композиционных материалов и покрытий является использование поверхностно-активных веществ. В результате адсорбционных явлений, их физического или химического взаимодействия с поверхностью дисперсных частиц и подложки могут значительно изменяться деформационно-прочностные, изолирующие, адгезионные, колористические и другие свойства лакокрасочных покрытий. Этот процесс в основном определяется двумя факторами. Во-первых, способностью функциональных групп ПАВ к специфическому взаимодействию с активными центрами твёрдой поверхности пигментов, в результате чего образуются прочные высокоэнергетические связи. Во-вторых, соотношением поверхностной активности ПАВ и олигомеров или полимеров, концентрация которых в составе лакокрасочных композиций значительно выше [1].

Целью приведённых ниже исследований являлось установление механизма формирования адсорбционных слоёв на твёрдой поверхности частиц пигмента при совместном присутствии в дисперсионной среде олигомера и ПАВ.

Объекты и методы исследования

Объектами исследований являлись:

– полиэтиленполиамин (ПЭПА), структура которого состоит из чередующихся полярных и неполярных участков, что обеспечивает дифильность макромолекул (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики полиэтиленполиами́на

Структурная формула	\bar{M}	Аминное число, мг HCl/г	Показатель преломления, n_D^{20}
$H_2N-C_2H_4-NH-\dots-C_2H_4-NH_2$	2250	31	1,1546

- олифа натуральная со средневзвешенной молекулярной массой 1608, имеющая следующий мономерный состав триглицеридов жирных кислот: пальмитиновая — 9 %, олеиновая — 17 %, линолевая — 30 %, линоленовая — 44 %;
- уайт-спирит (ГОСТ 3134–78);
- алюминиевая пудра марки ПАП-2.

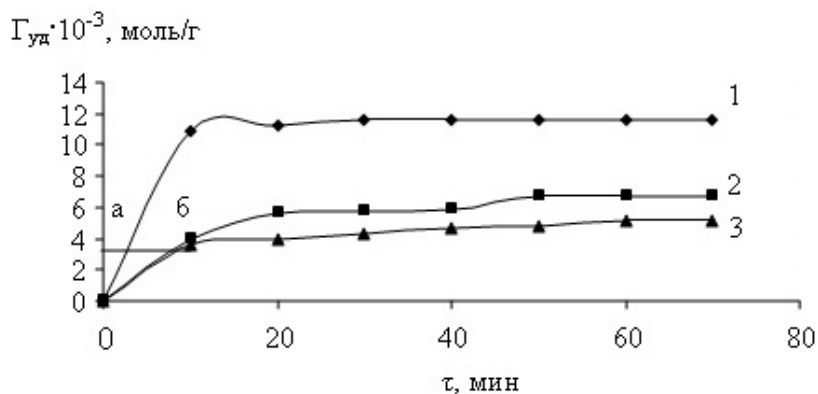
Закономерности межфазных процессов устанавливали при различных температурах (T , К: 293, 313, 333), варьируя в растворах количественное содержание ПАВ ($C_{\text{ПЭПА}} = 0,125\text{--}2$ г/дм³) и олифы ($C_{\text{олифы}} = 93\text{--}512$ г/дм³). При определении количественного содержания олифы в модельных системах ориентировались на технологические составы (ГОСТ 190–78).

Методика исследования адсорбционных процессов олифы и ПЭПА сводилась к следующему: в растворы с определённым содержанием олифы или ПЭПА при постоянном перемешивании дозировали фиксированное количество алюминиевой пудры (0,4 г) [2]. С момента смешивания (который принимали за начало опытов) включали секундомер и через определённые промежутки времени фотометрически регистрировали значения коэффициента оптического пропускания (T , %) на приборе КФК-3. Все опыты проводили в термостатируемом режиме. По завершении операций составляющие суспензии быстро разделяли центрифугированием при тех же температурных режимах, при которых выполняли опытные исследования. Развитие процесса адсорбции контролировали по остаточному содержанию в растворе олифы с использованием калибровочной зависимости $T = f(C)$.

Система «олифа-уайт-спирит-пигмент»

Исследования проводили поэтапно. На первом этапе установили кинетические закономерности и равновесные характеристики процессов адсорбции плёнкообразующего на алюминиевой пудре.

Кинетические зависимости адсорбции олифы при различных температурах представлены на рисунке 1.



1 — $T = 293$ К; 2 — $T = 313$ К; 3 — $T = 333$ К

Рисунок 1. Зависимость удельной адсорбции олифы от времени

Отметим, что восходящий участок на кинетических зависимостях отвечает области формирования во времени адсорбционного слоя, т.е. диффузии олифы из объема дисперсионной среды на поверхность твердофазной алюминиевой пудры и образованию этого слоя. А плато, которому соответствует максимальное значение адсорбции, характеризует стабилизацию процесса.

Для оценки механизма адсорбции плёнкообразующего были рассчитаны энергетические характеристики данного процесса. С этой целью на начальных (линейных) участках установленных зависимостей проводили горизонтальную линию при одном и том же значении удельной адсорбции ($\Gamma_{\text{уд}} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/г), пересекающую полученные изотермы (линия *аб* на рисунке 1). Затем в точках пересечения определили скорости адсорбции при соответствующих температурах.

Далее построили зависимость $-\ln V(1/T)$ и по тангенсу угла наклона прямой вычислили значение энергии активации $E_a = \text{tg } \beta \cdot R$ (рис. 2).

Энергия активации составила $E_{\text{акт}} = 9$ кДж/моль·К, что свидетельствует о физическом характере закрепления олифы на алюминиевой пудре [4].

На следующем этапе были определены равновесные константы адсорбции олифы в исследуемом интервале температур и рассчитано значение теплоты адсорбции.

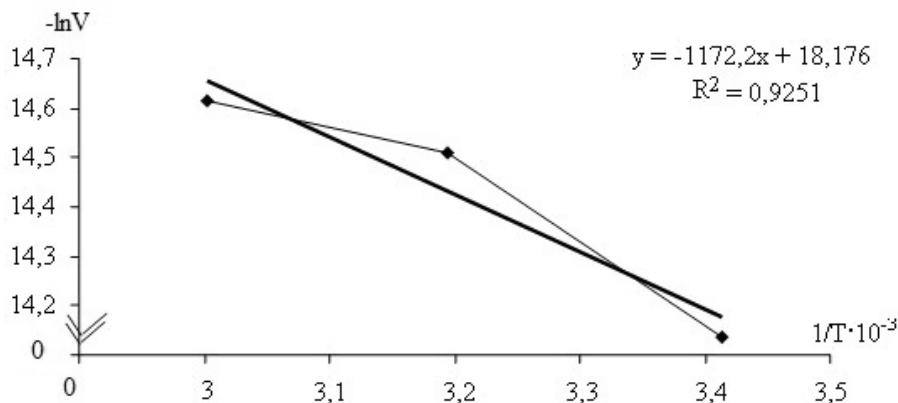


Рисунок 2. Функция $-\ln V(1/T)$

Для расчёта константы адсорбционного равновесия построили график зависимости $C/\Gamma_{уд} = f(C_{олифы})$ (рис. 3) и по тангенсу угла наклона определяли значение предельной адсорбции:

$$\Gamma_{\infty} = 1/\text{tg } \alpha. \quad (1)$$

По отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, определили константу уравнения Ленгмюра K :

$$K = 1/A \cdot \Gamma_{\infty} \quad (2)$$

Линейный характер зависимости $C/\Gamma_{уд} = f(C_{олифы})$, представленной на рисунке 3, доказывает образование мономолекулярного слоя олифы на поверхности алюминиевой пудры.

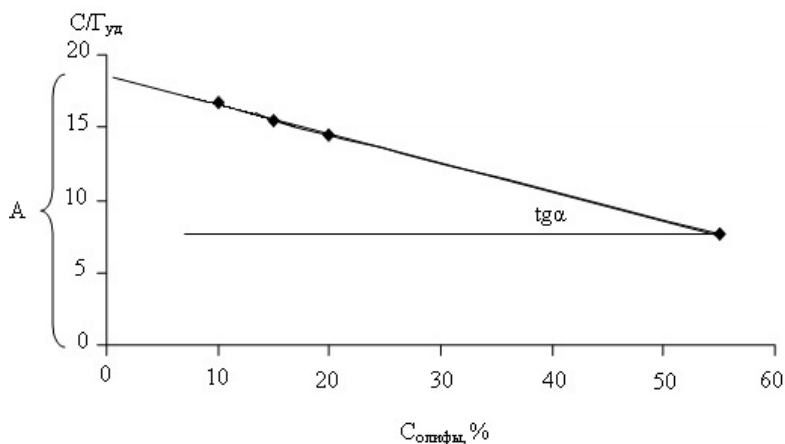


Рисунок 3. Функция $C/\Gamma_{уд} = f(C_{олифы})$

Методология расчёта ΔH сводилась к построению зависимости (рис. 4):

$$\begin{aligned} -\ln K &= f(1/T); \\ \Delta H &= -\text{tg } \alpha \cdot R, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\text{tg } \alpha$ — тангенс угла наклона касательной прямой к оси абсцисс; $R = 8,314$ Дж/моль·К — универсальная газовая постоянная.

Адсорбционное закрепление олифы на поверхности алюминиевой пудры осуществляется за счёт сил межмолекулярного взаимодействия, при котором адсорбат не теряет своей индивидуальности. Поэтому данный процесс сопровождается незначительным тепловым эффектом ($\Delta H = -0,98$ кДж/моль).

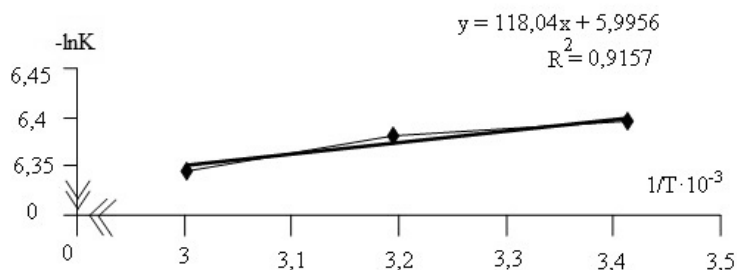
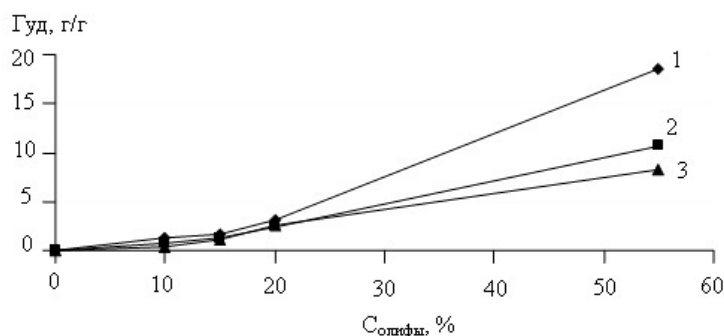
Рисунок 4. Функция $-\ln K(1/T)$ 1 — $T = 293$ К; 2 — $T = 313$ К; 3 — $T = 333$ К

Рисунок 5. Зависимость удельной адсорбции олифы оксоля от концентрации

В области малых концентраций плёнкообразующего (10–20 %) наблюдали плавный прирост значений $\Gamma_{\text{уд}}$ ($\Delta\Gamma = 1,8$ г/г). По мере увеличения содержания в системе олифы отмечается резкий скачок значений равновесной адсорбции ($\Delta\Gamma = 15$ г/г) (рис. 5). Причиной такого возрастания может быть ассоциация углеводородных цепей молекул олифы, присутствующих в адсорбционном слое. С увеличением температуры процесс адсорбции ухудшается, что характерно для физического типа взаимодействия адсорбата с адсорбентом.

Система «олифа – уайт-спирит – ПАВ – пигмент»

В соответствии с поставленной целью исследования на следующем этапе определили механизм адсорбции ПЭПА в присутствии олигомера (олифы).

При измерении коэффициента оптического пропускания серии растворов полиэтиленполиамин в олифе оксоля максимум поверхностной активности наблюдали при $C_{\text{ПАВ}} = 0,25$ г/дм³. Вследствие этого при изучении кинетики адсорбции полиэтиленполиамин в системе смешанного состава использовали фиксированное содержание ПЭПА (0,25 г/дм³).

Адсорбцию полиэтиленполиамин в данной системе определяли по уравнению

$$\Gamma_{\text{ПЭПА}} = \Gamma_{\text{олифы}} - \Gamma_{\text{олифы+ПЭПА}}, \quad (4)$$

где $\Gamma_{\text{олифы}}$ — адсорбция олифы в отсутствие ПЭПА; $\Gamma_{\text{олифы+ПЭПА}}$ — адсорбция олифы в присутствии ПЭПА.

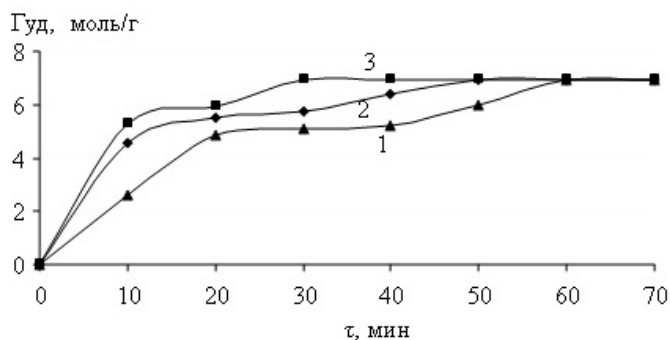
На основании расчётных значений удельной адсорбции ПАВ в системе смешанного состава построили кинетические зависимости $\Gamma_{\text{уд}} = f(\tau)$, которые были использованы для определения энергии активации процесса (рис. 6).

Резкое увеличение величин $\Gamma_{\text{уд}}$ в начале процесса свидетельствует о сорбции большого количества ПАВ в первые 10 минут контакта составляющих суспензии. Следующая по времени стадия процесса — медленный рост Γ и достижение предельного значения в состоянии динамического равновесия.

Для расчёта энергии активации и установления механизма адсорбции ПЭПА в олифе оксоля построили графическую зависимость $-\ln V = f(1/T)$ и по тангенсу угла наклона прямой получили $E_a = \text{tg } \beta \cdot R$ (рис. 7)

Значение энергии активации составило 15 кДж/моль·К, что свидетельствует о хемосорбционном закреплении ПЭПА на поверхности алюминиевой пудры [4]. При сопоставимости скорости диффузии в условиях близости молекулярных масс плёнкообразующего и вводимого ПАВ скоростью лимитирующей стадией процесса является не массоперенос адсорбата к адсорбенту, а химический акт взаимодействия между ними.

Хемосорбция полиэтиленполиамина возможна в результате образования ковалентных связей между атомами металла (акцепторами) и атомами азота в аминогруппах (донорах).



1 — T = 293 К; 2 — T = 313 К; 3 — T = 333 К

Рисунок 6. Зависимость удельной адсорбции от времени экспозиции суспензии

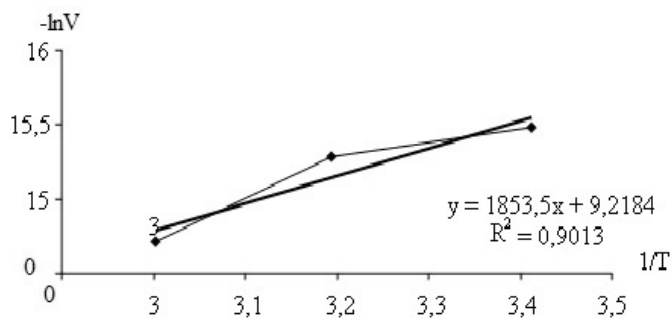


Рисунок 7. Функция $-\ln V(1/T)$

При изучении механизма процесса адсорбции исследуемого поверхностно-активного вещества в олифе оксоль рассматривали также показатель времени достижения адсорбционного равновесия в индивидуальных и смешанных растворах ПАВ и плёнкообразующего.

При совместном присутствии в системе ПЭПА и олифы время достижения адсорбционного равновесия увеличивается в 1,5–2 раза по сравнению с индивидуальными растворами ПАВ (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Время достижения адсорбционного равновесия в модельных системах, мин

Система	T, К		
	293	313	333
ПЭПА – уайт-спирит – пигмент	30	30	20
Олифа – уайт-спирит – пигмент	30	50	60
ПЭПА – олифа оксоль – пигмент	60	50	30

Временной показатель адсорбции дополнительно свидетельствует о первичности закрепления плёнкообразующего или ПАВ на поверхности пигмента. Принимая во внимание этот факт и полученные в ходе эксперимента данные, приведённые в таблице 2 [3], первым в индивидуальных растворах на твёрдой поверхности адсорбируется полиэтиленполиамин. Увеличение временного показателя в системах смешанного состава указывает на ступенчатый характер процесса адсорбции, т.е. макро-

молекулам полиэтиленполиамина в присутствии олифы необходимо дополнительное время для того, чтобы вытеснить физически сорбированные молекулы плёнкообразующего с твёрдой поверхности пигмента и закрепиться хемосорбционно.

Таким образом, процесс адсорбции из растворов плёнкообразующего в присутствии ПАВ на поверхности пигмента происходит ступенчато, последовательным вытеснением одних компонентов другими, способными снижать свободную энергию данной твёрдой поверхности; лимитирующей стадией процесса является хемосорбционное закрепление полиэтиленполиамина на поверхности алюминиевой пудры.

Выводы

1. Адсорбционное взаимодействие в системе «плёнкообразующее – пигмент» носит физический характер и осуществляется за счёт сил межмолекулярного взаимодействия, при котором адсорбат не теряет своей индивидуальности ($\Delta H = -0,98$ кДж/моль, $E_a = 9$ кДж/моль·К).

2. В системах смешанного состава доказано хемосорбционное закрепление ПЭПА на алюминиевой пудре ($E_a = 15$ кДж/моль·К). Адсорбция молекул ПАВ на твёрдой поверхности возможна в результате образования ковалентных связей между атомами металла (акцепторами) и атомами азота в аминогруппах (донорах).

3. Процесс адсорбции из растворов смешанного состава происходит ступенчато, последовательным вытеснением олифы полиэтиленполиамином, что подтверждается увеличением времени достижения адсорбционного равновесия в 1,5–2 раза по сравнению с индивидуальными растворами ПАВ.

References

- 1 *Verkholtantsev V.* Additives in the composition of paint and varnish materials // Paint and coating materials and their application. — 2001. — No. 7–8. — P. 76–80.
- 2 *Dyuryagina A.N., Kulyomina E.A.* Research of processes of adsorption of amino compounds as surface-active substances on the surface of aluminium powder // Journal of the Kazakh national University. Chemical series. — 2012. — No. 1(65). — P. 242–247.
- 3 *Dyuryagina A.N., Kulyomina E.A., Poluykova A.A., Degtyareva C.I.* Thermodynamics of processes of adsorption of polyethylenepolyamine on the surface of metal pigment // Chemical journal of Kazakhstan. — 2012. — No. 2(37). — P. 23–29.
- 4 *Romanovsky B.V.* Fundamentals of chemical kinetics. — Moscow: Chemistry, 2006. — 420 p.

А.Н.Дюрягина, Е.А.Кулёмина

Оксоль олифасында полиэтиленполиаминнің адсорбция үрдістерін зерттеу

Дисперстік жүйенің температурасы мен концентрациялық факторларға тәуелділікте пигменттің беткі қабатындағы адсорбцияның тепе-теңдік сипаттамалары анықталды. Гетерогендік модельдік жүйелердің беттік белсенділігінің кинетикалық заңдылықтары зерттелді. Пигмент бетінде қабықшақұрушының адсорбциясының физикалық сипаты белгіленген. Аралас құрам жүйесінде беттік-белсенді заттың адсорбция процесі механизміне баға беріліп, жүзеге асырылды, метало пигмент бетінде беттік-белсенді заттың хемосорбциялық орнықтыруы дәлелденді.

A.N.Dyuryagina, Ye.A.Kulyomina

The study of adsorption of polyethylene polyamine in the oksol drying oil

The equilibrium characteristics of adsorption on the surface of the pigment depending on the concentration and temperature factors of the dispersion medium are determined. Kinetic laws of superficial activity of heterogeneous modeling systems are studied. The physical nature of adsorption of the film-forming pigment on the surface is established. The estimation of the mechanism of adsorption process of the surfactant in the system of the mixed composition is carried out. The chemical adsorptive binding of SAS on the metal pigment surface is proved.

L.K.Salkeyeva¹, P.Vojtišek², Ye.K.Taishybekova¹, Ye.V.Minayeva¹,
K.A.Zhumasheva¹, L.A.Smakova¹, A.K.Salkeyeva¹, Ye.T.Sagatov¹

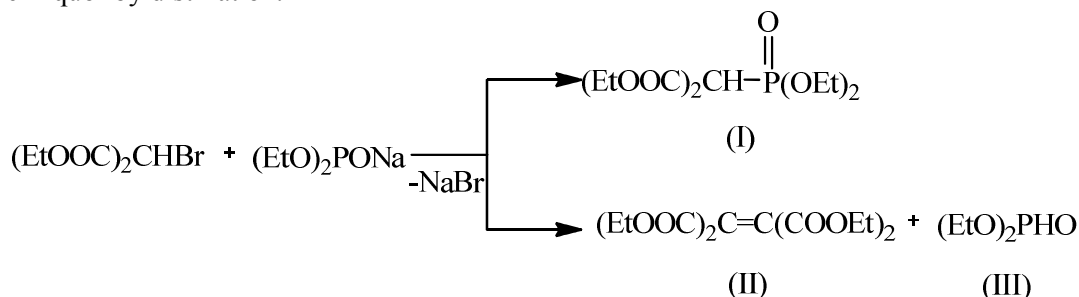
¹*Y.A.Buketov Karaganda State University;*
²*Charles University in Prague, Czech Republic*
(E-mail: LSalkeyeva@mail.ru)

Investigation of flame retardant properties of malonic ester phosphorylated derivatives

Flame retardant properties of malonic ester phosphorylated derivatives synthesized by the Michaelis-Becker reaction according to the mechanism of nucleophilic substitution at the reverse mixing of reagents were studied. Fire-retardant efficiency of phosphonmalonic ester was investigated by the method of «fire tube» by determining weight loss of wood samples impregnated with the test substance.

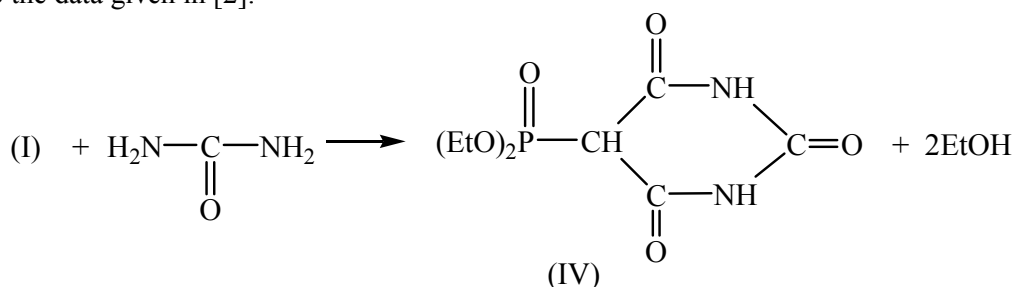
Key words: flame retardants, a method of «fire tube», malonic ester phosphorylated derivatives, diethyl ester of dicarboethoxymethylphosphonic acid, diethylphosphonbarbituric acid, diamide of phosphonmalonic acid, ethylenetetra-carbonic acid amide.

The direction of a reaction of brommalonic ester with diethylphosphoric acid sodium salt according to the scheme of Michaelis-Becker reaction was shown to depend significantly on the method of mixing and dilution of reagents [1]. Precipitation of NaBr was observed at slow addition of the benzene solution of diethylphosphoric acid sodium salt to brommalonic ester. After filtration of NaBr precipitate diethyl ester of dicarboethoxymethylphosphonic acid (I) was isolated. The structure and physical-chemical constants of (I) are identical to those of the product described in the literature. It was isolated a small amount of white crystals of ethylenetetra-carbonic acid ethyl ester (II) with melting point 55–56 °C (reference data: melting point is 53–54 °C) as a by-product. At more high dilution of reagents the compound (II) was not isolated. However the elimination reaction took place at reverse mixing of reagents. A significant exothermic effect and sodium bromide precipitation were observed. After separation of sodium bromide precipitate white crystals of the compound (II) with m.p. 55–56 °C was isolated. Diethylphosphoric acid (III) was isolated from the remaining mother liquor by distillation.



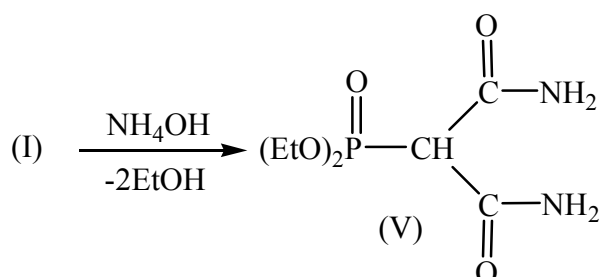
The IR spectrum of (I) contains absorption bands characteristic for carbonyl group 1744 and 1731 cm⁻¹; the absorption of P=O group is observed at 1202 cm⁻¹ and correspond to the data given in [2].

It was carried out the reaction of the compound (I) with urea, confirming the structure of the compound (I). As a result phosphorylated barbituric acid (IV) with melting point 97 °C was isolated. It also corresponds to the data given in [2].

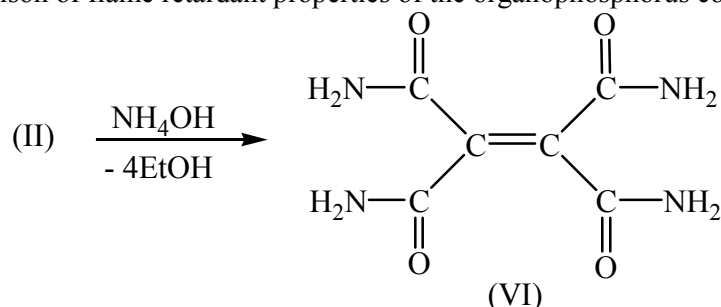


The compound (I) synthesized in accordance with the proposed scheme was subsequently used in the reaction of chemical modification to produce diamides with valuable properties, in particular, fire retardant properties.

Phosphonmalonic acid diamide was synthesized with high yield by ammonolysis of (I) with excess of ammonia.



Amide of ethylenetetracarboxylic acid (VI) was obtained by the same method. This compound was used as an object for comparison of flame retardant properties of the organophosphorus compound (V).



The problem of giving fire protection to the different construction materials is known to become increasingly relevant in recent years. This is due to the fact that many of them are flammable, contribute to the spread of flame and produce a large amount of smoke and gases.

The current range of nitrogen-, phosphorus-, halogen-containing organic and inorganic flame retardants with diverse chemical structure are not capable enough to fully meet the needs of the rapidly growing industry. Therefore research on the development, creation and implementation of fire protection of a variety of materials is intensified. Organophosphorus compounds occupy a special place among flame retardants.

The most common construction material is traditionally wood and other cellulose materials and products made from them. However wood and cellulose materials along with the advantages have disadvantages which are the combustibility and flammability. One of the most effective ways of fire protection of wood and cellulose materials is impregnation with retardants.

A well-known class of organophosphorus compounds with high reactivity and theoretical and practical interest are phosphoric acids, their esters and etheramides. However the flame retardant properties of phosphates, phosphonates and phosphonic acid amides are less studied [3].

Diamide of phosphonmalonic ester (V) and amide of ethylenetetracarboxylic acid (VI) were selected as objects of study in order to find new flame retardants and estimate their fire-resistance properties.

Estimation of the effectiveness of the selected potential fire retardants is carried out according to the all-union state standard 16363–76. The method consists in determining mass loss of wood samples impregnated with a studied solution in comparison with an untreated sample in a fire test.

The impregnating compositions, 5 % solution of phosphonmalonic acid diamide (V) and 5 and 10 % solutions of ethylenetetracarboxylic acid amide (VI), were applied to the dry and weighted samples (three for each of the impregnating solution) on all sides. The choice of concentrations depends on the finding of the best fire retardant which is effective at low concentrations. The use of fire retardant solutions with higher concentrations is not economically feasible. Drying facilities is hampered and toxicity is increased.

The solvents for impregnating solutions of fire retardants are known to be water, ethanol, benzene, ether and others. Distilled water and benzene were used as solvents to prepare solutions of (V) and (IV), correspondingly. The choice of solvents is driven by their chemical inertness to the solute and affordability. Drying the samples was processed within 21 days to complete dry of objects. After a firing test the sample which had not been impregnated with the solutions investigated lost its shape completely. Wood samples treated with the impregnating solutions retained their shapes fully or partially.

Evaluation of fire-resistance was determined by weight loss after combustion of the sample by the formula:

$$m = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100,$$

where m_1 is mass of the sample before the test, g; m_2 is mass of the sample after the test.

Table 1

Weight loss of the samples treated and untreated after burning at the concentration of 5 %

Substance	Weight of wood samples before impregnation, g	Weight of wood samples after impregnation, g	Weight of the samples after combustion, g	Mass loss, %	
(VI)	1.651	1.735	1.015	41.5	41.0
	1.583	1.652	0.981	40.6	
	1.585	1.657	0.979	40.9	
(V)	1.831	1.891	1.349	28.7	27.7
	1.784	1.848	1.331	27.9	
	1.483	1.523	1.125	26.1	
Sample of untreated wood	1.912	-	0.790	58.7	59.3
	1.726	-	0.709	58.9	

Table 2

Weight loss of the samples treated and untreated after burning at the concentration of 10 %

Substance	Weight of wood samples before impregnation, g	Weight of wood samples after impregnation, g	Weight of the samples after combustion, g	Mass loss, %	
(VI)	1.663	1.780	0.913	48.7	49.1
	1.592	1.712	0.835	48.8	
	1.846	1.972	0.991	49.7	

If weight loss is not more than 9 % substances refer to the group I of fire-resistance in accordance with the all-union state standard 16363–76. If weight loss is more than 9 % but less than 30 % the substances refer to the group II. If weight loss is 30 % or more, these agents do not provide fire protection and belong to the Group III.

The compound (VI), for which mass loss at the chosen concentrations is more than 30 %, belongs to the group III. This compound was not effective as a flame retardant in the given concentrations.

Mass loss of wood samples treated with the solution of the compound (V) is less than 30 % and it belongs to the flame retardants of the group II.

Thus, the search for new cheap and quite effective organophosphorus flame retardants has led us to the synthesis of (V) which is obtained under mild conditions with quantitative yield.

Experimental part

FT-IR spectra of the synthesized compounds were recorded with a «Nicolet Avatar-360» spectrometer by using the KBr technique with an accuracy of measurements 0.2 cm^{-1} . ^1H NMR spectra were recorded on a Bruker DRX500 spectrometer (500 MHz) with tetramethylsilane with an accuracy of measurements ± 0.1 – 0.2 ppm. The melting points were determined on a Boetius device with an accuracy of measurements ± 0.1 °C. The reaction course and the purity of synthesized compounds were monitored using TLC on Silufol UV-254 plates in the system benzene-ethanol (6:1). Chromatograms were developed with iodine vapours.

Diethyl ester of dicarboethoxymethylphosphonic acid (I)

a) A benzene solution of sodium diethylphosphite (16.0 g (0.1 mol)) was added dropwise to brommalonic ester (23.9 g (0.1 mol)) at constant stirring. NaBr precipitate was filtered off. The residue was distilled in a vacuum. Purification gave 8.25 g (87 %) of (I); bp 159–160 °C (10 mmHg) and n_D^{20} 1.4457. Reference bp is 160–161 °C (10 mmHg) and n_D^{20} is 1.4420 [2]. IR spectrum (KBr), ν , cm^{-1} : 1202 (P=O), 1744, 1731 (C=O). ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: 1.371 t (CH_3CH_2 , J_{HH} 7.2 Hz), 1.20 t ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OP}$,

J_{HH} 7.2 Hz), 4.183 m ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOC}$, J_{HH} 7.2 Hz), 4.082 m (CH_2OP , J_{HH} 7.2, J_{HP} 14.4 Hz), 3.975 d (CHP J_{HP} 20.5 Hz). ^{31}P NMR spectrum: δ_{p} 12.809 ppm.

b) Brommalonic ester (23.9 g (0.1 mol)) was added dropwise to a stirred solution of sodium diethylphosphite (16.0 g (0.1 mol)) in benzene. NaBr precipitate is filtered off. After removal of the solvent white crystals of (II) were precipitated (mp 55–56 °C). Reference mp is 53–54 °C. IR spectrum (KBr), ν , cm^{-1} : 1737 (C=O), 1627 (C=C), 1147 (CO). ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: 1.373 t (CH_3CH_2 , J_{HH} 7.0 Hz), 4.224 m (CH_3CH_2 , J_{HH} 7.0 Hz). Acid (III) was isolated from the remaining mother liquor (bp 80–81 °C (10 mmHg), n_{D}^{20} 1.4072, d_4^{20} 1.0714). ^{31}P NMR spectrum: δ_{p} 8,149 ppm. Reference bp is 72–73 °C, n_{D}^{20} is 1.4086, d_4^{20} is 1.0742.

Diethylphosphonbarbituric acid (IV)

6.0 g (0.1 mol) of urea and 29.6 g (0.1 mol) of (I) were added to a solution of 0.3–0.4 mole of sodium ethylate in 20–30 ml of dry ethanol. The reaction mixture was heated under reflux for 6–7 hours. The precipitated sodium salt of barbituric acid is dissolved in water; the solution is acidified with dilute hydrochloric acid. The precipitated crystals (IV) were recrystallized from ethanol to yield 4.22 g (85 %) of (IV); mp 97 °C. Reference mp is 97 °C [2]. IR spectrum (KBr), ν , cm^{-1} : 1174 (P=O), 1740, 1628 (C=O), 3435 (NH). ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: 1.191 t (CH_3CH_2 , J_{HH} 6.8 Hz), 3.845 d (CHP J_{HP} 20.4 Hz), 4.190 m (CH_2OP , J_{HH} 6.8, J_{HP} 14.0 Hz), 8.327 broad singlet (NH). ^{31}P NMR spectrum: δ_{p} 14.009 ppm.

Diamide of phosphomalonic acid (V)

25 % solution of aqueous ammonia (28.0 g) was added to the compound (I) (29.6 g (0.1 mol)). The reaction mixture was stirred overnight at room temperature until precipitation of crystals which were filtered and dried at 50–80 °C until a constant weight. The yield is 8.18 g (79 %); mp 124–125 °C. IR spectrum (KBr), ν , cm^{-1} : 1693, 1670 (C=O), 1263 (P=O), 3391, 3651 (NH_2). ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: 1.185 t (CH_3CH_2 , J_{HH} 7.4 Hz), 3.218 d (CHP J_{HP} 20.8 Hz), 4.064 m ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OP}$, J_{HH} 7.4, J_{HP} 14.0 Hz), 5.456 broad singlet (NH_2). ^{31}P NMR spectrum: δ_{p} 14.018 ppm.

Ethylenetetracarboxylic acid amide (VI)

31.6 g (0.1 mol) of (II) and 56.0 g of 25 % aqueous ammonia were placed into the flask. The reaction mixture was stirred for 30 minutes and kept at room temperature until the crystals precipitation. Crystals formed were filtered off and dried to a constant weight. The yield is 16.6 g (83 %); mp 70 °C. IR spectrum (KBr), ν , cm^{-1} : 1627 (C=C), 1720 (C=O), 3392, 3655 (NH_2).

References

- 1 Salkeyeva L.K., Tayshibekova Y.K., Nurmaganbetova M.T., Minayeva Y.V., Shibayeva A.K., Salkeyeva A.K. New data on the malonic ester phosphorylation // Russian Journal of General Chemistry (Zhurnal Obshchei Khimii). — 2011. — Vol. 81, No. 10. — P. 1746–1747.
- 2 Pudovik A.N., Moshkina T.M. A new method for the synthesis of phosphinic and thiophosphinic acids esters // Russian Journal of General Chemistry (Zhurnal Obshchei Khimii). — 1957. — Vol. 27, No. 6. — P. 1611.
- 3 Sultanov M.T., Sadykov M.M., Muratova U.M., Takhtaganova D.B. Inhibition of pulp burning by phosphorus-containing compounds // Wood Chemistry. — 1986. — No. 5. — P. 35–41.

Л.Қ.Сәлкеева, П.Войтишек, Е.К.Тайшыбекова, Е.В.Минаева,
Қ.А.Жұмашева, Л.А.Смақова, А.Қ.Сәлкеева, Е.Т.Сағатов

Малон эфирінің фосфорилденген туындыларының антипирендік қасиеттерін зерттеу

Михаэлис-Беккер реакциясы бойынша реагенттерді кері араластыруда нуклеофилді орынбасу механизміне сәйкес синтезделген малон эфирінің фосфорилденген туындыларының антипирендік қасиеттері анықталды. Фосфонмалон эфирінің оттан қорғау тиімділігі «от құбыры» тәсілімен, зерттелетін затпен сіңірілген атом үлгілерінің массасын жоғалтуын анықтау арқылы зерттелді.

Л.К.Салькеева, П.Войтишек, Е.К.Тайшибекова, Е.В.Минаева,
К.А.Жумашева, Л.А.Смакова, А.К.Салькеева, Е.Т.Сагатов

**Исследование антипиреновых свойств
фосфорилированных производных малонового эфира**

Изучены антипиреновые свойства фосфорилированных производных малонового эфира, синтезированных по схеме реакции Михаэлиса-Беккера, согласно механизму нуклеофильного замещения при обратном смещении реагентов. Огнезащитная эффективность фосфонмалонового эфира исследована методом «огневой трубы» путем определения потери массы образцов древесины, пропитанных исследуемым веществом.

Б.Х.Мусабаева, Л.К.Оразжанова, М.Г.Яшкарова

*Семипалатинский государственный университет им. Шакарима
(E-mail: l_orazhanova@mail.ru)*

Интерполимерные комплексы геллана с поликарбоновыми кислотами

Получены интерполимерные комплексы (ИПК) геллана с поликарбоновыми кислотами. Определен состав комплексов геллан-ПАК, геллан-ПМАК. Обнаружено, что процесс комплексообразования с участием поликарбоновых кислот протекает в кислой области рН. Выявлена природа химической связи в интерполимерных комплексах. Стабилизация ИПК осуществляется за счет образования водородной связи между протонакцепторными группами геллана и протондонорными группами поликарбоновых кислот. Исследована стабильность полученных комплексов к действию рН, температуры, природы органического растворителя.

Ключевые слова: геллан, полиакриловая кислота, полиметакриловая кислота, интерполимерный комплекс, состав комплексов, стабильность комплексов.

В последние годы отмечается повышенный интерес исследователей к вовлечению в реакции образования интерполимерных комплексов (ИПК) природных полимеров. Комбинация уникальных химических, физико-механических и механических свойств, не характерных для отдельных компонентов ИПК, создает предпосылки для направленного регулирования и модификации структуры и свойств полимерных комплексов, а также значительно расширяет области практического их использования [1–4]. В качестве перспективного объекта, способного к образованию полимер-полимерного комплекса, можно рассматривать геллан. Геллан — природный гетерополисахарид, мономерное звено которого состоит из остатков 4 полисахаридов: двух β -D-глюкоз, β -D-глюкуроновой кислоты и α -L-рамнозы [5].

В данной работе представлены результаты исследования закономерностей образования и структуры интерполимерных комплексов геллана с полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислотами.

Экспериментальная часть

Геллан — коммерческий образец фирмы «CNAS» (Китай), молекулярная масса элементарного звена 662 г/моль.

Полиакриловую кислоту (фирма «Polyscience», США) с молекулярной массой $5,5 \cdot 10^5$ использовали без дополнительной очистки.

Полиметакриловую кислоту (фирма «Polyscience», США) с молекулярной массой $4,5 \cdot 10^4$ использовали без дополнительной очистки.

Интерполимерные комплексы получали путем постепенного добавления водного раствора одного полимера в водный раствор другого полимера при интенсивном перемешивании. Составы интерполимерных комплексов определяли из кривых потенциометрического или кондуктометрического титрования по изгибам или экстремумам диаграмм состав–свойство [1–4].

Вязкость водных растворов определяли с помощью вискозиметра Убеллоде при $25 \pm 0,5$ °С.

Потенциометрическое и кондуктометрическое титрование проводили с помощью рН/кондуктометра «Mettler Toledo MPC 227» (Швейцария) при комнатной температуре.

ИК-спектры интерполимерных комплексов сняты на спектрометре «Nicolet 5700 FT-IR» (Франция) в диапазоне частот 400 – 4000 см^{-1} .

Результаты и их обсуждение

Реакции комплексообразования в системе геллан-поликарбоновая кислота были изучены методами вискозиметрии, кондуктометрии и потенциометрии. Данные потенциометрического и кондуктометрического титрования раствора геллана раствором ПАК и ПМАК представлены на рисунке 1. Составы (n) интерполимерных комплексов геллан – ПАК и геллан – ПМАК определялись задаваемым соотношением молярных концентраций элементарных звеньев смешиваемых полимеров в растворе. Добавление растворов поликарбоновых кислот к раствору геллана сопровождается сни-

жением рН и электропроводности растворов, кривые обнаруживают отклонение от аддитивности, что свидетельствует об образовании интерполимерного комплекса. Положение экстремума на кривых титрования указывает на нестехиометричность образующихся комплексов: кривые геллан – ПАК и геллан – ПМАК обнаруживают перегиб при $n = [\text{ПАК}]/[\text{геллан}] = 1:2$ и $n = [\text{ПМАК}]/[\text{геллан}] = 1:3$.

Вискозиметрическое исследование комплексообразования совпадает с данными потенциометрического и кондуктометрического титрований.

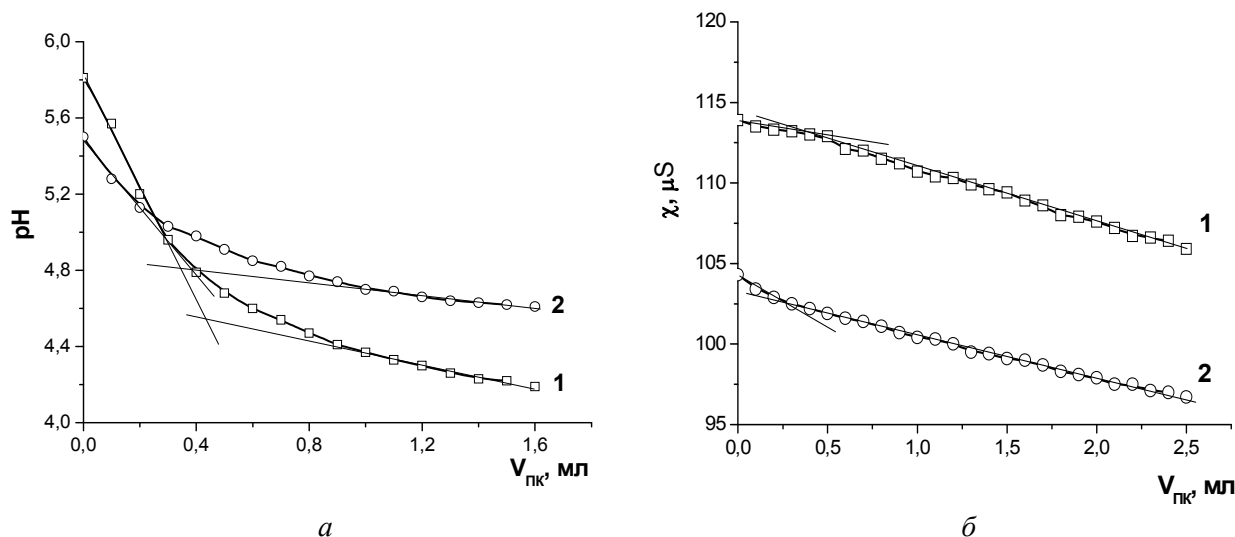
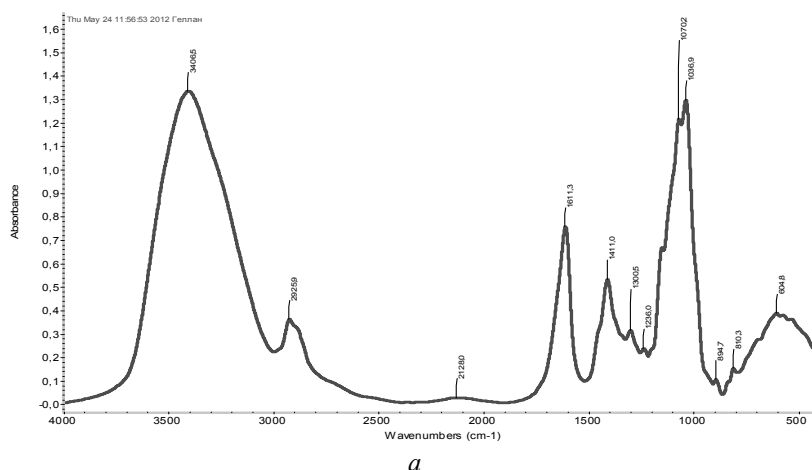


Рисунок 1. Кривые потенциометрического (а) и кондуктометрического (б) титрования в системах геллан-ПАК (1), геллан-ПМАК (2)

Образование нестехиометричных комплексов, возможно, связано с конформацией взаимодействующих макромолекул. В растворе цепь геллана находится в виде ассоциированных клубков и спиралей, поэтому комплекс насыщается звеньями полисахарида. Наличие у ПМАК гидрофобной α -метильной группы, которая не принимает участия в образовании водородных связей, способствует еще большему насыщению комплекса геллан-ПМАК звеньями полисахарида по сравнению с комплексом геллан – ПАК.

Растворимость обоих комплексов связана с тем, что степень полимеризации избыточно добавленного компонента (геллана) выше, чем у поликарбоновой кислоты. В данном случае свободные звенья геллана, не вступившие в межцепные взаимодействия, выполняют роль гидрофильных фрагментов, способных удерживать в растворе частицы поликомплексов.

Образование интерполимерных комплексов геллан-ПАК, геллан-ПМАК подтверждено методом ИК-спектроскопии. В работе данным методом была определена природа химической связи в интерполимерных комплексах. На рисунке 2 представлены ИК-спектры геллана, ПАК, а также комплекса геллан – ПАК.



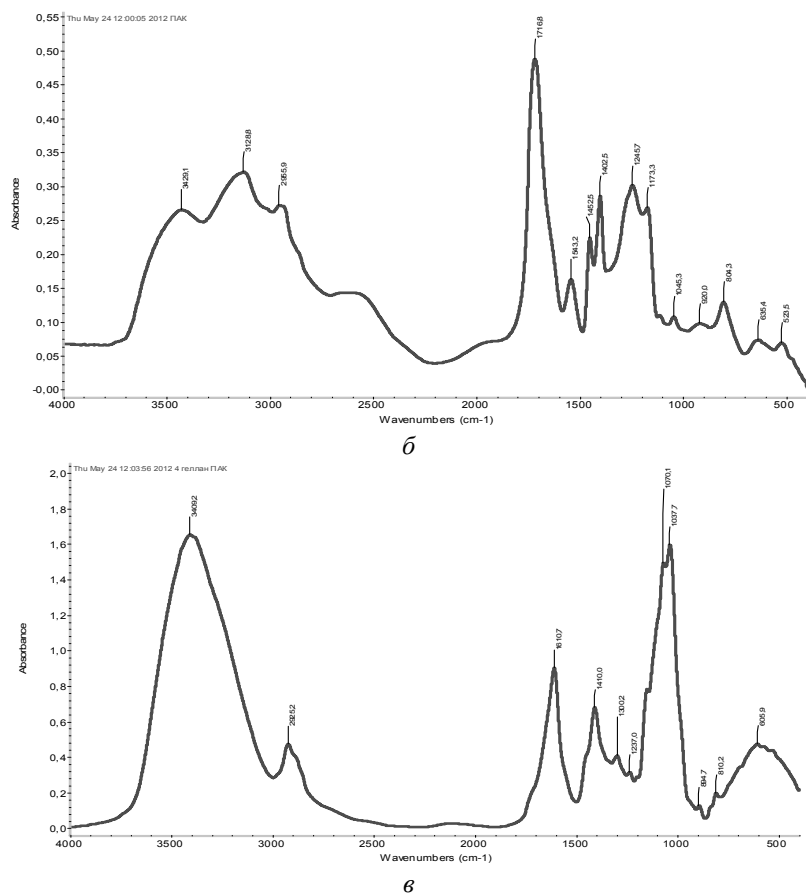


Рисунок 2. ИК-спектры геллана (а), ПАК (б), интерполимерного комплекса геллан – ПАК (в)

В молекуле геллана карбоксильные группы содержатся в незначительном количестве, поэтому в спектрах геллана не наблюдается полосы поглощения карбонильных групп $C=O$. Напротив, в спектрах поликарбоновых кислот обнаруживается характерная полоса поглощения $C=O$ групп при частоте колебания 1716 см^{-1} . В ИК-спектрах интерполимерного комплекса полоса поглощения карбонильных групп отсутствует, тогда как характерные полосы поглощения других групп ($-CH_3$, $>CH_2$, $>CH-$) сохраняются. Эти данные подтверждают взаимодействие геллана с поликарбоновыми кислотами. Стабилизация интерполимерных комплексов, по-видимому, осуществляется за счет образования водородной связи между протонакцепторными группами геллана и протондонорными группами поликарбоновых кислот (рис. 3).

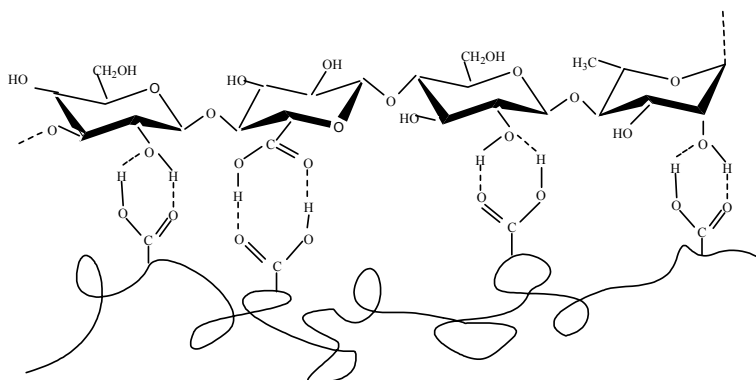


Рисунок 3. Схема образования водородных связей при взаимодействии геллана с поликарбоновыми кислотами

Изучено влияние температуры, pH, разбавления и природы органического растворителя на устойчивость интерполимерных комплексов. Как известно, стабилизация интерполимерных комплексов зависит от природы макромолекул и условий среды (pH, ионной силы раствора, температуры, природы и концентрации растворителя) [6–8].

Данные вискозиметрического исследования влияния pH на устойчивость комплексов геллан – ПАК и геллан – ПМАК (рис. 4а) показывают, что процесс комплексообразования с участием поликарбоновых кислот протекает в кислой области pH и сопровождается компактизацией комплексных частиц. При pH ниже 3 наблюдается резкое возрастание мутности растворов, а в узком интервале кислотности (pH ≤ 2,5) комплексы выпадают в осадок, что указывает на кооперативный характер комплексообразования (рис. 4б). С увеличением pH повышается и приведенная вязкость растворов поликомплексов. Причиной является дестабилизация интерполимерных комплексов вследствие ионизации карбоксильных групп. При полном депротонировании COOH-групп (pH > 8) частицы поликомплексов разрушаются полностью.

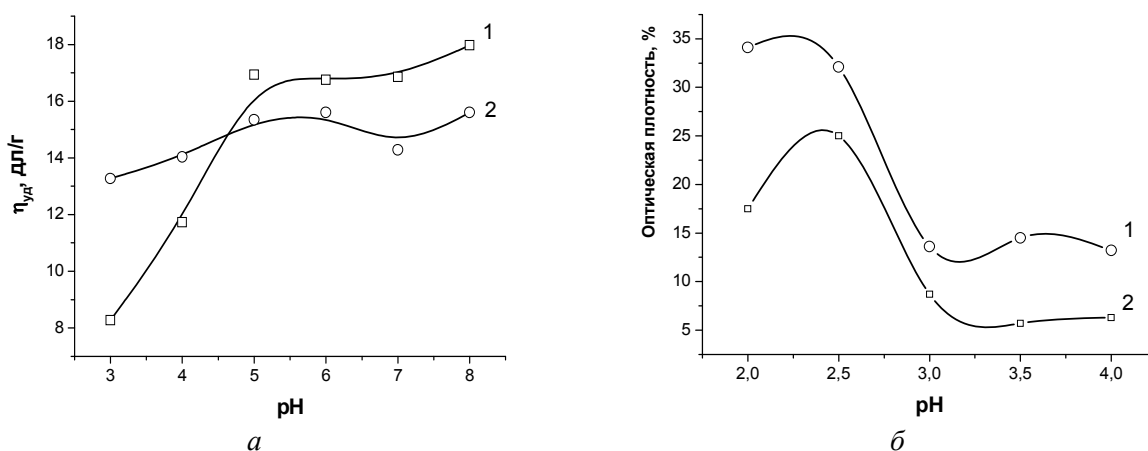


Рисунок 4. Зависимость приведенной вязкости (а) и оптической плотности (б) растворов геллан – ПАК (1) и геллан – ПМАК (2) от pH среды

Изучение устойчивости комплексов к разбавлению показало, что комплекс геллан – ПАК более устойчив к разбавлению, чем комплекс геллан – ПМАК (рис. 5, кривая 4). Отсутствие эффекта полиэлектролитной аномалии для растворов смеси геллан – ПАК доказывает образование интерполимерного комплекса. Понижение приведенной вязкости при разбавлении связано с компактизацией частиц поликомплексов. Гидродинамический характер комплекса геллан – ПМАК аналогичен исходным макромолекулам (рис. 5, кривая 5).

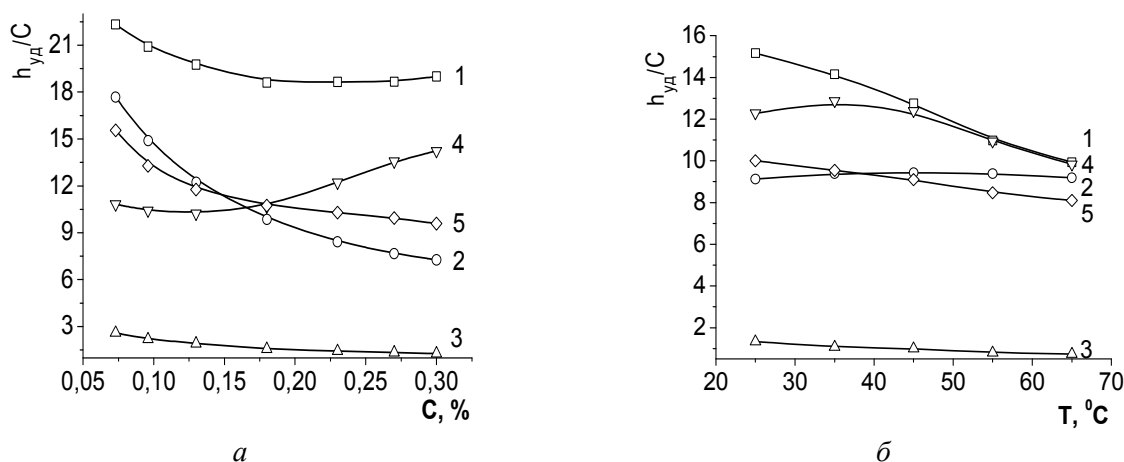


Рисунок 5. Зависимость вязкости растворов геллана (1), ПАК (2), ПМАК (3) и поликомплексов геллан – ПАК (4), геллан – ПМАК (5) от разбавления (а) и температуры (б)

Исследование термочувствительности интерполимерных комплексов геллана показало, что полученные поликомплексы термоустойчивы. Из рисунка 5 видно, что вязкость изменяется незначительно в интервале температур 25–65 °С. Это связано с усилением гидрофобных взаимодействий с участием звеньев ПАК и ПМАК и стабилизацией поликомплексов в результате компактных конформаций макроцепей геллана.

Изучено влияние апротонных органических растворителей на стабильность интерполимерных комплексов. На рисунке 6 приведена зависимость приведенной вязкости растворов поликомплексов от объемного содержания диметилформамида (ДМФА) (рис. 6). Как видно из рисунка, с увеличением содержания ДМФА в смеси происходит разворачивание полимерных частиц комплексов геллан – ПАК и геллан – ПМАК, что указывает на дестабилизацию макромолекулярных комплексов. Интерполимерные комплексы полностью разрушаются при объемном соотношении воды и ДМФА 80:20.

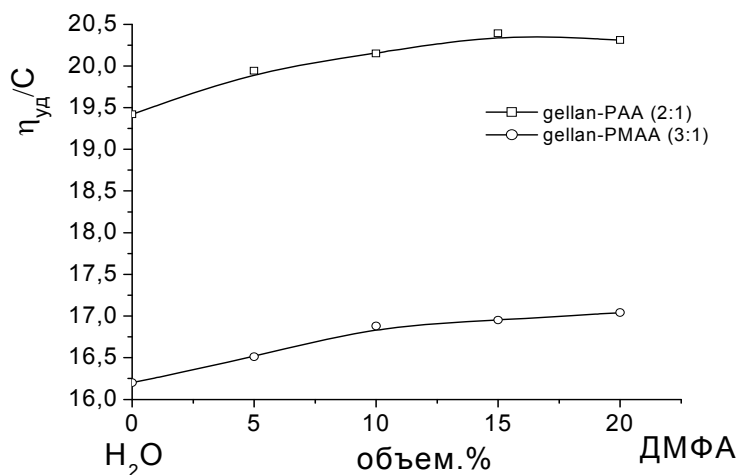


Рисунок 6. Зависимость приведенной вязкости растворов комплексов геллан – ПАК и геллан – ПМАК от состава смешанного растворителя H₂O – ДМФА

Таким образом, совокупностью физико-химических методов исследования обнаружено образование интерполимерных комплексов в системах геллан – ПАК, геллан – ПМАК. Стабилизация интерполимерных комплексов происходит в результате образования водородной связи между макромолекулами. Образование интерполимерных комплексов протекает в узком интервале и кислой области рН. Полученные комплексы обнаруживают стабильность к действию температуры, концентрации растворителя.

References

- 1 Tsuchida E., Abe K. Interactions Between Macromolecules in Solution and Intermacromolecular Complexes // *Advances in Polymer Science.* — 1982. — Vol. 45. — P. 1–125.
- 2 Bekturov E.A., Bimendina L.A. Interpolymer Complexes // *Advances in Polymer Science.* — 1981. — Vol. 41. — P. 99–147.
- 3 Jiang M., Li M., Xiang M., Zhou H. Interpolymer Complexation and Miscibility Enhancement by Hydrogen Bonding // *Advances in Polymer Science.* — 1999. — Vol. 146. — P. 121–196.
- 4 Nurkeyeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Kan V.A., Zotov A.A., Shaikhutdinov E.M. Interactions of linear and cross-linked poly(acrylic acid) with polyvinyl ether ethyleneglycol in some aliphatic alcohols // *Polymer Bulletin.* — 2000. — No. 44. — P. 563–568.
- 5 Popa M., Bajan N., Popa A.A., Verestiuc L. The preparation, characterization and properties of catalase immobilized on crosslinked Gellan // *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry.* — 2006. — No. 43. — P. 355–367.
- 6 Annenkov V.V., Mazyar N.L., Kruglova V.A. Interpolymer Complexes of Poly(5-vinyltetrazole) and Poly(1-vinylazoles) // *Polymer Science.* — 2001. Ser. A — Vol. 43, No. 8. — P. 807–812.
- 7 Vashughani B., Rajabi F.H., Ahmad M.H., Gholehzadeh I.A. Effect of ionic strength of the solution of some hydrogen-bonded interpolymer complexes on the stability and thermodynamic parameters // *Polimers.* — 2009. — Vol. 54, No. 4. — P. 261–265.
- 8 Nurkeyeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Sergaziyev A.D. Complex Formation between poly(vinyl ether of diethyleneglycol) and polyacrylic acid. Effect of molecular weight of polyacrylic acid and solvent nature // *European Polymer Journal.* — 2002. — Vol. 38. — P. 313–316.

Б.Х.Мұсабаева, Л.К.Оразжанова, М.Ғ.Яшқарова

Геланның поликарбон қышқылдарымен интерполимерлік комплекстері

Геланның поликарбон қышқылдарымен интерполимерлік комплекстері (ИПК) алынды. Геллан – ПАҚ, геллан – ПМАҚ комплекстерінің құрамы анықталды. Поликарбон қышқылдарының қатысында комплекс түзілу үрдісі рН қышқыл аймақта өтетіні табылды. Интерполимерлік комплекстердегі химиялық байланыстың табиғаты айқындалды. ИПК тұрақтылығы геланның протонакцепторлы топтары және поликарбон қышқылдарының протондонорлы топтары арасындағы сутектік байланыстың түзілуінен жүзеге асады. Алынған комплекстердің рН, температура, органикалық ертікіш табиғатының әсеріне тұрақтылығы зерттелді.

B.Kh.Musabayeva, L.K.Orazzhanova, M.G.Yashkarova

Interpolymer complexes of gellan with polycarboxylic acids

There were obtained interpolymer complexes of gellan with polycarboxylic acids. The compositions of the gellan-PAA and gellan-PMAA complexes were determined. It was found that the process of complexation with polycarboxylic acids occurred in the acidic pH range. The nature of the chemical bond in the interpolymer complexes was revealed. Stabilization of interpolymer complexes is due to the formation of hydrogen bonds between protonacceptor groups of gellan and protondonor groups of polycarboxylic acids. It was investigated the thermostability of the complexes obtained as well as the influence of nature of the organic solvent and pH-medium.

Ж.Б.Сатпаева¹, С.Д.Фазылов², А.Мадреимов¹, Р.Е.Бакирова³,
А.К.Турсынова⁴, О.А.Нуркенов², З.Т.Шульга⁵

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

²Институт органического синтеза и углекислотной химии Республики Казахстан, Караганда;

³Карагандинский государственный медицинский университет;

⁴Карагандинский государственный технический университет;

⁵Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда
(E-mail: satpaeva_zh@mail.ru)

Синтез и биологическая активность пиразольных производных морфолина

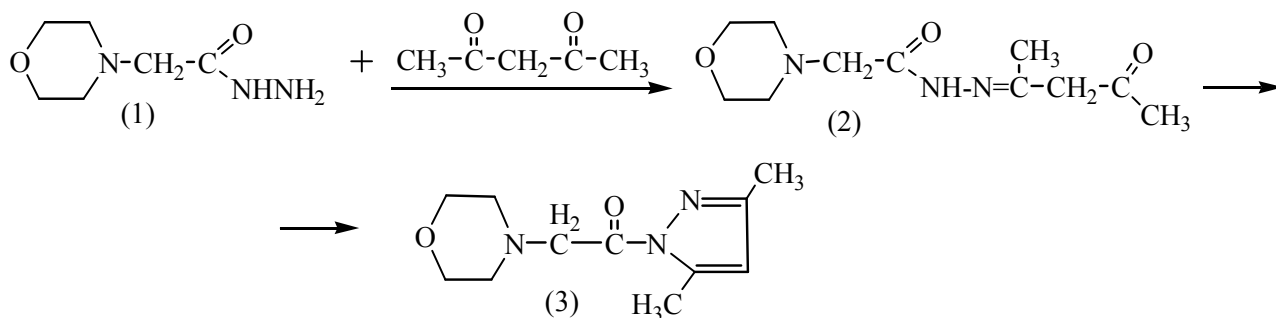
В статье приведены данные по синтезу и изучению фагоцитозстимулирующей и цитотоксической активности пиразольных производных морфолина. Взаимодействием гидразида N-морфолилукусусной кислоты с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром в жестких условиях получены соответствующие пиразольные производные. С применением современных методов ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии установлено строение синтезированных соединений. В результате проведенного биоскрининга на фагоцитозстимулирующие и цитотоксические свойства установлено, что соединение N-(3,5-диметил-1H-пиразол-1ил)амид N-морфолилукусусной кислоты обладает фагоцитозстимулирующим действием, а также проявляет выраженную цитотоксическую активность в отношении личинок морских рачков *Artemia salina* (Leach).

Ключевые слова: гидразид, пиразольные производные морфолина, фагоцитозстимулирующая и цитотоксическая активность.

Среди гетероциклических соединений вследствие большей препаративной доступности особое место занимают производные пиразолов. За последние годы это вызвано все большим применением их производных в качестве лекарственных препаратов, красителей, люминесцентных и флюоресцентных веществ. Производные пиразола относятся к старейшим противовоспалительным и обезболивающим лекарственным веществам [1–3]. Исследования по поиску новых биологически активных производных в ряду соединений с пиразольным циклом продолжаются и в настоящее время. Комбинация в структуре гетероциклических соединений других, не менее важных физиологически активных группировок может привести не только к усилению биологической активности, но и к появлению других, новых видов биологической активности [2]. Общие методы получения производных пиразола, его химические свойства подробно освещены в монографиях [3, 4].

Известно [4, 5], что некоторые гидразиды вступают в конденсацию с дикарбонильными соединениями и ацетоуксусным эфиром с образованием производных пиразола и пиразолонна. В этом плане значительный интерес представляет модификация гидразида N-морфолилукусусной кислоты с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром.

С целью получения пиразольных производных нами была проведена конденсация гидразида N-морфолилукусусной кислоты (1) с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром при их нагревании в течение 20–25 часов в спиртовой среде.



При конденсации гидразида N-морфолилукусусной кислоты с ацетилацетоном при комнатной температуре в течение часа реакция протекала лишь до образования соответствующего гидразона (2) — кристаллический порошок лимонно-желтого цвета, тяжело растворимый во многих органических растворителях.

При увеличении продолжительности нагрева до 20–25 часов в 2-пропаноле гидразида N-морфолилукусной кислоты с ацетилацетоном образующийся на первой стадии как промежуточный продукт реакции гидразон (2) циклизуется с образованием продукта N-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)амида N-морфолилукусной кислоты (3), представляющего собой белый кристаллический порошок, легко растворимый во всех органических растворителях в холодном виде.

В ИК-спектре синтезированного соединения (3) имеются полосы поглощения групп амидной группы C(O)NH в области 1690 и 1675 см⁻¹, а также валентных колебаний связи C=N при 1580 см⁻¹, полосы поглощения неравноценных карбониллов в области 1730 и 1650 см⁻¹.

В спектре ЯМР ¹H N-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)амид N-морфолилукусной кислоты (3) сигналы метиленовых протонов морфолинового фрагмента прописываются в виде двух триплетов в области с центром 2,52 м.д. и 3,56 м.д. с КССВ J₁ = 4,66 Гц, J₂ = 4,65 Гц. Метиленовые протоны NCH₂-фрагмента проявляются в области 3,39 м.д. в виде уширенного синглета. В области 1,75 м.д. и 1,95 м.д. присутствуют интенсивные узкие синглеты почти эквивалентных метильных протонов пиразольного кольца. Синглет в области 6,21 м.д. принадлежит метиленовым протонам CH₃-CH₂-CH₃-фрагмента. Соотношение интегральных интенсивностей отвечает структуре (3) (рис.).

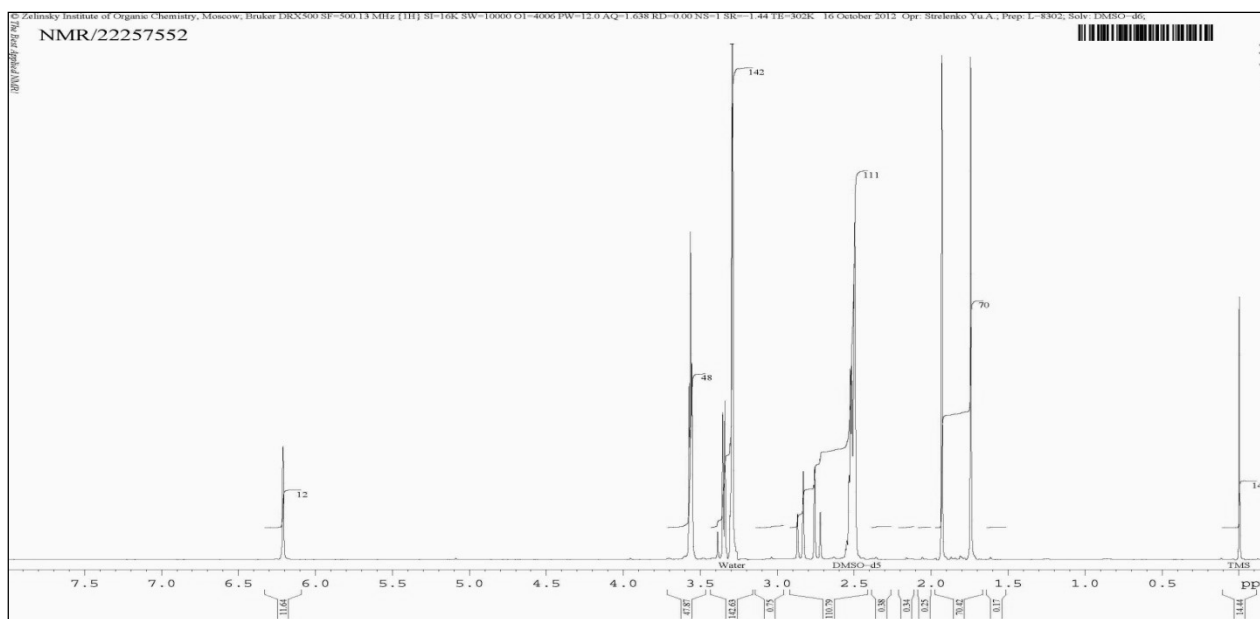


Рисунок. Спектр ЯМР ¹H N-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)амид N-морфолилукусной кислоты (3)

Конденсация гидразида N-морфолилукусной кислоты с этиловым эфиром ацетоуксусной кислоты приводит к образованию циклического продукта — 3-метил-1-(2-морфолиноацетил)-1H-пиразол-5-(4H)-она (4). Циклизация протекает быстро через промежуточный гидразон, выделить который нам не удалось.

Синтезированное соединение (4) представляет собой кристаллический порошок белого цвета, растворимое во многих органических растворителях.

В спектре ЯМР ¹H 3-метил-1-(2-морфолиноацетил)-1H-пиразол-5-она (4) сигналы метиленовых протонов морфолинового фрагмента прописываются в виде двух триплетов в области с центром 2,47 м.д. и 3,59 м.д. с КССВ J₁ = 4,79 Гц, J₂ = 4,62 Гц. Метиленовые протоны NCH₂-фрагмента проявляются в области 3,00 м.д. в виде узкого синглета. В области 2,09 м.д. присутствует интенсивный узкий синглет метильного протона пиразольного кольца. Синглет в области 9,06 м.д. принадлежит метиленовым протонам CH₃-CH₂-C(O)-фрагмента. Соотношение интегральных интенсивностей отвечает структуре (4).

Основные физико-химические характеристики и данные элементного анализа синтезированных соединений (2–4) приведены в таблице 1.

Синтезированные соединения (3, 4) прошли первичные скрининговые исследования на фагоцитозстимулирующую и цитотоксическую активность в отношении личинок морских рачков *Artemia salina* (Leach) в АО МНПХ «Фитохимия» (г. Караганда).

Т а б л и ц а 1

**Физико-химические константы и данные элементного анализа
синтезированных соединений (2–4)**

№ соед.	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			С	Н	N		С	Н	N
2	20	78–80	51,55	7,74	16,83	C ₁₁ H ₁₉ N ₃ O ₄	51,35	7,44	16,33
3	64	85–87	59,49	7,88	18,92	C ₁₁ H ₁₇ N ₃ O ₂	59,17	7,67	18,82
4	60	157–160	55,52	6,96	18,73	C ₁₀ H ₁₅ N ₃ O ₃	55,32	6,71	18,66

Фагоцитозстимулирующее действие образцов (3, 4) изучали на наличие фагоцитирующих клеток из 100 нейтрофилов (количественный показатель) и количество стафилококков, поглощенных одним нейтрофилом — фагоцитарное число (качественный показатель фагоцитоза) после 1 часа исследования [6]. Препарат сравнения — «Иммунорм». Исследования показали, что соединение (3) обладает фагоцитозстимулирующим действием в отношении количественного показателя фагоцитоза, достоверно увеличивая фагоцитарный индекс. Как и в группе с препаратом сравнения, фагоцитарное число под влиянием соединения (2) также имеет тенденцию к увеличению, и оказалось выше по сравнению с контролем на 66 %.

Цитотоксическая и фагоцитозстимулирующая активность синтезированных соединений 3 и 4 приведены в таблицах 2 и 3.

Т а б л и ц а 2

Влияние соединения 2 и 4 на фагоцитарную активность нейтрофилов крови, (M±m)

№ соед.	Наименование вещества	Нейтрофилы	
		ФИ, %	ФЧ, ед.
	Контроль со средой разведения	36,0 ± 3,2	8,2 ± 1,7
	Иммунорм	69,7 ± 1,8*	13,3 ± 1,7
2	N-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)амид N-морфолилуксусной кислоты	48,0 ± 1,0*	13,6 ± 1,6
4	3-метил-1-(2-морфолиноацетил)-1H-пиразол-5-он	35,0 ± 4,0	8,0 ± 2,1

Примечание. * — Достоверность различий относительно показателя контроля.

В таблице 2 показано, что соединение N-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)амид N-морфолилуксусной кислоты (3) обладает фагоцитозстимулирующим действием в отношении как количественного, так и качественного показателей фагоцитоза нейтрофилов крови. Соединение (4) не обладает фагоцитозстимулирующим действием.

Т а б л и ц а 3

Цитотоксическая активность образцов

№ соед.	Наименование вещества	Концентрация, мкг/мл	Количество выживших личинок			ЛД ₅₀ , мкг/мл	95 % доверительный интервал
			1-я параллель	2-я параллель	3-я параллель		
2	N-(3,5-Диметил-1H-пиразол-1-ил)амид N-морфолилуксусной кислоты	1	10	10	10	124,32	48,95–1003,13
		10	9	7	7		
		100	6	6	5		
4	3-Метил-1-(2-морфолиноацетил)-1H-пиразол-5-он	1	10	10	10	–	–
		10	10	9	9		
		100	9	7	8		

Изучение цитотоксической активности указанных выше образцов (3, 4) оценивали в тесте выживаемости личинок морских рачков *Artemia salina* (Leach) в условиях культивирования *in vitro*.

Исследования показали, что по истечении 24 часов пересчитывали выжившие и погибшие личинки. Затем с использованием полученных данных по верхнему и нижнему токсическому лимиту рассчитывали половинную токсическую дозу образца, т.е. соединение N-(3,5-диметил-1H-пиразол-

1-ил)амид N-морфолилуксусной кислоты (3) проявляет выраженную цитотоксическую активность в отношении личинок морских рачков *Artemia salina* (Leach). Соединение (4) не проявляет цитотоксического действия.

Таким образом, нами на основе физиологически активного гидразида N-морфолинилуксусной кислоты (1) конденсацией с дикарбонильными соединениями получены весьма перспективные в биологическом плане гидразоны и пиразольные производные. Проведенное биоиспытание показало, что соединение N-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)амид N-морфолилуксусной кислоты обладает фагоцитозстимулирующим действием, а также проявляет выраженную цитотоксическую активность.

Экспериментальная химическая часть

ИК-спектры сняты на спектрометре с Фурье-преобразователем «AVATAR-320» фирмы NICOLET в таблетках с KBr. Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометре Bruker DRX500 с частотой 500 МГц в растворе DMSO-d₆ относительно внутреннего стандарта TMS. Температуры плавления определены на приборе «Voetius». Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществляли методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol UV-254» в системе изопропиловый спирт–бензол–аммиак — 10:5:2. Пластинки проявляли параами йода.

Метил 3-(2-(2-морфолиноацетил)гидразон)бутаноат (2). 1,59 г (0,01 моль) гидразида N-морфолинилуксусной кислоты (1) растворили в 10 мл изопропилового спирта. При перемешивании прикапывали 1,2 г (0,012 моль) ацетилацетона. Смесь перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Завершение реакции контролировали по ТСХ. Раствор упаривали под вакуумом, маслообразный остаток растирали гексаном до получения порошкообразного вещества лимонно-желтого цвета. После перекристаллизации из изопропилового спирта удается получить продукт с т. пл. 78–80 °С. Выход продукта (2) составляет 20 %.

N-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)амид N-морфолилуксусной кислоты (3). 1,59 г (0,01 моль) гидразида N-морфолинилуксусной кислоты (1) растворили при нагревании 50 °С в 10 мл изопропилового спирта. К горячему раствору при перемешивании прикапывали 1,2 г (0,012 моль) ацетилацетона. Смесь перемешивали в течение 20 часов при температуре 70–80 °С с обратным холодильником. Завершение реакции контролировали по ТСХ. Раствор охладили, выпавший мелкокристаллический осадок отфильтровали и перекристаллизовали из петролейного эфира. Получили 1,43 г (64 %) белого порошкообразного вещества с т. пл. 85–87 °С. Продукт во всех органических растворителях в холодном виде растворяется.

3-метил-1-(2-морфолиноацетил)-1H-пиразол-5-(4H)-он (4). 1,59 г (0,01 моль) гидразида N-морфолинилуксусной кислоты (1) растворили при нагревании 50 °С в 10 мл изопропилового спирта. К горячему раствору при перемешивании прикапывали 1,43 г (0,011 моль) этилового эфира ацетуксусной кислоты. Смесь перемешивали при температуре 70–80 °С около 10 часов с обратным холодильником, до отсутствия по ТСХ исходных реагентов. Раствор упаривали под вакуумом, маслообразный остаток растирали бензолом до получения порошкообразного вещества белого цвета. После перекристаллизации из бензола удается получить продукт с т. пл. 157–160 °С. Выход продукта (4) составляет 1,49 г (60 %).

Экспериментальная биологическая часть

Цитотоксичность оценивали в тесте выживаемости личинок морских рачков *Artemia salina* (Leach). Эксперименты проводились на личинках 2-дневного возраста в условиях культивирования *in vitro*. Личинки выращены погружением яиц морских рачков *Artemia salina* (Leach) в искусственную морскую воду. Инкубировали 48 ч при температуре 37 °С. Навеску исследуемого образца растворили в 2 мл метанола, затем из этого раствора брали по 500 мкл (3 параллели), 50 мкл (3 параллели), 5 мкл (3 параллели). После испарения метанола в каждый флакон добавили по 5 мл искусственной морской воды. Таким образом, если начальная масса навески составляла 2 мг, то конечные концентрации образца составили 100 мкг/мл, 10 мкг/мл и 1 мкг/мл, соответственно, каждой концентрации в 3-х повторениях. В каждый опыт с образцом с помощью пастеровской пипетки сажали по 10 личинок морских рачков *Artemia salina* 2-дневного возраста. После этого все флаконы оставляли при комнатной температуре на свету на 24 часа. По истечении 24-х часов пересчитывали выжившие и погибшие личинки. Затем, с образованием полученных данных по верхнему и нижнему токсическому лимиту, рассчитывали половинную токсическую дозу образца.

Фагоцитозстимулирующая активность

Препарат сравнения «Иммунорм» (сок эхинацеи пурпурной в спирте, «Мериде», Германия), который тестировался в разведении 0,9 %-ным раствором натрия хлорида в конечной концентрации 8 %.

Забор крови производился у здорового донора натошак из локтевой вены в гепаринизированные пробирки. В качестве объекта фагоцитоза использовали суточную культуру *Staphylococcus aureus* (штамм 209). При микроскопировании (увеличение 15×90, масляная иммерсия) подсчитывали количество фагоцитирующих клеток (фагоцитарный индекс, ФИ) из 100 нейтрофилов (количественный показатель) и количество стафилококков, поглощенных одним нейтрофилом, — фагоцитарное число (ФЧ, качественный показатель фагоцитоза) после 1 часа исследования.

2 мг сухого образца с учетом его растворимости разводили в 0,2 мл 96 %-ного спирта до полного растворения и доводили до 2 мл 0,9 %-ным раствором натрия хлорида. Вещества тестировались в концентрации 1 мг/мл в трех параллельных определениях. Контролем служили мазки крови, инкубированной со средой разведения (96 %-ный спирт и физиологический раствор 1:9).

Статистическую обработку результатов проводили методами арифметической статистики с вычислением средней арифметической (M) и ее стандартной ошибки (m).

References

- 1 Soldatenkov A.T., Kolyadina N.M., Shendrik I.V. Basics of organic chemistry of medicinal compounds. — M.: Khimiya, 2001. — 192 p.
- 2 Mashkovskiy M.D. Medicinal compounds. — 15th Ed. — Moscow: Novaya volna, 2007. — 1206 p.
- 3 Ivanskiy I.V. Chemistry of heterocyclic compounds. — Moscow: Vysshaya shkola, 1978. — 559 p.
- 4 Elderfield R. Heterocyclic compounds / Ed. by R.Elderfield. — Moscow: Izdatel'stvo inostrannoy literatury, 1961. — P. 88–89.
- 5 Rodionov V.M., Fedorova A.M. New data in the field of chemistry of pyrazolone derivatives // News of the Academy of sciences of the USSR. — 1952. — No. 4. — P. 1049–1052.
- 6 Galankin V.N., Yunuskhodzhaev E.H., Tokmakov A.M., Mamedov L.A. Way of determination of phagocytosis activity of polymorphonuclear leucocytes // Arch. Pathology. — 1987. — No. 6. — P. 77–79.

Ж.Б.Сатпаева, С.Д.Фазылов, А.Мадрейімов,
Р.Е.Бәкірова, А.Қ.Тұрсынова, О.А.Нұркенов, З.Т.Шұлғау

**Морфолиннің пиразолды туындыларының синтезі
мен биологиялық белсенділігі**

Мақалада морфолиннің пиразолды туындыларының синтездері жүргізіліп, фагоцитоздың дамуын жылдамдататын және цитотоксикалық белсенділіктер анықталды. Гидразид N-морфолинилсірке қышқылының ацетилацетонмен және ацетосірке эфирімен әрекеттесуі нәтижесінде өздеріне тиісті пиразолды туындылары алынды. Синтезделген қосылыстардың құрылымы мен құрамы ИҚ-, ЯМР ¹H-спектроскопия сынды қазіргі заманғы физикалық-химиялық әдістер арқылы дәлелденді. Фагоцитоздың дамуын жылдамдататын және цитотоксикалық қасиеттерін анықтау мақсатында жүргізілген биоскрининг нәтижесінде N-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)амид N-морфолилсірке қышқылының қосылысы фагоцитоздың дамуын жылдамдататыны және цитотоксикалық белсенділіктерінің айырықша екендігін көрсетті.

Zh.B.Satpayeva, S.D.Fazylov, A.Madreimov,
R.Ye.Bakirova, A.K.Tursynova, O.A.Nurkenov, Z.T.Shulgau

Synthesis and biological activity of pyrazole derivatives of morpholine

The article presents data on synthesis and investigation of a phagocytosis stimulating and cytotoxic activity of pyrazole derivatives of morpholine. Corresponding pyrazole derivatives were obtained by the interaction of N-hydrazide of morpholinylacetic acid with acetylacetone and acetoacetic ester under harsh conditions. Structures of the synthesized compounds were proved with the use of modern methods such as IR and NMR-spectroscopy. It is found that the compound N-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl) amide of N- morpholinylacetic acid has a phagocytosis stimulating activity and a pronounced cytotoxic activity against the larvae of marine crustacean *Artemia salina* (Leach) in accordance with the results of bioscreening on phagocytosis stimulating and cytotoxic properties.

М.Ж.Буркеев¹, А.Ж.Сарсенбекова¹, Т.О.Хамитова¹,
Е.М.Тажбаев¹, С.О.Кенжетаетаева¹, М.М.Матаев²

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;
²Казахский государственный женский педагогический университет, Алматы
(E-mail: chem_akmaral@mail.ru)

Синтез и исследование сополимеров полипропиленгликольмалеината с акриламидом

В работе представлены результаты синтеза и исследования свойств новых полимерных гидрогелей на основе полипропиленгликольмалеината с акриламидом. Определены составы и рассчитаны константы полученных сополимеров. Показано преимущественное протекание реакции сшивки. Установлено, что полученным сополимерам свойствен полиамфолитный характер. Полученные результаты указывают на то, что синтезированные сополимеры проявляют высокую чувствительность к изменениям внешней среды и являются перспективными материалами для использования в народном хозяйстве и промышленности.

Ключевые слова: сополимер, гидрогель, гель, полипропиленгликольмалеинат, акриламид, набухание, коллапс, полиамфолит.

Гидрогели являются полимерами, обладающими высоким равновесным набуханием в воде и водных растворах, представляют собой химически или физически сшитые полимеры ионогенной или нейтральной природы. Благодаря набору уникальных свойств стимул-чувствительные гидрогели успешно применяются в народном хозяйстве и в промышленности [1, 2].

Одним из наиболее перспективных в научном и практическом отношении разновидностей стимул-чувствительных материалов являются ионогенные гидрогели, которые способны резко, иногда скачком увеличивать или уменьшать свой объем при незначительных изменениях внешних условий: рН среды, температуры, ионной силы раствора [3].

Одним из перспективных исходных реагентов для получения гидрогелей являются ненасыщенные полиэфирные смолы, которые отверждаются с виниловыми мономерами при комнатной температуре без приложения давления, без выделения летучих и других побочных продуктов. Отвержденные продукты имеют хорошие физико-механические и химические свойства, которые можно варьировать путем соответствующего подбора мономеров [4].

Ранее нами были получены и исследованы сополимеры на основе полиэтиленгликольмалеината с рядом ионогенных мономеров [5]. Настоящая работа посвящена синтезу новых сополимеров на основе полипропиленгликольмалеината (п-ПГМ) с акриламидом (АА), изучению влияния внешних факторов на их поведение.

Экспериментальная часть

Полипропиленгликольмалеинат получали реакцией поликонденсации малеиновой кислоты и монопропиленгликоля при температуре 120–130 °С [6].

Полученный полимер переосаждали в гексане и высушивали под вакуумом, выход продукта составил 82 %.

Реакцию радикальной сополимеризации п-ПГМ с АА проводили в растворе хлороформа в присутствии радикал-образующего инициатора — перекиси бензоила при температуре 60 °С при различных соотношениях исходных мономеров. Полученные гель-фракции многократно промывали водой и сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы.

Состав полученных сополимеров определяли потенциометрически, равновесную степень набухания сополимера определяли гравиметрически, по формуле

$$\alpha = \frac{(m - m_0)}{m_0},$$

где m и m_0 — массы равновесно набухшего и сухого геля соответственно, г.

Результаты и их обсуждение

Линейные полиэфирные смолы на основе малеиновой кислоты и гликолей, содержащие в основной цепи виниловые связи, представляют значительный интерес в качестве основы для получения пространственно-сшитых полимеров. Изменение природы сшивающего агента винилового мономера открывает перспективы синтеза сополимеров с широким спектром практически ценных свойств.

Как известно [7], пространственно-сшитые полимеры акриламида обладают высокими сорбирующими свойствами и находят применение в различных отраслях промышленности, тогда как ненасыщенные полиэфирные смолы являются гидрофобными и жесткоцепными.

В настоящей работе представляется интересным совместить свойства полиакриламида и полипропиленгликольмалеината с целью получения сополимеров с удовлетворительным гидрофобно-гидрофильным балансом. Состав и свойства сополимеров полипропиленгликольмалеината с акриламидом, полученных радикальной сополимеризацией в растворе, приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Состав и свойства сополимера п-ПГМ (M_1) с АА (M_2)
 $[I] = 8 \text{ моль/м}^3$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, растворитель хлороформ

Состав исходной смеси, масс. %		Состав сополимера, масс. %		Выход, %	α , %
M_1	M_2	m_1	m_2		
12,4	87,6	9,4	90,6	96,0	1286,0
18,8	81,2	14,4	85,6	80,0	930,2
29,2	70,8	23,4	76,6	67,0	765,7
44,7	55,3	37,1	62,9	64,7	452,1
53,5	46,5	46,7	53,3	62,5	376,0
76,2	23,8	70,3	29,7	50,3	113,2
85,6	14,4	81,0	19,0	48,2	—

Как видно из таблицы, при любых соотношениях исходной смеси состав сополимера обогащен звеньями АА, при этом выход и степень набухания убывают по мере уменьшения последней. Диаграмма состава сополимеров наглядно демонстрирует данную зависимость (рис. 1).

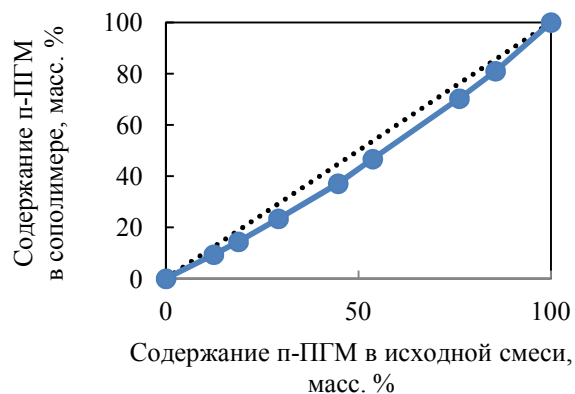


Рисунок 1. Диаграмма состава сополимеров п-ПГМ:АА в зависимости от состава исходной мономерной смеси

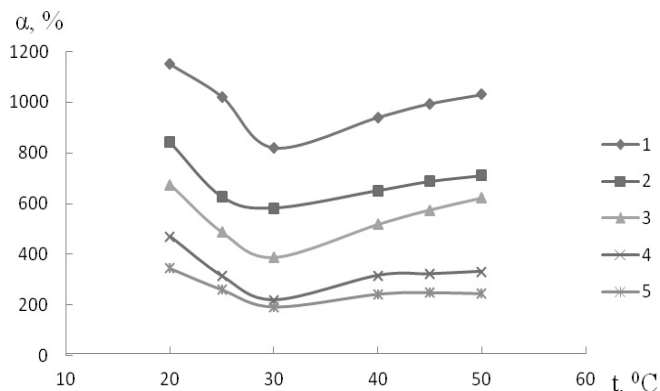
Кривая зависимости лежит ниже линии азеотропа, что свидетельствует об отсутствии чередующихся структуры в составе сополимера. С использованием найденных закономерностей зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси посредством интегрального уравнения Майо-Льюиса рассчитаны константы сополимеризации $r_1 = 0,73$; $r_2 = 1,37$.

Из полученных данных следует, что в исследуемых системах $r_1 < 1$, $r_2 > 1$, которые свидетельствуют о меньшей реакционной способности полипропиленгликольмалеината в сравнении с рассматриваемым акриламидным сомономером. Макрорадикалы, заканчивающиеся звеньями акриламида, предпочтительнее присоединяют «свой» мономер, нежели «чужой», что свидетельствует об образовании «мостиков» между макромолекулами полипропиленгликольмалеината.

Высокое значение константы сополимеризации, характерное для АА, свидетельствует о преимущественном его участии в реакциях сшивки.

С целью достижения искомой цели, поставленной в работе, оценена набухающая способность сополимеров п-ПГМ с АА при изменении температуры, рН среды.

На рисунке 2 показано влияние температурного фактора на поведение гидрогелей на основе сополимеров п-ПГМ с АА в воде. На кривых зависимости степени набухания от температуры наблюдается два фазовых перехода — «набухание – коллапс – набухание» с минимумом в области 30 °С.

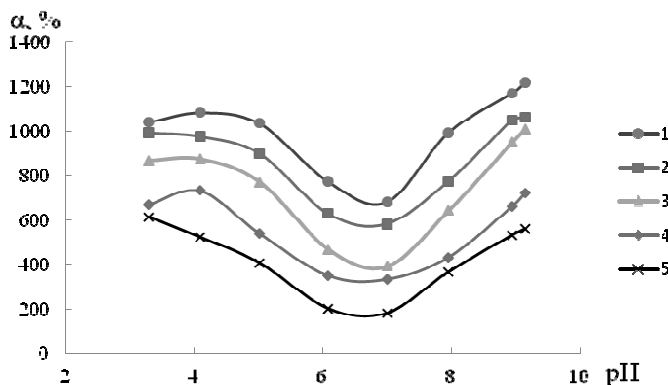


п-ПГМ:АА, масс. %: 1 — 9,42:90,58; 2 — 14,40:85,60;
3 — 23,40:76,60; 4 — 37,06:62,94; 5 — 46,70:53,30

Рисунок 2. Влияние температуры на поведение гидрогеля на основе сополимера п-ПГМ с АА

Из рисунка 2 видно, что исследуемые нами гидрогели являются термочувствительными, так как на кривых (1–5) наблюдается минимум набухания при $t = 30$ °С. С увеличением доли п-ПГМ и уменьшением звеньев АА более резко выражено изменение свойств гидрогеля.

На рисунке 3 представлены зависимости степени набухания при изменении рН среды для исследуемых гидрогелей, которые носят экстремальный характер, свойственный для полиамфолитов.



п-ПГМ:АА, масс. %: 1 — 9,42:90,58; 2 — 14,40:85,60;
3 — 23,40:76,60; 4 — 37,06:62,94; 5 — 46,70:53,30

Рисунок 3. Зависимость степени набухания α от рН среды образцов гидрогелей п-ПГМ с АА

Следует заметить, что повышение содержания в составе сополимеров звеньев АА увеличивает сорбирующие свойства сополимеров, и минимум на кривой зависимости смещается в щелочную область. Характерный для исследуемых гидрогелей полиамфолитный характер, по всей видимости, обусловлен частично гидролизом акриламидных звеньев в сополимере и наличием в макроцепях карбоксильных групп, как показано в работе [8]. С целью обнаружения в составе сополимеров аминных

групп $-\text{NH}_3^+\text{OH}$ проведен титриметрический анализ синтезированных сополимеров различных составов, результаты которого приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Состав гидролизованных сополимеров п-ПГМ с АА, T = 25 °C

п-ПГМ, масс. %	АА, масс. %	ГА, масс %
9,5	86,2	4,3
14,4	82,5	3,1
23,4	75,0	1,6
37,0	62,6	0,4
46,7	53,1	0,2

Наличие в составе сополимеров гидролизованных акриламидных групп доказано использованием ИК-спектроскопии. Так, в спектрах имеется полоса поглощения при 1654 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы, а также широкая полоса поглощения в области 3424 см^{-1} , соответствующая валентным колебанием ($-\text{NH}_3^+$) группы.

Таким образом, синтезированы новые сополимеры полипропиленгликольмалеината с акриламидом, восприимчивые к изменению температуры и pH среды.

В результате проведенных исследований показано, что наличие в макроцепях сополимеров п-ПГМ:АА незначительного количества гидролизованных групп приводит к изменению от ожидаемых катионных свойств к полиамфолитным.

Впервые реакцией радикальной полимеризации в растворе синтезированы сополимеры полипропиленгликольмалеината с акриламидом. На основе данных состава сополимеров и исходной иономерной смеси рассчитаны константы сополимеризации и показано преимущественное протекание реакции сшивки. Исследовано влияние pH среды, температуры на набухание сополимеров и найден полиамфолитный характер сополимеров.

Список литературы

- 1 *Vajpai S.K.* Swelling studies on hydrogel networks // *J. Sci. and Ind. Res.* — 2001. — Vol. 60. — № 6. — P. 451–462.
- 2 *Васильев С.М., Митяева Л.А.* Разработка композиции из влагосорбентов для защиты почв от процессов ирригационной эрозии на орошаемых землях ОАО «Малоорловское» Ростовской области // *Известия Нижневолжского агроуниверситетского комплекса.* — 2011. — № 2. — С. 164–169.
- 3 *Хохлов А.Р.* Восприимчивые гели // *Macromolecules.* — 1998. — Vol. 4, No 5. — P. 262–268.
- 4 *Воробьев А.И.* Полиэфирные смолы // *Компоненты и технологии.* — 2011. — № 5. — С. 3.
- 5 *Буркеев М.Ж., Магзумова А.К., Буркеева Е.М., Тажбаев Е.М., Омашева А.В., Исакова Ж.Б.* Синтез и исследование сополимеров ненасыщенной полиэфирной смолы с виниловыми мономерами // *Химия и химическая технология.* — 2012. — Т. 55. — С. 60.
- 6 Инновационный патент РК № 61547 / Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Фомин В.Н., Магзумова А.К., Мустафин Е.С. Способ получения ненасыщенной полиэфирной смолы из малеиновой кислоты и этиленгликоля. От 07.06.2007.
- 7 *Katayama S.J.* Collaps amphoteric hydrogels and volume phase transition // *Phys. Chem.* — 1992. — Vol. 96, No 13. — P. 5209–5213.
- 8 *Tanaka T.* Collaps of gels and the critical end point // *Phys. Rev. Lett.* — 1978. — Vol. 40, No 12. — P. 820–823.

М.Ж.Буркеев, А.Ж.Сәрсенбекова, Т.О.Хамитова,
Е.М.Тажбаев, С.О.Кенжетаяева, М.М.Матаев

Полипропиленгликольмалеинат пен акриламид негізіндегі сополимерлердің синтезі мен зерттелуі

Мақалада полипропиленгликольмалеинат пен акриламид негізіндегі жаңа сополимерлердің синтезі мен қасиеттерін зерттеу нәтижелері қарастырылған. Алынған сополимерлердің құрамы анықталып, сополимеризация константалары есептелген. Тігілу үрдісінің өту артықшылықтары көрсетілген. Аталған сополимерлерге полиамфолиттік қасиеттің тән екендігі анықталған. Зерттеу нәтижелері

синтезделген сополимерлердің сыртқы орта өзгерістеріне жоғары сезімтал екенін көрсетті және шаруашылық пен өндірісте қолдануда аса қажетті материалдар бола алатынын дәлелдеп отыр.

M.Zh.Burkeyev, A.Zh.Sarsenbekova, T.O.Khamitova,
Ye.M.Tazhbayev, S.O.Kenzhetayeva, M.M.Matayev

Synthesis and investigation of the copolymer of polypropylenglycol of maleic acid with acrylamide

This paper presents the results of the synthesis and investigation of the properties of new polymer hydrogels based on polypropylenglycol maleinate with acrylamide. The compositions of copolymers obtained are determined. The constants of copolymers synthesized are calculated. It is shown the preferential occurrence of the cross-linking reaction. It is established that the resulting copolymers possess polyampholyte character. These results indicate that the copolymers synthesized exhibit a high sensitivity to changes in the environment. The copolymers synthesized are promising materials in the national economy and industry.

References

- 1 Bajpai S.K. *J. Sci. and Ind. Res.*, 2001, 60, 6, p. 451–462.
- 2 Vasil'yev S.M., Mityayeva L.A. *Izvestiya Nizhnevolzhskogo agrouniversitetskogo kompleksa* [Proceedings of the Lower Volga Agricultural University Complex], 2011, 2, p. 164–169.
- 3 Khokhlov A.R. *Macromolecules*, 1998, 4, 5, p. 262–268.
- 4 Vorob'yov A.I. *Komponenty i tekhnologii* [Components and technology], 2011, 5, p. 3.
- 5 Burkeyev M.Zh., Magzumova A.K., Burkeyeva E.M., Tazhbayev Ye.M., Omasheva A.V., Iskakova Zh.B. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and chemical technology], 2012, 55, p. 60.
- 6 Innovation patent of RK No. 61547 / Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Fomin V.N., Magzumova A.K., Mustafin E.S. *A process for preparing unsaturated polyester resin from maleic acid and ethylene glycol*, 07.06.2007.
- 7 Katayama S.J. *Phys. Chem.*, 1992, 96, 13, p. 5209–5213.
- 8 Tanaka T. *Phys. Rev. Lett.*, 1978, 40, 12, p. 820–823.

УДК 661.1:541.18

А.Н.Дюрягина, Ю.С.Сидоренко, Д.Н.Исмагамбетова,
К.А.Островной, А.А.Кондратов

Северо-Казахстанский государственный университет, Петропавловск

Использование компьютерных технологий при исследовании процессов дезагрегации пигментов в модифицированных дисперсных системах

На основе применения компьютерно-микрооптического анализа фракционного состава суспензий исследована диспергирующая активность аминоксодержащего поверхностно-активного вещества АС по отношению к пигменту в алкидно-уретановом пленкообразующем. Выявлены закономерности изменения характеристик дисперсного состава суспензий диоксида титана и на этой основе установлены оптимальные расходы аминоксодержащего модификатора для обеспечения максимального дезагрегирующего эффекта.

Ключевые слова: диспергирующая активность, компьютерно-микрооптический анализ, фракционный состав, дезагрегирующий эффект, поверхностно-активное вещество АС.

Металлоконструкции нефтегазовой отрасли эксплуатируются в сложных условиях, вызывающих ускоренную коррозию стали: на них воздействуют нефть и нефтепродукты, минерализованная вода. Кроме того, они подвергаются абразивному воздействию механических примесей, солнечному излучению, перепадам температур и механическим нагрузкам. Жесткие условия эксплуатации металлоконструкций и повышенные требования к их техническому состоянию определяют необходимость применения надежных средств для их антикоррозионной защиты. При выполнении защитно-профилактических мероприятий, особенно на металлоемких и крупногабаритных (резервуары хранения нефтепродуктов, цистерны) сооружениях нефтегазовой отрасли, наиболее экономичными являются лакокрасочные покрытия, в частности, формируемые на основе применения алкидно-уретанового пленкообразующего. К недостаткам этого пленкообразователя следует отнести плохое смачивание частиц пигмента и, как следствие, трудность их диспергирования, что снижает защитные свойства покрытий [1].

Модифицирование композиций лакокрасочных материалов (ЛКМ) за счет введения в их составы поверхностно-активных веществ (ПАВ), обладающих ингибирующей активностью, а также способностью формировать на основе избирательной адсорбции прочные (адгезионные, когезионные), непроницаемые (для воды и других агрессивных сред), плотные, укрывистые, малопористые, декоративные, изолирующие пленки, представляется перспективным направлением улучшения эксплуатационных характеристик покрытий.

Целенаправленное изменение поверхностной энергии пленкообразователя (алкид-уретан) на границах раздела с контактирующими средами (воздухом, стальной подложкой и пигментами), интенсивное развитие процессов дезагрегации пигментов, создание условий для стабилизации тонкодисперсных частиц в объемной фазе пленкообразователя составляют физико-химическую основу модифицирующего эффекта ПАВ и одновременно являются важными предпосылками для разработки эффективных антикоррозионных материалов.

Стремление ПАВ аккумулироваться на межфазных границах является их фундаментальным свойством. В принципе, чем сильнее эта способность, тем выше эффективность ПАВ. Степень кон-

центрирования ПАВ на поверхности зависит от строения их молекул и от природы контактирующих фаз. Поэтому не существует универсального эффективного ПАВ, пригодного для любых систем. В этой связи представлялось целесообразным исследование диспергирующей активности органического аминопроизводного АС [2, 3], представляющего собой смесь первичных и вторичных аминов (ТУ 655-РК05606434–001–2000), по отношению к диоксиду титана (ГОСТ 9804–84) в алкидно-уретановом пленкообразующем ТУ 2311–023–45822449–2002).

Деагрегирующую активность ПАВ по отношению к диоксиду титана определяли по методике компьютерно-микрооптического анализа, которая включала компьютерную фиксацию микроструктур модифицированных суспензий и их математическую обработку [4, 5].

Для адекватного переноса изображения, наблюдаемого в окуляре микроскопа, использовали электронную преобразователь-насадку с кратностью увеличения $\times 35$, которая снабжена стандартным USB портом и программным пакетом. Принцип работы электронного видеоокуляра аналогичен принципу работы фотоэлемента и заключается в преобразовании световой энергии в электрическую. Системный блок насадки с малоформатными ПЗС-камерами трансформирует фиксируемые в окуляре микроскопа изображения в сигналы, приемлемые для восприятия системой Windows XP в персональных компьютерах.

Электронные насадки по конфигурации совместимы с традиционными микроскопами. В разработанной нами системе использовали микроскоп CARL ZEISS 451422.

На первом этапе, в рамках используемого программного пакета «Спектр дифференциального распределения» [5], методом непрерывного сканирования осуществляется распознавание отдельных элементов изображения, с последующим переносом его в системный блок компьютера и сохранением (документирование).

На втором этапе в автоматическом режиме осуществляется обработка видеоизображения с получением количественной информации об удельном количестве частиц (на единицу площади), их геометрических параметрах (линейные размеры, конфигурация, площадь) и, наконец, в целом о фракционном составе.

Алгоритм обработки данных включает следующие основные операции:

1) бинаризация сохраненного ранее изображения — преобразование изображения в чёрно-белое. В терминах Photoshop данное понятие носит название «по уровню 50 %», так как при этом выбирается некий порог, все значения ниже которого превращаются в цвет фона (белый), а выше — в основной цвет (чёрный);

2) распознавание при непрерывном сканировании и сортировка отдельных дисперсий по количеству (N , ед), крупности и фракционному составу (P , %) путем считывания их площади в пикселях (S , пкс). Трансформация расчетного показателя размера частиц, выраженного в пикселях, в метрические единицы (мкм);

3) расчет интегральных и дифференциальных характеристик распределения частиц (по их количеству, линейным параметрам и площади) и их отражение в виде диаграмм, функций распределения или же в табличной форме, в зависимости от заданных (в исследованиях) параметров оптимизации. Для лакокрасочных композиций таковыми обычно являются качественно-количественные особенности их состава (вид используемых пленкообразующих, растворителей, пигментов, наполнителей, ПАВ и их количественное содержание);

4) вывод функциональных зависимостей (в форме уравнений или графиков) разностных интегральных и дифференциальных характеристик распределения частиц (по количеству, линейным размерам или площади) в зависимости от перечисленных выше факторов. Последнее позволяет оценить вклад каждого из них в развитие процессов агрегации частиц в сопоставительных режимах, а именно относительно теоретической зависимости (аддитивной функции, полученной при допущении отсутствия взаимодействий между частицами), а также относительно некоторого базового варианта (например, в отсутствие ПАВ), получаемого экспериментально.

В повседневной практике производства пигментных лакокрасочных материалов принято использование метрических размеров частиц, выраженных в микрометрах. В связи с многообразием форм частиц пигментов за их размер принимается так называемый эквивалентный диаметр идеальной сферической частицы.

Программа «Спектр дифференциального распределения» позволяет находить площади частиц, выраженные в пикселях, что потребовало нахождения пересчетных коэффициентов в метрические единицы при заданной кратности увеличения. Для перевода использовалась сетка камеры Горяева,

представляющая собой прозрачный параллелепипед с бороздами и нанесенной микроскопической сеткой; размеры малых делений клетки сетки составляют 0,05 мм, а больших — 0,2 мм. Из изображения сетки камеры был вырезан объект (малый квадрат) с известной площадью 0,0025 мм² (рис. 1) и обработан в программе «Спектр дифференциального распределения».

С учетом изначально известных параметров эталонного образца было установлено, что данный объект занимает площадь 9025 пикселей, т.е. соблюдается равенство: 1 пиксель = 2,77·10⁻⁷ мм². Дальнейшие расчеты сводились к нахождению эквивалентного диаметра окружности, занимающей ту же площадь. Как известно, при равных значениях площади круга и квадрата отношение стороны квадрата к диаметру круга есть величина постоянная — 0,886. Следовательно, минимально определяемый размер частиц площадью 1 пиксель при 700-кратном увеличении составляет

$$d = \frac{\sqrt{0,0025 \cdot Sp}}{0,886} = 0,594 \cdot 10^{-3} \text{ мм} = 0,594 \text{ мкм}, \quad (1)$$

где Sp — площадь частиц выраженный в пикселях.

Выражение (1), с учетом преобразований, можно представить в общем виде:

$$d = 0,594 \cdot \sqrt{Sp}, \quad (2)$$

где 0,594 — константа, имеющая размерность мкм/пиксель^{1/2}.

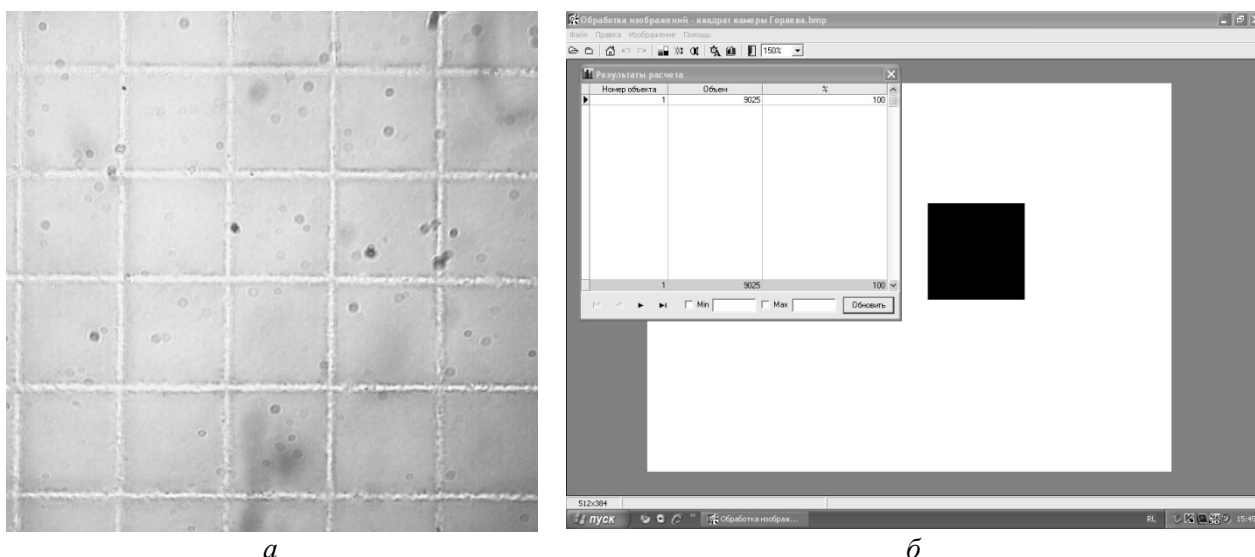


Рисунок 1. Изображение камеры Горяева (а) и эталонного образца (малый квадрат) в программе «Спектр дифференциального распределения» (б)

Уравнение (2) позволяет рассчитать диаметр частиц в зависимости от их пиксельных размеров.

При нахождении эквивалентного (среднестатистического) диаметра округлой частицы, что важно при анализе лакокрасочных материалов, нами была получена зависимость, позволяющая трансформировать линейные размеры частиц, выраженные в пикселях, в метрические, которая примет вид:

$$d_{cp} = 0,594 \cdot \sqrt{\frac{Sp}{N}}, \quad (3)$$

где d_{cp} — эквивалентный, среднестатистический диаметр частиц округлой формы; Sp — площадь всех частиц, пиксель; N — общее количество частиц на изображении; 0,594 — константа, имеющая размерность мкм/пиксель^{1/2}.

Методика приготовления суспензий ЛКМ с различным содержанием поверхностно-активного вещества АС (0÷16 % на массу пигмента) заключалась в предварительном растворении определенной его массы в алкидно-уретановом лаке. Полученные растворы (в дальнейшем А) направляли на приготовление суспензий, которое осуществляли при температуре 20 °С в герметичном реакторе (объем — 0,2 дм³, коэффициент заполнения — 0,60), снабженном перемешивающим устройством (импеллерная

мешалка, частота — 300 мин⁻¹). Количественные содержания пигмента диоксида титана (1±30 % на массу суспензии) в системе варьировали за счет изменения массовой загрузки в растворы А.

Для стабилизации деформационных процессов в пленках исследуемые пробы лакокрасочных суспензий с помощью пневмодозатора (объем капли 0,02 мл) помещали на предметное стекло, затем фиксировали покровным стеклом и выдерживали под статической нагрузкой (10 г/см²) в течение 5 минут.

При определении дезагрегирующего эффекта АС по изменениям среднестатистического диаметра (d_{cp}), содержания мелких фракций (P , %) и количества частиц (N , ед) в суспензии было необходимо установить оптимальную концентрацию пигмента для наиболее четкой фиксации микроструктур, а также продолжительность перемешивания, необходимую для стабилизации равновесных характеристик суспензий.

Для оптимизации составов ЛКМ по содержанию пигмента использовали расчетный показатель сплошности

$$D = (S_q/S_o) \cdot 100 \%, \quad (4)$$

где S_q — площадь частиц в пикселях; S_o — общая площадь изображения в пикселях (640×480).

Показатель сплошности отражает плотность распределения частиц на площади видеоизображения (S_o). Оптимальную плотность распределения частиц пигмента фиксировали при содержании пигмента в суспензии — 3,75 %.

При найденном содержании пигмента (3,75 %) осуществлялся пробоотбор суспензий через 15, 30, 45, 60 минут перемешивания. Представленная зависимость (рис. 2) свидетельствует о том, что стабилизация равновесных характеристик дисперсного состава системы достигается по истечении 30 минут.

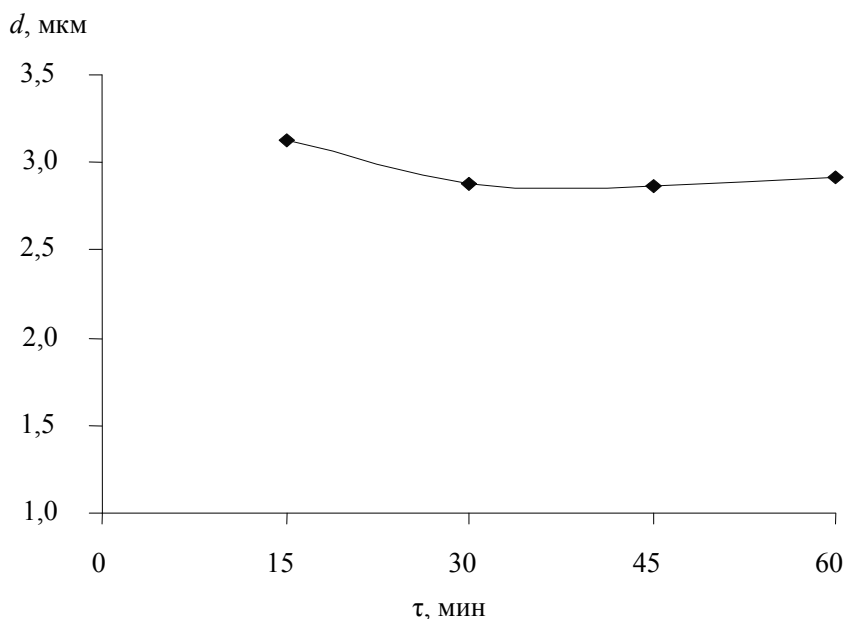


Рисунок 2. Зависимость среднестатистического диаметра частиц диоксида титана от продолжительности перемешивания суспензий

В дальнейших исследованиях все опыты проводили в суспензиях с фиксированной концентрацией пигмента TiO_2 — 3,75 % в пленкообразующем и продолжительностью перемешивания 30 минут.

Результаты исследований заключаются в следующем:

Система «пленкообразующее – пигмент». Распределение дисперсий диоксида титана по классам крупности в суспензиях, не содержащих ПАВ, отражает диаграмма, представленная на рисунке 3. В количественном выражении до 80 % в суспензиях преобладают фракции размером +4,20–13,28 мкм, содержание фракций класса –4,2 мкм не превышает 15 %. Среднестатистический размер агрегатов частиц диоксида титана в отсутствии ПАВ составил 3,052 мкм (табл. 1).

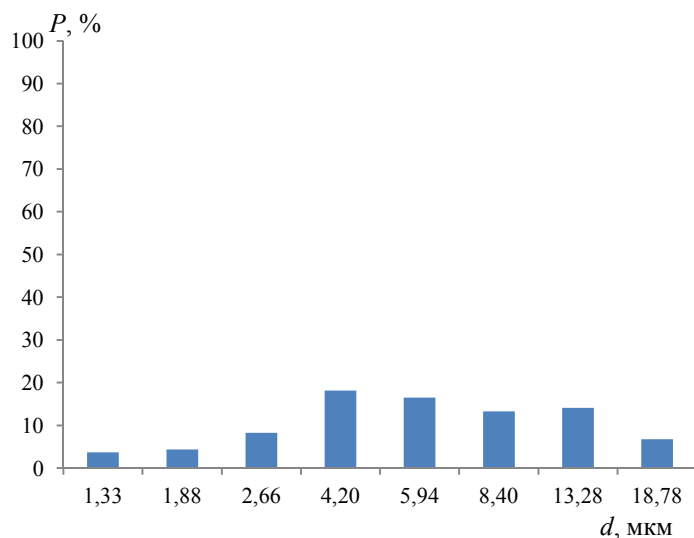


Рисунок 3. Фракционный состав суспензии диоксида титана с содержанием АС 0 %

Система «пленкообразующее – пигмент – ПАВ». Как свидетельствуют полученные данные, в сопоставлении с характеристиками базового варианта (без добавок ПАВ) по мере увеличения концентрации АС в суспензиях, вплоть до 2 %, наблюдается дезагрегация частиц диоксида титана, что подтверждается уменьшением среднестатистического диаметра частиц от 3,052 до 1,874 мкм (рис. 4а), увеличением содержания мелких фракций (до 8,4 мкм) от 64,14 до 93,20 % (рис. 4б) и увеличением количества частиц от 3210 до 3886 ед. (табл.). Дальнейшее увеличение концентрации АС (свыше 2 %) сопровождается ухудшением дезагрегирующей способности ПАВ, закономерным увеличением среднестатистического диаметра на 12,55 % и уменьшением содержания мелких фракций частиц на 9,22 %.

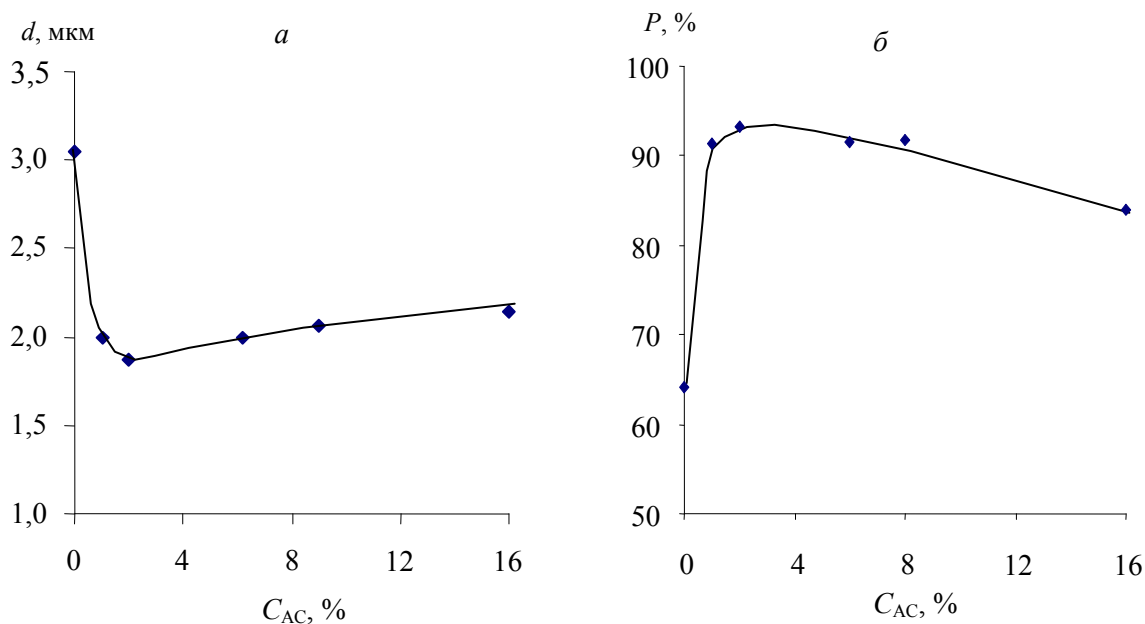
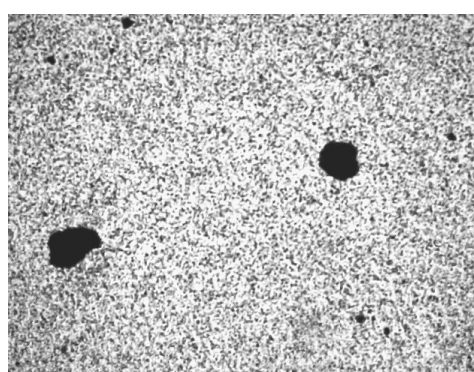


Рис. 4. Влияние концентрации поверхностно-активного вещества на среднестатистический диаметр (а) и содержание мелких фракций (до 8.4 мкм) диоксида титана (б)

Влияние содержания ПАВ АС на показатели процессов дезагрегации частиц диоксида титана в алкидно-уретановом пленкообразующем ($C[\text{TiO}_2]=3,75\%$, $\tau=30$ мин)

$C_{\text{АС}}, \%$	$d, \text{мкм}$	$N, \text{ед}$	$P, \%$	$S, \text{пкс}$
0	3,052	3210	64,14	84980
1	1,992	4467	91,35	50170
2	1,874	3886	93,20	
6	2,000	3981	91,68	46896
8	2,066	4280	91,49	51975
16	2,143	4767	83,98	62158

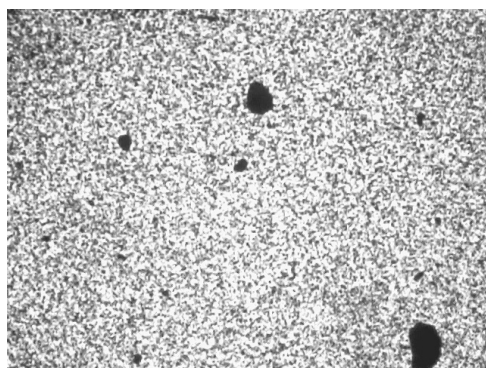
Изложенные выше закономерности развития процессов дезагрегации и агрегации в суспензиях с различным содержанием АС наглядно иллюстрируют микроизображения дисперсий диоксида титана, представленные на рисунке 5.



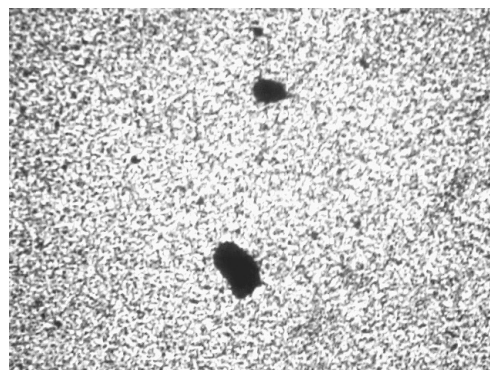
$C_{\text{TiO}_2} = 3,75\%$, $C_{\text{АС}} = 0\%$



$C_{\text{TiO}_2} = 3,75\%$, $C_{\text{АС}} = 2\%$



$C_{\text{TiO}_2} = 3,75\%$, $C_{\text{АС}} = 8\%$



$C_{\text{TiO}_2} = 3,75\%$, $C_{\text{АС}} = 16\%$

Рисунок 5. Типичные микрофотографии суспензий с различным содержанием АС

Резюмируя приведенные выше результаты компьютерно-микрооптического анализа суспензий диоксида титана в алкидно-уретановом пленкообразующем, можно заключить, что поверхностно-активное вещество АС обладает диспергирующим действием в отношении данного пигмента. Судя по характеру изменения среднестатистического диаметра частиц пигмента и содержания мелких фракций, максимальный дезагрегирующий эффект обеспечивается при расходах АС на уровне 2%.

References

- 1 Livshits M.L., Pshiyalkovskiy B.I. Handbook of paint and coating materials. — Moscow: Nauka, 1982. — 360 p.

2 Bolatbayev K.N., Ostrovnoy K.A., Abdrashitova D.S. Surface-active properties of SAS of various structure in paint and coating compositions on the basis of pentaphtal pitch // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry series. — 2010. — No. 2 (58). — P. 17–20.

3 Bolatbayev K.N., Dyuryagina A.N., Nurushov A.K., Korytina O.G. Way of obtaining acid corrosion inhibitors of metals // Patent No. 14466. — 15.04.2003.

4 Bolatbayev K.N., Rustem R.R., Lugovitskaya T.N., Tukachev A.A. A computer-microoptical complex for the analysis of powders and suspensions// The certificate on registration of an intellectual product № 0806 RK00075. — 01.06.2006–06–19.

5 Dyuryagina A.N., Ostrovnoy K.A. Estimation of disaggregation effect of SAS in paint and coating compositions by overlapping of optical microscopy and personal computers // Paint and coating materials and their application. — 2007. — No. 7–8. — P. 77–80.

А.Н.Дюрягина, Ю.С.Сидоренко, Д.Н.Исмағамбетова, К.А.Островной, А.А.Кондратов

Түрлендірілген дисперстік жүйелерде пигменттердің дезагрегациялану үрдістерін зерттеуге компьютерлік технологияларды қолдану

Суспензиялардың фракциялық құрамын компьютерлік-микрооптикалық талдауды қолдану негізінде алкидті-уретанды жұқа қабық түзушіде аминді АС беттік белсенді затының пигментке қатысты диспергирлеу белсенділігі зерттелді. Титан диоксиді суспензиясының дисперстік құрамы сипаттамаларының өзгеру заңдылықтары анықталды және соның негізінде максималды дезагрегирлеу эффектіні қамтамасыз ету үшін аминді түрлендіргіштің тиімді жұмсалуды тағайындалды.

A.N.Dyuryagina, Yu.S.Sidorenko, D.N.Ismagambetova, K.A.Ostrovnoy, A.A.Kondratov

Application of computer technologies in the study of the disaggregation processes of pigments in the modified dispersed systems

Disaggregation activity of the amino-containing surface-active substance in relation to a pigment in the alkyd-urethane film-forming agent is investigated by means of application of the computer-microoptical analysis of fractional composition of suspensions. The regularities of changes in the characteristics of particulate suspensions of titanium dioxide were revealed. The optimal consumption of the amine modifier for the maximum disaggregation effect was determined.

УДК 661.21

И.М.Оскембеков¹, З.М.Шарипова², Н.С.Бектурганов¹, Е.Мухамадиев²

¹Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Караганда;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
(E-mail: zauresharipova@mail.ru)

Физико-химические свойства механоактивированной серы

Проведена оценка энергии образования новой поверхности механоактивированной серы. Определена зависимость энергии механоактивации серы от измельчения. Выявлена зависимость энергии механоактивации серы от размера частиц. Установлены зависимость стандартной энтальпии образования серы от энергии механоактивации и зависимость стандартной энтропии серы от энергии механоактивации.

Ключевые слова: измельчение, элементная сера, энергия механоактивации, энтальпия, энтропия.

Известно, что при измельчении твердые тела подвергаются механоактивации. Механохимическая активация представляет собой физико-химическое явление, которое заключается в активации твердых частиц измельчаемого материала механическими силами [1]. В результате механоактивации происходит изменение энергетического состояния, физического строения и химических свойств вещества.

Можно оценить эти изменения в случае с кристаллической серой.

В процессе измельчения происходит превращение механической энергии. Данное превращение является энергетическим источником механоактивации. Образующаяся энергия в результате превращения — энергия механоактивации, вызывает:

- инициирование излучения электромагнитных волн;
- разогрев измельчаемого материала;
- стимулирование эмиссии электронов и создание разности потенциалов;
- увеличение свободной поверхности вещества;
- появление упругой и пластической деформации;
- искажение кристаллической решетки измельчаемого материала, что является причиной возникновения точечных дефектов и линейных дислокаций;
- разрыв каких-либо связей в структуре вещества.

Энергии этих явлений составляют, соответственно, общую энергию механоактивации:

$$E_{\text{м. акт.}} = E_{\text{изл.}} + E_{\text{нагр.}} + E_{\text{эм.}} + E_{\text{пов.}} + E_{\text{деф.}} + E_{\text{иск.}} + E_{\text{св.}}$$

В силу особенностей процессов энергии излучения $E_{\text{изл.}}$, нагрева $E_{\text{нагр.}}$ и эмиссии $E_{\text{эм.}}$ определяют механоактивацию вещества на короткий промежуток времени. Энергии деформации $E_{\text{деф.}}$ и разрыва связей $E_{\text{св.}}$ также имеют временный характер, обусловленный протеканием процессов релаксации деформаций, остаточных напряжений и восстановления связей. Не зависящими от времени являются энергии образования новой поверхности $E_{\text{пов.}}$ и энергия искажения кристаллической решетки $E_{\text{иск.}}$.

Среди названных составляющих энергии механоактивации интерес представляет энергия образования новой поверхности. Ее доля превосходит долю энергии искажения кристаллической решетки, она, в итоге, когда наступает предел измельчения, единственная определяет энергию механоактивации и ее можно рассчитать.

Оценим энергию образования новой поверхности механоактивированной серы.

Структурными элементами кристаллической серы являются восьмиатомные циклические молекулы S_8 [2]. Эти молекулы не распадаются при фазовых превращениях. В газовой фазе кроме циклооктасеры могут присутствовать молекулы с меньшим числом атомов, доля которых растет с увеличением температуры. Вероятно, их образование является результатом распада циклооктасеры.

Процесс измельчения кристаллической серой можно представить протекающим в четыре стадии. На первой стадии происходит разрушение структуры до элементарных составляющих, на второй — восьмиатомные циклические молекулы серы распадаются на четырехатомные, затем из четырехатомных образуются двухатомные молекулы и, наконец, четвертая стадия, когда образуются одноатомные частицы серы.

С учетом стандартной энтальпии образования молекул серы [3] энергия данных превращений относительно одного моля атомарной серы, соответственно, равна 12,736; 21,677; 29,346 и 209,129 кДж. На столько увеличивается энергия механоактивации элементной серы по стадиям измельчения. Изменение энергии механоактивации имеет экспоненциальный характер (рис. 1). Это обуславливает зависимость предела измельчения от максимальной механической силы, создаваемой измельчительным аппаратом, и уменьшение скорости превращений с увеличением времени измельчения.

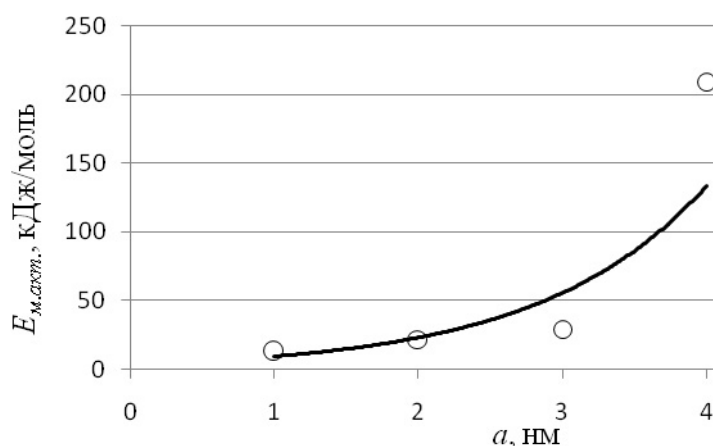


Рисунок 1. Зависимость энергии механоактивации серы от стадии измельчения

Энергия образования единицы поверхности одного моля серы по стадиям измельчения будет определяться отношением

$$E_{\text{пов.}(1, 2, 3, 4)} = E_{Sx}(N_x S_x)^{-1}, \quad (1)$$

где E_{Sx} — энергия образования циклических молекул серы с числом атомов x ($x = 1, 2, 4, 8$); N_x — количество циклических молекул серы с числом атомов x ; S_x — площадь циклической молекулы серы с числом атомов x , равная отношению молярной массы серы M к произведению числа Авогадро N_A и плотности ромбической серы ρ :

$$S_1 = kM^{2/3}(N_A\rho)^{-2/3}, \quad (2)$$

где k — коэффициент, равный 24,0 для восьмиатомных циклических молекул серы, 15,12 — для четырехатомных, 9,52 — для двухатомных и 6,0 — для атомарной серы. Подставляя в уравнения (1, 2) соответствующие значения величин из [4], получим, что энергия образования единицы поверхности одного моля серы на первой стадии измельчения равна 0,081 Дж/м², на второй — 0,109 Дж/м², на третьей — 0,117 Дж/м², на четвертой — 0,664 Дж/м².

Размер частиц дисперсной серы определяет аккумулированную энергию образования новой поверхности. Относительно нее зависимость энергии механоактивации элементной серы от размера частиц a для соответствующих стадий измельчения можно выразить уравнениями

$$E_{\text{м.акт.1}} = 7,514 \cdot 10^{-6}/a, \quad (3)$$

$$E_{\text{м.акт.2}} = 10,158 \cdot 10^{-6}/a, \quad (4)$$

$$E_{\text{м.акт.3}} = 10,917 \cdot 10^{-6}/a, \quad (5)$$

$$E_{\text{м.акт.4}} = 61,693 \cdot 10^{-6}/a. \quad (6)$$

Зависимости (3–6) представлены графически на рисунке 2.

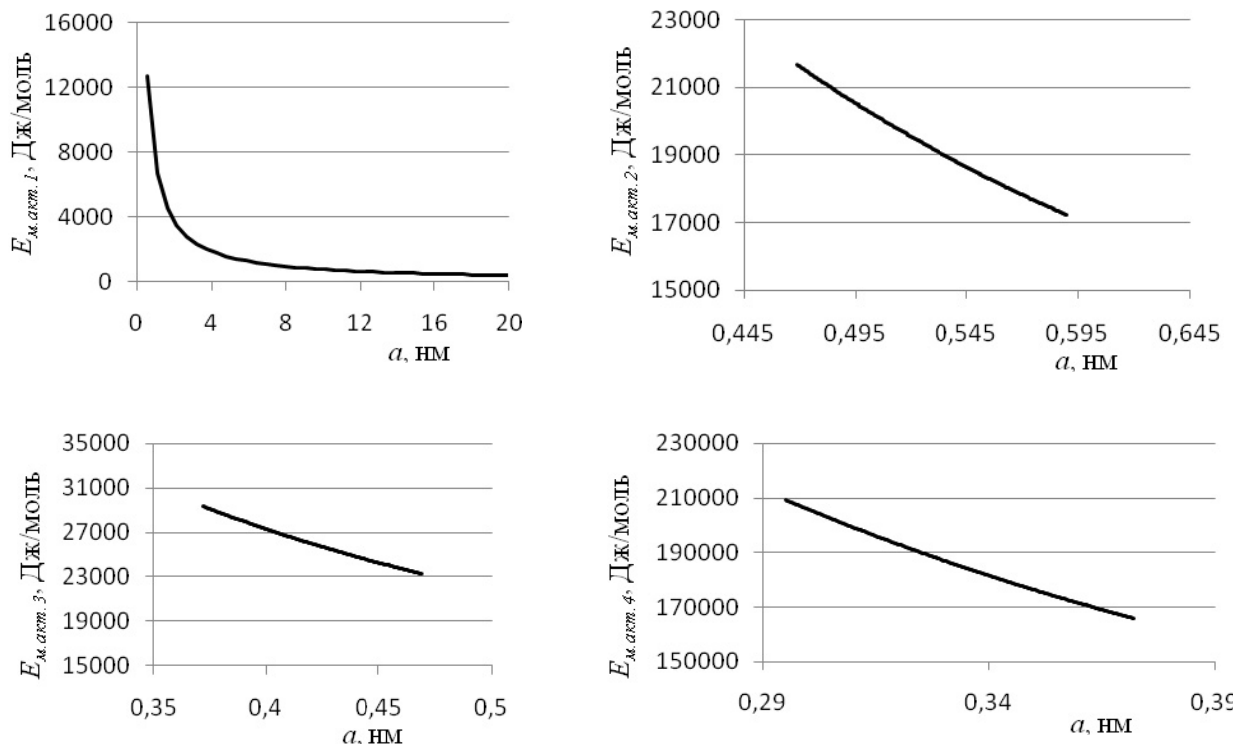


Рисунок 2. Зависимость энергии механоактивации элементарной серы от размера частиц по стадиям измельчения

Общая картина изменения энергии механоактивации в процессе измельчения одного моля элементарной серы представлена на рисунке 3.

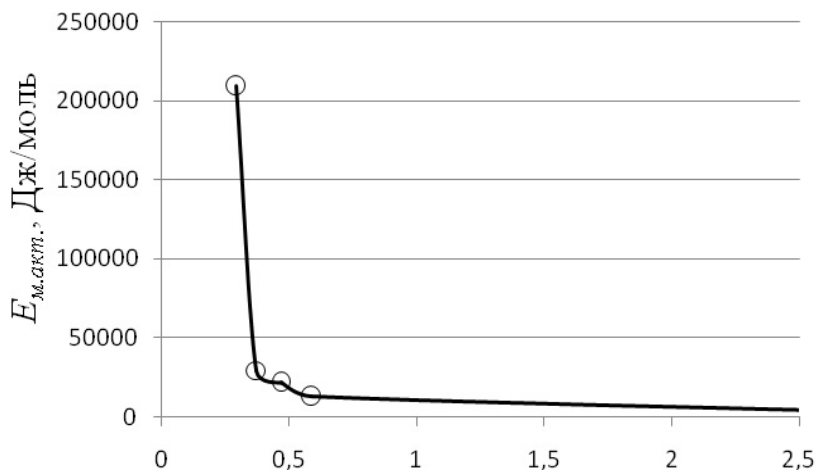


Рисунок 3. Общая зависимость энергии механоактивации элементарной серы от размера частиц

Энергия механоактивации предполагает изменение термодинамических характеристик измельчаемого материала, в частности, происходит увеличение внутренней энергии измельчаемой серы:

$$\Delta U(S_{m,акт.}) = E_{m,акт.}$$

Увеличение внутренней энергии определяет увеличение стандартной энтальпии образования элементарной серы:

$$\Delta_f H^0(S_{m,акт.}) = \Delta_f H^0(S) + E_{m,акт.},$$

где $\Delta_f H^0(S_{\text{м.акт.}})$ — стандартная энтальпия образования механоактивированной элементарной серы; $\Delta_f H^0(S)$ — стандартная энтальпия образования неактивированной элементарной серы, которая принята равной нулю [3].

Учитывая только энергию образования поверхности, для первой стадии измельчения элементарной серы можно задать зависимость стандартной энтальпии образования от размера частиц a механоактивированной серы по стадиям измельчения в виде

$$\begin{aligned}\Delta_f H^0_1(S_{\text{м.акт.}}) &= 7,514 \cdot 10^{-6}/a, \text{ Дж/м}, \\ \Delta_f H^0_2(S_{\text{м.акт.}}) &= 12736 + 10,158 \cdot 10^{-6}/a, \\ \Delta_f H^0_3(S_{\text{м.акт.}}) &= 34413 + 10,917 \cdot 10^{-6}/a, \\ \Delta_f H^0_4(S_{\text{м.акт.}}) &= 63759 + 61,693 \cdot 10^{-6}/a.\end{aligned}$$

Изменение внутренней энергии, в свою очередь, предполагает изменение стандартной энтропии механоактивированной элементарной серы:

$$S^0(S_{\text{м.акт.}}) = S^0(S) + E_{\text{м.акт.}}/298,15,$$

где $S^0(S_{\text{м.акт.}})$ — стандартная энтропия механоактивированной элементарной серы; $S^0(S)$ — стандартная энтропия неактивированной элементарной серы, равная 31,923 Дж/(моль К) [3].

Стандартная энтропия механоактивированной серы также зависит от размера частиц:

$$\begin{aligned}S^0_1(S_{\text{м.акт.}}) &= 31,92 + 1,39 \cdot 10^{-8}/a; \\ S^0_2(S_{\text{м.акт.}}) &= 55,49 + 1,24 \cdot 10^{-8}/a; \\ S^0_3(S_{\text{м.акт.}}) &= 81,95 + 1,19 \cdot 10^{-8}/a; \\ S^0_4(S_{\text{м.акт.}}) &= 114,01 + 1,58 \cdot 10^{-8}/a.\end{aligned}$$

Таким образом, допуская, что элементарная сера в процессе измельчения подвержена влиянию механоактивации, расчетным методом можно прогнозировать физико-химические свойства механоактивированной серы.

Список литературы

- 1 Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. — М.: Недра, 1988. — 208 с.
- 2 Неорганическая химия / Под ред. Ю.Д.Третьякова. — М.: Академия, 2004. — 368 с.
- 3 Термические константы веществ: Справ. / Под ред. В.П.Глушко. — М.: Наука, 1966. — Вып. II. — 96 с.
- 4 Ефимов А.И. и др. Свойства неорганических соединений: Справ. — Л.: Химия, 1983. — 392 с.

И.М.Өскембеков, З.М.Шәріпова, Н.С.Бектұрғанов, Е.Мұхамәдиев

Механикалық белсендірілген күкірттің физикалық-химиялық қасиеттері

Механикалық белсендірілген күкірттің жаңа бетінің түзілу энергиясы есептелді. Механикалық активтену энергиясының күкірттің ұнтақталуына тәуелділігі анықталды. Механикалық активтену энергиясының күкірт бөлшектері өлшеміне, сондай-ақ күкірт түзілуінің стандартты энтальпиясының механикалық активтену энергиясына және стандартты энтропиясының механикалық активтену энергиясына тәуелділіктері байқалды.

I.M.Oskembekov, Z.M.Sharipova, N.S.Bekturganov, Ye.Mukhamadiyev

Physico-chemical properties of mechanically activated sulfur

The estimation of the energy of formation of mechanically activated sulfur's new surface was carried out. The dependence of the energy of sulfur's mechanical activation from the grinding size was determined. The dependence of the energy of sulfur's mechanical activation from particle size was determined. The dependence of the standard enthalpy of formation of sulfur from the mechanical activation energy was determined. The dependence of the standard entropy of formation of sulfur from the mechanical activation energy was determined.

References

- 1 Molchanov V.I., Selezneva O.G., Zhirnov E.N. *Activation of minerals by grinding*, Moscow: Nedra, 1988, 208 p.
- 2 *Inorganic chemistry* / Ed. by Y.D.Tretyakov, M.: Academia, 2004, 368 p.
- 3 *Thermal constants of substances* / Ed. by V.P.Glushko, Moscow: Nauka, 1966, 2, 96 p.
- 4 Efimov A.I. and other. *Properties of inorganic compounds*, Leningrad: Khimia, 1983, 392 p.

Р.Ш.Ерқасов¹, А.Колпек², Г.Г.Абдуллина², Р.Ф.Рысқалиева³, С.М.Болысбекова¹

¹Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана;

²С.Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік университеті;

³Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы

(E-mail: aynagulk@mail.ru)

25 °С кезіндегі кальций хлориді – карбамид – хлорсутек қышқылы – су жүйесінің ерігіштігі

Ерігіштік әдісімен 25 °С кезіндегі кальций хлориді – карбамид – хлорсутек қышқылы – су төрт құрауышты жүйедегі гетерогендік тепе-теңдіктер зерттелді. Осы жүйеден үш құрауышты жүйені зерттеген кезде белгілі болған қосылыстар алынды, сонымен қатар құрамында бір мезгілде бастапқы үш құрауышта болатын 3 жаңа кешенді қосылыс алынды. Зерттелген жүйедегі құрауыштардың өзара әсері, заңдылықтары, түзілген кешенді қосылыстардың ерігіштік сипаттамасы анықталды. Көп жағдайларда ерітіндідегі қышқылдың мөлшерінің артуына байланысты үштік қосылыстардың ерігіштігі артады. Қышқыл мөлшерінің артуы кальций хлоридінің карбамидпен қосылысының ерігіштігіне тұзданғыштық әсер етеді. Карбамид – қышқыл – су жүйесінің эвтоникалық құрамдарының ерігіштігі көбінесе бастапқы металл тұзының концентрациясының артуына байланысты кемиді. Марганец хлоридін қосқанда карбамид қышқылдың ерігіштігіне тұзданғыштық әсер етеді. Үш жаңа қосылыстың жекешелігі химиялық талдау әдістері арқылы дәлелденді.

Кілтті сөздер: ауыспалы металдар, ерігіштік, диаграмма, изотерма, кешенді қосылыстар, лиганд, төрт құрауышты жүйе, қатты және сұйық фазалар, синтез, бейорганикалық қышқыл, карбамид, металл тұзы, гетерогенді жүйе.

Органикалық лигандалары бар кешенді қосылыстардың пайдалы қасиеттері көп және олар координациялық химияда ерекше орын иеленеді. Ауыспалы металдардың кешенді қосылыстары биологиялық белсенді түрдегі микроэлементтердің негізгі көзі болып табылады, олар тотығу процесі кезіндегі метаболизм өнімдерін жоюға қатысқанда жоғары ферментативті белсенділік көрсетеді [1].

Амид – металл тұзы – қышқыл – су төрт құрауышты жүйелеріндегі процестерді және өнімдердің әрекеттесуін зерттеу өзекті де маңызды мәселелердің бірі болып табылады, себебі амидтердің бейорганикалық қышқылдармен және олардың тұздарымен бір мезгілде әрекеттесуін зерттеу құрамында бірнеше биологиялық белсенді құрауыштары бар әр түрлі лигандалы кешенді қосылыстардың жаңа түрлерінің алынуын болжайды: карбамид, биометалл тұзы және қышқыл [2–5].

25 °С температурада металл тұзы – карбамид – бейорганикалық қышқыл – су гетерогенді жүйесіндегі процестерді және өнімдердің әрекеттесуін анықтау бойынша кальций хлориді – карбамид – хлорсутек қышқылы – су жүйесінің ерігіштігі зерттелді.

Ерігіштікті зерттеу бұрынғы қолданылып келген әдістер бойынша жүргізілді [4].

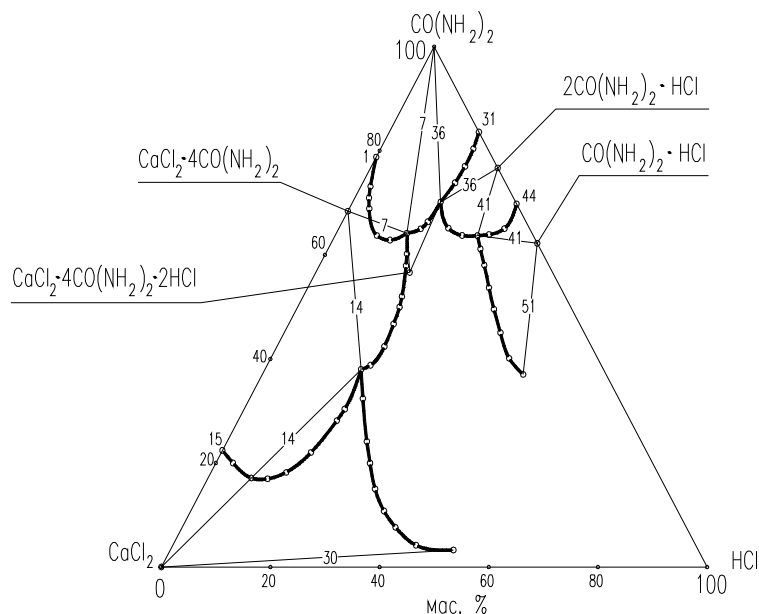
Бір тәуліктің ішінде жүйеде тепе-теңдік орнады. Қатты және сұйық фазалардың сынамалары карбамидтің, кальций хлоридінің, хлорсутек қышқылының мөлшерлерімен талданды. Кальций хлоридінің мөлшері трилон Б-мен тура комплексонометрлік титрлеу арқылы, карбамидтің мөлшері Кьельдаль әдісімен табылған азот бойынша, ал қышқыл мөлшері 0,1 н. натрий гидроксидімен тура титрлеу арқылы анықталды [6, 7].

Ерігіштік бойынша нәтижелер изотермада салынған орталық проекция түрінде берілді. Диаграмма проекциясындағы фигуративті нүктелер жүйенің тұздық құрамын көрсетеді, яғни оның сусыз бөлігінің құрамын. Сондықтан орталық проекцияны салу үшін құрғақ құрауыштарға есептеулер жүргізілді. Төрт құрауышты жүйеде судың мөлшерін есептеу үшін судың саны есептелді. Судың саны дегеніміз — ерітіндідегі тұздың барлық мөлшерінің бір молін ерітуге қажетті судың мөлшері.

$CaCl_2 - CO(NH_2)_2 - HCl - H_2O$ жүйесі арқылы ерігіштік бойынша алынған нәтижелер төмендегі суретте орталық проекция түрінде салынған.

1–7 нүктелердегі изотерма салалары кальций хлоридінің карбамид және тетракарбамид ерітінділерімен қаныққандығын көрсетеді. Хлорсутек қышқылы концентрациясының 2,18 %-ға артуы карбамид мөлшерінің 52,00–37,05 %-ға дейін төмендеуіне әкеледі. Ары қарай HCl концентрациясының 10,74 %-ға дейін артуы карбамид мөлшерінің 53,89 %-ға дейін жоғарлауына себепші болады.

Осы кезде кальций хлоридінің концентрациясы біртіндеп, 13,99–22,01 %-ға дейін артады, содан кейін ол 19,01 %-ға дейін төмендейді. Осы ерітінділердегі судың саны алғашқыда 1,91–3,22 %-ға дейін артады, содан кейін 0,67 %-ға дейін төмендейді. Карбамид пен кальций хлоридінің мөлшерінің артуына көмектесетін хлорсутек қышқылы концентрациясының 10,74 %-ға дейін артуы жаңа қосылыс — кальцийдің тетракарбамид дигидрохлоридінің түзілуіне әкеледі.



Сурет. $\text{CaCl}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ жүйесінің орталық проекциясы

7–14 нүктелердегі изотерма салалары қаныққан ерітіндіден кальций хлориді тетракарбамидінің түзілуін қарастырады. Бұл қосылыс ерітіндіден хлорсутек қышқылының мөлшері 10,74–15,18 %-ға дейін, кальций хлоридінің мөлшері 19,01–30,64 %-ға дейін өзгерген кезде бөлінеді. Осы кезде карбамидтің мөлшері 53,89–25,94 %-ға дейін төмендейді, ал судың саны бастапқыда 0,67–1,71-ға дейін артады, содан кейін 1,64 %-ға дейін төмендейді.

14–22 нүктелерге сәйкес келетін изотерма салалары кальций хлоридінің тетракарбамид және дигидрат ерітіндісілерімен бір мезгілде қанығуын қарастырады. Хлорсутек қышқылы концентрациясының 4,78 %-ға дейін артуы ерітіндідегі карбамид мөлшерінің 26,19–10,26 %-ға дейін төмендеуіне әкеледі, ал хлорсутек қышқылы мөлшерінің одан ары 12,12 %-ға дейін артуы карбамидтің мөлшерінің 21,04 %-ға дейін артуына көмектеседі. Сонымен қатар хлорсутек қышқылы мөлшерінің артуы сұйық фазадағы кальций хлориді мөлшерінің артуына да ықпал етеді: ол алғашында 30,64–44,96 %-ға артады, содан кейін біртіндеп 31,84 %-ға төмендейді. Осы кезде судың саны алдымен 1,64–4,18 %-ға артады, соңында 2,00 %-ға дейін төмендейді.

Хлорсутек қышқылының мөлшері 13,20–25,95 % болатын қышқылды ерітінділерде кальций хлоридінің дигидраты бөлінеді (14 және 23–30 нүктелер). Осы ерітінділерде карбамидтің концентрациясы 26,19–1,63 %-ға дейін төмендейді. Судың саны 1,64–4,34 %-ға дейін артады, ал содан кейін изотерма саласының соңында кристалдану 2,96 %-ға дейін төмендейді.

31–36 нүктелердегі изотерма салалары ерітінділердің бір мезгілде карбамидпен және бис(карбамидтің) гидрохлоридімен қанығуына сәйкес келеді. Карбамид – хлорсутек қышқылы – су эвтоникалық ерітіндісіне кальций хлоридін қосқанда карбамидтің ерігіштігі 77,01–46,21 %-ға дейін төмендейді, ал кальций хлоридінің мөлшері 10,57 %-ға дейін артады. Осы ерітінділердегі хлорсутек қышқылының мөлшері айтарлықтай көп өзгерістерге ұшырамайды (15,09–11,22 %). 36 нүктеде жаңа қосылыс түзіледі — кальций хлоридінің дигидрохлорид тетракарбамиді.

7, 36–38 нүктелерге сәйкес изотерма салалары қаныққан ерітіндіден құрамы $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$ болатын жаңа үштік қосылыстың түзілуін қарастырады. Ол ерітіндіден хлорсутек қышқылының (9,91–10,74 %), карбамидтің (42,01–53,89 %) және кальций хлоридінің (10,57–19,01 %) концентрацияларының өте аз интервалы аралығында бөлінеді. Осы қосылыс

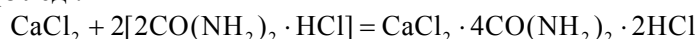
кристалданған кезде судың саны 0,67–1,72 %-ға дейін өседі, бұл осы қосылыстың ерігіштігіне HCl-дың тұздандырғыштық әсер етуі туралы мәліметті дәлелдейді.

36 және 39–41 нүктелер орналасқан изотерма салалары ерітінділердің бис(карбамидтің) гидрохлоридімен қанығуын қарастырады. Осы қосылыстың ерітіндіден бөлінуі карбамидтің концентрациясы 46,21–49,04 %-ға дейін артқан кезде және кальций хлоридінің мөлшері 10,51–7,85 %-ға дейін төмендеген кезде жүреді. Осы кезде сұйық фазадағы HCl концентрациясы 10,68–20,11 %-ға дейін артады, ал судың саны 1,52–0,89 %-ға дейін төмендейді, бұл амид : қышқыл ерігіштігіне қышқылдың тұздандырғыштық әсер етуін көрсетеді.

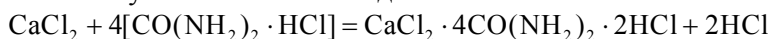
41–44 нүктелердің бойында орналасқан изотерма салалары бір мезгілде құрамы 2:1 және 1:1 (амид : қышқыл қатынасы) болатын карбамидтің гидрохлоридтерімен ерітінділердің қанығуын қарастырады. Кальций хлоридінің 7,85 %-ға дейін артуы, оны карбамид – хлорсутек қышқылы – су жүйесінің эвтоникалық ерітіндісіне қосқан кезде хлорсутек қышқылы концентрациясының 31,00–20,11 %-ға дейін, карбамидтің 67,00–49,04 %-ға дейін төмендеуіне әкеледі. Судың саны 0,11–0,89 %-ға өзгереді. Ары қарай қышқыл концентрациясының 31,06 %-ға дейін, кальций хлориді концентрациясының 10,21 %-ға дейін артуы қаныққан ерітіндідегі карбамид мөлшерінің азаюын тудырады және олардан тек карбамид гидрохлориді ғана кристалданады (41 және 45–51 нүктелер). Осы ерітінділердегі судың саны 1,63 % болған кездегі максимум арқылы өте отырып 0,89–1,49 %-ға дейін көтеріледі.

Зерттелініп отырған төрт құрауышты жүйеде құрамында бастапқы үш құрауышта болатын жаңа кешенді қосылыстардың түзілуіне әкелетін қышқылды — негіздік әрекеттесу нәтижесінде төмендегідей реакциялар жүруі мүмкін:

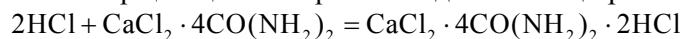
– карбамид – қышқыл – су жүйесінің эвтоникалық ерітіндісіне кальций хлоридін қосқан кезде жаңа үштік қосылыс түзіледі:



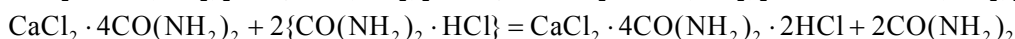
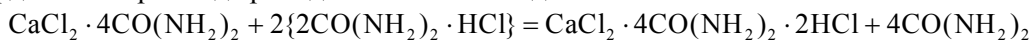
немесе қышқылдың бос молекуласы бөлініп шығады:



– карбамид – кальций хлориді – су жүйесінің эвтоникалық ерітіндісіне хлорсутек қышқылын қосқан кезде бинарлы қосылыстар қышқылмен әрекеттеседі және жаңа үштік қосылыс алынады:



– екілік қосылыстардың әрекеттесуі нәтижесінде жаңа үштік қосылыстар түзіледі, сонымен қатар олардан бос карбамид ерітіндіге бөлініп шығады:



Синтезделген жаңа қосылыстардың пикнометрлік тығыздығы бастапқы кальций хлоридінің тығыздығынан төмен, ал карбамидтің тығыздығынан жоғары болады. Ол 1560 кг/м³ тең.

Жұмыс 2012 жылдың 27 қыркүйегіндегі № 1816 ҚР БҒМ гранты шеңберінде орындалды.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Нурахметов Н.Н., Беремжанов Б.А. О взаимодействии неорганических кислот с амидами // Журн. неорг. химии. — 1978. — Т. 23, № 2. — С. 504–514.
- 2 Абдуллина Г.Г., Еркасов Р.Ш., Рыскалиева Р.Г., Байкенов М.И. Взаимодействие в системе NiI₂ – CO(NH₂)₂ – HI – H₂O при 25 °С // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2008. — № 3(51). — С. 57–63.
- 3 Engler E. Zur Renntunis der Esler und Amide der Pyridincarbonseuren // Ber. — 1992. — Bd. 27. — S. 1887–1890.
- 4 Коллек А., Еркасов Р.Ш., Рыскалиева Р.Ф. Марганец йодиді – карбамид – йодсутек қышқылы – су жүйесіндегі ерігіштік // ҚазҰТУ хабаршысы. Хим.-технол. ғылымдар сер. — 2008. — № 6(69). — 123–127-б.
- 5 Еркасов Р.Ш., Несмеянова Р.М., Рыскалиева Р.Г., Байкенов М.И. Взаимодействие в системе бромид никеля – ацетамид – бромоводородная кислота – вода // Вестн. Карагандинского ун-та. Сер. Химия. — 2009. — № 1(53). — С. 61–65.
- 6 Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Наука, 1975. — 223 с.
- 7 Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.

Р.Ш.Ерқасов, А.Колпек, Г.Г.Абдуллина, Р.Г.Рыскалиева, С.М.Болысбекова

Растворимость в системе хлорид кальция – карбамид – хлороводородная кислота – вода при 25 °С

Изучены гетерогенные равновесия методом растворимости при 25 °С в четырехкомпонентных системах хлорид кальция – карбамид – хлороводородная кислота – вода. В них образуются соединения, существование которых было ранее установлено при изучении растворимости составляющих трехкомпонентных систем, а также 3 новых координационных соединения, содержащих в своем составе одновременно исходные компоненты. Установлены закономерности взаимного влияния компонентов в изученной системе, характер растворения образующихся координационных соединений. В большинстве случаев растворимость тройных соединений увеличивается с ростом содержания кислот в растворе. Возрастающие количества кислот оказывают высаливающее действие на растворимость соединения хлорида кальция с карбамидом. Растворимость эвтонических составов систем карбамид – кислота – вода в большинстве случаев уменьшается с ростом концентрации исходной соли металла. Введение хлорида марганца оказывает высаливающее действие на растворимость карбамидкислот. Индивидуальность 3-х новых соединений доказана методами химического анализа.

R.Sh.Yerkassov, A.Kolpek, G.G.Abdullina, R.G.Ryskaliyeva, S.M.Bolysbekova

Solubility in the system calcium chloride – carbamide – hydrochloric acid – water at 25 °C

Heterogeneous equilibrium was studied in the four-component systems containing calcium chloride – carbamide – hydrochloric acid – water by the solubility method at 25 °C. Existence of compounds formed in these systems was previously established in the study of solubility of three-component systems as well as three new coordination compounds containing the initial components in the composition at the same time. The regularities of the mutual influence of the components in the system and the nature of dissolution of coordination compounds formed were studied. In most cases, the solubility of the ternary compounds increases with the acid content in the solution. Increasing amounts of acids exerts the salting-out effect on the solubility of the compound of calcium chloride with carbamide. In most cases solubility of the evtonic systems carbamide – acid – water decreases with increasing concentration of the initial metal salt. Introduction of manganese chloride has a salting-out effect on solubility of carbamide acids. Individuality of three new compounds was proved by chemical analysis.

References

- 1 Nurakhmetov N.N., Beremzhanov B.A. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of inorganic chemistry], 1978, 23, 2, p. 504–514.
- 2 Abdullina G.G., Yerkassov R.Sh., Ryskaliyeva R.G., Baikenov M.I. *Vestnik Karagandinskogo universiteta. Seriya Khimiya* [Bulletin of the Karaganda University. Ser. Chem.], 2008, 3(51), p. 57–63.
- 3 Engler E. *Ber.*, 1992, 27, p. 1887–1890.
- 4 Kolpek A., Yerkassov R.Sh., Ryskaliyeva R.G. *Vestnik KazNTU. Seriya Khimiko-tehnologicheskie nauki* [Bulletin of the KazNTU. Ser. chemical-technological sciences], 2008, 6(69), p. 123–127.
- 5 Yerkassov R.Sh., Nesmeyanova R.M., Ryskaliyeva R.G., Baikenov M.I. *Vestnik Karagandinskogo universiteta. Seriya Khimiya* [Bulletin of the Karaganda University. Ser. Chem.], 2009, 1(53), p. 61–65.
- 6 Klimova V.A. *Main micromethods of the analysis of organic compounds*, Moscow: Nauka, 1975, 223 p.
- 7 Shvartsenbakh G., Flashka G. *Complexometric titration*, Moscow: Khimiya, 1970, 360 p.

Р.Ш.Еркасов¹, Г.Г.Абдуллина², А.Колпек², Р.С.Оразбаева¹, С.М.Болысбекова¹

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

²Павлодарский государственный университет им. С.Торайгырова
(E-mail: gulnara_1277@mail.ru)

Взаимодействие хлорида магния с протонированным карбамидом при 25 °С

Четырехкомпонентная система хлорид магния – карбамид – хлороводородная кислота – вода изучена методом растворимости при 25 °С. Установлены области кристаллизации двойных и тройных координационных соединений карбамида с хлоридом магния и хлороводородной кислотой. Найдены закономерности взаимного влияния компонентов друг на друга и реакции, протекающие в этой системе. Влияние концентрации кислот и хлорида магния на растворимость бинарных соединений проявляется неоднозначно и зависит от составов образующихся соединений. Возрастающее содержание соляной кислоты в растворах оказывает высаливающее действие на растворимость эвтонической смеси, приводящей к кристаллизации нового координационного соединения. Введение хлорида магния в эвтонический раствор системы карбамид – кислота – вода приводит к увеличению водного числа, что указывает на высаливающее действие его на растворимость эвтонической смеси. Индивидуальность синтезированных соединений установлена методами химического и рентгенофазового анализов.

Ключевые слова: координационные соединения, протонированный карбамид, растворимость, четырехкомпонентная система, тройные соединения, диаграмма растворимости, эвтонические точки, кристаллизация, изотерма, биометалл, лиганда.

Общеизвестно, что одним из актуальных направлений современной химии и химической технологии является химия координационных соединений с органическими лигандами. Среди них особое место принадлежит координационным соединениям на основе солей биометаллов и амидов.

Систематические исследования систем амид – кислота – вода позволили установить ряд закономерностей взаимодействия компонентов в них, образование ряда новых соединений различных стехиометрических составов, определить их строение, структуру, свойства и перспективные области их практического применения [1, 2].

Гетерогенные равновесия в системах карбамид – соль металла – вода были объектом исследований ученых Киргизии под руководством академика К.С.Сулайманкулова [3]. В мировой практике единичны случаи синтеза координационных соединений, содержащих одновременно в своем составе соль биометалла и протонированный карбамид. В этих исследованиях показано, что соединения, содержащиеся в своем составе карбамид, неорганические кислоты и соли никеля, относятся к смешанно-лигандным координационным соединениям, которые обладают высокой эффективностью в качестве кормовой добавки животным или гербицидной активностью на посевах лука [4, 5].

В продолжение исследования систем соль биометалла – амид – кислота – вода выполнено изучение взаимодействия в системе хлорид магния – карбамид – хлороводородная кислота – вода.

Изучение взаимодействия в системе проводили исходя из эвтонических составов составляющих трёхкомпонентных систем: карбамид – хлороводородная кислота – вода, хлорид магния – карбамид – вода при 25 °С [1, 2].

Изучение растворимости проводили по известной ранее методике [3]. Равновесие в системах устанавливалось в течение суток. Пробы твёрдой и жидкой фаз анализировали на содержание хлорида цинка, карбамида, хлороводородной кислоты [4, 5].

Фигуративные точки на проекции диаграммы выражают солевой состав системы, для учёта содержания воды в системе рассчитаны значения водного числа.

Результаты по растворимости в системе $MgCl_2 - CO(NH_2)_2 - HCl - H_2O$ графически представлены в виде центральной проекции на рисунке.

Ветвь изотермы, включающая точки 1–4, отвечает насыщению растворов карбамидом и тетракарбамидом хлорида магния. Увеличение концентрации хлороводородной кислоты до 5,87 % приводит к снижению содержания хлорида магния от 17,13 до 13,48 % и изменению содержания карбамида от 68,12 до 67,16 %.

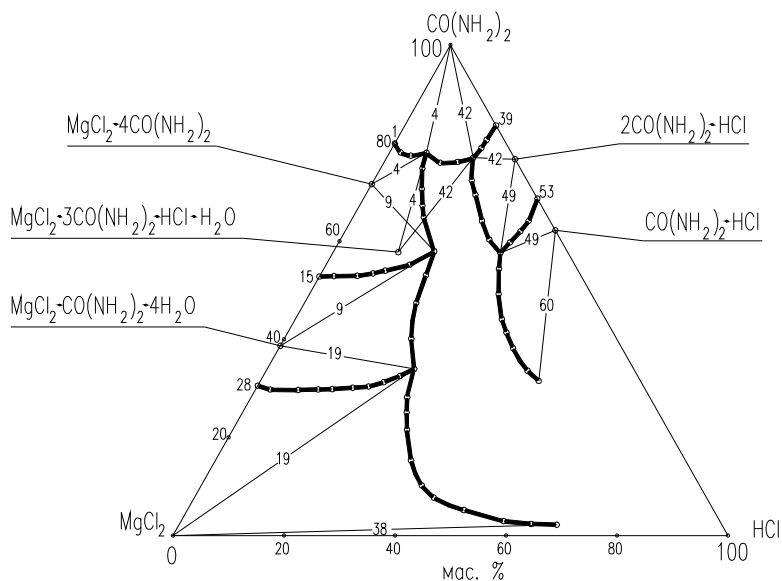


Рисунок. Центральная проекция изотермы растворимости в системе $\text{MgCl}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$

При увеличении концентрации хлороводородной кислоты до 5,87 % водное число снижается от 0,62 до 0,46 и в точке 4 происходит образование нового химического соединения $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ветвь изотермы, включающая точки 4–9, отвечает кристаллизации из насыщенных растворов тетракарбамид хлорида магния. Это соединение кристаллизуется в широком пределе концентрации хлороводородной кислоты — от 5,81 до 13,76 % и хлорида магния — от 13,48 до 18,20 %, Содержание карбамида при этом снижается от 48,70 до 44,56 %, водное число увеличивается от 0,46 до 1,03.

Ветвь изотермы, отвечающая точкам 9–15, соответствует насыщению растворов двумя соединениями карбамида с хлоридом магния состава $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{MgCl}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Увеличение концентрации хлороводородной кислоты до 13,76 % в растворах, исходящих из эвтонической точки 15, приводит к увеличению содержания карбамида в жидкой фазе от 32,15 до 44,03 %. Концентрация хлорида магния при этом также уменьшается — от 28,74 до 18,20 %. Водное число в этих насыщенных растворах уменьшается от 2,62 до 1,03.

Ветвь изотермы, включающая точки 9 и 16–19, соответствует кристаллизации из насыщенных растворов тетрагидрат карбамид хлорида магния. Соединение кристаллизуется из растворов, содержащих хлороводородную кислоту от 13,76 до 19,59 % и хлорид магния от 18,20 до 29,26 %. Содержание карбамида при этом снижается от 44,03 до 25,15 %, водное число изменяется от 1,03 до 1,14, проходя через максимум 1,83.

Ветвь изотермы 19–28 отвечает одновременному насыщению растворов тетрагидрат карбамид хлорида магния и гексагидрат хлорида магния. Рост концентрации хлороводородной кислоты до 19,59 % приводит к увеличению содержания карбамида в растворе — от 16,33 до 25,15 %, содержание хлорида магния при этом снижается от 37,12 до 29,26 %. Водное число при этом уменьшается от 4,00 до 1,14.

Из более кислых растворов, содержащих хлороводородную кислоту от 19,59 до 36,06 %, происходит выделение в твердую фазу гексагидрат хлорида магния (ветвь изотермы точки 19 и 29–39). Концентрация карбамида в этих растворах уменьшается от 25,15 до 1,16 %, концентрация же хлорида магния вначале возрастает — от 29,26 до 32,62 %, а затем уменьшается — до 15,77 %. Водное число в этих растворах постепенно увеличивается — от 1,14 до 2,21.

Ветвь изотермы, включающая точки 39–42, соответствует одновременному насыщению растворов гидрохлоридом бис(карбамида) и карбамидом. Прибавление в эвтонический раствор системы карбамид – хлороводородная кислота – вода возрастающих количеств хлорида магния приводит к некоторому снижению растворимости карбамида. Она уменьшается от 77,01 до 61,62 % при увеличении концентрации хлорида магния до 5,92 %. Концентрация хлороводородной кислоты в этих растворах изменяется весьма незначительно — от 15,00 до 12,46 %. Водное число увеличивается от 0,26 до 0,73.

В точке состава 42 происходит образование нового химического соединения гидрат гидрохлорид трикарбамид хлорида магния $MgCl_2 \cdot 3CO(NH_2)_2 \cdot HCl \cdot H_2O$. Кристаллизация из растворов данной соли происходит в интервалах хлороводородной кислоты от 5,87 до 8,70 %. Водное число в растворах увеличивается от 0,46 до 0,73 с увеличением содержания HCl, что указывает на ее всаливающее действие.

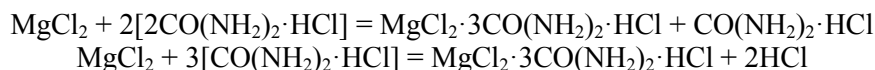
Ветвь изотермы, включающая точки 42, 45–49, соответствует насыщению растворов гидрохлоридом бис(карбамида). Выделение этого соединения из растворов происходит при снижении концентрации карбамида от 61,62 до 40,88 % и росте содержания хлорида магния от 5,92 до 8,68 %. При этом концентрация хлороводородной кислоты в жидкой фазе увеличивается от 12,46 до 21,43 %. Водное число при кристаллизации из растворов гидрохлорида бис(карбамида) возрастает от 0,73 до 1,18.

Ветвь изотермы, соответствующая точкам 49–53, отвечает насыщению растворов одновременно гидрохлоридами карбамида состава 2:1 и 1:1 (мольное отношение амид : кислота). Увеличение содержания хлорида магния до 8,68 % при внесении его в эвтонический раствор системы карбамид – хлороводородная кислота – вода приводит к снижению концентрации хлороводородной кислоты от 25,34 до 21,43 %, карбамида — от 52,89 до 40,88 %. Водное число при этом возрастает от 0,77 до 1,18.

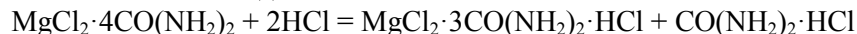
Дальнейшее увеличение концентрации хлороводородной кислоты от 21,43 до 30,08 % и хлорида магния от 8,68 до 11,00 % вызывает снижение содержания карбамида в насыщенных растворах от 40,98 до 18,91 % и кристаллизацию из них только гидрохлорида карбамида (ветвь изотермы точки 49 и 54–60). Водное число в этих растворах постепенно увеличивается от 1,18 до 1,79.

Кислотно-основное взаимодействие в изученной четырёхкомпонентной системе, приводящее к образованию нового координационного соединения, в составе которого одновременно присутствуют три исходных компонента, возможно в результате протекания следующих реакций:

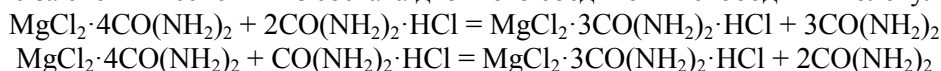
– при прибавлении соли металла к эвтоническому раствору системы карбамид – кислота – вода протекает их взаимодействие с образованием нового соединения и другой амидкислоты или свободной кислоты:



– соединение бинарного соединения с кислотой с образованием тройного соединения происходит при прибавлении кислоты к эвтоническому раствору системы карбамид – хлорид магния – вода, при этом образуется также новая амидкислота:



Взаимодействие двойной соли хлорида магния с амидкислотами образует новое координационное соединение за счёт вытеснения из состава двойного соединения свободных молекул карбамида:



В изученной системе установлены следующие закономерности взаимного влияния компонентов и их влияния на растворимость кристаллизующихся насыщенных растворов двойных и тройных соединений:

– введение возрастающих количеств кислот в эвтонические растворы систем хлорид магния – карбамид – вода оказывает всаливающее действие на растворимость эвтонической смеси, приводящей к кристаллизации нового координационного соединения;

– растворимость образующегося нового соединения увеличивается с ростом концентрации кислот, что свидетельствует о всаливающем действии кислот на его растворимость;

– введение возрастающих количеств хлорида магния в эвтонический раствор системы карбамид – кислота – вода приводит к увеличению водного числа, что указывает на высаливающее действие его на растворимость эвтонической смеси;

– растворимость амидкислот при росте концентрации хлорида магния в растворах уменьшается, что свидетельствует о его высаливающем действии;

– влияние концентрации кислот и хлорида магния на растворимость бинарных соединений проявляется неоднозначно и зависит от составов образующихся соединений.

Установленные закономерности взаимного влияния компонентов изученной системы, а также ход ветвей кристаллизации дают возможность выбрать оптимальный концентрационный предел кристаллизации нового координационного соединения. Они могут служить теоретической основой получения других новых разнолигандных координационных соединений.

Работа выполнена по проекту МОН РК № 1816 от 27 сентября 2012 года.

Список литературы

- 1 Нурахметов Н.Н., Беремжанов Б.А. О взаимодействии неорганических кислот с амидами // Журн. неорг. химии. — 1978. — Т. 23, № 2. — С. 504–514.
- 2 Нурахметов Н.Н. Амидкислоты. Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Физ. химия. — 1989. — Т. 4. — 64 с.
- 3 Сулайманкулов К.С. Соединения карбамида с неорганическими солями. — Фрунзе: Илим, 1971. — 224 с.
- 4 Engler E. Zur Renntunis der Esler und Amide der Pyridincarbonseuren // Ber. — 1992. — Bd. 27. — S. 1887–1890.
- 5 Еркасов Р.Ш., Ташенов А.К., Рыскалиева Р.Г., Каратаева З.М. Взаимодействие сульфата кальция с протонированным карбамидом в водных растворах при 25 °С // Вестн. КазГУ. — 1996. — № 5–6. — С. 190–191.
- 6 Кусепова Л.А., Унербаев Б.А., Еркасов Р.Ш. Продукты и процессы взаимодействия ацетамида и карбамида с хлоридами никеля и кобальта // Проблемы вузовской и прикладной науки в Республике Казахстан: Материалы междунар. практ. конф. — Астана, 1999. — Ч. I. — С. 83–85.
- 7 Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 359 с.
- 8 Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Химия, 1975. — 223 с.

Р.Ш.Еркасов, Г.Г.Абдуллина, А.Колпек, Р.С.Оразбаева, С.М.Болысбекова

25 °С кезіндегі магний хлоридінің протондалған карбамидпен әрекеттесуі

Ерігіштік әдісімен 25 °С кезіндегі магний хлориді – карбамид – хлорсутек қышқылы – су төрт құрауышты жүйедегі гетерогендік тепе-теңдіктер зерттелді. Магний және хлорсутек қышқылының карбамидпен екілік және үштік кешенді қосылыстарының кристалдану аймағы анықталды. Компоненттердің бір-біріне өзара әсері және осы жүйеде жүретін реакциялар табылды. Бинарлы қосылыстардың ерігіштігіне қышқылдың және магний хлоридінің концентрациясының әсері түзілген қосылыстардың құрамына тәуелді екенін көрсетті. Ерігіндіде тұз қышқылының мөлшерінің артуы эвтоникалық қоспа ерігіштігіне жаңа қосылыстың кристалдануына себепші болатын тұзданғыштық әсер етеді. Карбамид – қышқыл – су эвтоникалық ерігіндісі жүйесіне магний хлоридін қосқанда судың санының өсуіне әкеледі, ол эвтоникалық қоспаның ерігіштігіне тұзсызданғыштық ықпал етеді. Алынған қосылыстардың жекешелігі химиялық және рентгенофазалық талдау әдістері арқылы белгіленді.

R.Sh.Yerkassov, G.G.Abdullina, A.Kolpek, R.S.Orazbayeva, S.M.Bolysbekova

Interaction of magnesium chloride with protonated carbamide at 25 °C

The four-component system containing magnesium chloride – carbamide – hydrochloric acid – water was studied by the solubility method at 25 °C. The regions of crystallization of binary and ternary coordination compounds of carbamide with magnesium chloride and hydrochloric acid were determined. There were found regularities of mutual influence of components on each other and the reactions occurring in the system. The influence of the concentration of an acid and magnesium chloride on the solubility of binary compounds appears ambiguous and depends on the composition of the compounds formed. Increasing the content of hydrochloric acid in the solution has a salting-out effect on the solubility of the evtonic mixture resulting in the crystallization of a new coordination compound. The introduction of magnesium chloride into the evtonic solution of carbamide – acid – water increases the water capacity which indicates the salting-out effect of magnesium chloride on the solubility of the evtonic mixture. Individuality of the synthesized compounds were established by chemical and X-ray analysis.

References

- 1 Nurakhmetov N.N., Beremzhanov B.A. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of inorganic chemistry], 1978, 23, 2, p. 504–514.
- 2 Nurakhmetov N.N. *Amidkisloty. Itogi nauki i tekhniki. VINITI. Seriya Fizicheskaya khimiya* [Acid amides. The results of science and technology. VINITI series. Physical chemistry], 1989, 4, 64 p.
- 3 Sulaimankulov K.S. *Soedineniya karbamida s neorganicheskimi solyami* [Compounds of carbamide with inorganic salts], Frunze: Ilim, 1971, 224 p.
- 4 Engler E. *Ber.*, 1992, 27, s. 1887–1890.
- 5 Yerkassov R.Sh., Tashenov A.K., Ryskaliyeva R.G., Karatayeva Z.M. *Vestnik Kazakhskogo gosudarstvennogo universiteta* [The bulletin of Kazakh State University], 1996, 5–6, p. 190–191.
- 6 Kusepova L.A., Unerbayev B.A., Yerkassov R.Sh. *Problemy vuzovskoy i prikladnoy nauki v Respublike Kazakhstan: Materialy konferentsii* [Problems of high school and applied science in the Republic of Kazakhstan: Conf Proc.], Astana, 1999, 1, p. 83–85.

- 7 Shvartsenbakh G., Flashka G. *Kompleksonometricheskoe titrovanie* [Complexometric titration], Moscow: Khimiya, 1970, 359 p.
- 8 Klimov V.A. *Osnovnye mikrometody analiza organicheskikh soedineniy* [The basic micromethods of the analysis of organic compounds], Moscow: Khimiya, 1975, 223 p.

З.М.Шарипова², З.С.Елемесова², И.М.Оскембеков¹, Н.С.Бектурганов¹, Л.В.Гейнц¹

¹Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Караганда;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
(E-mail: zauresharipova@mail.ru)

Термодинамический анализ взаимодействия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NH}_4\text{HF}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Проведен термодинамический анализ взаимодействия оксида алюминия с бифторидом и сульфатом аммония в интервале температур 298–800 К, фторидов алюминия с сульфатом аммония в интервале 298–800 К, фторида алюминия с гидросульфатом аммония в интервале 298–800 К. Получены температурные зависимости энергии Гиббса реакции. Показано, что взаимодействие в системе идет до образования сульфата алюминия аммония через стадию образования гексафтороалюмината аммония. Результаты подтверждены экспериментально.

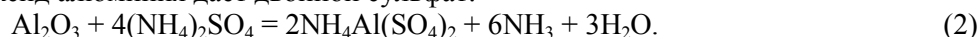
Ключевые слова: оксид алюминия; бифторид аммония; сульфат аммония; термодинамический анализ; энергия Гиббса; гексафтороалюминат аммония; сульфат алюминия аммония.

В литературе нет информации о поведении оксида алюминия при совместном влиянии бифторида и сульфата аммония. Чтобы получить отсутствующие сведения, мы провели термодинамический анализ взаимодействия оксида алюминия в данной системе.

Оксид алюминия реагирует с бифторидом аммония с образованием гексафтороалюмината аммония:



С сульфатом аммония оксид алюминия дает двойной сульфат:



О вероятности этих взаимодействий можно судить по изменению стандартной энергии Гиббса:

$$\Delta_r G_T^0 = 3\Delta_f G_T^0(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f G_T^0((\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6) - 6\Delta_f G_T^0(\text{NH}_4\text{HF}_2) - \Delta_f G_T^0(\text{Al}_2\text{O}_3);$$

$$\Delta_r G_T^0 = 2\Delta_f G_T^0(\text{NH}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2) + 6\Delta_f G_T^0(\text{NH}_3) + 3\Delta_f G_T^0(\text{H}_2\text{O}) - 4\Delta_f G_T^0((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) - \Delta_f G_T^0(\text{Al}_2\text{O}_3).$$

Не у всех соединений известна температурная зависимость теплоемкости. Поэтому стандартную энергию Гиббса образования соединения $\Delta_f G_T^0$ в температурном интервале 298–800 К определяли приближенным методом [1], полагая, что $\Delta C_p^0 = \text{const}$, через стандартную энтальпию образования соединения $\Delta_f H_{298,15}^0$, стандартную энтропию образования соединения $\Delta_f S_{298,15}^0$ и стандартную теплоемкость образования соединения $\Delta_f C_p^0$ на основе данных [2, 3]:

$$\Delta_f G_T^0 = \Delta_f H_{298,15}^0 - T\Delta_f S_{298,15}^0 - T M \Delta_f C_p^0$$

где M — коэффициент, равный

$$M = 298,15/T - 1 + \ln(T/298,15).$$

Отсутствующие в справочной литературе данные по стандартным энтропии и теплоемкости $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ получены с использованием метода Кумока [4]. Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакций (1) и (2) приведена в таблице 1 и на рисунке 1.

Т а б л и ц а 1

Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакций оксида алюминия с бифторидом и сульфатом аммония

Реакция	T, K	298,15	300	400	500	600	700	800
1	$-\Delta_r G_T^0, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	553,2	553,4	579,2	601,3	623,0	644,3	665,3
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G_T^0 = -0,2236T - 487,8$						
2	$\Delta_r G_T^0, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	297,9	297,8	200,1	80,0	-38,7	-156,7	-275,7
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G_T^0 = -1,1479T + 647,9$						

На основании результатов термодинамического анализа можно сделать вывод, что реакция оксида алюминия с бифторидом аммония вероятнее, чем с сульфатом аммония.

Для подтверждения вывода был проведен эксперимент, при котором смесь оксида алюминия, бифторида и сульфата аммония, нагревали до 473 К и выдерживали в течение 3 часов. Затем продукт

взаимодействия подвергали рентгенофазовому анализу. Результаты анализа (рис. 2) подтвердили образование гексафтороалюмината аммония.

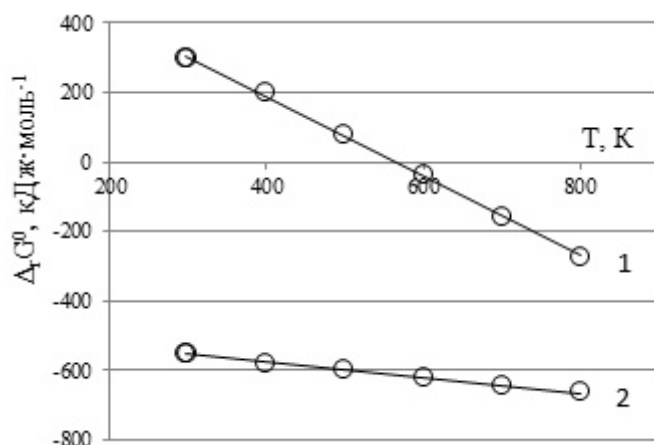


Рисунок 1. Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции оксида алюминия с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1), NH_4HF_2 (2)

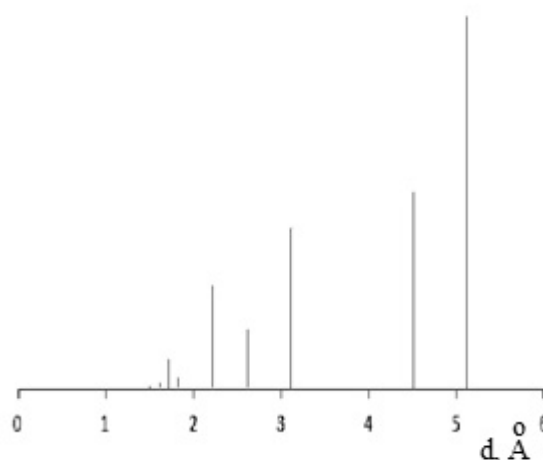
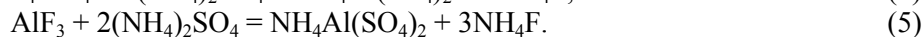
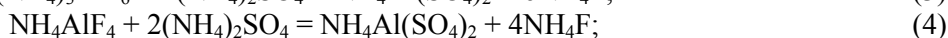
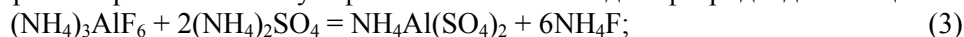


Рисунок 2. Штрих-рентгенограмма полученного $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$

Дальнейшее взаимодействие в системе будет протекать между гексафтороалюминатом и сульфатом аммония. Гексафтороалюминат аммония в интервале 523–628 К претерпевает превращения:



Поэтому необходимо рассмотреть влияние сульфата аммония на каждый фторид в данной цепи:



Температурная зависимость энергии Гиббса реакций (3–5) приведена в таблице 2 и на рисунке 2. Необходимые для расчета данные по стандартным энтропии и теплоемкости NH_4AlF_4 получены с использованием метода Кумока [4].

Таблица 2

Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакций фторидов алюминия с сульфатом аммония

Реакция	T, K	298,15	300	400	500	600	700	800
3	$\Delta_r G^0_T, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	324,3	324,5	338,6	354,3	371,3	389,3	410,0
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0,168T + 272,5$						
4	$\Delta_r G^0_T, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	261,5	261,7	272,8	284,9	297,9	311,7	326,0
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0,127T + 222,5$						
5	$\Delta_r G^0_T, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	148,9	149,1	156,8	165,1	173,8	182,8	192,2
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0,085T + 122,8$						

Согласно рисунку изменение стандартной энергии Гиббса принимает положительные значения во всем исследуемом интервале температур. Следовательно, в данном интервале температур взаимодействие фторидов алюминия с сульфатом аммония маловероятно. Повышение температуры способствует уменьшению вероятности взаимодействия.

При температуре 633 К сульфат аммония претерпевает превращение в гидросульфат, а двойные фториды алюминия превращаются в простой фторид. Поэтому рассмотрим взаимодействие гидросульфата аммония со фторидом алюминия:



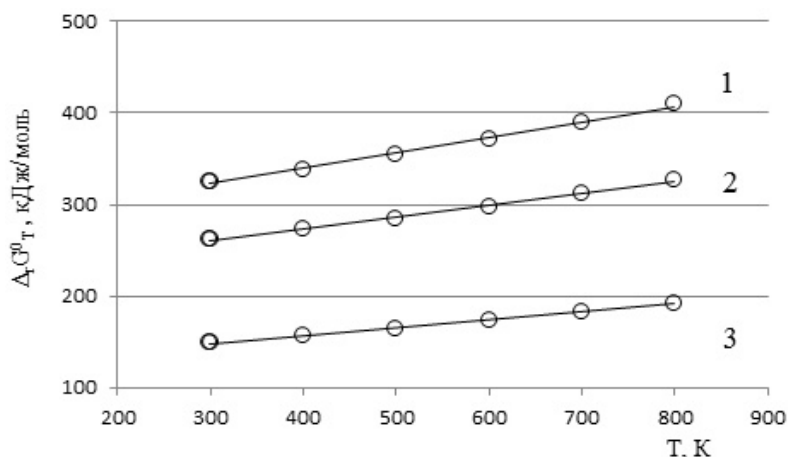


Рисунок 3. Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакций сульфата аммония с $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ (1), NH_4AlF_4 (2) и AlF_3 (3)

Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса данной реакции приведена в таблице 3 и на рисунке 4.

Таблица 3

Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции с гидросульфатом аммония

Реакция	T, K	298,15	300	400	500	600	700	800
6	$\Delta_r G^0_T, \text{kJ}\cdot\text{моль}^{-1}$	177,6	176,4	120,7	70,4	22,8	-25,4	-73,4
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = -0,499T + 323,8$						

Согласно рисунку изменение стандартной энергии Гиббса реакции простого фторида алюминия с гидросульфатом аммония принимает отрицательные значения с 648 К. Повышение температуры способствует увеличению вероятности взаимодействия.

Результаты термодинамического анализа указывают на принципиальную возможность образования сульфата алюминия аммония при взаимодействии гексафтороалюмината аммония с гидросульфатом аммония.

Образование сульфата алюминия аммония подтверждено экспериментально при взаимодействии гексафтороалюмината и гидросульфата аммония в течение 3 часов при 673 К. На рисунке 5 представлена рентгенограмма продукта взаимодействия, которая соответствует сульфату алюминия аммония.

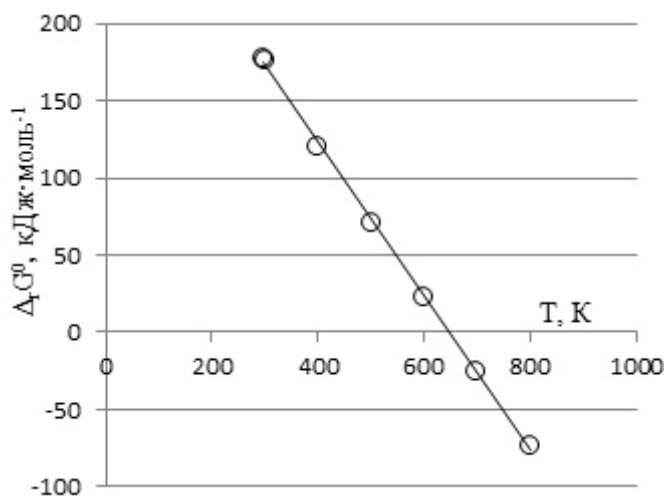


Рисунок 4. Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции фторида алюминия с гидросульфатом аммония

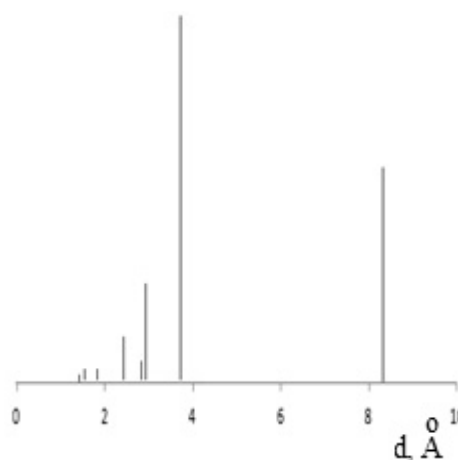


Рисунок 5. Штрих-рентгенограмма полученного $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований можно говорить о том, что в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NH}_4\text{HF}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в температурном интервале 298–800 К взаимодействие протекает в две стадии. На первой стадии взаимодействуют оксид алюминия и бифторид аммония, образуя гексафтороалюминат аммония. На второй стадии под влиянием сульфата аммония продукт первого взаимодействия превращается в сульфат алюминия аммония.

Список литературы

- 1 Герасимов Я.И. Курс физической химии. — Т. 1. — М.: Госхимиздат, 1963. — 624 с.
- 2 Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. — Т. I–IV. — М.: Наука, 1978–1982.
- 3 Термические константы веществ: Справ. / Под ред. В.П.Глушко. — М.: Наука, 1965–1981. — № 1–10.
- 4 Касенов Б.К., Пашинкин А.С., Алдабергенев М.К. Термодинамические методы в химии и металлургии. — Алматы: Рауан, 1994. — 256 с.

З.М.Шәріпова, З.С.Елемесова, И.М.Өскембеков, Н.С.Бектұрғанов, Л.В.Гейнц

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NH}_4\text{HF}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ жүйесінде әрекеттесуді термодинамикалық талдау

Алюминий оксидінің аммоний бифториді және аммоний сульфатымен 298–800 К температуралар аралығында әрекеттесуінің термодинамикалық талдауы жүргізілді. Сондай-ақ алюминий фторидінің аммоний сульфатымен жоғарыдағы аралықта әрекеттесуі термодинамикалық тұрғыдан зерттелді. Алюминий фторидінің аммоний гидросульфатымен 298–800 К аралығында әрекеттесуінің термодинамикалық талдауы өткізілді. Реакцияның Гиббс энергиясының температуралық тәуелділіктері анықталды. Жүйеде әрекеттесу аммоний гексафтороалюминатының түзілу сатысы арқылы алюминий аммоний сульфатының түзілетіні көрсетілді. Нәтижелер тәжірибелермен дәлелденді.

Z.M.Sharipova, Z.S.Yelemesova, I.M.Oskembekov, N.S.Bekturganov, L.V.Heinz

Thermodynamic analysis of the interaction in the system $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NH}_4\text{HF}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Thermodynamic analysis of the interaction of aluminum oxide with bifluoride and ammonium sulfate was carried out in the temperature range 298–800 K. Thermodynamic analysis of the interaction of aluminum fluorides with ammonium sulfate was carried out in the temperature range 298–800 K. Thermodynamic analysis of the interaction of aluminum fluoride and ammonium hydrosulfate was carried out in the temperature range 298–800 K. Temperature dependences of the Gibbs energy of the reaction were obtained. It is shown that interaction in the system proceeds to form ammonium sulfate through the stage of ammonium hexafluoroaluminate forming. The results are confirmed experimentally.

References

- 1 Gerasimov Ya.I. *Kurs fizicheskoy khimii* [Course of physical chemistry], Moscow: Goskhimizdat, 1963, 1, 624 p.
- 2 Gurvich L.V., Weitz I.V., Medvedev V.A. and others. *Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv* [Thermodynamic properties of individual substances], Moscow: Nauka, 1978–1982, I–IV.
- 3 *Termicheskie konstanty veshchestv* [Thermal constants of substances. Reference book], Ed. by V.P.Glushko, Moscow: Nauka, 1965–1981, 1–10.
- 4 Kasenov B.K., Pashinkin A.S., Aldabergenov M.K. *Termodinamicheskie metody v khimii i metallurgii* [Thermodynamic methods in chemistry and metallurgy], Almaty: Rauan, 1994, 256 p.

UDC 541.128.13:541.183

R.Nickolov¹, I.Spasoova², M.Khristova²

¹University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, 1756 Sofia, Bulgaria;

²Institute of General and Inorganic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria
(E-mail: r_nickolov@uctm.edu)

Influence of the impregnation media on the catalytic properties of carbon-supported copper catalysts in NO reduction with CO

The role of organic media of impregnation on the catalytic activity of carbon-supported copper catalysts in NO reduction with CO was studied. The best activity possesses a catalyst prepared from methanol media. It was established a uniform disposition of the active phase on the surface and in the bulk of this catalyst. Large organic solvates hinder the deep penetration of the precursor molecules in the pores of the support and lead to formation of copper aggregates on the surface. The reduction of NO with CO on the catalyst prepared in methanolic media is assisted by the carbon support as an additional reducing agent.

Key words: carbon, copper catalyst, NO reduction with CO.

Introduction

The interest in active carbon's study as a support of catalysts was raised by the combination of different properties, which are expected to facilitate the decomposition of NO, namely a large specific surface area, highly developed micro (micro-meso) porosity and greater opportunities for modification of the surface by incorporation of heteroatoms (N, O) [1]. Transition metals (including Co, Ni, Cu, etc.) are widely used as active components for deposition on active carbon. Their choice is related to the fact that the oxide phases obtained by thermal decomposition exhibit high activity for catalytic reduction of NO [2].

Recently, it was shown [3, 4], that the activity of the supported catalysts is influenced not only by the specific surface area, pore texture parameters and the chemical nature of the support's surface but the type (aqueous or non-aqueous) of the solution of the precursor. It was found that the deposition of the active phase from aqueous solutions strongly depends on the chemical nature of the surface of the active carbons.

The influence of the different impregnation media and the chemical nature of the surface in preparation of carbon-supported catalysts on their catalytic properties are not elucidated completely. It was established for non-aqueous solutions that: 1) the electrolytic dissociation does not proceed or proceeds weakly via different mechanisms than in aqueous media; 2) the hydrated shell is replaced by solvated with larger size; 3) the role of IEP of the surface is minimized, i.e. of the surface oxygen groups; 4) the wettability of the surface is improved and the access to the various types of pores is facilitated. This assumes that the preparation of catalysts by impregnation from organic media leads to obtaining of highly dispersed active phase and its uniform distribution in the pore texture of the carbon support, ignoring the role of the surface oxygen and other heteroatom groups, minimal blocking and access of the pores.

Experimental/methodology

The active carbon support was prepared by pyrolysis of charcoal from Chukurovo [5]. Copper-active phase was deposited from solution of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck) in organic media on the carbon. The solutions of Cu ~ 1.5 mass. % were prepared in methanol, dimethylformamide and dioxane. The deposition is made by incipient wetness technique- four-fold with a definite (concerning the total pore volume of the sample) vol-

ume of the solution. The samples were dried in a vacuum-drier for 2 h at 343 K. The thermal treatment was in vacuum for 2 h at 573 K.

The samples are denoted as: Cu_{Me}/AC — prepared by methanolic solution; Cu_{DMF}/AC — prepared by dimethylformamide solution; Cu_{Dio}/AC — prepared by dioxane solution.

The characterization of the specific surface area and the porous texture of the samples under investigation were carried out by low-temperature adsorption of nitrogen (77.4 K) using a conventional volumetric apparatus with a outgassing of 453 K and up to a residual pressure $< 1.10^{-4}$ Torr.

The nitrogen adsorption-desorption isotherms were analyzed to evaluate the following parameters. The specific surface areas (A_{BET}) were determined on the basis of the BET equation, the total pore volume (V_t) was estimated in accordance with the rule of Gurvich at a relative pressure 0.95. The volume of the micropores (V_{MI}) was evaluated in accordance with $n(C_{BET})$ -plots of Lecloux [6]. The volume of the mesopores (V_{MES}) was determined as the difference between V_t and V_{MI} . The average pore radius (R_p) was evaluated as the ratio between the doubled V_t and A_{BET} parameters of the samples assuming a cylindrical pore model [7]. The half-width for the micropore size distribution curve maximum (X_0) of the slit shaped pore model were determined according to the Simplified equation [8].

The chemical composition was determined by atomic absorption on SP-90B «Pye-Unicam».

X-ray diffraction (XRD) data were obtained using a Bruker D8 Advance diffractometer with Cu-K α radiation and SolX detector.

The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were done in the UHV chamber of ESCALAB-Mk II (VG Scientific) electron spectrometer with a Al K $\alpha_{1,2}$ radiation ($h\nu = 1486.6$ eV).

Scanning Electron Micrographs (SEM) were taken with a JSM-5510 JEOL scanning electron microscope in order to characterize the morphological structure of the used materials and the dispersion state. Before analysis, samples were metallized with gold.

The copper content were determined by atomic absorption using Pye Unicam SP 90B spectrometer.

The catalytic experiments were carried out in catalytic flow apparatus in an isothermal flow reactor (quartz tube, i.d. 8 mm). NO reduction with CO was investigated in the temperature range 298–573 K. The catalytic tests were performed with a gas mixture: NO + CO + Ar, containing 1200 ppm NO and 1200 ppm CO, gas hourly space velocity (GHSV) was 26 000 h⁻¹. The outlet concentrations of NO, CO and CO₂ were controlled by infrared gas analyzers «UNOR 5-Maihak» (Germany). N₂O was measured spectrophotometrically and a thermal converter was used for the total analysis of NO_x (NO+NO₂). The concentrations of NO, NO_x (NO+NO₂), N₂O, CO, and CO₂ were continuously measured. Based on the experiment, we can calculate the nitrogen balance ($[N_2] = \text{inlet [NO]} - \text{outlet [NO]} - [N_2O] - [NO_2]$).

Results and discussion

Figure 1 represents in a normalized way the adsorption isotherms of the initial activated carbon and of the supported catalysts whereas the main texture parameters calculated on their base are shown in Table 1.

Table 1

Main texture parameters and Cu content of the AC and of impregnated samples

Sample	$A_{BET}, m^2 \cdot g^{-1}$	$V_t, ml \cdot g^{-1}$	$V_{MI}, ml \cdot g^{-1}$	$V_{MES}, ml \cdot g^{-1}$	X_0, nm	r_p, nm	Cu content, mass %
AC	387	0.35	0.13	0.22	0.71	1.8	-
Cu _{Me} /AC	362	0.32	0.13	0.19	0.96	1.8	3.9
Cu _{DMF} /AC	295	0.26	0.10	0.16	0.88	1.8	3.3
Cu _{Dio} /AC	317	0.30	0.10	0.20	0.91	1.9	3.2

The comparison of normalized isotherms of Cu catalysts and that of AC as well between themselves reveals the influence of the nature of media of the precursor solution on the location of Cu phase inside the initial porous carbon (AC) texture matrix.

Fig. 1 leaves the impression of affinity between the isotherms of the samples AC, Cu_{Me}/AC and Cu_{Dio}/AC within the interval (P/P₀: 0.6–0.85) characteristic of capillary condensation, while there is practically merging of the isotherms of AC and Cu_{DMF}/AC within the interval P/P₀: 0.18–0.23 as well as Cu_{Me}/AC and Cu_{Dio}/AC within the interval P/P₀: 0.47–0.85.

The observed affinity has been explained based on the presence of regions of similar (or discretely changing) pore's size, with close content of Cu phase, as well that the sample isotherm affinity with that of

initial AC testifies probability Cu phase to be more uniformly distributed inside the corresponded porous texture regions.

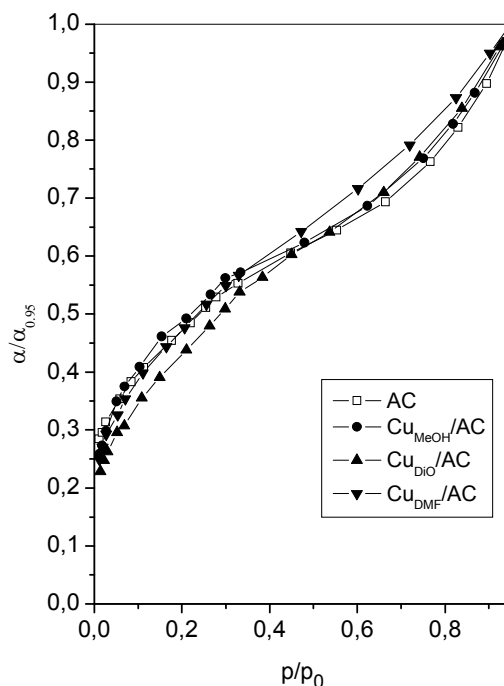


Figure 1. Normalized nitrogen isotherms (77.4 K) of the initial activated carbon and of the supported Cu catalysts

On the other hand the coincidence of the isotherms of the samples AC and $\text{Cu}_{\text{DMF}}/\text{AC}$ within the interval P/P_0 : 0.18–0.23 as well as $\text{Cu}_{\text{Me}}/\text{AC}$ and $\text{Cu}_{\text{DiO}}/\text{AC}$ within the interval P/P_0 : 0.47–0.85 indicates the fact that in dependence of the type of organic media Cu phase does not influence substantially the all pore size ranges of porous texture (including supermicro- and mesopores).

The elemental analysis of the active carbon shows that it is characterized by high carbon content (91.8 mass. %). The sulphur content is 0.66 mass. %, but it does not affect the copper phase in this preparation procedure. It is established that on the active carbon acidic surface oxygen groups prevail.

The activated carbon support is characterized by relatively low specific surface area, small micropore volume and better developed mesoporous (i.e. transport) porous texture, where the ratio $V_{\text{MES}}/V_{\text{MI}} \approx 1.7$.

AC is assigned to the type of meso- microporous activated carbons, appropriate for catalytic phase support.

From the value of parameter X_0 (≈ 0.71 nm) is obvious that according to the slit shaped microporous model the main part of micropores belongs to the typical (ultra) microporous and/or to fine supermicropores. On the other hand the average mesopore radius ($r_p \approx 1.8$ nm) is characteristic of lignite base activated carbons prepared by steam activation with not too high burn off.

The texture parameters of the supported copper catalysts and their Cu phase content are shown in Table 1.

It may be noted from the Table 1 that the less is the diminution in the A_{BET} for the sample $\text{Cu}_{\text{Me}}/\text{AC}$ in comparison to that of the initial supports despite of its high copper content. The decreasing of V_{MES} towards the same parameter of AC (~ 14 %) as well considerable increasing of X_0 (up to 0.96 nm) (Table 1) demonstrates that Cu phase ($\text{Cu}_{\text{Me}}/\text{AC}$) is located first of all inside the range of fine mesopores.

As mentioned above the affinity between the isotherms of the samples AC and $\text{Cu}_{\text{Me}}/\text{AC}$ within the interval P/P_0 : 0.47–0.85 (Fig. 1) testifies for the uniform distribution inside the mesopore part of the porous texture of $\text{Cu}_{\text{Me}}/\text{AC}$ sample.

With the rest catalysts a diminution of A_{BET} is relevant to the content of the copper active phase deposited. The factors that affect the disposition of the active phase — wetting the surface of the carbon matrix and the sorption of the solvents, along with the copper ions are different for the used types of copper solutions. They influence the disposition of the copper active phase in the porous texture. The diminution in the

specific surface areas of $\text{Cu}_{\text{DMF}}/\text{AC}$ and $\text{Cu}_{\text{DiO}}/\text{AC}$ compared to the initial carbon with $\sim 24\%$ and 18% could not be explained with fine pores filling only, but with blocking admission pore entrances in particular by the copper phase and giving rise to a bottle neck effect [9] inside the pores in that case.

Because of worse wetting of the carbon surface in the case of dioxane solution of the precursor Cu aggregates are formed to a considerably extent as compare to methanol and dimethylformamide (Fig. 2b) and additional pore entrance blocking is observed in this case. An important alternation of the porous texture type of $\text{Cu}_{\text{DiO}}/\text{AC}$ (Fig. 1) observes as compare to other samples.

This is also evident from the micrographs taken by the transmission electron microscopy (TEM) presented in Fig. 2. The comparison between the images (the contrast in the images representative of the type of located Cu phase) confirms the conclusions made from the physical adsorption studies. Sample $\text{Cu}_{\text{DiO}}/\text{AC}$ differs from $\text{Cu}_{\text{Me}}/\text{AC}$ and $\text{Cu}_{\text{DMF}}/\text{AC}$ by its higher Cu phase content onto the external surface. The latter is connected with the forming of aggregates to a considerably extent as compare to other two samples.

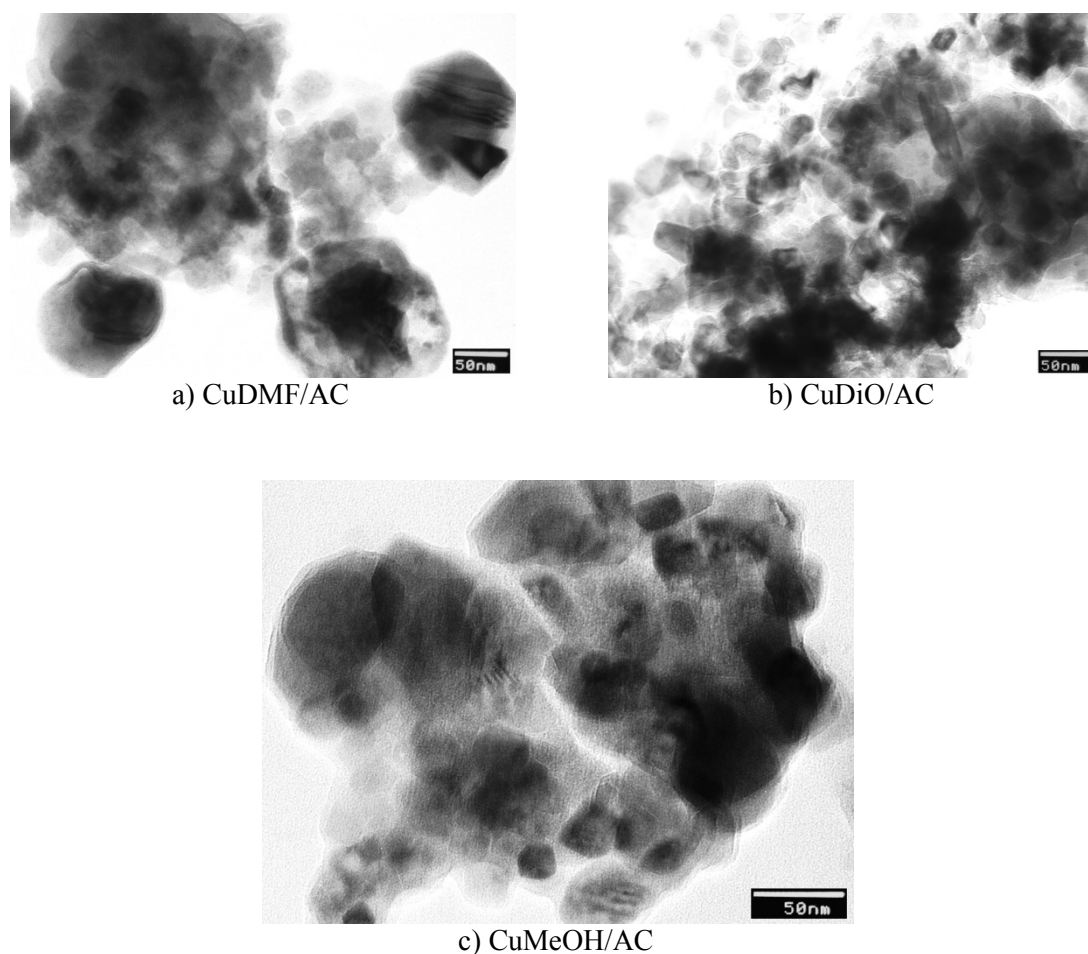


Figure 2. TEM micrograph images

The composition of the active phase and its location on the surface of the support are essential for the elucidation of the activity of the every catalyst in the reaction of NO reduction with CO. Table 2 presents the XRD and XPS data on the studied catalysts.

Irrespective to the complex composition of the active phases on the supported catalysts, XRD and XPS data reveal the existence of CuO, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ on $\text{Cu}_{\text{Me}}/\text{AC}$. For the other two samples $\text{Cu}_{\text{DMF}}/\text{AC}$ and $\text{Cu}_{\text{DiO}}/\text{AC}$, according to data from XPS only CuO can be established, although there are some deviations from the binding energies characteristic of CuO, which means the composition of the phase in any case has a complex character.

According to XRD CuO is observed only for the samples, prepared by methanolic solution. For all rest samples, due to the high dispersity of the copper phase probably, no copper phase is detected.

The methanolic solution is rapidly evaporated thus resulting in formation of copper oxide aggregates and registered by XRD. XPS data refer to CuO [10] for all samples, but some deviations from the binding energies characteristic for Cu^{2+} in CuO do not exclude additional Cu^+ or even Cu^0 availability. The XPS data show that the copper phase is mainly located on the surfaces of the both supports, that favours the catalytic

Table 2

XRD and XPS data

Sample	XRD	Binding energy, eV		Cu_s , %	Cu_b , %	Cu_s/Cu_b
		$\text{Cu}_{2p_{3/2}}$	O_{1s}			
$\text{Cu}_{\text{Me}}/\text{AC}$	CuO	934.6	531.8 533.7	4.3	3.9	1.1
$\text{Cu}_{\text{DMF}}/\text{AC}$	–	933.8 934.7	529.7 533.3	5.3	3.3	1.6
$\text{Cu}_{\text{DiO}}/\text{AC}$	–	934.1	530.1 531.7	4.2	3.2	1.3

The ratios $\text{Cu}_{\text{surf}}/\text{Cu}_{\text{bulk}}$ show that for $\text{Cu}_{\text{DiO}}/\text{AC}$ and $\text{Cu}_{\text{DMF}}/\text{AC}$ they are more than 1, evidencing the disposition of the copper phase rather on the surface, while the copper phase is practically uniformly distributed on the surface and in the bulk of $\text{Cu}_{\text{Me}}/\text{AC}$.

Catalytic activity of different catalysts as a function of temperatures in NO reduction with CO is shown in Fig. 3. The catalytic performance over all catalysts monotonically increase with temperature, but the discrepancy of reactivity for the catalysts prepared by different media is obvious. All catalysts prepared by different solution media possess higher activity in the temperature interval investigated (Fig. 3). The samples could be arranged by the activity as $\text{Cu}_{\text{DiO}}/\text{AC} < \text{Cu}_{\text{DMF}}/\text{AC} < \text{Cu}_{\text{Me}}/\text{AC}$.

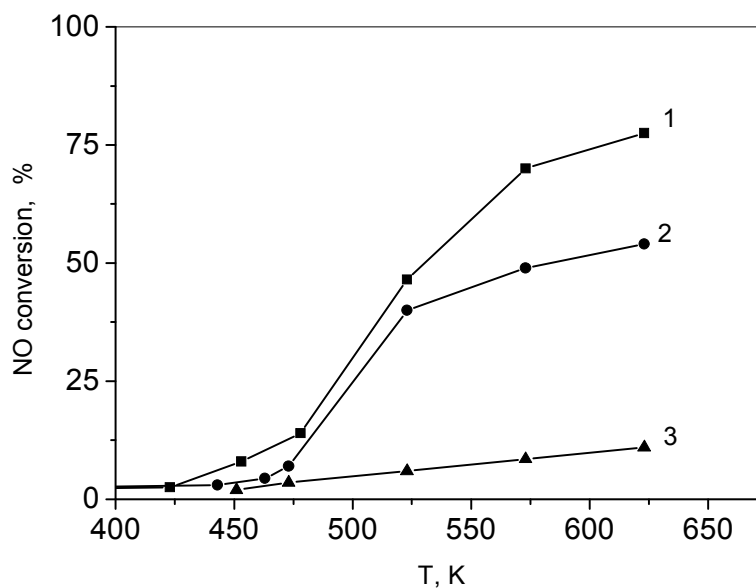


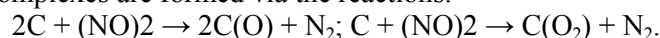
Figure 3. Catalytic reduction of NO with CO on carbon supported copper catalysts prepared from 1) methanol, 2) DMF and 3) dioxane media

$\text{Cu}_{\text{Me}}/\text{AC}$ is the only catalyst active below 473 K and possesses high nitrogen selectivity.

It is interesting to notice that N_2 formation for the samples (at temperatures above 473–523 K) is related to less CO consumed than needed for the stoichiometry, more pronounced with HS(HSm)/CuAm and HS(HSm)/CuDiO. This confirms the presumption that NO reduction in this temperature interval is assisted by the free (unbound active carbon) of the both unmodified and modified hybrid supports. In this case, although rather formally, the results can be explained by the mechanism for NO reduction proposed by Teng and Suuberg [11, 12]. According to this mechanism (for the temperature range 323–523 K) two routes for the process are possible.

The first is a reversible hemi-sorption, accompanied by formation of nitric-oxide surface complexes via the reaction: $C + NO \leftrightarrow C(NO)$, where $C(NO)$ is an intermediate stage in the process leading to the decomposition of NO.

The second is irreversible adsorption with formation of oxygen complexes $C(O)$ and $C(O_2)$ and nitrogen release. $C(O)$ and $C(O_2)$ complexes are formed via the reactions:



The formation of $C(O)$ and $C(O_2)$ is associated with intermediate formation of NO-dimers in the finest pores of the carbon material [13]. In our case the role of CO (at temperatures ≥ 473 – 523 K) will be limited to the regeneration of active centers on carbon fragments, without taking direct part in the reaction.

Rather lower activity in the studied reaction NO with CO for Cu_{DMF}/AC and Cu_{DiO}/AC compared to Cu_{Me}/AC and stoichiometric NO and CO consumptions show that in these cases the role of the carbon support in the reaction is neglected. It could be suggested that in the case of uniform distribution of the active phase (by methanolic solution in our case) on the surface and in the bulk the conditions are favorable for the participation of the carbon atoms as an additional reducing agent along with CO.

Conclusions

The role of the organic media of impregnation on the catalytic activity in NO with CO reduction of carbon-supported copper catalysts was studied. The best activity possesses catalyst prepared from methanolic media. It was established uniform disposition of the active phase on the surface and in the bulk of this catalyst. Large organic solvates hinder the deep penetration of the precursor molecules in the pores of the support and leads to formation of copper aggregates on the surface. The reduction of NO with CO on the catalyst prepared in methanolic media the carbon support assisted the reaction as additional reducing agent.

Acknowledgements

The authors are indebted to the National Science Fund of Bulgaria (Contract No. DTK 02/64/2009) for the financial support. The authors acknowledge also the National Centre for New Materials UNION (Contract No. DCVP 02/2/2009).

References

- 1 Singoredjo L., Kaptejn F., Moulijn J.A., Martin-Martinez J.M. // H.P Boehm. — 1993. — Vol. 31. — P. 213–222.
- 2 Velichkova N. Thesis, BAS, 2004.
- 3 Mehandjiev D.R., Nickolov R.N., Bekyarova E., Krastev V. // Stud. Surf. Sci. Catal. (Prep. Catalysts VI). — 1995. — Vol. 91. — P. 1137–1143.
- 4 Nickolov R., Tsoncheva T., Mehandjiev D. // Fuel. — 2002. — Vol. 81. — P. 203–209.
- 5 Minkova V., Razvigorova M., Goranova M., Ljutzkanov L., Angelova G. // Fuel. — 1991. — Vol. 70. — P. 713–719.
- 6 Lecloux A., Pirard J. // J. Coll. Inter. Sci. — 1979. — Vol. 70. — P. 265–281.
- 7 Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J.M., Pernicone N., Ramsay J. D.F., Sing K. S.W., Unger K.K. // Pure Appl. Chem. — 1994. — Vol. 66, No. 8. — P. 1739–1758.
- 8 Mehandjiev D.R., Bekyarova E., Nickolov R. // Carbon. — 1994. — Vol. 32. — P. 372–374.
- 9 Broekhoff J.C.P. // Stud. Surf. Sci. Catal. — 1979. — Vol. 3. — P. 663–684.
- 10 Dzhurinskii B.F., Gati D., Sergushin N.P., Nefedov V.I., Salyn Ya.V. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 1975. — Vol. 20. — P. 2307–2314.
- 11 Teng H., Suuberg E. // J. Phys. Chem. — 1993. — Vol. 97. — P. 478–483.
- 12 Teng H., Suuberg E. // Ind. Eng. Chem. Res. — 1993. — Vol. 32. — P. 416–423.
- 13 Teng H., Suuberg E., Calo J. // Energy&Fuels. — 1992. — Vol. 6. — P. 398–406.

Р.Николов, И.Спасова, М.Христова

NO-ны көміртек монооксидімен тотықсыздандыру процесінде белсендірілген көміртек негізді мыс катализаторларының каталитикалық қасиеттеріне импрегнационды ортаның ықпалы

Көміртек монооксидімен тотықсыздандыру процесінде белсендірілген көміртек негізді мыс катализаторларының каталитикалық қасиеттеріне әр түрлі органикалық ортаның ықпалы зерттелді. Жоғары белсенділік қасиетті мыс нитратының метанолды ерітіндісімен сіңдірілген катализатор көрсетті. Катализатордың бетінде және көлемінде белсенді фазаның біртекті таралуы байқалды. Тәжірибе жүзінде үлкен органикалық сольваттар мыс нитратының енуіне қарсылық етіп, мыс агрегатының түзілуіне әкелетіні анықталды. Көміртекті тасымалдағыш мыс нитратының метанолды ерітіндісінде дайындалған катализатордың әсерін көміртек монооксидімен NO тотықсыздандыруда қосымша тотықсыздандырғыш агент ретінде арттырды.

Р.Николов, И.Спасова, М.Христова

Влияние типа импрегнационной среды на каталитические свойства медных катализаторов на основе активированного угля в процессе восстановления NO монооксидом углерода

Исследована роль различных органических сред пропиточных растворов при получении медных катализаторов на основе активированного угля на их активность в процессе восстановления NO монооксидом углерода. Отмечено, что самая высокая активность имеется у катализатора, приготовленного пропиткой метаноловым раствором нитрата меди. У катализатора наблюдается самое однородное распределение активной фазы на внешней поверхности и в объеме пор. Опытным путём установлено, что большие органические сольваты препятствуют проникновению молекул нитрата меди в тонкие поры носителя и помогают формированию медных агрегатов на его поверхности. Определено, что углеродный носитель способствует действию катализатора, приготовленного в метаноловом растворе нитрата меди, как дополнительный восстанавливающий агент при восстановлении NO монооксидом углерода.

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Abdullina, G.G.** — Lecturer, Candidate of chemical sciences, Pavlodar State University named after S.Toraygyrov.
- Bakirova, R.Ye.** — Doctor of medical sciences, Managing faculty of the Karaganda Medical University.
- Bekturganov, N.S.** — Academician of RK NAS, Doctor of technical sciences, Chemical-Metallurgical Institute named after Zh.Abishev, Karaganda.
- Bolysbekova, S.M.** — Senior teacher, Candidate of chemical sciences, Eurasian National University named after L.N.Gumilev, Astana.
- Burkeyev, M.Zh.** — Head of Institute of Chemical Problems, Doctor of chemical sciences, Professor, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Dyuryagina, A.N.** — Candidate of chemical sciences, North Kazakhstan State University, Petropavlovsk.
- Fazylov, S.D.** — Deputy Director, Doctor of chemical sciences, Professor, LP «Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Republic of Kazakhstan», Karaganda.
- Heinz, L.V.** — Senior research fellow, Chemical-Metallurgical Institute named after Zh.Abishev, Karaganda.
- Ismagambetova, D.N.** — Student, North Kazakhstan State University, Petropavlovsk.
- Kenzhetayeva, S.O.** — Associate professor of Organic Chemistry and Polymers department, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Khamitova, T.O.** — Master student, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Khristova, M.S.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Institute of General and Inorganic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria.
- Kolpek, A.** — Lecturer, Candidate of chemical sciences, Pavlodar State University named after S.Toraygyrov.
- Kondratov, A.A.** — Student, North Kazakhstan State University, Petropavlovsk.
- Kulyomina, Ye.A.** — Master of Chemistry, North Kazakhstan State University, Petropavlovsk.
- Madreimov, A.** — Master student, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Matayev, M.M.** — Head of chair of Chemistry, Doctor of chemical sciences, Professor, Kazakh State Female Pedagogical University, Almaty.
- Minayeva, Ye.V.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Mukhamadiyev, Ye.** — MSc student, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Musabayeva, B.Kh.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Acting professor of the department of Chemistry, Semipalatinsk State University named after Shakarim.
- Nickolov, R.N.** — Associate professor, Vice-dean of Faculty of Chemical Technology, Candidate of technical sciences, University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria.
- Nurkenov, O.A.** — Head of Laboratory, Doctor of chemical sciences, Professor, LP «Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Republic of Kazakhstan», Karaganda.
- Orazbayeva, R.S.** — Lecturer, Candidate of biology sciences, Eurasian National University named after L.N.Gumilev, Astana.
- Orazhanova, L.K.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Semipalatinsk State University named after Shakarim.

- Oskembekov, I.M.** — Senior research fellow, Chemical-Metallurgical Institute named after Zh.Abishev, Karaganda.
- Ostrovnoy, K.A.** — Master of Chemistry, North Kazakhstan State University, Petropavlovsk.
- Ryskaliyeva, R.G.** — Lecturer, PhD, Kazakh National University named after Al-Farabi, Almaty.
- Sagatov, Ye.T.** — Student, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Salkeyeva, A.K.** — Associate professor, Candidate of physico-mathematical sciences, Karaganda State Technical University.
- Salkeyeva, L.K.** — Head of Organic Chemistry and Polymers department, Doctor of chemical sciences, Professor, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Sarsenbekova, A.Zh.** — PhD student, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Satpayeva, Zh.B.** — MSc student, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Sharipova, Z.M.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Inorganic and Technical Chemistry Department, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Shulgau, S.T.** — Candidate of medical sciences, International research-and-production holding «Phytochemistry», Karaganda.
- Sidorenko, Yu.S.** — Master of Chemistry, North Kazakhstan State University, Petropavlovsk.
- Smakova, L.A.** — Senior teacher, Organic chemistry and Polymers department, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Spassova, I.P.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Institute of General and Inorganic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria.
- Taishibekova, Ye.K.** — PhD student, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Tazhbayev, Ye.M.** — Dean of Chemistry department, Doctor of chemical sciences, Professor, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Tursynova, A.K.** — Senior lecturer, faculty of Chemistry and Production Ecology, Karaganda State Technical University.
- Vojtišek, P.** — Associate professor, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague.
- Yashkarova, M.G.** — Head of Department of Chemistry, Doctor of chemical sciences, Professor, Semipalatinsk State University named after Shakarim.
- Yelemesova, Z.S.** — Student, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Yerkassov, R.Sh.** — Doctor of chemical sciences, Professor, Eurasian National University named after L.N.Gumilev, Astana.
- Zhumasheva, K.A.** — Teacher, Zoology department, MSc student, Y.A.Buketov Karaganda State University.