

ISSN 1563-0331
Индекс 75879; 25879

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

Химия сериясы

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

Серия химическая

AL-FARABI KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

KazNU BULLETIN

Chemistry series

№ 3 (65)

МАТЕРИАЛЫ III МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«КОЛЛОИДЫ И ПОВЕРХНОСТИ»

Алматы
"Қазақ университеті"
2012

Основан 22.04.1992 г.

Регистрационное свидетельство № 766

Редакционная коллегия:

д.х.н., профессор Буркитбаев М.М. (науч.редактор)
д.х.н., доц. Онгарбаев Е.К. (зам.науч.редактора)
к.х.н., доцент Адильбекова А.О. (ответ.секретарь)
тел. +77273773611

д.х.н., профессор Абилов Ж.А., д.х.н., профессор Абрамова Г.В.,
д.х.н., профессор Алдабергенов М.К., д.х.н., профессор Бурашева Г.Ш.,
д.т.н., профессор Жубанов К.А., д.х.н., профессор Камысбаев Д.Х.,
д.х.н., профессор Мансуров З.А., д.х.н., профессор Мун Г.А.,
д.х.н., профессор Мусабеков К.Б., д.х.н., профессор Наурызбаев М.К.,
к.х.н., доцент Ниязбаева А.И., д.х.н., профессор Тажибаева С.М.,
к.х.н., ассоц. профессор Тасибеков Х.С., к.х.н., доцент Тулепов М.И.,
профессор Ф.Берендт (Германия), профессор И.Декани (Венгрия),
профессор П.Лангер (Германия)

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

№ 3 (67)

ИБ №6003

Подписано в печать 25.09.12. Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Объем 15 п.л. Тираж 500 экз. Заказ №1151.

Издательство «Қазақ университеті»

Казахского национального университета им. аль-Фараби.

050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71. КазНУ.

Отпечатано в типографии издательства «Қазақ университеті».

© Казахский национальный университет имени аль-Фараби

Развитие коллоидной химии в Казахстане

Становление коллоидно-химической науки и образования в Казахстане тесно связано с именами таких великих людей как академик А.В.Думанский, член-корр. АН Каз ССР Б.А.Беремжанов, академики У.А.Джолдасбеков, М.М.Усанович.

В частности, А.В.Думанский, эвакуированный в годы ВОВ в Алма-Ату (1942-1945 гг.), возглавляя кафедру физической химии и электрохимии, впервые начал читать лекции по коллоидной химии на химическом факультете КазГУ им.С.М.Кирова. Им же были поставлены увлекательные демонстрационные опыты по этой дисциплине, до сих пор не утратившие своего значения.

Особо следует отметить роль к.х.н. доцента Е.С.Аманжоловой – ученицы академика А.В.Думанского, многие годы на высоком научно-методическом уровне читавшей курс коллоидной химии в КазГУ им.С.М.Кирова (ныне КазНУ им.аль-Фараби). Работая вместе с А.В.Думанским, она приобрела бесценный опыт преподавания коллоидной химии, в особенности в постановке лабораторных занятий. Опыты А.В.Думанского, бережно сохраненные на нашей кафедре благодаря преданности и любви Е.С.Аманжоловой и лаборантки Л.А.Миловзоровой к коллоидной химии, до сих пор удивляют студентов и являются результатом вдохновенного отношения их к данной дисциплине. Вот, почему мы, благодарные ученики Евгений Степановны, в знак признательности ей, ходатайствовали перед руководством университета о присвоении имени доцента Е.С. Аманжоловой лаборатории № 427 в старом здании химфака и 317 аудитории – в новом здании факультета химии и химической технологии.

Под руководством академика А.В.Думанского были проведены исследования по коллоидной химии:

1. Исследование природных адсорбентов (глин) Казахстана. Их богатые месторождения найдены в различных регионах республики – и на востоке, и на юге, и на севере, а также в Центральном Казахстане. Представлены они в виде монтмориллонитовых (Монракское, Лепсинское и др. месторождения), и каолиновых (Дербазинское, Келесское и др. месторождения).

Первая кандидатская диссертация – «Физико-химические свойства некоторых глин Казахстана» выполнена З.П.Якушевой под руководством А.В.Думанского и защищена в 1946 году. Методами термического рентгеноструктурного, химического анализов изучены физико-химические свойства широкого класса глин Казахстана. Установлены их минералогический состав, структура и дисперсность. Определены области применения глин Казахстана: цементная промышленность, очистка масел, вин, осветление керосина, эмульгаторы и деэмульгаторы нефти, моющие масла, формовочные материалы, рентгеноконтрастное вещество (вместо BaSO_4), стабилизаторы суспензий, в медицине как антисептик (засыпка ран прокаленной глиной). Глины нашли широкое применение в качестве катализаторов, носителей катализаторов, в очистке сахарной патоки, в качестве наполнителей бумаги в целлюлозно-бумажном производстве, для приготовления глинистых растворов, применяемых в бурении нефти и газа и т.д.

2. Сушка хлеба для приготовления сухарей для нужд фронта. Изучено влияние влажности хлеба, температуры и времени сушки на качество сухарей и длительность его хранения. Результаты своих исследований А.В. Думанский опубликовал под названием «Коллоидно-химические процессы при сушке хлеба» в сборнике «Коллоиды в процессах пищевой индустрии» М., 1946, №1.

Все сказанное позволяет считать, что у истоков казахстанской коллоидно-химической науки и коллоидно-химического образования стоял выдающийся ученый и талантливый педагог – академик Антон Владимирович Думанский.

Академик Ш.Б.Баталлова – ученица академика Д.В.Сокольского, выдающегося ученого, Героя Социалистического труда, обогатившего отечественную и мировую науку новыми достижениями в области катализа, широко использовала в своих исследованиях бентонитовые глины Казахстана в качестве адсорбентов и носителей катализаторов. Ею были разработаны новые катализаторы гидрирования, адсорбенты для оклейки (очистки) вин; разработаны способы мытья шерсти и меха с помощью глин, дающие неизменно превосходный результат при приготовлении цигейки.

На развитие нового научного направления в Казахстане большое влияние оказали также известные казахстанские ученые: академики Б.А.Жубанов, Е.Е.Ергожин, Е.М.Шайхутдинов, Е.А.Бектуров, К.А.Жубанов, а также академик АН РУ К.С.Ахмедов член-корреспонденты РАН А.Б.Зезин, профессора И.А.Грицкова, И.А.Туторский, И.М.Паписов, которые способствовали началу

новых исследований в Казахстане – изучению взаимодействия водорастворимых полимеров с поверхностно-активными веществами в растворах и на различных межфазных границах.

Достигнутые казахстанскими учеными успехи позволили развить оригинальное научное направление - коллоидную химию высокомолекулярных поверхностно-активных веществ - синтетических полиэлектролитов и их ассоциатов с ПАВ. В рамках этого направления разработан принципиально новый подход к управлению дифильностью, электрическим зарядом и конформацией макромолекул синтетических полиэлектролитов (СПЭ), их поведением в растворах и адсорбционных слоях, заключающемся в воздействии на СПЭ низкомолекулярными мицеллообразующими поверхностно-активными веществами (ПАВ).

Совместно с профессором Ж.А.Абиловым и учениками изучены особенности взаимодействия полиэлектролитов с ионогенными поверхностно-активными веществами в растворах. На основе теории сложных равновесий показана высокая кооперативность процесса образования комплексов ПАВ с линейными и сетчатыми полиэлектролитами, обусловленная участием в этом процессе, наряду с электростатическими взаимодействиями, также гидрофобных взаимодействий. Предложен критерий образования растворимых комплексов.

Впервые определены термодинамические функции взаимодействия СПЭ с ПАВ. Показано, что изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) системы при образовании комплексов СПЭ с ПАВ контролируются энтальпийным и энтропийным факторами.

Дальнейшее развитие этих исследований в более сложных системах: СПЭ-физиологически активные вещества (М.К.Бейсебеков), полимер-ионы переходных металлов-ПАВ (С.М.Тажибаева), полимер-краситель-ПАВ (аспирант из Египта Х.А.Аллимони), полиамфолит-ПАВ (П.С.Маденова), полибетаин-ПАВ (Г.К.Мамытбеков), а также полимер-ПАВ в водно-органических средах (С.Л.Шестернин) и на границах раздела двух несмешивающихся жидкостей (А.О.Адилбекова) позволило создать научные основы получения смешанных полимерных комплексов ПАВ с регулируемыми свойствами. Показана возможность образования комплекса в системе полиэтиленимин (ПЭИ) ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} – анионное ПАВ в результате электростатического взаимодействия анионов ПАВ с поликатионом ПЭИ- Me^{2+} . Впервые установлено явление «вытеснения» ионов Me^{2+} ионами ПАВ из тройного комплекса в сильноокислой среде ($\text{pH} < 3$) с образованием двойного комплекса ПЭИ-ПАВ.

Исследование взаимодействия синтетических полиэлектролитов с противоположно заряженными ПАВ в водно-органических средах показало, что при определенной концентрации органического соразтворителя в водном растворе происходит разрушение комплекса СПЭ-ПАВ, обусловленное ослаблением стабилизации электростатических контактов гидрофобными взаимодействиями. Этот эффект усиливается с уменьшением диэлектрической проницаемости органических соразтворителей.

Исследование особенности взаимодействия синтетических полиамфолитов с катионными и анионными ПАВ показало, что гидродинамические размеры слабоионизованных полиамфолитов при их взаимодействии с катионными и анионными ПАВ, увеличиваются вследствие возникновения дисбаланса между энергиями электростатического отталкивания и гидрофобных взаимодействий неполярных участков полииона.

При изучении комплексообразования полибетаинов с синтетическими поликислотами (Г.К.Мамытбеков) установлено, что формирование, разрушение и структура полиэлектролитных комплексов на основе полибетаинов определяется их электрическим зарядом, который является функцией pH среды. Показано, что поликомплексы СПЭ-ПАВ обладают бактерицидным действием, пониженной токсичностью и могут быть использованы в качестве стерилизующих агентов, а также для выделения и концентрирования ионов металлов из растворов.

Естественным продолжением этих исследований явилось приложение выявленных закономерностей комплексообразования к биологическим системам, проводимое профессором С.М.Тажибаевой (А.Б.Оразымбетова, Ж.Е.Ескельдинова, А.О.Сапиева) в тесном сотрудничестве с кафедрой микробиологии КазНУ (профессор А.А.Жубанова). Определены поверхностные характеристики клеток дрожжей *Torulopsis kefir var kumis* и *Sacharomyces cerevisiae*, водорослей *Chlorella vulgaris*, бактерий *Pasteurella multocida* и сферосом растительной клетки: химический состав, гидрофобность и электрокинетический потенциал. Показано, что поверхность исследуемых биодисперсий имеет преимущественно гидрофильную поверхность, которая является функцией свойств граничащей фазы: диэлектрической проницаемости, природы и размера молекул органической среды. Показано, что в ряду ионов металлов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и Pb^{2+} наибольшей адсорбционной способностью обладают ионы Pb^{2+} , что обусловлено их взаимодействием с

фосфорнокислыми функциональными группами поверхности дрожжей с образованием нерастворимых соединений.

Установлена высокая устойчивость клеток микроорганизмов к воздействию электролитов, обусловленная наличием на их поверхности развитой сольватной оболочки, а влияние ионов металлов – с их зарядом и дегидратирующим действием. Показано, что агрегация клеток в присутствии 1:1 валентного электролита возможна лишь с медленной фиксацией частиц относительно друг друга на расстояниях дальнего порядка ($h \geq 2500 \text{ \AA}$).

Установлено также, что процесс флокуляции клеток катионными полимерами осуществляется в результате образования так называемых полимерных «мостиков» между коллоидными частицами биодисперсии. Показана возможность очистки сточных вод от ионов Pb^{2+} с помощью дрожжевых клеток и сферосом растительной клетки. Эффективность очистки при этом достигает 99,8%. Оптимизированы условия иммобилизации дрожжевых клеток *Torulopsis kefir var kumis* на поверхности силикагеля. Показана возможность использования данного биокатализатора для получения этилового спирта из глюкозы. Сформулированы методические подходы к исследованию поверхности клеток, что позволяет целенаправленно управлять процессом иммобилизации клеток при создании эффективных биокатализаторов.

Совместно с профессорами С.Б.Айдаровой, К.Ж.Абдиевым (Р.Идрисова, Г.М.Мадыбекова, С.Ш.Кумаргалиева, Ж.Б.Оспанова) проведены систематические исследования адсорбционных и нанесенных слоев поликомплексов синтетических полиэлектролитов с ПАВ и интерполимерных комплексов на границе раздела жидкость/газ и жидкость/жидкость (К.К.Ибраев, Н.Ш.Стамкулов).

Впервые установлен синергетический эффект повышения поверхностной активности ассоциатов синтетических полиэлектролитов с ПАВ по сравнению с исходными компонентами. Показано, что влияние гидрофобности полимерных цепей на их поверхностную активность подчиняется известному правилу Дюкло-Траубе, но с меньшим коэффициентом. Выявлены лимитирующие стадии формирования адсорбционного слоя ВМПАВ – диффузия макромолекул к границе раздела фаз и конформационное превращение их на этой границе.

Анализ совокупности экспериментальных результатов по коллоидно-химическим свойствам водных растворов поликомплексов и ряда алкилпроизводных поликислот и полиоснований показал эффективность и перспективность использования поликомплексов в качестве нового класса высокомолекулярных ПАВ. Обнаружена высокая чувствительность поликомплексов к условиям среды, обусловленная их способностью к самоорганизации и тонкому саморегулированию ГЛБ.

Выявлено влияние взаимодействия анионного ПАВ с полиоснованием на поверхностное давление мономолекулярных слоев маслорастворимых анионных ПАВ, нанесенных на водные растворы полиоснования. Определены термодинамические параметры формирования адсорбционных и нанесенных слоев ассоциатов анионных поверхностно-активных веществ с полиоснованием на границе жидкость-газ.

Установлена корреляция поверхностно-активных свойств высокомолекулярных ПАВ и их поликомплексов со стабилизирующей, структурообразующей и пенообразующей способностью их растворов. Разработаны оптимальные композиции ПАВ и водорастворимых полимеров (ВРП), обеспечивающие максимальную стабильность пен. Показано, что пены, стабилизированные ВРП, имеют более низкие значения капиллярного давления и кратности при большей равновесной толщине пенных пленок, чем пены, стабилизированные ПАВ. Обнаружено, что высокая пеностабилизирующая способность поверхностно-активных ассоциатов ПАВ-полимер, связана с усилением термодинамического, структурно-механического и электростатического факторов устойчивости пенных пленок.

Совместно с доцентом Т.И.Юй Цун-син и к.х.н. В.Г.Пальмер показано, что образование комплексов ПАВ-полимер приводит к возникновению гидрофобных областей в их водных растворах, обладающих повышенной солубилизирующей емкостью. Установлено, что продуктом взаимодействия ВРП с неионными ПАВ при больших концентрациях последнего являются новые неионные полимеры.

Совместно с профессором К.И.Омаровой (А.И.Изимов, А.Л.Скачкова, Ш.Р.Амриева) установлены основные закономерности модификации твердых тел и капиллярно-пористых систем полиэлектролитами и их ассоциатами с ПАВ.

На примере модельных поверхностей (кварц – типично гидрофильная, тефлон – наиболее гидрофобная) установлены закономерности изменения угла смачивания, электрокинетического потенциала твердых поверхностей, при их модификации слабыми полимерными кислотами – полиакриловой, полиметакриловой, а также слабым полиоснованием - полиэтиленимином,

сильными полиоснованиями гидрохлоридами поли-2-метил-5 винилпиридина и сополимерами 2-метил-5винилпиридина с бутилметакрилатом в молярном соотношении 9:1 и 7:3 в зависимости от природы, концентрации, молекулярной массы и степени гидрофобности СПЭ, ионной силы раствора и состава растворителя.

Установлена экстремальная зависимость модифицирующего действия СПЭ от концентрации раствора ПЭ, связанная с возможными конформационными изменениями макромолекул в области критической концентрации конформационного перехода (КККП) и, соответственно, структуры адсорбционного слоя макромолекул на твердой поверхности. Показано усиление модифицирующего действия СПЭ на твердые поверхности с понижением ионной силы раствора, при введении органического растворителя, с ростом молекулярной массы полиэлектролита и гидрофобности его цепей. Установлен синергетический эффект усиления модифицирующего действия СПЭ на твердые поверхности в присутствии противоположно заряженных ПАВ. На основе теории смачивания гетерогенных поверхностей установлено увеличение доли поверхности, занятой комплексами СПЭ-ПАВ.

Показано, что в области концентрации неионного ПАВ, превышающей его ККМ, формируются сильногидрофилизированные ассоциаты, адсорбция которых на поверхности тефлона резко улучшает смачиваемость последнего вплоть до перехода к растеканию ($\theta \sim 8 \cdot 10^0$). Установлено, что при адсорбции на поверхности кварца ассоциаты сохраняют компактную структуру, а при адсорбции на тефлоне происходит разрыхление комплекса.

Методом потенциометрического титрования показано, что вклад электрического потенциала макромолекул в диффузную часть ДЭС превалирует в кислой области рН. В нейтральной и слабощелочной областях рН возрастает вклад в плотную часть ДЭС.

Разработаны условия модификации мембран комплексами СПЭ-ПАВ и их электрофоретического осаждения.

На основе классической теории флокуляции совместно с д.х.н. Н.К.Тусупбаевым (к.х.н. Ж.М.Айнакулова, Б.Ж.Боранбаев, К.Х.Дармагамбетова, А.Ш.Бусурманова) а также с всемирно известными учеными Б.В. Дерягиным и Шандором Барани теоретически и экспериментально изучена флокуляция и стабилизация коллоидных дисперсий с помощью ВРП и их поликомплексов с ПАВ. Впервые, на основе теории двойного электрического слоя Духина, рассчитаны так называемая электрофоретические толщины (Δ) адсорбционных слоев макромолекул на поверхности частиц полистирольного латекса.

Установлено, что образование комплекса полиэтиленгликоль (ПЭГ) с полиметакриловой кислотой (ПМАК) приводит к формированию более толстых, по сравнению с ПЭГ, адсорбционных слоев, обнаружен синергизм флокулирующего действия при образовании комплекса ПЭГ с поликислотами, обусловленный компактизацией полимерных мостиков, в их комплексах, приводящей к уплотнению образовавшихся флокул.

Впервые на основе теории Гамакера и теории Хесселинка-Врия-Овербека (ХВО) рассчитаны положительные (энергии отталкивания U_R) и отрицательные (энергии притяжения U_A) составляющие потенциальных кривых взаимодействия (U) полистирольных частиц, покрытых адсорбционным слоем ПЭГ, полиакриловой кислоты (ПАК), ассоциатов ПАК-ПЭГ, ПМАК-ПЭГ. Установлено, что на сравнительно малых межчастичных расстояниях значительную роль играет осмотический эффект, обусловленный концентрированием сегментов адсорбированных макромолекул в области их перекрытия. На более далеких расстояниях основную роль играют конфигурационные эффекты, связанные с уменьшением числа конформации полимерных цепей в области перекрытия из-за ограничения степеней их свободы.

По результатам исследования кинетики флокуляции гидрозоля $FeO(OH)$ в присутствии коагулирующих одно- (Cl^-), двух- (SO_4^{2-}) и трехвалентных (PO_4^{3-}) ионов, ПАК, ПМАК рассчитаны значения фактора устойчивости (W). Впервые установлено, что по величинам W указанные полиэлектролиты действуют эффективнее многозарядного коагулирующего иона - критические флокулирующие концентрации (ККФ) полиэлектролитов ($\sim 3 \cdot 10^{-4}$ осн-моль/л) почти на полпорядка меньше порога коагуляции трехвалентного (PO_4^{3-}) иона ($C_k \sim (\sim 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Созданы селективные, комбинированные флокулянты для сгущения и разделения дисперсий различной природы, очистки сточных и оборотных вод предприятий, улучшения фильтрационных характеристик осадков в гидromеталлургии и стабилизаторы для получения водоземulsionных красок, латексных клеев.

Совместно с А.К. Коканбаевым изучено влияние ПАВ на кинетику реакции жидкофазной гидрогенизации. При изменении природы (анионактивные ПАВ, катион-активные ПАВ и неионные ПАВ) и концентрации ПАВ установлено, что усиленное влияние ПАВ наблюдается при его концентрации, выше концентрации мицеллообразования (ККМ). Таким образом, на примере ряда реакций показано, что с помощью ПАВ можно регулировать кинетику и механизм каталитического процесса.

Совместно с д.с.-х.н. К.Д.Абубакировой теоретически обоснованы режимы промывки шерсти и предложены оптимальные моющие композиции, позволяющие, по сравнению с типовым режимом, снизить рН моющей ванны с 10,2 до 8,2 и уменьшить расход моющих веществ (на 50%). При этом улучшается качество мытой шерсти, снижается ее свойлачивание и повышается (на 40 %) степень извлечения шерстного жира (ланолина) из сточных вод. Совокупность разработанных положений позволила обосновать и предложить ресурсосберегающую технологию первичной обработки шерсти, внедрение которой обеспечит повышение эффективности за счет сохранения качества шерсти и снижения расходов химматериалов. Так, на АО «Тулпар» экономический эффект составил 3180 тыс.тенге, на ТОО «Фабрика Куат LTD» – около 1,6 млн. тенге. (расчеты 2000 года).

Разработаны импортзамещающие отечественные амфолиты-носители – «Алмалиты», прошедшие широкие испытания в ряде научных учреждений России, Белоруссии и Казахстана, в т.ч. в космических исследованиях для получения белковых молекул особо высокой чистоты (Г.Т.Азимбаева). Совместно с Всесоюзным институтом особо чистых биопрепаратов (В.А. Пасечник) осуществлен направленный синтез различных амфолитов-носителей с заданными свойствами.

На основе промышленных кубовых остатков производства триэтилентетрамина получены новые отечественные амфолиты-носители, по качеству и свойствам не уступающие зарубежным аналогам (амфолитам фирмы ЛКБ, Швеция, и сервалитам фирмы Серва, ФРГ). Утверждены технические условия на амфолиты-носители по разработанному способу получения. Получен товарный знак для новых амфолитов-носителей – «Алмалит». В 1988 году на ВДНХ КазССР Алмалиты удостоены диплома 1 степени.

Большой цикл фундаментальных исследований, проведенных коллоидно-химической школой Казахстана, посвящен получению бактерицидных препаратов пролонгированного действия (М.К.Бейсебеков, У.С.Байменова, Г.У.Тулегенова, А.А.Есимова). Показана возможность пролонгирования действия лекарственных веществ и получения бактерицидных препаратов путем их ассоциации с водорастворимыми полимерами и адсорбцией на твердых носителях. На основе комплексов катионных ПАВ, имеющих значительный сдвиг ГЛБ в сторону липофильности, с ПАК и ПМАК, изучен механизм бактерицидного действия ПАВ. Показана доминирующая роль адсорбционных и солюбилизационных процессов в нарушении структурной организации гидрофобных областей мембраны клеток, обуславливающая дезинтегрирующее действие комплексов ПАВ на бактерии, в результате чего они погибают (С.М.Тажибаева, А.О.Сапиева). Разработаны антимикробные активированные угли, которые могут быть использованы для бактерицидной обработки воды в полевых условиях, что очень важно для экспресс-очистки воды (У.С.Байменова, Г.Т.Балыкбаева).

Показана возможность усиления бактерицидных и фунгицидных свойств полимеров и экстракта верблюжьей колючки (ВК) путем их ассоциации с метацидом. Установлено, что ассоциация метацида с унифлоком, полиакриламидом и карбоксиметилцеллюлозой приводит к усилению их бактерицидных свойств, а сочетание метацида с фитопрепаратом ВК и ДДС подавляет очаги роста бурой ржавчины *Puccinia recondite* на яровой пшенице на 70% (О.А.Есимова).

Проведен комплекс исследований по подбору оптимальных условий получения иммобилизованных лекарственных форм на основе геля альгината кальция (Д.Ш.Рахимбаева). Исследовано высвобождение циклофосамида и рихлокаина из микрочастиц на основе альгината кальция в модельные биологические среды. Рассчитаны кинетические параметры процесса взаимодействия и высвобождения циклофосамида и рихлокаина из полимерных нано- и микрочастиц. Показано, что ассоциация в системах физиологически активное соединение (ФАС) - альгинат натрия происходит за счет электростатического взаимодействия карбоксилатаниона альгината с катионом лекарственного вещества. Установлено, что с увеличением мольного соотношения альгинат: ФАС от 1:1 до 1:4 величина константы скорости диффузии уменьшается от $4,32 \cdot 10^{-5}$ до $1,94 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

А.Н. Сабитовым в сотрудничестве с академиком НАН РК М.К. Гильмановым на основе везикул сферосомы созданы новые лекарственные средства - противоартритный липосомальный препарат и

препарат для понижения внутриглазного давления. Проведены предклинические испытания препарата для лечения сердечно-сосудистых заболеваний – изосорбида динитрата, иммобилизованного в везикулы сферосом.

Проведены исследования по получению топлива будущего – концентрированных водоугольных суспензий (М.Ж.Керимкулова), керамических изделий на основе структурированных глинистых дисперсий (Д.М.Артыкова), магнитных глин медицинского назначения (Д.К.Болатова) и др.

Одним из прикладных аспектов научных исследований, проводимых казахстанскими учеными, является решение экологических проблем. С целью предотвращения загрязнения окружающей среды радионуклидами в условиях ветровой и водной эрозий совместно с Н.Е. Бектургановой установлены закономерности флокуляции и структурирования эрозивноопасных почв синтетическими полиэлектролитами и их композициями. Показано, что противозерозионная устойчивость почвы возрастает с ростом концентрации ВРП и соотношения их в ИПК, что объясняется образованием между агрегируемыми частицами почвы водостойких полимерных образований, «склеивающих» частицы дисперсной фазы.

Путем кислотной и термической активации поверхности бентонитовой глины Таганского месторождения, а также ее модификации полимерами и полимерными ассоциатами разработаны бактерицидные препараты и фильтры для очистки воды р. Сыр-Дарья от патогенных микроорганизмов и тяжелых металлов (Х.Н.Жанбеков, Г.Т.Балыкбаева). Разработаны эффективные способы глубокой очистки шахтной воды Белоусовского поли-металлического месторождения Восточно-Казахстанской области от ионов тяжелых металлов (Ш.А.Муздыбаева). Предложен оптимальный режим сорбции ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , и Zn^{2+} , обеспечивающий достижение норм ПДК, используемых в рыбохозяйственных целях.

В области коллоидной химии биодисперсий Казахстанскими учеными успешно развивается еще одно новое научное направление – гелеобразование в пищевых коллоидах. Исследования в этой области направлены на оптимизацию условий получения пищевых гелей, уменьшения доли синтетических ингредиентов в составе пищевых продуктов и замены их натуральными компонентами. Установлены закономерности образования структурированных масс на основе желатина, агар-агара и дынной мякоти (С.М.Тажимаева, Б.Б.Тюсюпова, А.К.Таныбаева), которые могут быть рекомендованы для использования в качестве основы желеобразных кондитерских изделий (мармелад, зефир, пастила и т.д.). Определены механизмы взаимодействия биополимеров и пектинов дынной мякоти с ингредиентами, используемыми в производстве структурированных пищевых коллоидов: крахмалом, красителями, сахаром и лимонной кислотой, и условия получения студней с регулируемыми упруго-прочностными характеристиками.

В заключение хочется отметить, что в статье сделан обзор, в основном, по работам сотрудников кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов КазНУ им. аль-Фараби.

В данном выпуске публикуются материалы Международной конференции «Коллоиды и поверхности», посвященной 40-летию кафедры коллоидной химии.

Заслуженный деятель РК,
д.х.н., профессор Мусабеков К.Б.

З.А. Мансуров

Институт проблем горения, Казахстан, г. Алматы
E-mail: zmansurov@kaznu.kz

Синтез наноматериалов в процессах горения

Представлены оригинальные результаты в области синтеза фуллеренов, супергидрофобной сажи и наночастиц оксида металла в углеводородных пламенах, а также образование в пламени слоистых графеновых пленок. При синтезе фуллеренов было установлено, что электроны, эмитируемые с игольчатого электрода, распространяются в объеме конуса, и в меньшей степени оказывают влияние на внешние края пламени, а электроны, эмитировавшие с кольцевого электрода, обрабатывают не только внутреннюю область, но и края пламени, что создает условия для роста фуллеренов. При изучении гидрофобной сажи было установлено, что наложение электрического поля, независимо от материала подложки, сужает область осаждения сажи на подложке и в диаметре 2,5-3 см от центра образуется супергидрофобная сажевая поверхность с углом смачивания свыше 170° . Нанесение на поверхность кремниевого солнечного элемента наночастиц оксида никеля, привело к повышению выходного напряжения холостого хода до 7 %, тока короткого замыкания до 28 %, что в совокупности привело к повышению КПД солнечных элементов на 3 %. Проведенные исследования по образованию графеновых слоев в пропан-кислородном пламени без добавления аргона при времени экспозиции 5 минут на никелевой подложке образуются 5-10 слоев графена.

Ключевые слова: наноматериалы, сажеобразование, фуллерены, графены, наночастицы оксида металла.

Введение

Значительный интерес научных и технических кругов к изучению способов получения, структуре и свойствам наноразмерных систем обусловлен многообразием и уникальностью вариантов их практического применения. Малый размер структурных составляющих – обычно до 100 нм – определяет отличие свойств наноматериалов от массивных аналогов [1-3].

В последнее десятилетие во многих промышленно развитых странах сформировалась научно-техническое направление «Наночастицы, – материалы, -технологии и -устройства», которое становится самым быстрорастущим по объему финансирования в мире. Уже действуют национальные, а также транснациональные фирмы, занимающиеся производством наноматериалов, а также крупномасштабными исследованиями в этой области [2-3].

В статье представлены оригинальные результаты по синтезу наноматериалов различного функционального назначения, полученные в Институте проблем горения:

- синтез фуллеренов в пламени;
- синтез супергидрофобной углеродной поверхности в режиме горения;
- синтез графенов в пламенах;
- синтез наночастиц оксидов металлов.

Синтез фуллеренов в пламени

Фуллерены C_{60} и C_{70} были идентифицированы в 1985 году и получены в макроскопических количествах в 1990 г., в обоих случаях методом испарения графита дуговым разрядом [4]. В пламенах ионы фуллеренов были обнаружены в 1987 г. и в 1991 г. C_{60} и C_{70} были извлечены в значительных количествах из пламени и спектроскопически идентифицированы. Ховард с сотрудниками получили значительные количества C_{60} и C_{70} в предварительно перемешанных ламинарных сажеобразующих пламенах бензола и кислорода при низких давлениях [5].

В работе [6] исследовано влияние газового разряда, вида электрода и межэлектродного расстояния на эффективность выхода фуллеренов в процессе горения. На рисунке 1 представлена схема установки и условия эксперимента.

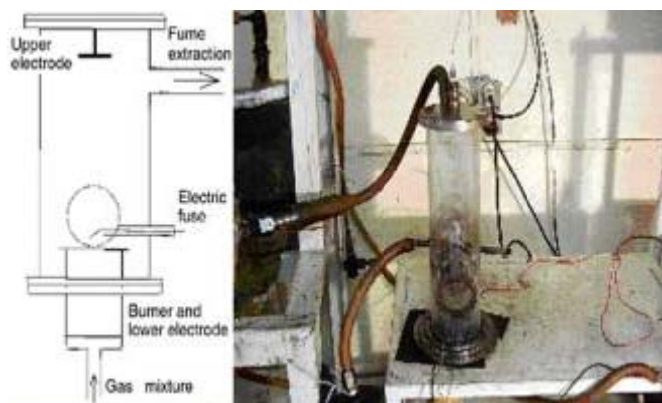


Рисунок 1 – Схема и фотография установки

Отношение C/O = 1
 Давление P = 40 Торр
 Расход бензола – 250 см³/мин
 Расход кислорода – 758 см³/мин
 Расход аргона – 101 см³/мин
 V = 18,4 см/с, T = 1200K
 δ = 0,5-0,8 см

Электродная система – игла-плоскость,
 плоскость-плоскость, кольцо-плоскость с
 расстоянием между электродами
 4-21 см
 Напряжение U = 0,5- 20 кВ

Исследования проводились при горении предварительно перемешанного C₆H₆/O₂/Ar пламени для условий, соответствующих максимальному выходу фуллеренов [6]. Обработка экспериментальных данных по определению выхода фуллерена C₆₀ выявила преимущество кольцевого электрода по сравнению с электродом в виде иглы и показала, что наибольший выход фуллерена C₆₀ (~15 %) наблюдался при его расположении в средней части пламени (L=4 см).

Установлено, что если нагревать периферийную зону бензольного пламени каким-нибудь внешним источником, например, лазерным лучом, которое не просто сжигает сажу, а создает такие же условия как и в середине пламени, то концентрация фуллеренов увеличивается.

Исследования показали, что воздействие по периферии бензол-кислородного пламени внешним ацетилен-кислородным пламенем приводит к повышению его температуры только в верхней части на 50°C.

Установлено, что интенсификация процесса формирования фуллеренов происходит на границе соприкосновения ацетилен-кислородного и бензол-кислородного пламени. Положительное влияние ацетиленового пламени заключается в повышении температуры реакционной зоны основного бензол-кислородного пламени на 50°C, в повышении степени ионизации, а также в интенсивном переводе имеющихся ПЦАУ в бензол-кислородном пламени в фуллерены [7].

Синтез супергидрофобной углеродной поверхности в режиме горения

Проведено экспериментальное исследование осаждения сажи на подложку из кремния и никеля при горении пропан-кислородной смеси [8]. На рисунке 2 показана фотография и схематическое изображение экспериментальной установки.

Время экспозиции воздействия пламени варьировалась от 4 до 10 мин. На поверхности подложки идет осаждение сажи с толщиной в среднем 1-1,5 мм. На поверхности подложки визуально можно наблюдать разделение осевшей сажи на три зоны. Центральная серая зона (1) окружена коричневой зоной (2), которая, в свою очередь, была охвачена черной внешней закопченной зоной (3).

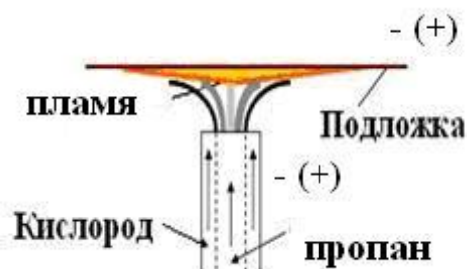


Рисунок 2 – Фотография и схема экспериментальной установки

Электронно-микроскопические снимки сажи, взятой с поверхности подложки, показали, наличие нанобисеров ($d = 20-30$ нм) концентрация которых преобладает в коричневой зоне. При этом средний размер сажевых частиц увеличивается от центра к краю.

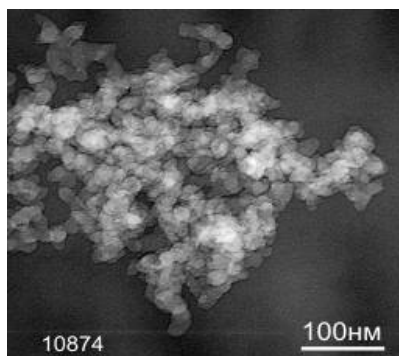


Рисунок 3 – Электронно-микроскопический снимок сажи средней зоны

Из полученного КР спектра установлено, что в полученном образце наблюдается несколько модификаций углерода. Пики КР в районе 1350 см^{-1} (D – аморфный) и 1590 см^{-1} (G – графитовый) соответствуют фазе аморфного углерода, который наблюдали в [9].

Были сделаны фотографии каплей жидкости на супергидрофобной (рисунок 4 а) и гидрофильной поверхности (рисунок 4 б).

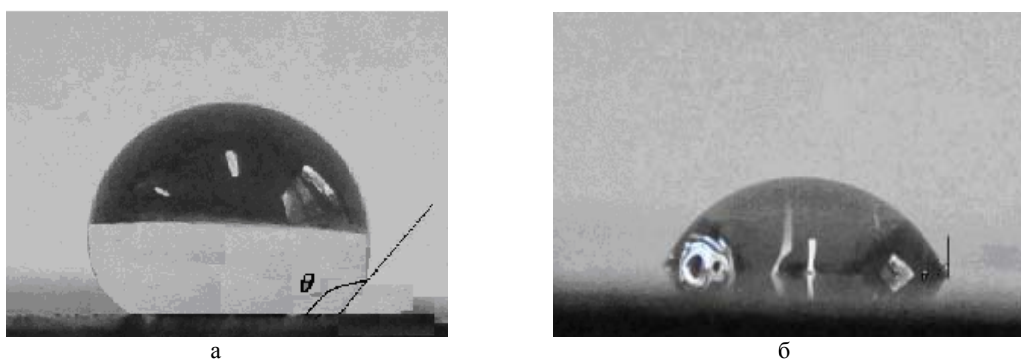


Рисунок 4 – Капля жидкости на супергидрофобной (а) и гидрофильной поверхности (б)

Капля воды, нанесенная на диск, который был в пламени, представленная на рисунке 4а показывает гидрофобность. Нами было обнаружено, что гидрофобность поверхности очень стабильная. Внешний угол контакта θ (схематически изображенного на рисунке 4 а лежит в диапазоне $152,4-157,1^\circ$ для всех случаев. Аналогичные капли воды были нанесены на гидрофильную поверхность кремния, имеют внешний угол контакта $50,1^\circ$, как показано на рисунке 4 б.

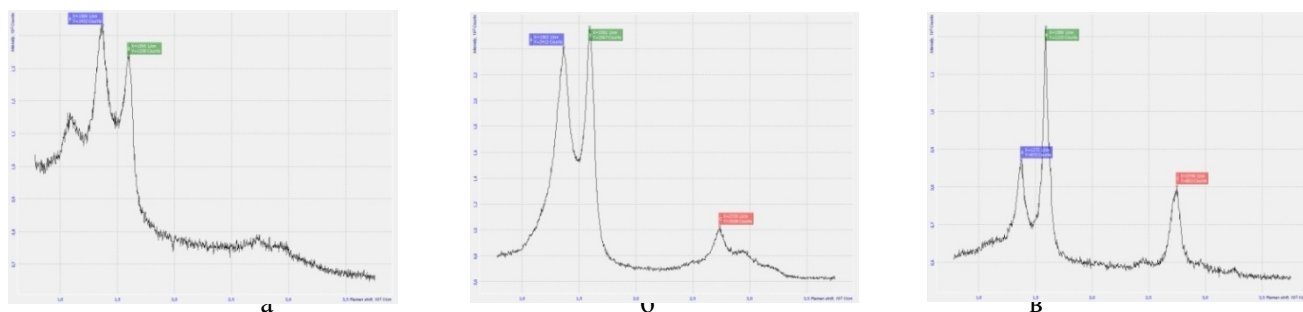
Для выявления влияния воздействия электрического поля на гидрофобность или гидрофильность образующегося сажевой поверхности провели исследования с воздействием электрического поля. При наложении электрического поля получена сажа с углом смачивания $> 170^\circ$. Влияние электрического поля на супергидрофобность сажи это предмет будущих исследований. При наложении электрического поля напряжением 1 кВ и более пламя визуальнo претерпевает изменения, оно становится ярче, наблюдается периодическое проскакивание искрового разряда и на подложке происходит обильное образование сажи. Без наложения электрического поля пламя растекается по поверхности подложки. С наложением электрического поля пламя распространяется в форме цилиндра с диаметром в 1,5 см. При этом сажеистая поверхность получается шероховатой. Наложение электрического поля способствует увеличению толщины углеродного гидрофобного слоя. При этом общая площадь гидрофобной поверхности сужается.

Синтез графенов в пламенах

Графен состоит из одного слоя sp^2 -связанных атомов углерода. Однослойный и несколько слоев графена обладают уникальными свойствами, которые представляют широкий спектр их применения. Известны различные способы синтеза графеновых слоев (CVD-метод, выпаривание SiC,

механическое расслаивание), тем не менее, рост графена на больших площадях остается сложной задачей. Синтез графенов в пламени дает возможность масштабирования производства. Имеются исследования по синтезу графенов в двойном пламени [10] и в обратном пламени [11] на медной и никелевой подложках. Однако получение в пламени менее чем трех слоев графена с достаточной степенью упорядоченности углеродной структуры представляет сложную задачу. Исследование образования слоистых графеновых пленок проводили в пропан-кислородном пламени при следующих условиях: расход пропана – 219,1 см³/мин, расход кислорода – 381,2 см³/мин, что соответствовало соотношению C/O=0,86. Исследования проводили, как с добавкой аргона в бензол-кислородную смесь в количестве 300-650 см³/мин, так и без аргона. В качестве каталитических подложек применялись пластинки из меди и никеля, помещаемых в пламя. Варьировался диапазон времени нахождения подложки в пламени: 5, 10, 20, 30, 40, 60 секунд, 5 и 10 минут; варьировался угол наклона подложки относительно вертикальной оси пламени: $\alpha = 0, 30, 45, 60, 85^\circ$. Температура пламени при экспериментах находилась в интервале 900-950 °С. Образованные на подложках образцы сажевых структур исследовались на Раман-спектрометре NTEGRA Spectra.

Установлено, что зона формирования графеновых слоев находится на границе начала формирования сажевых частиц. При наклоне подложки на некоторый угол относительно вертикальной оси, на стороне, расположенной ближе к стабилизатору, область формирования графенов повышается.



а – 5, б – 30, в – 60 секунд

Рисунок 5 – Раман-спектры образцов графитизированной сажевой структуры на никелевой подложке при разной экспозиции (C/O=0,86)

Исследования по оценке влияния времени нахождения подложки в пламени горелки на процесс формирования графенов показали, что с увеличением времени нахождения подложки в пламени от 5 до 60 секунд наблюдается тенденция формирования графеновых слоев с уменьшением степени неупорядоченности графитизированной структуры, что характеризуется появлением пика 2D при 2700 см⁻¹ и с уменьшением интенсивности пика D при 1351 см⁻¹, рисунок 5. Были проведены исследования по образованию графеновых слоев в пропан-кислородном пламени без добавления аргона на никелевой подложке при времени экспозиции 5 минут и угле наклона 30°. Установлено, что на никелевой подложке образуется 5-10 слоев графена ($I_G/I_{2D} = 1,6-2,5$).

Синтез наночастиц оксидов металлов

Исследование образования наночастиц оксида металла проводили в пропан-кислородном пламени при следующих условиях: расход пропана – 130 см³/мин, расход кислорода - 2680 см³/мин. Пламя формируется в плоскости соприкосновения потоков пропана и кислорода с видимым фронтом по высоте порядка 1 см.

Полученные результаты атомно-силовой микроскопии исследований показывают, что образование наночастиц оксидов никеля на поверхности нихромовой проволоки начинается после 5 секунд обработки пламенем. Обработка пламенем в течение 2-х минут приводит к образованию на ее поверхности наночастиц оксидов никеля, средний размер которых 100 нм. Дальнейшее увеличение времени обработки приводит к увеличению размеров наночастиц вплоть до 1000 нм. Росту наночастиц никеля способствуют высокая температура, и химические реакции атомарного кислорода, образующегося за счет процессов горения в пропан-кислородного пламени, с нановыступами никеля образующихся после травления азотной кислотой.

Характер светопропускания по длинам волн вещества нанесенного на поверхность солнечного элемента имеет немаловажное значение для его эффективной работы. Несмотря на то, что многие вещества имеют практически одинаковые спектры поглощения, их интенсивность поглощения в

различных участках спектра могут сильно отличаться. Исходя из этого были измерены спектры пропускания покрытия из наночастиц оксида никеля на поверхности кварцевой подложки с концентрацией в $8 \cdot 10^4$ частиц/см² в диапазоне длин волн от 400 нм до 1100 нм.

Для исследования структуры, морфологии и свойств, отдельно взятых наночастиц оксидов никеля, полученные образцы нихромовой проволоки подвергли воздействию ультразвука, предварительно поместив их в этиловый спирт. После 10 минут воздействия ультразвука получали суспензию этилового спирта с наночастицами оксида никеля. Полученную суспензию в количестве 0,1 мл наносили на поверхность полированного кремния, высушивали и полученную поверхность исследовали методом атомно-силовой микроскопии [12].

Улучшение характеристик солнечного элемента напрямую зависит от плотности наночастиц оксида никеля на его поверхности. Лучшие результаты получены при высокой плотности наночастиц оксидов никеля после обработки поверхности солнечного элемента импульсным отжигом. Повышение выходного напряжения до 7%, тока короткого замыкания до 28%, повышение КПД солнечных элементов на 3%. При мощности падающего излучения в 100 мВт/см², мощность кремниевого солнечного элемента с покрытием из наноразмерных частиц оксидов никеля повышается от 11000 до 15000 Вт (рис. 6), что составляет увеличение эффективности солнечного элемента на 11,2%.

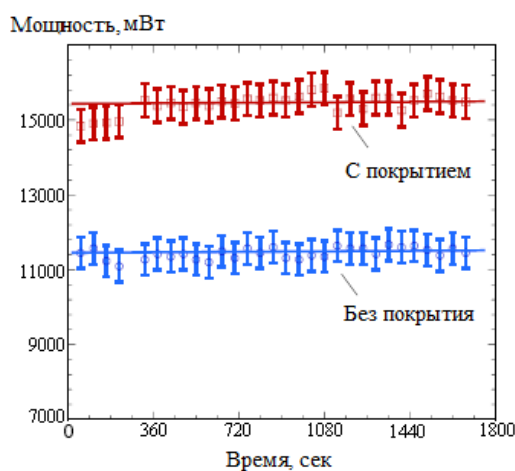


Рисунок 6 – Повышение мощности кремниевого солнечного элемента с покрытием из наноразмерных частиц оксидов никеля с плотностью $8 \cdot 10^4$ частиц/см²

Заключение

Разработана схема образования фуллеренов и сажи в богатых углеводородных пламенах с учетом давления, показано, что синтез в пламени фуллеренов и углеродных нанотрубок представляет альтернативу технологии к существующим методам синтеза в электрической дуге из графита. Изучено образование гидрофобной сажи в диффузионном пропан - кислородном пламени. Установлено, что при наложении электрического поля образуется супергидрофобная сажевая поверхность с углом смачивания свыше 170° . Установлена возможность синтеза двух-трех слоев графена в предварительно перемешанном пропан-кислород-аргонном пламени на никелевой подложке при времени экспозиции 5 минут. Определено, что предпочтительно помещать подложку в пламя под углом, не превышающем 30° . Показано, что без добавления аргона на подложке образуется 5-10 слоев графена. Нанесение на поверхность кремниевого солнечного элемента наночастиц оксида никеля, привело к повышению выходного напряжения холостого хода до 4-7 %, тока короткого замыкания до 20-28 %, что в совокупности привело к повышению КПД солнечных элементов на 2-3 %.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Литература

- 1 Drexler K.E. Nanosystems: molecular machinery, manufacturing and computation / New York: John Wiley & Sons, Inc. – 1992.
- 2 Нанотехнологии. Наноматериалы. Наносистемная техника. Мировые достижения / Под ред. П.П. Мальцева. – М.: Техносфера, 2008. – 432 Р.
- 3 W. F. Smith, J. Hashemi. Foundations of materials science and engineering / 5th Edition McGraw-Hill – 2010.
- 4 Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., and Smalley R.F. C₆₀: Buckminsterfullerene // Nature. – 1985. – Vol. 318, №. 6042. – P. 162-164.
- 5 Howard J.B. Fullerenes formation in flames // Symposium (International) on Combustion. – 1992. – V. 24, № 1. – P. 933-946.
- 6 Z.A. Mansurov, N.G. Prikhodko, T.T. Mashan, B.T. Lesbaev. The study of influence of electric field on soot formation at low pressure // Химическая физика. – 2006. – Т. 25, № 10. – С. 18-22.
- 7 Приходько Н.Г. Особенности образования фуллеренов и нанотрубок при горении углеводородов в электрическом поле: Дис. ... д-ра хим. наук / КазНУ им. аль-Фараби. – Алматы, 2010. – 170 с.
- 8 М. Нажипкызы, З.А. Мансуров, И.К. Пури, Т.А. Шабанова, И.А. Цыганова. Получение супергидрофобной углеродной поверхности при горении пропана // Нефть и газ – 2010. – №5 (59) . – С. 27-33.
- 9 Levesque A., Binh V.T., Semet V., guillot D., Filit R.Y., Brookes M.D. et al. Mono disperse carbon nanopearls an a foam-like arrangement: a new carbon nano-compound for cold cathodes // Thin Solid Folms. – 2004 – № 308-14 – P. 464-465.
- 10 Zhen Li, Hongwei Zhu, Dan Xie, et. all. Flame synthesis of few-layered graphene/graphite films. Chem.// Commun. – 2011. – № 47 – P. 3520–3522.
- 11 Nasir K. Memon, Stephen D. Tse, Jafar F. Al-Sharab, et. all. Flame synthesis of graphene films in open environments.// Carbon. – 2011 – № 49. – P.5064-5070.
- 12 Ауелханкызы М., Лесбаев Б.Т., Ченчик Д.И., Диханбаев К.К., Приходько¹ Н.Г., Таурбаев Т.И., Мансуров З.А., Савельев А.В. Улучшение параметров кремниевых солнечных элементов с применением наночастиц оксидов никеля, синтезированных в пламени // Горение и плазмохимия. – 2011. – Т. 9, № 4. – С. 257-264.
- 13 Mansurov Z.A., Aueylkhankyzy M., Lesbayev B.T., Chenchik D.I., Dikhanbaev K.K., Prikhodko N.G., Taurbaev T.I., Saveliev A.V. Increase of the Power of Solar Elements Based on Nanoparticles of Nickel Oxides Synthesized in Flame// Advanced Materials Research. – 2012. – Vol. 486– P. 140-144

З.А. Мансуров

Жалын процесінде наноматериалдарды синтездеу

Бұл жұмыста фуллерендердің, асагидрофобты күйенің, металл оксидтернің нанобөлшектері және қабатшалы графен қабықшаларының жалында түзілу процесінің нәтижелері көрсетілген. Фуллерендерді синтездеу нәтижесінде, инеден шыққан электрондар конустық көлемде шашырайды және де жалынның ішкі шетіне аз мөлшерде әсер ететіні анықталды. Ал сақиналы электродтардан шыққан электрон тек қана ішкі аймақты ғана емес, сонымен қатар жалынның шетін камтиды. Бұл фуллерендердің өсуіне әсер етеді. Гидрофобтық күйе диффузиондық пропан – оттек жалынында кремний және никель табақшаларында атмосфералық қысымда зерттелінді және никель табақшасының үстінде гидрофобтық күйеге электр өрісінің әсері анықталды. Электр өрісінің әсері күйенің түзілуіне табақша материалына байланысты емес екені анықталды. Күйе түзілу аймағы кемиді, центрден диаметрі 2,5-3 см аралығында 170⁰ бар асагидрофобтық күйе түзіледі. Қарама-қарсы пропан жалынында алынған никель оксидті нанобөлшектері бар күн элементтерінің фотоэлектрлік қасиеттері зерттелді. Никель оксидті нанобөлшектер күн энергиясының эффективті жұту қабілетін өсіреді. Кремний күн элементтерінің үстіне никель оксидті нанобөлшектерді отырғызғанда, оның бос жүріс кернеуі 7 %, қысқа тұйықталған ток 28 % және күн элементтерінің жалпы пайдалы әсер коэффициенті 3 % өсіреді. Қабатшалы графен қабықшаларын диффузионды пропан – оттек жалынында зерттеу нәтижесінде, графен қабықшалары 10 минут ішінде никель табақшасында 5-10 қабықшалы графен түзілетіні анықталды.

Кілттік сөздер: наноматериалдар, күлтүзілу, фуллерендер, графендер, металл тотығының нанобөлшектері.

Z.A. Mansurov

Synthesis of nanomaterials in the combustion process

Present original results in the synthesis of fullerenes, carbon black, and superhydrophobic metal oxide nanoparticles in hydrocarbon flames, as well as education in the flame of layered graphene films. In the synthesis of fullerenes was found, that the electrons emitted from the needle electrode, distributed in the volume of a cone, and to a lesser degree of influence on the outer edges of the flame, and the electrons emitted from the annular electrode is treated not only the inner region, but also the edge of the flame, which creates conditions for growth fullerenes. Studied the

formation of hydrophobic soot in the diffusion of propane - oxygen flame on the silicon and nickel substrates at atmospheric pressure and defined conditions for the formation of superhydrophobic carbon black on a nickel substrate from exposure to electric fields. It is established that the imposition of an electric field, regardless of the substrate material, deposition of soot narrows the field to the substrate, and a diameter of 2.5 - 3 cm from the center formed a diesel particulate superhydrophobic surface with wetting angle from above 170°. The research on graphene formation in propane-oxygen flame without adding argon exposure time 5 minutes on a nickel substrate is formed 5-10 graphene layers. Studied the photovoltaic properties of solar cells coated with nickel oxide nanoparticles synthesized in counterflow propane flame. Nanoparticles of nickel oxides contribute to the efficient absorption of light energy. Surfacing on the surface of a silicon solar cell of nickel oxide nanoparticles led to an increase in the output circuit voltage up to 7%, short circuit current up to 28%, which together led to an increase in solar cell efficiency by 3%.

Keywords: *nanomaterials, carbon black, fullerenes, graphenes, metal oxides nanoparticles.*

УДК 615.015.544.14(075.8)

С.Н. Аминов, А.Т. Шарипов, Ю.Г. Асланова, Д.О. Райимхужаева

Ташкентский фармацевтический институт, Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: sulfur.85@mail.ru

Коллоидно–химические аспекты улучшения дисперсности и противовоспалительной эффективности простой серной мази

Впервые показана возможность интенсификации помола очищенной серы – субстанции 33% - ной простой серной мази с помощью ПАВ – лаурилсульфата натрия (ЛС-Na), желатозы и их смесями. Диспергирующая активность ПАВ объяснена эффектом Ребиндера. Установлено, что эффект интенсификации помола зависит от природы ПАВ и располагается в следующий ряд: ЛС-Na < желатоза < смесь ЛС-Na:желатоза (1:4). Установлено, что между дисперсностью субстанции и противовоспалительной активностью серной мази имеется зависящая корреляция.

Ключевые слова: *лаурилсульфат натрия, желатоза, серная мазь, эффект Ребиндера, диспергирующая активность.*

Одним из важных факторов, улучшающих действия серосодержащих лекарственных средств, является степень дисперсности субстанции – очищенной серы [1,2]. В связи с этим в настоящем сообщении поставлена цель исследования влияния ПАВ на эффективность помола очищенной серы и установление зависимости «дисперсность – действие» на примере серной мази, полученной с использованием субстанции очищенной серы с различной степенью дисперсности.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служила сера очищенная, полученная из технической серы методом адсорбционной очистки [3]. Для разработки технологии измельчения очищенной серы в качестве интенсификатора помола были использованы лаурилсульфат натрия (ЛС-Na), желатоза, а также их смеси.

Помол очищенной серы производился в лабораторной шаровой мельнице. За время лабораторных экспериментов сохранялись постоянными: масса мелющих тел и продолжительность помола. Изменялся вид и концентрация ПАВ. Время помола как без добавок, так и с добавками было одинаковым – 60 минут. Эффективность ПАВ определялась по результатам ситового анализа. Как видно из таблицы 1, без ПАВ содержание фракции тонкого помола (<125 мкм) составляет 20,74%, а потери 29,30%, при остаточной влаге 0,022%.

При добавлении к размалываемой массе ЛС-Na в количестве 1, 2 и 3% (таблица 2) изменяется выход фракции тонкого помола, причем изменение зависит от концентрации добавляемого ЛС-Na. Наилучший результат был получен при добавлении 1 и 2% ЛС-Na, при этом количество мелкодисперсной фазы увеличивается почти на 10%, а потеря снижается в 16 раз. Увеличение количества ПАВ до 3% приводит к большой потере массы за счет роста прилипаемости содержимого.

Неожиданный результат получен при использовании в качестве добавки желатозы в количестве 1–5%. Как видно из таблицы 3, с ростом концентрации желатозы до 5% увеличивается количество фракции тонкого помола серы с 29,06 до 64,34% за счет уменьшения количества грубого помола

серы. Характерно, что с ростом концентрации ПАВ уменьшается количество потери, но немного возрастает остаточная влажность.

Таблица 1 – Фракционный состав очищенной серы после помола в шаровой мельнице в течение 60 минут (без ПАВ)

| Показатели и их единицы измерения | Результаты |
|-----------------------------------|------------|
| Фракционный состав, мкм, % | |
| + 500 | - |
| - 500 + 300 | 12,73 |
| - 300 + 200 | 43,86 |
| -200 + 100 | 22,64 |
| -125 | 20,77 |
| Остаточная влажность, % | 0,022 |
| Потеря, % | 29,30 |

Таблица 2 – Влияние количества ЛС-На на выход фракционного состава очищенной серы в процессе помола

| Показатели и их единицы измерения | Лаурилсульфонат натрия, % | | |
|-----------------------------------|---------------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 |
| | Результаты | | |
| Фракционный состав, мкм, % | | | |
| + 500 | - | - | - |
| - 500 + 300 | 2,72 | 4,30 | 21,10 |
| - 300 + 200 | 32,58 | 32,30 | 38,67 |
| - 200 + 100 | 32,36 | 33,90 | 23,82 |
| -125 | 32,34 | 29,50 | 16,41 |
| Остаточная влажность, % | 0,084 | 0,022 | 0,232 |
| Потеря, % | 4,46 | 1,79 | 17,15 |

В таблице 4 приведены результаты исследования совместного влияния добавки ЛС-На и желатозы. Из таблицы видно, что при соотношении ЛС-На и желатозы по 2,5%; 2 и 3%; а также 1,5 и 3,5%, и 1 и 4% от массы серы наблюдается эффект синергизма при соотношении ЛС-На 1% + желатозы 4%, количество самой мелкой фракции (125 мкм) серы возрастает от 56,86 до 70,23%. Причем, одновременно уменьшается потеря от 3,4 до 1,9%, тогда как при использовании 4% чистой желатозы в качестве добавки, количество мелкой фракции на 15% ниже а потеря, составляет 8,76%, т.е. в 4 раза больше по сравнению совместно использованной добавкой. Таким образом, добавки ЛС-На и желатозы при совместном использовании в соотношении 1:4 улучшают размалываемость дисперсий серы.

Следует отметить, что влияние добавки на размалываемость дисперсии серы начинает проявляться уже после первых 5 минут помола и возрастает по мере повышения дисперсности серы. При изучении процесса измельчения дисперсии серы с различными ПАВ было установлено, что в начальной стадии процесса зависимость изменения в дисперсиях серы менее 125 мкм от времени помола близка к прямолинейной.

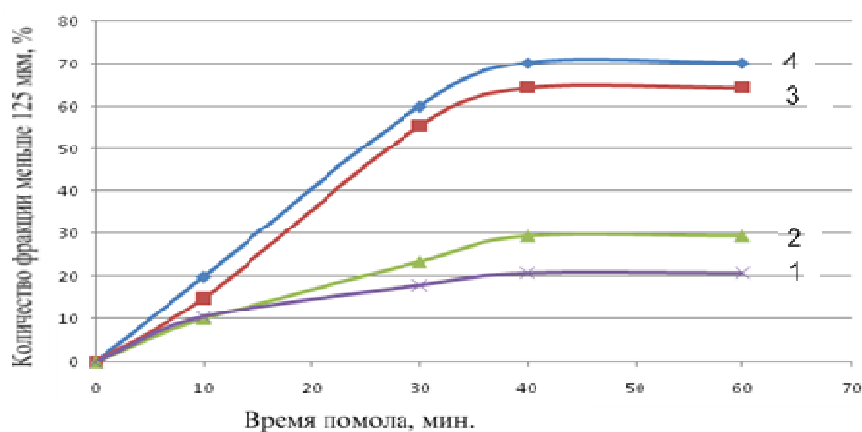
По мере роста дисперсности (после 40 мин) скорость процесса измельчения снижается. Это связано с усилением поверхностного взаимодействия разрушаемых частиц, а также, с тем, что с уменьшением размеров частиц в них снижается количество пор, трещин и т. д. В связи с чем, зависимость все больше отклоняется от прямолинейной.

Таблица 3– Влияние количества желатозы на выход фракционного состава очищенной серы в процессе помола

| Показатели и их единицы измерения | Желатоза, % | | | | |
|-----------------------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | Результаты | | | | |
| Фракционный состав, мкм, % | | | | | |
| + 500 | - | - | - | - | - |
| - 500 + 300 | 1,72 | 0,82 | 1,13 | 0,93 | 0,48 |
| - 300 + 200 | 27,34 | 23,03 | 26,05 | 23,88 | 14,00 |
| -200 + 100 | 41,88 | 26,74 | 19,26 | 19,32 | 21,18 |
| -125 | 29,06 | 49,41 | 53,56 | 55,87 | 64,34 |
| Остаточная влажность, % | 0,136 | 0,108 | 0,306 | 0,325 | 0,411 |
| Потеря, % | 21,19 | 12,02 | 14,30 | 8,76 | 9,83 |

Таблица 4 – Влияние количества ЛС-На и желатозы на выход фракционного состава очищенной серы в процессе помола

| Показатели и их единицы измерения | ЛС-На 2,5% + Желатоза 2,5% | ЛС-На 2% + Желатоза 3% | ЛС-На 1,5% + Желатоза 3,5% | ЛС-На 1% + Желатоза 4% | ЛС-На 0,5% + Желатоза 4,5% |
|-----------------------------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|
| | Результаты, % | | | | |
| Фракционный состав, мкм,% | | | | | |
| + 500 | - | - | - | - | - |
| - 500 + 300 | 3,38 | 1,84 | 3,56 | 1,30 | - |
| - 300 + 200 | 25,96 | 26,95 | 30,10 | 21,68 | 20,70 |
| -200 + 100 | 13,80 | 5,99 | 17,15 | 6,79 | 31,70 |
| -125 | 56,86 | 65,22 | 49,19 | 70,23 | 47,60 |
| Остаточная влажность, % | 0,335 | 0,401 | 0,416 | 0,323 | 0,397 |
| Потеря, % | 3,4 | 4,6 | 1,9 | 1,9 | 1,9 |



1 – без ПАВ; 2 – ЛС-На (2%); 3 – желатоза (5%); 4 – ЛС-На (1%) + желатоза (4%)

Рисунок 1 – Кривые кинетики измельчения очищенной серы в зависимости от вида ПАВ при оптимальной концентрации

Из рисунка 1 видно, что смесь ЛС-Na и желатозы в процентном соотношении 1:4 проявляет наилучший эффект Ребиндера.

С целью выявления зависимости «дисперсность – действие» изучено влияние мазей очищенной серы разной степени помола на течение воспалительной реакции, вызванной у экспериментальных животных. Противовоспалительное действие полученных мазей изучено на 80 мышах массой 20,0–24,0 г, разделенных на соответствующие группы. Эксперименты проводились по методу [4]. Испытуемые мази наносили на лапку мышей 2 раза в течение 2-х дней в следующем порядке:

1 группа: контроль, смазывали маслом + инъекция формалина.

2 группа: 33% серная мазь, изготовленная на субстанции диспергированной смесью желатозы + ЛС-Na + инъекция формалина.

3 группа: 33% серная мазь, изготовленная на субстанции диспергированной в присутствии ЛС-Na + инъекция формалина.

4 группа: 33% серная мазь, изготовленная на субстанции диспергированной в присутствии желатозы + инъекция формалина.

5 группа: 33% серная мазь, производства «Алтайвитамины» Россия (сравнительный образец) + инъекция формалина.

После второго нанесения испытуемых препаратов внутримышечно инъектировали 0,1 мл 2,5% раствора формалина в правую заднюю лапку опытных животных. Через 14 часов после инъекции формалина производили ампутацию обеих лапок и определяли массу лапок гравиметрически. Противовоспалительный эффект рассчитывали согласно [4]. Оценку системного действия испытуемых веществ проводили по изменению массы вилочковой железы и селезенки, которую измеряли в миллиграммах. Результаты обрабатывались методом вариационной статистики с вычислением критерия Стьюдента [5]. В контрольном опыте было выявлено, что инъекция флогенного агента-формалина вызывает увеличение массы лапки на 69,0% при сравнении со здоровой стороной. При этом уменьшается и масса вилочковой железы – тимуса до 33,6 мг против 43,0 мг, увеличивается масса селезенки до 170,3 мг, против 165,0 мг.

Таблица 5 – Влияние препаратов очищенной серы на формалиновое воспаление ($M \pm m$, $n=8$)

| Условия опыта, дозы в мг/кг | Увеличение массы лапки, % | Противовоспалительный эффект, в % | Масса тимуса, мг | Масса селезенки, мг |
|--|---------------------------|-----------------------------------|------------------|---------------------|
| Здоровые | 00 | 00 | 43,0 ± 3,4 | 165,0 ± 5,4 |
| Контроль (формалин) | 51,6 ± 8,2 | -- | 34,0 ± 2,1 | 111,6 ± 8,1 |
| Мазь, изготовленная на основе субстанции ЛС-Na +желатоза (1:4) | 16,3 ± 2,4* | 35,3↓ | 40,0 ± 3,4 | 158,0 ± 2,5 |
| Мазь, изготовленная на основе субстанции +ЛС-Na (2%) | 17,9 ± 2,0 * | 33,7↓ | 24,6 ± 3,3 | 154,6 ± 7,2 |
| Мазь, изготовленная на основе субстанции +желатоза (5%) | 29,3 ± 2,5* | 28,3↓ | 26,3 ± 3,4 | 95,3 ± 6,6 |
| Сравнительный образец | 37,3 ± 3,4* | 14,3↓ | 32,3 ± 3,3 | 105,6 ± 7,3 |
| Примечание: *- достоверность различий при $P < 0,05$ по отношению к контролю | | | | |

Из данных таблицы 5 видно, что самый высокий противовоспалительный эффект (35,3%) проявляет серная мазь, где в качестве субстанции была использована очищенная сера с содержанием самой мелкой фракции <–125 мкм (70,23%). При этом масса тимуса и селезенки была близка к массе здоровых животных 40,0 и 158,0 мг.

При сравнении данных полученных в этой серии опытов видно, что аптечный образец серной мази проявил слабую активность, уменьшил отек всего на 14,3%, в то время как, мази полученные на основе субстанции с добавкой ЛС-Na и желатозы уменьшали отек на 33,7% и 28,3% соответственно.

Следовательно, противовоспалительная активность 33%-ной серной мази зависит от дисперсности субстанции и добавляемых ПАВ.

Таким образом, впервые показана возможность интенсификации помола очищенной серы – субстанции 33% - ной простой серной мази с помощью ПАВ – лаурилсульфата натрия (ЛС-Na), желатозы и их смесями. Диспергирующая активность ПАВ объяснена эффектом Ребиндера. Установлено, что эффект интенсификации помола зависит от природы ПАВ и располагается в следующий ряд: ЛС-Na<желатоза<смесь ЛС-Na:желатоза (1:4). Установлено, что между дисперсностью субстанции и противовоспалительной активностью серной мази имеется зависимая корреляция.

Литература

- 1 Быков В.А. и др. Фармацевтическая технология: руководство к лабораторным занятиям: учеб. пособие.– М.: ГЭОТАР Медиа, 2009. – 304 с.
- 2 Сергеев Г.Б. Нанохимия: учебное пособие / Г.Б. Сергеев. –3-е изд. – М.: КДУ. 2009. – 336 с.
- 3 Патент РУз № IAP 03824 Способ получения очищенной серы // Юнусходжаев А.Н., Аминов С.Н., Шарипов А.Т., Чулпанов К.А. официальный бюллетень 2008, №12, с. 36.
- 4 Беленький М.Л. Элементы количественной оценки фармакологического эффекта. – Л.: Медгиз, 1963. – 152 с.
- 5 Доклинические исследования лекарственных средств (методические рекомендации). – Киев, 2002. – 566 с.

С.Н. Аминов, А.Т. Шарипов, Ю.Г. Асланова, Д.О.Райимхужаева

Қарапайым күкірт майының диспертігі мен оның қабынуды болдырмау қасиетін жақсартудың коллоидтық-химиялық мәселелері

Бұл жұмыста алғаш рет тазартылған күкіртті – 33 %-дық қарапайым күкірт майы субстанциясын ұнтақтау процесін беттік-активті заттар (БАЗ) – натрийдың лаурил сульфаты (ЛС-Na), желатозалар және олардың қоспалары көмегімен жеделдету мүмкіндігі қарастырылды. БАЗ-ң диспергациялау активтілігі Ребиндер эффектісімен түсіндірілді. Тәжірибе барысында БАЗ-ң күкіртті ұнтақтау процесін жеделдету мүмкіндігі оның табиғатына байланысты екендігі анықталды және аталмыш БАЗ өздерінің активтіктері бойынша мынадай қатар түзеді: ЛС-Na<желатоза< ЛС-Na:желатоза қоспасы (1:4). Субстанцияның диспертігі мен күкірт майының қабынуға қарсы тұру активтігі арасында тікелей басланыс бар екендігі анықталды.

Кілттік сөздер: *натрий лаурилсульфаты, желатоза, күкірт майы, Ребиндер эффектісі, диспергациялау активтілігі.*

S.N. Aminov, A.T. Sharipov, Yu. G. Aslanova, O.D. Rayimhodjayeva

Colloid-chemical aspects of improving the dispersity and antiinflammatory activity of simple sulfur ointment

For the first time the possibility of intensifying the grinding process of pure sulfur (a substance of 33% sulfur ointment) with the use of surfactant – sodium lauryl sulfate (LS-Na), gelatosa and their mixture was shown. The dispersing activity of surfactant is explained with Rehbinder effect. It was found out that efficiency of intensification of grinding process depends on the nature of surface active substances, and can be placed in the following row: LS-Na < gelatosa < mixture of LS-Na and gelatosa (1:4). It was determined that there was a depending correlation between dispersity of the substance and anti-inflammatory activity of sulfur ointment.

Keywords: *sodium lauryl sulfate, gelatosa, sulfur ointment, Rehbinder effect, dispersing activity.*

¹Е.М. Шайхутдинов, ²К.Б. Мусабеков, ³К.Ж. Абдиев*, ¹А.Ж. Женисова

¹Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, Казахстан, г. Алматы

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

³Казахстанско-Британский технический университет, Казахстан, г. Алматы

E-mail: *abdiyev_almaty@rambler.ru

Поверхностная активность сополимеров на основе 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и Винилбутилового эфира

В работе на примере адсорбции сополимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты с винилбутиловым эфиром (Н-АМС-ВБЭ) на границе раздела вода-воздух рассмотрены пути создания новых высокомолекулярных ПАВ с регулируемыми поверхностно-активными свойствами. Установлено, что изменяя мольный состав (гидрофильно-липофильный баланс макромолекулы) сополимера можно создать полимерный ПАВ с определенными поверхностно-активными свойствами.

Ключевые слова: *поверхностная активность, высокомолекулярные поверхностно-активные вещества, поверхностное натяжение, стандартная свободная энергия адсорбции.*

Водорастворимые высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (ВМПАВ) благодаря удачному сочетанию физико-химических свойств высокомолекулярных соединений и низкомолекулярных поверхностно-активных веществ находят широкое применение в различных областях промышленности в качестве регуляторов устойчивости дисперсных систем, структурообразователей, деэмульгаторов, сгустителей, пенообразователей, флотореагентов и т.д. Однако ныне известные ВМПАВ не всегда соответствуют требованиям, предъявляемым к ним, из-за низкой эффективности и дороговизны. В связи с этим создание новых эффективных ВМПАВ с управляемыми коллоидно-химическими свойствами на базе доступных промышленных мономеров, полимеров и ПАВ и расширение их ассортимента является важной и актуальной задачей.

Данная проблема может быть решена целенаправленным синтезом новых ВМПАВ с управляемыми поверхностно-активными свойствами на базе промышленных мономеров и разработкой методики регулирования поверхностно-активных свойств ВМПАВ с помощью реакций интерполимерного комплексообразования.

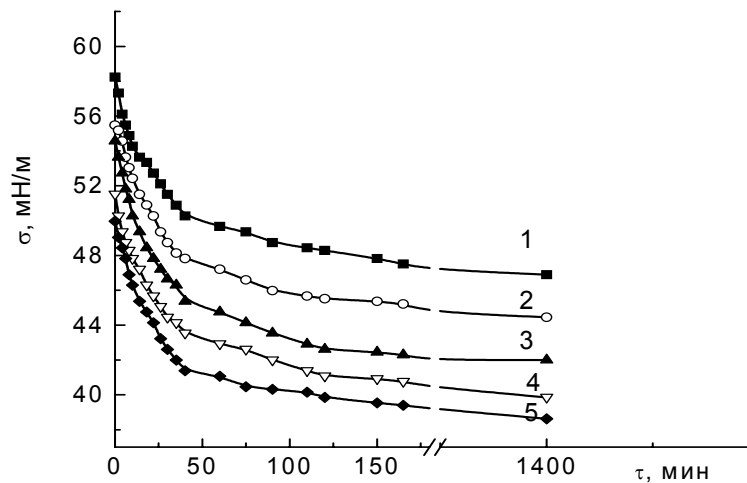
Продукты интерполимерных реакций - полимер-полимерные комплексы (поликомплексы), обладающие совокупностью новых, не присущих индивидуальным компонентам свойств, представляют собой новые полимерные ПАВ. В этой связи установление основных закономерностей изменения поверхностно-активных свойств водорастворимых полимеров в результате интерполимерных реакций комплексообразования открывает широкие перспективы эффективного регулирования поверхностных свойств известных ВМПАВ.

Среди мономеров, выпускаемых в промышленном масштабе, особый интерес представляет 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота (Н-АМС), благодаря наличию уникальных свойств, присущих полимерам на его основе. В частности, водорастворимые полимеры на основе Н-АМС обладают хорошей флокулирующей [1,2], адгезивной [3], загущающей [4] и комплексообразующей [5] способностями.

В данной работе изучена адсорбция сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропан-сульфоновой кислоты с винилбутиловым эфиром (Н-АМС-ВБЭ) с различным составом (таблица 1) на границе раздела вода-воздух.

Методики синтеза и очистки гомополимеров Н-АМС и сополимеров Н-АМС-ВБЭ и измерения поверхностного натяжения водных растворов полимеров рассмотрены в [6].

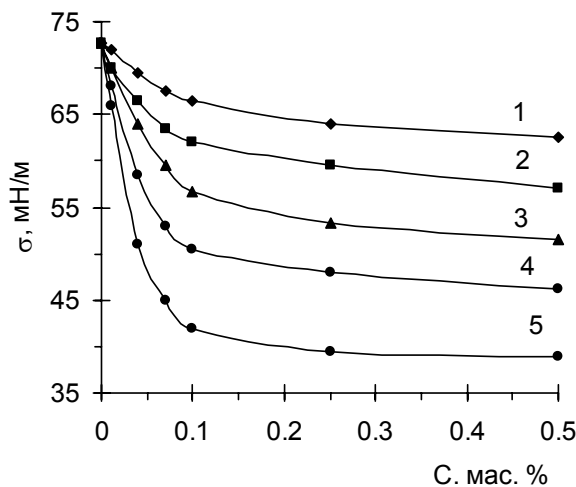
На рисунке 1 представлена кинетика снижения поверхностного натяжения (σ) водных растворов сополимера Н-АМС-ВБЭ. Из рисунка видно, что равновесные значения σ растворов устанавливаются в течение нескольких часов, что характерно для ВМПАВ [7].



1 - 0.01; 2 - 0.04; 3 - 0.07; 4 - 0.1; 5 - 0.5. T=298 K;
 Характеристическая вязкость сополимера в растворе 0.1 мас. %
 NaCl $[\eta]=0.35$ дл/г

Рисунок 1 – Кинетика снижения поверхностного натяжения водных растворов сополимера Н-АМС-ВБЭ (СПЛ-3) от времени при различных концентрациях раствора (мас. %)

Из равновесных значений (после 24 часов) σ построены изотермы поверхностного натяжения растворов сополимеров (рисунок 2).



СПЛ-1 (3); СПЛ-2 (4) и СПЛ-3 (5).

Рисунок 2 – Изотермы поверхностного натяжения водных растворов поли-Na-AMC (1), поли-N-AMC (2) и сополимера Н-АМС-ВБЭ (3-5) с различным составом при 298 К

На этих рисунках представлены также изотермы $\sigma=f(c)$ гомополимеров – поли-N(Na)-AMC.

Как видно из рисунка, кривые зависимости $\sigma = f(c)$ сополимеров лежат ниже кривых изотерм гомополимеров.

Это свидетельствует о большей поверхностной активности сополимеров по сравнению с гомополимерами. Следовательно, можно констатировать, что введение мономера ВБЭ в состав поли-N-AMC приводит к увеличению поверхностной активности полимера.

Таблица 1 – Влияние состава сополимера Н-АМС-ВБЭ на характеристическую вязкость его водного раствора.

| Состав сополимера, мол. % | | Характеристическая вязкость [η], дл/г * | Обозначение сополимера |
|---------------------------|-----|--|---------------------------|
| Н-АМС | ВБЭ | | |
| 98 | 2 | 0.95 | СПЛ-1 |
| 84 | 16 | 0.62 | СПЛ-2 |
| 70 | 30 | 0.35 | СПЛ-3 |

*Характеристическая вязкость определена в водном растворе 0.1 мас. % NaCl при температуре 298 К.

Из изотерм $\sigma = f(c)$ определены значения поверхностной активности полимеров по Ребиндеру в расчете на моль мономерных звеньев и метиленовых (метильных) групп:

$$g = \lim\left(-\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0} \quad (1)$$

Число метиленовых (метильных) групп в составе сополимера рассчитано с учетом его мольного состава. Расчетные значения поверхностной активности представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические параметры адсорбционных слоев гомополимеров Н-АМС и сополимеров Н-АМС-ВБЭ при 298 К

| Вещество | $g \cdot 10^{-3},$ $\frac{мН \cdot м^{-1}}{осн. - кмоль \cdot м^{-3}}$ | Число метиленовы х групп | $g \cdot 10^{-3},$ $\frac{мН \cdot м^{-1}}{осн. - кмоль \cdot м^{-3}}$ на $\sim CH_2 \sim$ группу | $\Delta_{ads}G^0_{298},$ $\frac{кДж}{осн. - моль}$ | $\Delta_{ads}G^0_{298},$ $\frac{кДж}{осн. - моль}$ на $\sim CH_2 \sim$ группу |
|------------|---|--------------------------------|--|---|--|
| | Поли-На-АМС | | 1.5±0.3 | 6.0 | 0.3±0.3 |
| Поли-Н-АМС | 2.6±0.3 | 6.0 | 0.4±0.3 | -19.4±0.1 | -3.2±0.1 |
| СПЛ-1 | 4.8±0.3 | 6.0 | 0.8±0.3 | -21.0±0.1 | -3.5±0.1 |
| СПЛ-2 | 7.1±0.2 | 6.0 | 1.2±0.2 | -22.0±0.1 | -3.7±0.1 |
| СПЛ-3 | 10.5±0.3 | 6.0 | 1.8±0.3 | -22.9±0.1 | -3.8±0.1 |

Из таблицы следует, что поверхностная активность уменьшается в ряду: сополимер Н-АМС-ВБЭ > поли-Н-АМС > поли-На-АМС, что может быть объяснено снижением гидрофобности полимеров в данном ряду. При этом с ростом содержания ВБЭ в составе сополимера Н-АМС-ВБЭ также обнаруживается повышение его g .

Таким образом, на основании полученных данных можно делать следующее заключение: с ростом мольного содержания мономера ВБЭ в составе сополимера Н-АМС-ВБЭ усиливается его поверхностная (адсорбционная) активность.

Для выявления причин и механизма изменения поверхностной активности сополимеров рассчитаны значения стандартной свободной энергии адсорбции ($\Delta_{ads}G^0_{298}$), т.к. она является одной из важных характеристик самопроизвольного накопления вещества на границе раздела фаз и служит мерой стремления поверхностно-активных молекул к адсорбции. Существует несколько методов расчета свободной энергии адсорбции, которые дают практически одинаковые результаты [8-10]. Одним из них является оценка $\Delta_{ads}G^0_{298}$, из значения поверхностной активности ПАВ по Ребиндеру [8,9]. При этом необходимым условием является выбор определенного стандартного состояния объемной и поверхностной фаз, т.к. от этого зависит абсолютное значение свободной энергии адсорбции. Если зафиксировать стандартное состояние в системе раствор ПАВ-поверхность раздела фаз как $a = 1$ кмоль / м³ и $\pi = 1$ мН / м (где a - активность и $\pi = -\Delta\sigma$ - поверхностное давление), то стандартное значение свободной энергии адсорбции можно записать в следующем виде [8-10]:

$$\Delta_{ads}G^0 = -R T \ln K_p = -R T \ln (\pi / a), \quad (2)$$

где K_p - константа равновесия адсорбции; π и a - равновесные значения поверхностного давления и активности, соответственно; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная

температура. В области идеального поведения поверхностного слоя (область Генри) существует линейная зависимость между двумерным давлением и поверхностной активностью ПАВ ($\pi = g \cdot a$) [11], а активность можно считать равной концентрации ПАВ в растворе.

Следовательно, поверхностную активность по Ребиндеру можно представить в виде:

$$g = -(d\sigma / dC)_{C \rightarrow 0} = (d\pi / dC)_{C \rightarrow 0} \cong \pi^*/C^*, \quad (3)$$

а стандартную свободную энергию адсорбции как

$$\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298} = -R T \ln g. \quad (4)$$

В настоящей работе с помощью уравнения (4) рассчитаны значения стандартной свободной энергии адсорбции (со)полимеров и гомополимеров Н-АМС при 298 К (таблица 2). Из таблицы следует, что значение стандартной свободной энергии адсорбции сополимеров Н-АМС-ВБЭ намного меньше $\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298}$ для гомополимеров (поли-Н-АМС и поли-На-АМС). Следовательно, можно утверждать, что с точки зрения термодинамики адсорбция сополимеров является более выгодным процессом, чем адсорбция гомополимеров.

В таблице 2 представлены также средние числа углеводородных ($\sim\text{CH}_2\sim$ и $\sim\text{CH}_3$) групп в составе повторяющихся мономерных звеньев (со)полимеров с учетом их мольных составов и значения стандартной свободной энергии адсорбции в расчете на один моль метиленовых (метильных) групп. Как видно из таблицы, абсолютное значение $\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298}$, в расчете на моль метиленовых (метильных) групп гомополимеров Н-АМС, составляет $3.0 \div 3.2$ кДж/моль, а для сополимеров Н-АМС-ВБЭ оно несколько больше и равно $3.5 \div 3.8$ кДж/моль. При этом с ростом мольного содержания ВБЭ в составе сополимера абсолютное значение $\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298}$ также увеличивается. Известно [8,9], что для неионогенных ПАВ увеличение длины углеводородного радикала на одну $\sim\text{CH}_2\sim$ группу приводит к возрастанию абсолютного значения $\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}_{298}$ на границе раздела вода-воздух на ~ 2.5 кДж/моль при 298 К. В то же время для ионогенных ПАВ выигрыш стандартной свободной энергии адсорбции при указанной температуре составляет $1.6 \div 1.7$ кДж/моль. Столь заметное по сравнению с низкомолекулярными ПАВ снижение значения стандартной свободной энергии адсорбции для исследованных нами (со)полимеров может быть объяснено возможностью адсорбции одновременно большого количества сегментов макроцепи на межфазной границе, т.е. кооперативным характером адсорбции полимерных макромолекул. В результате этого, благодаря взаимному влиянию сегментов усиливаются адсорбционные активности мономерных звеньев сополимеров.

Литература

- 1 Куренков В.Ф., Шарапова З.Ф., Хайруллин М.Р. Влияние молекулярных характеристик натриевой соли сополимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с N – винилпирролидоном на флокулирующие свойства //Журн. приклад. хим. - 1999. - Т. 72. - Вып. 8. - С. 1374-1378.
- 2 Куренков В.Ф. Полиакриламидные флокулянты // Соросовский образов. журн. - 1997. - № 7. - С. 57-63.
- 3 Шевцова С.А., Борханова Т.А., Желонкина Т.А., Куренков В.Ф. Антистатические и адгезионные свойства сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с N-винилпирролидоном //Материалы конфер. «III Кирпичниковские чтения». – Казань: Изд. КГТУ, 2003. - С. 303-311.
- 4 Куренков В.Ф., Сироткин Р.О., Берячкова Е.А., Хайруллин М.Р. Сополимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с N-винилпирролидоном в водных растворах //Журн. приклад. хим. - 1998. - Т. 71. - Вып. 9. - С. 1533-1537.
- 5 Куренков В.Ф., Шевцова С.А., Антонович О.А., Hartan H.-G., Лобанов Ф.И. Свойства комплексов сополимеров акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с поливиниловым спиртом и формальдегидом // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. - 2004. - Т. 5, № 3. - С. 39-41.
- 6 Абдиев К.Ж. Коллоидно-химические аспекты создания высокомолекулярных поверхностно-активных веществ на основе некоторых виниловых мономеров и интерполимерных реакций. Диссер... доктора хим. наук. – Алматы: КазНУ им. аль-Фараби, 2010. – 261 с.
- 7 Мусабеков К.Б., Жубанов Б.А., Измайлова В.Н., Сумм Б.Д. Межфазные слои полиэлектролитов (Синтетические полимеры). – Алма-Ата: Наука, 1987. – 112 с.
- 8 Бабак В.Г., Анчиполовский М.А., Вихорева Г.А., Лукина И.Г. Механизм синергетического действия бромида тетрадецилтриметиламмония и карбоксиметилхитина, образующих комплексы ПАВ - полиэлектролит,

на поверхностное натяжение их смешанных водных растворов //Коллоид. журн. - 1996. - Т. 58. - № 2. - С. 155-162.

9 Бабак В.Г., Павлова А.Н., Свитова Т.Ф., Даниленко А.Н., Егоров В.В., Варламова Е.А. Бабак В.Г., Павлова А.Н., Свитова Т.Ф., Даниленко А.Н., Егоров В.В., Варламова Е.А. Поверхностные свойства и мицеллообразование в водных растворах гомологического ряда катионных поверхностно-активных мономеров // Коллоид. журн. - 1996. - Т. 58, № 1. - С. 5-12.

10 Бабак В.Г. Коллоидная химия в технологии микрокапсулирования. - Свердловск: Изд. Уральского ун-та, 1991. - Ч. 1. - 168 с.

11 Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 2006. - С. 96-110.

Е.М. Шайхутдинов, Қ.Б. Мұсабеков, Қ.Ж. Әбдиев, А.Ж. Жәнісова
**2-акриламид-2-метилпропансульфон қышқылы мен винилбутил
эфірі негізіндегі сополимерлердің беттік-активтігі**

Аталмыш жұмыста 2-акриламид-2-метилпропансульфон қышқылының винилбутил эфирімен сополимерлерінің (Н-АМС-ВБЭ) су-ауа фазааралық бөлу бетінде адсорбциясын зерттеу арқылы беттік-активтік қасиетін реттеуге болатын жоғары молекулалық БАЗ-ды синтездеу мүмкіндігі қарастырылған. Зерттеу нәтижесінде Н-АМС-ВБЭ сополимерінің мольдік құрамын (гидрофильдік-липофильдік балансын) өзгерте отырып беттік-активтік қасиеті алдын-ала белгілі полимерлік БАЗ синтездеуге болатындығы дәлелденді.

Кілттік сөздер: беттік активтілік, жоғары молекулалық қосылыстар, беттік-активтік заттар, беттік керілу, адсорбцияның стандарттық бос энергиясы.

Е.М. Shaikhutdinov, K.B. Musabekov, K.Zh. Abdiyev, A.Zh. Zhenisova
**Surface-activity of the copolymers on the base of 2-acrylamido-
2-methylpropanesulfonic acid and vinyl buthyl ether**

On the example of adsorption of copolymer of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid with vinyl butyl ether (H-AMS-VBE) at the water-air it was considered the creation of high molecular surfactants with adjustable surface-active properties. It was found that the polymeric surfactants with the certain surface-active properties can be created by changing the molar composition of copolymer (by regulating of the hydrophilic-lipophilic balance of the macromolecule).

Keywords: surface activity, high molecular compounds, surfactants, surface tension, standard free energy of adsorption.

УДК 541.64:678.744

¹С.Б. Айдарова*, ¹А.А. Шарипова, ²К.Б. Мусабеков, ²М.О.Исахов, ³Р. Миллер

¹Международный институт послевузовского образования “Excellence PolyTech”, Казахстан, г. Алматы

¹Казахский национальный технический университет имени К.И.Сатпаева, Казахстан, г. Алматы

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

³Институт им. Макса Планк, Германия, Потсдам/Гольм

*E-mail: zvezda.s.a@gmail.com

**Эллипсометрическое исследование смешанных адсорбционных слоев
полиаллиламиногидрохлорида с додецилсульфатом натрия на границе раздела
фаз вода/воздух**

В данной работе исследовано методом тензиометрии поверхностное натяжение смеси ПААХ-ДДСNa, методом эллипсометрии определены адсорбция и толщина смешанного адсорбционного слоя ПААХ-ДДСNa на границе раздела фаз вода/воздух. Изотерма поверхностного натяжения коррелирует с кривой эллипсометрического параметра смешанных адсорбционных слоев ПААХ-ДДСNa. Показано, что с увеличением концентрации ПАВ адсорбция и толщина смешанного адсорбционного слоя ПААХ-ДДСNa увеличивается до 3 нм.

Ключевые слова: полиэлектролит, ПАВ, эллипсометрия, поверхностное натяжение, изотерма адсорбции.

Введение

Бинарные растворы полимеров и поверхностно-активных веществ (ПАВ) широко используются в различных отраслях промышленности вследствие способности регулировать свойства дисперсных систем за счет их особого поведения на различных границах раздела фаз. Для объяснения поведения смесей полимеров и ПАВ на границе вода/воздух широко используется классический метод поверхностного натяжения. Однако данные, полученные методом поверхностного натяжения трудно интерпретировать, поэтому для понимания поверхностных свойств смеси дополнительно используются другие методы, такие как эллипсометрия, измерение электрокинетического потенциала (дзета-потенциал), динамическое светорассеяние и другие [1-6].

Эллипсометрия позволяет исследовать процессы формирования адсорбционного слоя без прямого контакта с образцом, анализируя только поляризационное состояние света (луча), отраженного от поверхности образца. Изменение поляризационного состояния описывается двумя углами Δ и Ψ , которые характеризуют способность поверхности отражать свет по-разному, поляризуя перпендикулярно и параллельно плоскости.

В свете вышеизложенного, представлял интерес исследование смешанных межфазных слоев катионного полиэлектролита полиаллиламиногидрохлорида с анионным ПАВ додецилсульфатом натрия на границе с воздухом методами поверхностного натяжения и эллипсометрии.

Экспериментальная часть

Объекты и методы исследования

В качестве катионного полиэлектролита использован полиаллиламиногидрохлорид (ПААХ) с молекулярной массой $M_n = 5,6 \cdot 10^4$ производства "Aldrich" (Германия). Концентрация полиэлектролита оставалась неизменной и составляла 10^{-2} осново-моль/л.

В качестве мицеллообразующего ПАВ использован анионоактивный ПАВ додецилсульфат натрия $C_{12}H_{25}SO_4Na$ (ДДСNa, фирмы "Aldrich" (Германия) марки «х.ч»). На экспериментальных изотермах поверхностного натяжения не обнаружен минимум, свидетельствующий об отсутствии поверхностно-активных примесей.

Поверхностное натяжение смеси ПААХ-ДДСNa измеряли методом анализа формы капли и пузырька на приборе РАТ-1 (фирма «SINTERFACE», Берлин, Германия) принцип которого был подробно описан в [7,8]. Поверхностное натяжение сверхчистой MilliQ воды на границе с воздухом составляло 72,5 мН/м при комнатной температуре (22 °С).

Эллипсометрические измерения производились на эллипсометре Multiskop «Optrel» (Germany) ($\lambda = 532$ нм, $\varphi = 54.1^\circ$). Схема прибора и процедура расчета толщины адсорбционного слоя описаны в работах [9-11].

Теоретические модели

Анализ зарубежной литературы показал, что существуют несколько теоретических моделей для интерпретации экспериментальных данных эллипсометрии, такие как однослойная, осажденная и сжатая двухслойная модели. Для обработки описания межфазных параметров используется в основном однослойная (гомогенный слой) модель [12].

Анализ экспериментальных данных эллипсометрии, основанный на теоретическом моделировании гомогенного межфазного слоя позволяет определить поверхностную концентрацию по уравнению

$$\Gamma_{\text{elli}} = d(n_1 - n_{H_2O}) / (\delta n / \delta c) \quad (1)$$

где n_1 и n_{H_2O} – показатель преломления исследуемого вещества и воды, соответственно, $(\delta n / \delta c)$ – инкремент показателя преломления, который можно измерить экспериментально либо рассчитать.

Согласно двухслойной модели для определения диэлектрической постоянной двух слоев используются две эффективные средние приближения Винера и Максвелла-Гарнетта.

Согласно уравнению Винера, если изменения диэлектрической постоянной с увеличением концентрации постоянной, то первый слой характеризуется толщиной $R-h$ и диэлектрическая постоянная равна:

$$\varepsilon_{1,1} = \phi \frac{V_{sa}}{V_{ca}} \varepsilon_{SiO_2} + \left(1 - \phi \frac{V_{sa}}{V_{ca}}\right) \varepsilon_{air}; \quad (2)$$

Тогда как второй слой характеризуется толщиной $R+h$ и диэлектрическая постоянная равна:

$$\varepsilon_{1,2} = \phi \frac{V_{sw}}{V_{cw}} \varepsilon_{SiO_2} + \left(1 - \phi \frac{V_{sw}}{V_{cw}}\right) \varepsilon_{H_2O}; \quad (3)$$

где $V_{sa} = p[2/3R^3 - (R^2h - h^3/3)]$ и $V_{sw} = p[2/3R^3 + (R^2h - h^3/3)]$ –объемные доли на границе раздела фаз воздух и вода, соответственно.

Согласно уравнению Максвелла-Гарнетта:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_A \frac{\varepsilon_B(1 + 2f_B) - \varepsilon_A(2f_B - 2)}{\varepsilon_A(2 + f_B) - \varepsilon_B(1 - f_B)}. \quad (4)$$

где f_A и f_B –объемные доли, т.е. $f_A + f_B = 1$.

Результаты и их обсуждение

Метод эллипсометрии позволяет фиксировать изменение поляризационного состояния света (фазы и амплитуды), отраженного от поверхности. На рисунке 1 представлена зависимость эллипсометрического параметра Δ (изменение состояния фазы в поверхностном слое) (кривая 1) и поверхностного натяжения водных растворов смеси ПАВ с полиэлектролитом от концентрации ДДСNa (кривая 2). Как и предполагалось, с увеличением концентрации ПАВ поверхностное натяжение смеси уменьшается (кривая 2), что согласуется с результатами в представленных в [13-14].

Эллипсометрический параметр поверхностного слоя Δ существенно отличается от значения 360° (который соответствует границе раздела фаз вода/воздух). При этом тенденция изменения значений эллипсометрического параметра (рисунок 1 кривая 1) аналогична изменению поверхностного натяжения (рисунок 1 кривая 2). Другой эллипсометрический параметр Ψ , описывающий изменение амплитуды остается неизменной $\Psi=1.69^\circ$. Измерение проводили в интервале концентрации ДДСNa $5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л, после которой в связи с увеличением мутности раствора применимость метода ограничивается.

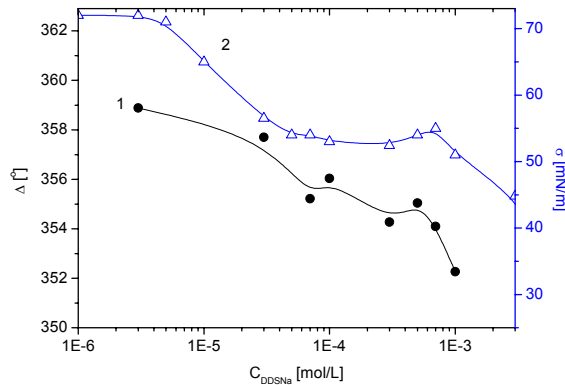


Рисунок 1 - Зависимость эллипсометрического параметра Δ (кривая 1) и поверхностного натяжения (кривая 2) от концентрации смеси ПААХ-ДДСNa при постоянной концентрации ПААХ $C_{ПААХ}=0.01$ осново-моль /л

Для интерпретации экспериментальных значений Δ использована гомогенная модель однородного поверхностного слоя, которая характеризуется двумя параметрами: показателем преломления n_1 и толщиной слоя δ . С помощью гомогенной модели и принимая некоторые приближения методом эллипсометрии также можно получить значение поверхностной концентрации компонентов:

$$\Gamma = \phi \rho \delta, \quad (5)$$

где ϕ и ρ являются объемной долей смеси в поверхностном слое и плотностью, соответственно. При хорошем приближении поверхностный слой, состоящий из системы полимер-ПАВ, образованной на границе раздела фаз вода/воздух описывается толщиной гомогенного поверхностного слоя δ . Таким образом, показатель преломления n_1 должен быть описан эффективным средним приближением Винера [15]:

$$n_1^2 = \phi_A n_A^2 + \phi_{\text{SDS}} n_{\text{SDS}}^2 + \phi_{\text{ПАВ}} n_{\text{ПАВ}}^2 + \phi_W n_W^2 \quad (6)$$

где ϕ_i является объемной долей различных компонентов в поверхностном слое, n_A - показатель преломления воздуха и $n_W = 1.33$ - показатель преломления воды.

Показатель преломления соприкасающихся фаз известны, тогда как объемные доли различных компонентов в поверхностном слое подлежат определению.

Для интерпретации данных мы рассматриваем две границы показателя преломления, соответствующие отдельным компонентам ДДСNa и ПААХ. Таким образом, показатель преломления поверхностного слоя смеси полиэлектролита с ПАВ возможно рассчитать следующим образом

$$n_1^2 = \phi_{\text{ДДСNa}} n_{\text{ДДСNa}}^2 + \phi_{\text{ПААХ}} n_{\text{ПААХ}}^2, \quad (7)$$

где $\phi_{\text{ДДСNa}} = 1$ ($n_1 = n_{\text{ДДСNa}} = 1.43$) и $\phi_{\text{ПААХ}} = 1$ ($n_1 = n_{\text{ПААХ}} = 1.38$) [16,17]

На рисунке 2 и 3 представлена зависимость поверхностной концентрации Γ (адсорбция) и толщины адсорбционного слоя смеси ПААХ-ДДСNa от концентрации ДДСNa.

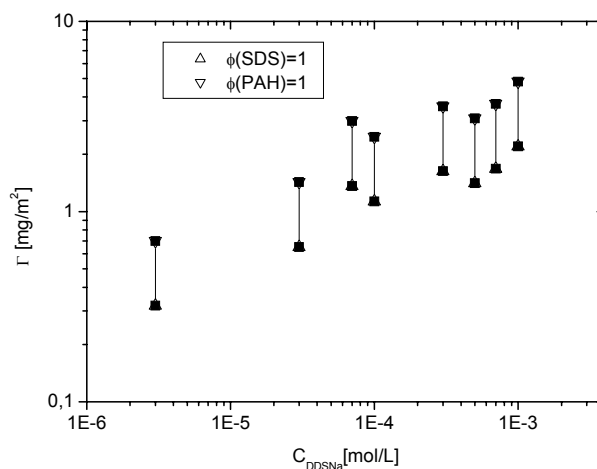


Рисунок 2 - Изотерма адсорбции смеси ПААХ-ДДСNa ПАВ при $C_{\text{ПААХ}} = 10^{-2}$ осново-моль/л

Из рисунка видно, что увеличение концентрации ПАВ приводит к росту адсорбции и толщины смешанного адсорбционного слоя ПААХ-ДДСNa на границе раздела вода/воздух. Это можно объяснить образованием комплекса за счет электростатического взаимодействия катионного полиэлектролита и анионного ПАВ, что хорошо согласуется с ранее проведенными исследованиями проф. Мусабекова и сотр. [18]. Действительно с увеличением концентрации ДДСNa происходит насыщение комплекса молекулами ПАВ и это отражается на росте толщины смешанного адсорбционного слоя ПААХ-ДДСNa до 30А.

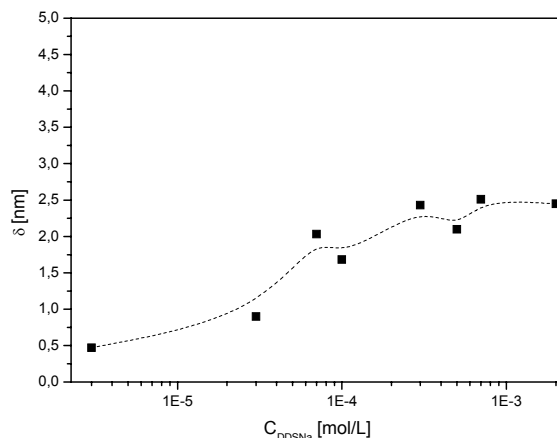


Рисунок 3 - Зависимость толщины адсорбционного слоя смеси ПААХ-ДДСNa от концентрации ДДСNa при $C_{\text{ПААХ}} = 10^{-2}$ осново-моль/л

Заключение

Методом тензиометрии исследовано поверхностное натяжение смеси ПААХ-ДДСNa на границе раздела вода/воздух. Методом эллипсометрии определены адсорбция и толщина смешанного адсорбционного слоя ПААХ-ДДСNa на границе раздела фаз вода/воздух. Изотерма поверхностного натяжения коррелирует с кривой эллипсометрического параметра смешанных адсорбционных слоев ПААХ-ДДСNa. Показано, что с увеличением концентрации ПАВ адсорбция и толщина смешанного адсорбционного слоя ПААХ-ДДСNa увеличивается до 3 нм.

Литература

- 1 Dubin P.L., Rigsbee D.R., Gan L.M., Fallon M.A. Equilibrium binding of mixed micelles to oppositely charged polyelectrolytes // *Macromolecules*. – 1988. – Vol.21. – P.2555–2559.
- 2 Almgren M., Hansson P., Mukhtar E., van Stam J. Aggregation of alkyltrimethylammonium surfactants in aqueous poly(styrenesulfonate) solutions // *Langmuir* – 1992. - Vol.8. – P.2405–2412.
- 3 Thalberg K., van Stam J., Lindbald C., Almgren M., Lindman B. Time-resolved fluorescence and self-diffusion studies in systems of a cationic surfactant and an anionic polyelectrolyte // *J. Phys. Chem.* – 1991. – Vol. 95. – P.8975–8982.
- 4 Abuin E.B., Scaiano J.C. Exploratory study of the effect of polyelectrolyte surfactant aggregates on photochemical behavior // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – Vol.106. – P. 6274–6283.
- 5 Asnacios A., Langevin D., Argillier J. Complexation of Cationic Surfactant and Anionic Polymer at the Air-Water Interface // *Macromolecules*. – 1996. – Vol. 29. P.7412–7417.
- 6 Gorelov A.V., Kudryashov E.D., Jacquier J.C., McLoughlin D.M., Dawson K.A. Complex formation between DNA and cationic surfactant // *Physica A*. – 1998. – Vol.249. P.216–225.
- 7 Loglio G., Pandolfini P., Miller R., Makievski A.V., Ravera F., Ferrari M., Liggieri L. Drop and Bubble Shape Analysis as Tool for Dilational Rheology Studies of Interfacial Layers, in “Novel Methods to Study Interfacial Layers”, *Studies in Interface Science*. - D. Möbius and R. Miller (Eds.). - Vol. 11. - Amsterdam: Elsevier, 2001. - P.439-484.
- 8 Zholob S.A., Makievski A.V., Miller R., Fainerman V.B.. Optimisation of calculation methods for determination of surface tensions by drop profile analysis tensiometry // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2007. - Vol.134–135. P.322.
- 9 Ducharme D., Tessier A., Leblanc R.M. Null ellipsometer for the studies of thin films at gas–water interface // *Rev. Sci. Instrum.* – 1987 – Vol.58. – P.571.
- 10 Harke M., Teppner R., Schulz O., Motschmann H., Orendi H. Description of a single modular optical setup for ellipsometry, surface plasmons, waveguide modes, and their corresponding imaging techniques including Brewster angle microscopy // *Rev. Sci. Instrum.* – 1997. – Vol.68. –P.3130.
- 11 Miller R., Fainerman V.B., Makievski A.V., Kragel J., Grigoriev D.O., Ravera F., Liggieri L., Kwok D.Y., Neumann A.W. Characterisation of water/oil interfaces. *Encyclopaedic Handbook of Emulsion Technology*. - New York, 2001.- Marcel Dekker,.
- 12 Zang D., Stocco A., Langevin D., Wie B., Binks B. P. An ellipsometry study of silica nanoparticle layers at the water surface// *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol.11. – P.9522–9529.

13 Sharipova A., Aidarova S., Fainerman V.B., Stocco A., Cernoch P., Miller R. Dynamics of adsorption of polyallylamine hydrochloride/sodium dodecyl sulphate at water/air and water/hexane interfaces // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2011. – Vol.391. – P.112-118

14 Sharipova A., Aidarova S., Mucic N., Miller R. Dilational rheology of polymer/surfactant mixtures at water/hexane interface // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2011. – Vol.391. – P. 130-134

15 Aspnes D.E. Optical Properties of Thin Films // Thin Solid Films. – 1982. – Vol.89. –P. 249.

16 <http://www.molecularstation.com/wiki/SDS>.

17 Schauer C.L., Chen M., Chatterley M., Eisemann K., Welsh E.R., Price R.R., Schoen P.E., Ligler F.S. Color changes in chitosan and poly(allyl amine) films upon metal Binding // Thin Solid Films. – 2003. – Vol.434. –P.250–257.

18 Айдарова С.Б., Мусабеков К.Б., Абдиев К.Ж. Адсорбция полиэлектролитных ассоциатов на подвижных границах раздела фаз. Успехи коллоидной химии. – Л: Химия, 1991. – С. 209-223

С.Б. Айдарова, А.А. Шарипова, Қ.Б. Мұсабеков, М.О. Исахов, R.Miller
Су/ауа фаза шекарасында полиаллиламиногидрохлоридінің натрий додецилсульфатымен адсорбциялық қабатының эллипсометриялық зерттеуі

Бұл жұмыста су/ауа фаза шекарасында ПААХ- ДДСNa адсорбциялық қабатының тензиометрия әдісімен беттік керілуі, эллипсометрия әдісімен адсорбция мен адсорбциялық қабатының қалыңдығы зерттелді. ПААХ-ДДСNa адсорбциялық қабатының беттік керілуінің изотермасы эллипсометриялық параметрдің қисығымен корреляцияға түседі. БАЗдың концентрациясы өскен сайын адсорбция мен адсорбциялық қабатының қалыңдығы 3 нм-ге дейін артатындығы көрсетілген.

Кілттік сөздер: *полиэлектролиттер, БАЗ, эллипсометрия, беттік керілу, адсорбция изотермасы*

S. B. Aidarova, A.A. Sharipova, K.B. Musabekov, M.O. Issakhov and Reinhard Miller
Ellipsometric investigations of mixed adsorption layers of polyallylamine hydrochloride with sodium dodecyl sulphate at the water/air interface

The present work is devoted to the study of surface tension by tensiometry, adsorption and thickness of mixed adsorption layers of PAAH-SDS by ellipsometry at the water/air interface. Surface tension isotherm correlates with ellipsometry parameter curve of PAAH-SDS mixed adsorption layers. It is shown that the adsorption and the thickness of mixed adsorption layers increase with SDS concentration till 3 nm.

Keywords: *olyelectrolyte, surfactants, ellipsometry, surface tension, adsorption isotherm*

УДК 544.72

¹Е.В. Селиверстова, ¹Н.Х. Ибраев, ^{2,3}С.Е. Кудайбергенов

¹Қарагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан, г. Караганда,

²Лаборатория инженерного профиля, Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, Казахстан, г. Алматы

³Институт полимерных материалов и технологий, Казахстан, г. Алматы

Свойства ленгмюровских монослоев на основе органорастворимого комплекса катионный полиэлектролит-анионный ПАВ и органических красителей

Исследованы фазовые состояния монослоев органорастворимого стехиометрического комплекса на основе катионного полиэлектролита и анионного ПАВ. Предложена методика формирования монослоев на поверхности раздела фаз вода-воздух, а также условия получения флуоресцирующих наноразмерных твердых пленок методом Ленгмюра-Блоджетт на основе поликомплекса и органических красителей. Выяснено, что для получения люминесцирующих пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе неамфифильных молекул органических красителей можно использовать их межмолекулярное взаимодействие с системой полиэлектролит-ПАВ

Ключевые слова: *ленгмюровские монослои, органорастворимый комплекс, наноразмерные твердые пленки, метод Ленгмюра-Блоджетт, поликомплекс.*

Введение

Комплексы полиэлектролит-поверхностно-активное вещество (ПЭ-ПАВ) являются новым типом материалов, обеспечивающих целенаправленное воздействие на процессы формирования

супрамолекулярных структур, что дает возможность управления макроскопическими свойствами материалов на молекулярном уровне. Получение, конформационные и физико-химические свойства таких комплексов рассмотрены в работах [1,2].

Технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) является одним из методов формирования функциональных наноматериалов. Однако этот метод имеет свои особенности. В частности, типичными объектами ЛБ технологии являются амфифильные молекулы или смесь неамфифильных веществ с поверхностно-активными жирными кислотами и полимерами [3-5].

Сборка за счет нековалентных сил (например, электростатическое взаимодействие) имеет неоспоримые преимущества перед химическим синтезом, включающим трудоемкие и дорогостоящие препаративные процедуры. Полученные системы могут подвергаться обратимому изменению структуры в ответ на изменения в окружающей среде (например, растворитель, концентрация компонентов, температура и др.) [6-8]. Структурированные материалы, полученные с применением различных принципов самоорганизации и молекулярного распознавания, формируют базу для создания перестраиваемых наноматериалов [9,10]. Однако, несмотря на то, что различные авторы сообщают об изучении физико-химических свойств таких материалов в виде адсорбированных пленок или ленгмюровских монослоев [11,12], практически отсутствуют работы по получению флуоресцирующих тонких твердых пленок с участием поликомплексов ПЭ-ПАВ и красителей.

В настоящей работе представлены свойства монослоев на основе органорастворимого стехиометрического комплекса ПЭ-ПАВ на поверхности раздела фаз вода-воздух, а также предложена методика формирования флуоресцирующих наноразмерных твердых пленок методом Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) на основе поликомплекса и красителей оксазиновой группы. Предполагается, что электростатическое взаимодействие полиэлектролитного комплекса и молекул красителя будет способствовать формированию ЛБ пленок.

Оксазиновые красители являются перспективным материалом с точки зрения их широкого использования в качестве перспективного материала для светодиодов и лазеров [13,14], в концентраторах солнечной энергии [15], сенсорах полярности среды [16].

Экспериментальная часть

Стехиометрический поликомплекс ПЭ-ПАВ приготовлен методом осаждения из раствора. В качестве объектов исследований использовали катионный полиэлектролит – поли-N-винилбензил-N,N,N-триметиламмоний хлорид (ПВБТМАХ) с молекулярной массой $M=2,47 \cdot 10^4$ и анионный ПАВ – натриевую соль додецилбензосульфокислоты (ДБСН). ПВБТМАХ и ДБСН были получены от Polysciences Inc. (США) и использованы без дополнительной очистки. Оксазиновые красители 9-диэтиламинобензо[а]феноксазин-5 (оксазин-17) и 9-диэтиламинобензо[а]тиазиин-5 (тиазиин) были получены из Государственного научного центра «Институт органических полупродуктов и красителей» (Россия). Структурные формулы соединений приведены на рисунке 1.

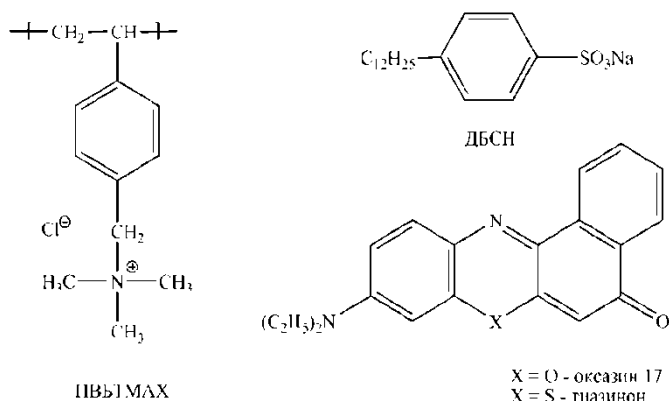


Рисунок 1 – Структурные формулы полиэлектролита (ПВБТМАХ), ПАВ (ДБСН) и оксазиновых красителей

Свойства монослоев изучали на ванне Ленгмюра-Блоджетт. Поведение индивидуальных монослоев поликомплекса на поверхности воды изучали путем измерения кривых зависимости поверхностного давления (π) от удельной площади (A), приходящейся на одну молекулу (π -A-изотерм). Для регистрации поверхностного давления использовали весы Вильгельми. Скорость

сжатия монослоев при измерении π -A-изотерм и при переносе монослоя на твердую подложку из кварцевого стекла составляла 0.02 мм/с.

В качестве субфазы использовали деионизованную воду, очищенную при помощи AquaMax. Удельное сопротивление очищенной воды составляло 18.2 МΩ/см. Поверхностное давление было равно 72.8 мН/м при pH=5.6 и температуре 22 °С. Исследуемые монослои формировались на поверхности субфазы методом растекания из раствора.

Были исследованы монослои поликомплекса ПЭ-ПАВ, а также смешанные монослои на основе поликомплекса и красителей. Для приготовления смешанного монослоя полиэлектролитный комплекс и краситель раздельно растворяли в хлороформе, а затем смешивали в необходимых соотношениях. Относительная концентрация красителя в исследуемых пленках составляла 0.2, 10, 33 и 50 моль%.

Результаты и их обсуждение

Исследование физико-химических монослоев на поверхности раздела фаз является традиционным методом изучения взаимодействий молекул с водной субфазой и молекулами в пределах монослоя [17]. Из π -A-изотерм может быть получена информация о фазовом состоянии монослоев, которое характеризует степень свободы молекул в монослое при его сжатии. Фазовые состояния монослоя зависят как от сил Ван дер Вальса, так и от величины межмолекулярного взаимодействия между полярными группами используемых молекул [17].

С целью установления возможности поддержания необходимой плотности индивидуальных и смешанных монослоев в процессе их переноса на твердую подложку, были проведены исследования стабильности пленок на поверхности воды двумя способами [18]. Первый из них – метод слежения во времени за изменением поверхностного натяжения при постоянной площади монослоя в течение 150 минут. Значительные изменения поверхностного давления для всех монослоев наблюдались в течение 60 минут. При этом поверхностное давление уменьшилось в два раза в течение этого промежутка времени по сравнению со значением π , зарегистрированным после 20 минут, когда имело место испарение растворителя. В последующие 90 минут поверхностное давление существенно не изменялось.

Во втором случае фиксировались изменения площади монослоя при постоянном поверхностном давлении $\pi = 22 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ в течение 90 минут. Постоянную площадь монослой занимал уже через 70 минут, большие значения ΔS были зафиксированы в течение 20 минут во время улетучивания растворителя. Отметим, что при проверке стабильности монослоя из чистого красителя даже после истечения 180 минут стабилизации монослоя не происходило.

На рисунке 2 представлены изотермы сжатия монослоев комплекса ПВБТМАХ-ДБСН и монослоев поликомплекс-краситель на границе раздела воздух-вода.

Изотерма сжатия поликомплекса ПВБТМАХ-ДБСН характерна для жидкого состояния [17] (кривая 1). Коллапс монослоя наблюдался при поверхностном давлении 31 мН/м с удельной молекулярной площадью 0.95 нм². При компьютерном моделировании пространственной конформации мономерного звена ПЭ-ПАВ было найдено, что при расположении плоскости бензольных фрагментов полимера и ПАВ параллельно водной поверхности удельная площадь A принимает значение, равное $0.92 \pm 0.05 \text{ нм}^2$, а гидрофобный фрагмент молекулы при этом расположен под углом $\approx 85^\circ$ к плоскости поверхности воды.

Пространственная конформация мономерного звена поликомплекса рассчитана в вакууме методом ММ+ (пакет программ HyperChem8) на основе геометрических размеров молекул.

Молекулы красителей не образуют стабильных монослоев (рисунок 2, кривые 2, 2'). Экстраполяция кривой к нулевому значению π показывает, что средняя площадь на одну молекулу оксазина-17 при давлении 20 мН/м равна $A = 0,54 \pm 0,05 \text{ нм}^2$, а для тиазинона $A = 0.40 \pm 0.05 \text{ нм}^2$. Оба значения хорошо согласуются с рассчитанной площадью поперечного сечения (0.58 и 0.43 нм²) молекул красителей [19]. На основе полученных данных можно заключить, что у значительного числа молекул оксазина-17 плоскость центрального ядра ориентирована параллельно плоскости поверхности воды. Молекулы тиазинона ориентируются короткими осями к водной поверхности воды.

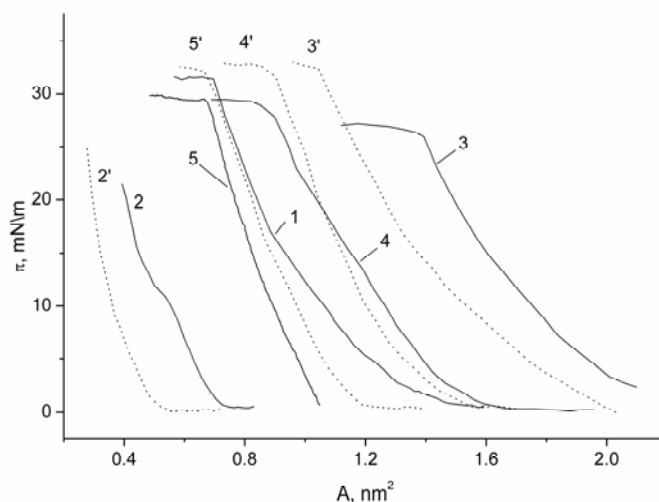


Рисунок 2 – Изотермы сжатия монослоев комплекса ПЭ-ПАВ (1), красителя I (2-5) и красителя II (2'-5') при различных концентрациях последнего: 1 – 0 моль%; 2, 2' – 100 моль%; 3, 3' – 10 моль%; 4, 4' – 33 моль%; 5, 5' – 50 моль%.

Двухкомпонентные монослои поликомплекса и красителей в зависимости от содержания молекул последнего формируют пленки различной плотности. Давление коллапса близко к давлению коллапса монослоя поликомплекса. С повышением концентрации красителя форма изотерм практически не изменяется. При этом происходит заметный сдвиг изотерм в сторону меньших молекулярных площадей, что свидетельствует о более компактной упаковке молекул красителя и поликомплекса в пределах монослоя.

Исследуемые монослои были перенесены на твердые стеклянные подложки методом вертикального лифта при давлении переноса $\pi = 25$ мН/. Образование ЛБ пленок было подтверждено измерение спектров поглощения.

Проведенные исследования показали, что для получения люминесцирующих пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе неамфифильных молекул органических красителей можно использовать их электростатическое взаимодействие с системой полиэлектролит-ПАВ.

Литература

- 1 SergeyeV V. G., Pyshkina O. A., Lezov A. V., Mel'nikov A. B., Ryumtsev E. I., Zezin A. B., Kabanov V. A. DNA complexed with oppositely charged amphiphile in low-polar organic solvents // *Langmuir*. – 1999.-№ 15.-P. 4434-4440.
- 2 Ponomarenko E. A., Tirrell D. A., MacKnight W. J. Stoichiometric complexes of synthetic polypeptides and oppositely charged surfactants in organic solvents and in the solid state // *Macromolecules*.-1996.-№29.-P.8751-875.
- 3 Acharya S., Kamilya T., Sarkar J., Parichha T. Kr., Pal P., Talapatra G.B. Photophysical properties of 4-methyl 3-phenyl coumarin organized in Langmuir–Blodgett films: Formation of aggregates // *Materials Chemistry and Physics*.-2007.-Vol. 104.-P.88–92.
- 4 Yeroshina S.A., Ibrayev N.Kh., Kudaibergenov S.E., Rullens F., Devillers M., Laschewsky A. Spectroscopic properties of mixed Langmuir–Blodgett films of rhodamine dyes and poly(N,N-diallyl-N-octadecylamine-alt-maleic acid) // *Thin Solid Films*.- 2008.- Vol.516.-P.2109-2114.
- 5 Ibrayev N. Kh., Aimukhanov A. K , Seliverstova E. V. Interlayer Triplet–Triplet Energy Transfer in Nanosized Molecular Layers // *High Energy Chemistry*.-2009.-Vol. 43, № 7.-P. 577–581.
- 6 Trabelsi S., Guillot S., Ritacco H., Boue F., Langevin D. Nanostructures of colloidal complexes formed in oppositely charged polyelectrolyte/surfactant dilute aqueous solutions // *European Physical Journal E*.-2007.-№ 23.-P. 305–311.
- 7 Vaknin D., Dahkle S., Travasset A. Induced crystallization of polyelectrolyte-surfactant complexes at the gas-water interface // *Physical Review Letters*.- 2004.-Vol. 93, № 21.-P. 218302/1-218302/4.
- 8 Kundu S. Polyelectrolyte–surfactant complexes on solid surface // *Journal of Colloid and Interface Science*.-2010.- № 344.-P. 547–555.
- 9 Shpak A. V., Pirogov A.V., Shpigun O.A. The selectivity in MEKC of pseudo-stationary phases based on polyelectrolyte complexes: I. Composition of the complex // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.-2005.-№ 382.-P. 504–512.
- 10 Cortez M. L., Gonzalez G. A., Battaglini F. An Electroactive versatile matrix for the construction of sensors // *Electroanalysis*.-2011.- Vol. 23, № 1.-P.156 – 160.

- 11 Taylor D. J., Thomas F., Penfold R. K. Polymer/surfactant interactions at the air/water interface // Journal of Advances in Colloid & Interface Science.-2007.-Vol. 132, № 2.-P. 69-110.
- 12 Zhang X. L., Taylor D. J. F., Thomas R. K., Penfold J. Adsorption of polyelectrolyte/surfactant mixtures at the air–water interface: modified poly(ethyleneimine) and sodium dodecyl sulfate // Langmuir.-2011.-Vol. 27, № 6. P. 2601-2612.
- 13 Lippitsch M. E., Draxker S., Kohker E. Organic materials for non-linear optics, vol.2: UK Society of Chemistry, London, 1991. 89 p.
- 14 El-Nadi L., Al-Houty L., Omar M. M., Ragab M. Organic thin film material producing novel blue laser // Chemical Physics Letters.- 1998.-Vol. 286.-P. 9-14.
- 15 Mansour A. F., Salem A. L., El-Sayed N. M.: Spectroscopy, photostability and optical efficiency of luminescent solar concentrator // Proceedings Indian Academy of Science. Chemistry.-1998.- Vol. 110.- P. 351-360.
- 16 Krishna M. M. G. Excited-state kinetics of the hydrophobic probe Nile Red in membranes and micelles // Journal of Physical Chemistry A.-Vol. 19.-P. 3589-3595.
- 17 Adamson A. Physical Chemistry of Surfaces: A Wiley-Interscience Publication, New York, 1997; 785 p.
- 18 Арсланов В.В. Полимерные монослои пленки Ленгмюра-Блоджетт. Полиреакции в организованных молекулярных ансамблях: структурные превращения и свойства // Успехи химии.- 1991.-Т. 60, № 6.- С.1155-1189.
- 19 Ibrayev. N.Kh., Alekseeva V. I., Marinina L. E., Savvina L. P. The effect of chromophore–chromophore interaction on the spectral luminescent properties of oxazine dye dimmers // Russian Journal of Physical Chemistry A.- Vol. 82, № 5.-P. 860–863.

Е.В. Селиверстова, Н.Х. Ибраев, С.Е. Құдайбергенов

Органикалық бояғыш және анионды – БАЗ катионды полиэлектрولит органикалық ерігіш кешені негізінде Ленгмюрлік монокабыршақтың қасиеті

Катионды полиэлектрولит және анионды БАЗ негізінде стехиометриялық комплексті органикалық ерігіш монокабыршақтың фазалық күйі зерттелді. Монокабыршақтың беттік бөлігін су-ауа фазасында алу әдісі, сонымен қатар поликомплекс және органикалық бояғыш негізінде флуоресцентті наноөлшемді қатты кабыршақты Ленгмюр-Блоджетт әдісімен алу ұсынылды. Амфифильді емес молекула негізінде люминесценциялаушы Ленгмюр-Блоджетт кабыршағын алу үшін олардың БАЗ-полиэлектрولит жүйесімен органикалық бояғыштағы молекулааралық әсерлесулерін қолдануға болатындығы анықталды.

Кілттік сөздер: Ленгмюр монокабаттары, органикалық ерігіш комплекс, наноөлшемді қатты кабыршақты, Ленгмюр-Блоджетт әдісі, поликомплекс.

E.V. Seliverstova, N.Kh. Ibrayev, S.E. Kudaibergenov

Properties of langmuir monolayers based on organosoluble cationic polyelectrolyte-anionic surfactant complex and organic dyes

Phase states of monolayers of organosoluble stoichiometric polycomplex based on cationic polyelectrolyte and anionic surfactant has been studied. Formation of mixed monolayers consisting of polyelectrolyte-surfactant complex (PSC) and dye molecules at water-air interface was shown. Assembling conditions of fluorescent nanosized solid Langmuir-Blodgett (LB) films based on PSC and dyes were defined. It is ascertained that electrostatic interaction between polycomplex and dye molecules is responsible for formation of fluorescing LB films based on molecules of nonamphiphilic organic dyes.

Keywords: Langmuir monolayers, organosoluble complex, nanosized solid films, Langmuir-Blodgett method, polycomplex.

УДК 541.64:38

¹ Г.А. Мун, ¹ П.И. Уркимбаева, ² Д. Калдыбеков, ¹ Р. Бакытбеков, ^{1,2} Е.М. Шайхутдинов

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

²Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, Казахстан, г. Алматы

Особенности взаимодействия ионных поверхностно-активных веществ с термочувствительными гидрогелями

Показано, что взаимодействие поверхностно-активных веществ (ПАВ) катионного и анионного типов с неионными термочувствительными полимерными гидрогелями сопровождается существенным изменением

параметров их набухания. При сравнительно низких концентрациях ПАВ в окружающем растворе степень набухания продукта взаимодействия уменьшается, при высоких, напротив, увеличивается. Данное различие обусловлено тем, что при сравнительно низких концентрациях ПАВ гидрофобные взаимодействия приводят к образованию дополнительных физических узлов сшивки, а при высоких имеет места конвертация неионной сетки в полиэлектролитный гидрогель. Указанные факторы позволяют также осуществлять регулирование температуры фазового перехода гидрогеля рассматриваемого типа при помощи поверхностно-активных веществ.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, термочувствительные полимерные гидрогели, гидрофобные взаимодействия, степень набухания.

Введение

Термочувствительные полимерные гидрогели изучались во многих работах [1-4]. В настоящее время получены многочисленные образцы таких сеток, изучены их основные характеристики. Известно также последовательное термодинамическое описание явления термоиндуцированного коллапса сеток, одновременно содержащих как гидрофильные, так и гидрофобные мономерные звенья (данное описание основывается на учете усиления гидрофобных взаимодействий с ростом температуры). Для практических приложений актуальным является вопрос о возможности направленного регулирования поведением набухания термочувствительных гидрогелей. Этот показатель зависит от целого ряда факторов, в частности, известно, что на температуру фазового перехода как сшитого термочувствительного геля, так и его линейных аналогов существенное влияние оказывает присутствие низкомолекулярной соли. Однако соответствующий метод управления температурой фазового перехода не всегда является приемлемым. Этот вопрос, а также ряд других (в частности, образование микрогетерогенностей в полимерных гидрогелях, часто сопровождаемые процессами самоорганизации) делает актуальным изучение взаимодействия термочувствительных неионных сеток с поверхностно-активными веществами анионного и катионного типов широким диапазоне условий.

В данной работе изучается возможность модификации термочувствительных гидрогелей, полученных трехмерной радикальной сополимеризацией 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) с 2-гидроксиэтилакрилатом (ГЭА) при их взаимодействии с помощью цетилпиридиний бромидом (ЦПБ) и додецилсульфатом натрия (ДДСNa).

Экспериментальная часть

Динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК, Aldrich, США) очищали перекристаллизацией в этаноле, 2-гидроксиэтилметакрилат, 2-гидроксиэтилакрилат (Aldrich, США) очищали перегонкой под вакуумом. Цетилпиридиний бромид и додецилсульфат натрия марки «х.ч.» использовали без дополнительной очистки. Методика синтеза водорастворимых и сшитых сополимеров (СПЛ) ГЭМА-ГЭА описаны в работе [5].

Вискозиметрическое титрование проводили с помощью вискозиметра Уббелоде в термостатируемых условиях при 25 ± 0.1 °С. Содержание ПАВ в водных растворах определяли по поглощению в ультрафиолетовой области на спектрофотометре UV-241-PC (Shimadzu). Максимум поглощения водных растворов цетилпиридиний бромида наблюдался при 260 нм. Калибровочную кривую строили в интервале концентраций от 0 до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, в котором сохранялся основной закон светопротекания). Высвобождение поверхностно-активного вещества из гидрогелевых матриц осуществляли в воду объемом 20 мл в термостатируемой ячейке при постоянной температуре 293 К. При изучении термоиндуцированного коллапса равновесно набухшие полимеры в форме цилиндров диаметром 3-5 мм и высотой 1-3 мм помещали в термостатируемую ячейку с водой, выдерживали 30 мин до установления равновесной степени набухания при заданной температуре (293 - 358 К). Изменение объема геля фиксировали катетометром В-630 и оценивали величину относительного объема геля V/V_0 , где V_0 и V - объемы исходного образца при данных условиях набухания.

Результаты и осуждение

На рисунке 1 представлены данные по кинетике набухания гидрогеля СПЛ ГЭМА-ГЭА в

присутствии ЦПБ и ДДСNa. Рисунок, в частности, показывает, что в относительно концентрированных растворах ПАВ гидрогель СПЛ ГЭМА-ГЭА дополнительно набухает, а более разбавленных растворах ПАВ имеет место сжатие полимерной сетки. Равновесная степень набухания геля, при этом оказывается выше для более гидрофобного ЦПБ.

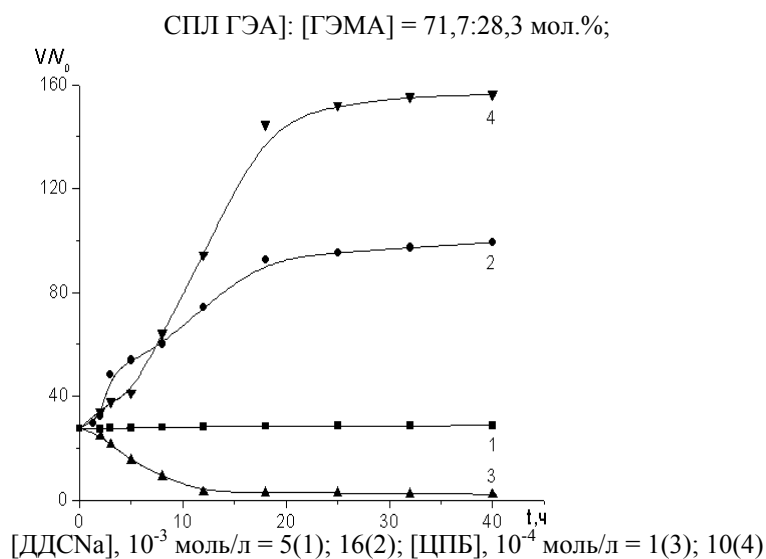


Рисунок 1 – Кинетика изменения относительного объема гидрогеля СПЛ ГЭМА-ГЭА в водных растворах ЦПБ и ДДСNa

Дополнительные сведения о влиянии гидрофобно-гидрофильного баланса на поведение продукта взаимодействие между гелем рассматриваемого типа и ПАВ были получены при исследовании по кинетике набухания геля различного состава в растворе ЦПБ. Установлено, что с увеличением содержания гидрофобных звеньев ГЭМА в составе сополимера полимерная сетка набухает сильнее. Это указывает на усиление взаимодействия геля с ПАВ по мере увеличения гидрофобности полимерной сетки.

Количественная оценка сорбции молекул ЦПБ гидрогелями СПЛ ГЭМА-ГЭА была проведена методом УФ-спектроскопии, позволяющим оценить количество ПАВ, сорбированного гидрогелем. Показано, что с увеличением содержания гидрофобной компоненты ГЭМА в составе сополимера ГЭМА-ГЭА увеличивается как амплитуда, так и скорость сорбции ЦПБ.

Устойчивость комплексов, образованных при взаимодействии гидрогеля рассматриваемого типа с ПАВ определяли, перенося продукт взаимодействия в дистиллированную воду и отслеживая изменения степени набухания. Установлено, что продукт взаимодействия только незначительно изменяет объем, что свидетельствует о низкой эффективности десорбции, т.е. о достаточно высокой стабильности комплекса.

Исследовалось влияние температуры на степень набухания поликомплексов ГЭМА-ГЭА-ПАВ (рисунок 2). Видно, что в результате взаимодействия с ионными ПАВ реакция геля на вариации температуры существенно изменяется. В частности, с ростом концентрации ПАВ имеет место увеличение амплитуды коллапса геля при термоиндуцированном фазовом переходе. Этот эффект является выраженными для более гидрофобного ПАВ (ЦПБ). Соответственно, можно говорить о существенном увеличении степени термочувствительности сетки за счет ее взаимодействия с ПАВ, причем это увеличение является тем более выраженным, чем выше степень гидрофобности самого ПАВ. Этот вывод подтверждают также данными показывающими, что увеличение степени термочувствительности тем выше, чем больше содержание гидрофобной компоненты в сетке. При этом, установлено, что при обработке растворами ПАВ гидрогелей исследуемого типа растворами ПАВ амплитуда коллапса увеличивается более чем в 70 раз.

Следует отметить, что данные визкозиметрического титрования, полученные в работе, однозначно показывают, что при взаимодействии линейного СПЛ ГЭМА-ГЭА с ПАВ имеет место конвертация неионного полимера в полиэлектролит, т.е. гидрофобные взаимодействия в рассматриваемой системе приводят к появлению достаточно устойчивого продукта, обладающего признаками электростатически заряженной системы. (Это подтверждается наличием

полиэлектrolитного эффекта в водных растворах СПЛ ГЭМА-ГЭА, комплексно-связанных с молекулами ионного ПАВ.)

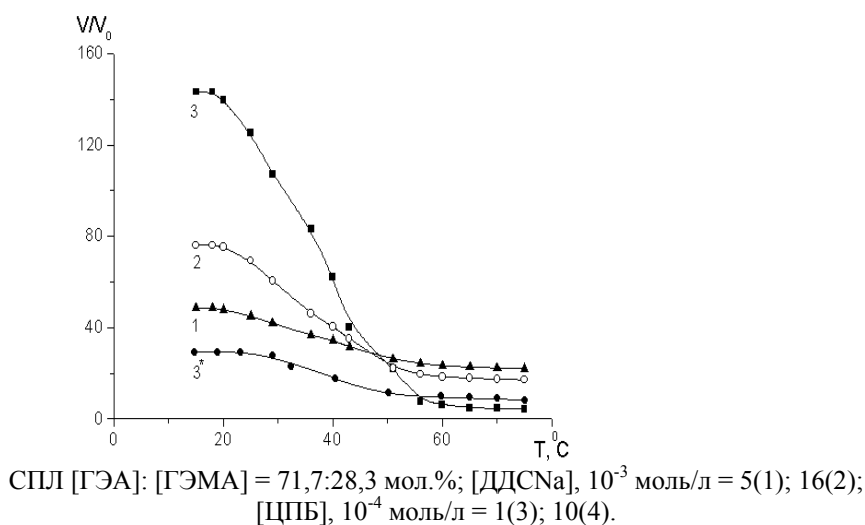


Рисунок 2 – Температурная зависимость относительного объема комплексов гидрогелей СПЛ ГЭМА-ГЭА с ЦПБ и ДДС в водных растворах соответствующих ПАВ

Однако влияние электростатического заряда, приобретенного сеткой, на ее поведение, не является однозначным и определяется двумя конкурирующими факторами. С одной стороны, взаимодействие вещества сетки с ПАВ может приводить к образованию дополнительных физических узлов сшивки. С другой стороны, полиэлектролитные гели обладают намного большими степенями набухания, нежели неионные, поэтому приобретение сеткой заряда может сопровождаться существенным повышением степени набухания. Обе эти ситуации реализуются в эксперименте, в зависимости от конкретных значений концентрации ПАВ.

Таким образом, комплекс «неионная сетка – ПАВ» может существовать в двух режимах. В одном мицеллоподобные структуры формируют микроструктуру сетки, за счет чего в ней появляются дополнительные узлы сшивки, в другом – равномерное распределение молекул ПАВ по объему обеспечивает конвертацию сетки в полиэлектролитную, а формирование дополнительных узлов сшивки в этих условиях становится затруднительным.

Переход от одного режима к другому, очевидно, зависит от эффективности гидрофобных взаимодействий. Следовательно, концентрация ПАВ, отвечающая условиям перехода, будет зависеть от температуры, соответственно, существуют условия, при которых данный переход может быть вызван за счет повышения или понижения температуры. Более того, один из рассматриваемых выше режимов отвечает более высоким (по сравнению с исходным состоянием) степеням набухания, а другой – более низким. Соответственно, переход от одного режима к другому, индуцируемый вариациями температуры, будут сопровождаться существенно большими изменениями степени набухания, нежели для случая исходной сетки.

Заключение

Таким образом, результат взаимодействия неионной сетки, содержащей гидрофобную компоненту, в ПАВ зависит от характера распределения молекул ПАВ по объему. При низких концентрациях формируются мицеллоподобные структуры, в которые вовлекаются фрагменты сетки. Такие структуры играют роль дополнительных узлов сшивки, формирование которых приводит к уменьшению степени набухания геля. При высоких концентрациях ПАВ их молекулы распределены по объему равномерно и, напротив, имеет место увеличение степени набухания геля, который конвертируется в полиэлектролитный.

Такая неоднозначность влияния ПАВ на набухание геля дает возможность для существенного увеличения его степени термочувствительности, так как переход от одного режима взаимодействия сетки и ПАВ к другому может быть индуцирован повышением или понижением температуры. Тот же самый механизм обуславливает и возможность управления температурой фазового перехода, так как

соответствующий критический порог концентрации ПАВ зависит от эффективности гидрофобных взаимодействий, а, следовательно, от температуры.

Литература

- 1 Okano T. Molecular design of temperature-responsive polymers as intelligent materials // Adv. Polym. Sci. – 1993. – Vol.109. – P. 179-197.
- 2 Галаев И.Ю. "Умные" полимеры в биотехнологии и медицине // Успехи химии.- 1995. –№ 64 (5) –P. 102-107
- 3 Zhang J., Peppas N. A., Macromolecules Synthesis and Characterization of pH- and Temperature-Sensitive Poly(methacrylic acid)/Poly(N-isopropylacrylamide) Interpenetrating Polymeric Networks // Macromolecules. – 2000. – Vol.33. –P.102-107.
- 4 Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Ermukhambetova B.B., Nam I.K., Kan V.A., Kudaibergenov S.E. Thermo- and pH-sensitive amphiphilic gels of copolymers of vinyl ether of ethylene glycol // Polym. Adv. Technol. – 1999. – Vol.10. – P.151-156.
- 5 Khutoryanskaya O.V., Mayeva Z.A., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. Designing Temperature-Responsive Biocompatible Copolymers and Hydrogels based on 2-Hydroxyethyl(meth)acrylates // Biomacromolecules. – 2008. – № 9 (12) – P.3353-3361.

Г.А.Мун, П.И.Уркимбаева, Д.Б.Калдыбеков, Р.Бакытбеков, Е.М.Шайхутдинов

Ионды беттік-активті заттардың термосезімтал гидрогелдермен өзара әрекеттесу ерекшеліктері

Катиондық және аниондық типті беттік-активті заттардың (БАЗ) иондық емес полимерлі гидрогелмен өзара әрекеттесу нәтижесінде олардың ісіну параметрлерінің маңызды өзгерісі көрсетілген. Салыстырмалы түрде қоршаған ерітіндіде БАЗ-дың төменгі концентрациясында әрекеттесу өнімінің ісіну дәрежесі төмендейді, ал жоғары концентрациясында, керісінше артады. Мұндай айырмашылық БАЗ-дың төменгі салыстырмалы концентрациясында гидрофобтық әрекеттесу жағдайында қосымша физикалық тігілумен шартталған, ал жоғары концентрациясында иондық емес тордың полиэлектролиттік гидрогелге конвертациясы орын алады. Сондай-ақ, көрсетілген факторлар қарастырылып отырған типтегі гидрогелдерің фазалық ауысу температураларын реттеулерін беттік-активті заттар көмегімен жүзеге асыруына мүмкіндік береді.

Кілттік сөздер: беттік-активті заттар, термосезімтал полимерлі гидрогельдер, гидрофобтық әрекеттесулер, ісіну дәрежесі.

G.A.Mun, P.I.Urkimbayeva, D.B.Kaldybekov, R.Bakytbekov, E.M.Shaikhutdinov

Peculiarities of the interaction of ionic surfactants with thermo-responsive hydrogels

The interaction of cationic and anionic type of surfactants with nonionic temperature-responsive polymer hydrogels accompanied by a significant changes in their swelling parameters were shown. Comparatively under low concentrations of surfactant in the surrounding solution the swelling degree of the product of interaction decreases and vice versa. It is due to the fact that at relatively low concentrations of surfactant the hydrophobic interactions lead to the formation of additional physical cross-linking nodes, while at high the conversion of nonionic network into polyelectrolyte hydrogel takes place. The indicated factors allow to carry out regulation the phase transition temperature of this type of hydrogel by surfactants as well.

Keywords: surfactants, temperature-responsive polymer hydrogels, hydrophobic interactions, swelling degree.

УДК 541. 18. 665. 61

С.С. Хамраев, А.А. Алимов, Р.Ж. Эшметов

Институт общей и неорганической химии АН РУз, Узбекистан, г. Ташкент

Кинетические исследования для оптимизации условий синтеза деэмульгатора «КД»

Кинетическими исследованиями реакции конденсации глицерина, гексаметилентетрамина (ГМТА) и олеиновой кислоты установлены оптимальные условия (мольные соотношения реагирующих компонентов, температурный интервал реакции, её продолжительность) получения деэмульгатора «КД», соответствующие наилучшим его свойствам и эффективности действия на процесс разрушения водонефтяных эмульсий в тяжёлых и средних местных нефтях.

Ключевые слова: конденсация глицерина, гексаметилентетрамин, олеиновая кислота, деэмульгатор «КД», водонефтяные эмульсии.

Исследования в области синтеза и применения импортозамещающих деэмульгаторов водонефтяных эмульсий представляют большой научный и практический интерес в связи с применением в промышленной практике добычи нефти исключительно импортируемых из-за рубежа реагентов при её подготовке к транспорту и переработке. В связи с этим нами выполнены исследования по синтезу ряда поверхностно-активных веществ, служащих деэмульгаторами водонефтяных эмульсий на основе реагентов, производимых в республике, и в силу этого могущих сыграть роль импортозамещающих [1-2].

Конденсацией глицерина с гексаметилентетрамином (ГМТА) и олеиновой кислотой в температурных условиях получен продукт, представляющий собой сложный эфир, проявляющий деэмульгирующий эффект действия при обезвоживании и обессоливании тяжелых и средних местных нефтей, и условно обозначенный «КД», означающий «Карбоксидеэмульгатор». Для оптимизации условий синтеза КД и соответственно его свойств, в данной работе проведены кинетические исследования реакции конденсации глицерина, ГМТА и олеиновой кислоты при разных мольных соотношениях реагирующих компонентов, температурных условиях и продолжительности реакции.

Исследуемая реакция конденсации указанных выше реагентов протекает в две стадии: в первой – муравьиный альдегид, образующийся при термическом разложении ГМТА, вступая в реакцию с глицерином образует продукт, содержащий полиоксипропиленовые группы, а во второй – образовавшийся в первой стадии реакции продукт, вступая во взаимодействие с олеиновой кислотой превращается в сложный эфир, который зафиксирован с помощью ИК – спектроскопии в области 1750 см^{-1} . По ходу реакции при термическом распаде ГМТА наряду с формальдегидом образуется газообразный аммиак, объем которого фиксируется. При термическом распаде одного моля ГМТА образуется 6 молей формальдегида и 4 моля аммиака. Следовательно, по количеству выделившегося аммиака можно судить о степени распада ГМТА и о количестве образовавшегося альдегида, вступающего в реакцию с глицерином в первой стадии реакции. Не вступивший в реакцию с глицерином остаточный альдегид при небольших мольных соотношениях также фиксируется. Таким образом, при учете количества выделившегося свободного аммиака, а также вступившего в реакцию конденсации с глицерином количества формальдегида можно судить о степени превращения взаимодействующих компонентов в продукт реакции в каждый данный момент при соответствующих температурах и, изучив свойства продуктов путем их сопоставления, установить оптимальные условия синтеза конечного продукта, соответствующие наилучшим его свойствам. В данной работе проведены кинетические исследования реакции взаимодействия глицерина с ГМТА при их мольных соотношениях 1:1, 3:1 и 5:1, в температурных интервалах 100-120, 120-140 и 140-180 °С, при продолжительности реакции от 60 мин. до 360 мин; мольные соотношения продукта этой реакции к олеиновой кислоте всегда были постоянными и составляли 5:1; температура и время реакции во второй стадии реакции выдерживается те же, что и в первой её стадии. Исследования показали, что степень превращения F, % глицерина и формальдегида в продукт реакции во времени и с повышением температуры все более возрастает. Для примера на рисунке 1 представлена эта зависимость для случая, когда мольные соотношения глицерина к ГМТА составляет 5:1. Как видно, наибольшая степень конденсации глицерина с ГМТА происходит в температурном интервале 140-180 °С и при продолжительности реакции, равной 300 минут.

Как видно из рисунка 1, наибольшее превращение взаимодействующих компонентов в продукт реакции 97 % происходит при мольных соотношениях глицерина к ГМТА 5:1, температур 140-180 °С и продолжительности реакции – 300 мин. В этих же условиях при мольных соотношениях указанных реагентов 1:1 степень превращения составляет 90 %, а при 1:1 – 82 %. Следовательно, оптимальными условиями синтеза деэмульгатора КД, соответствующим наилучшим его свойствам по поверхностной активности и способности деэмульгировать водонефтяные эмульсии, должны быть мольные соотношения глицерина к ГМТА 5:1 (а продукта этой реакции к олеиновой кислоте - также 5:1), температурный интервал реакции 140-180 °С, её продолжительность – 300 минут.

Ниже в таблице 1 представим результаты исследований способностей продуктов взаимодействия глицерина, ГМТА и олеиновой кислоты (деэмульгаторы КД), полученных в разных условиях, снижать поверхностное натяжение σ , мН/м в 1 % ном растворе при 20 °С и вытеснить воду m , %, в процентах от первоначального её содержания из эмульсии за счет её разрушения при их расходах 100 г/т нефти.

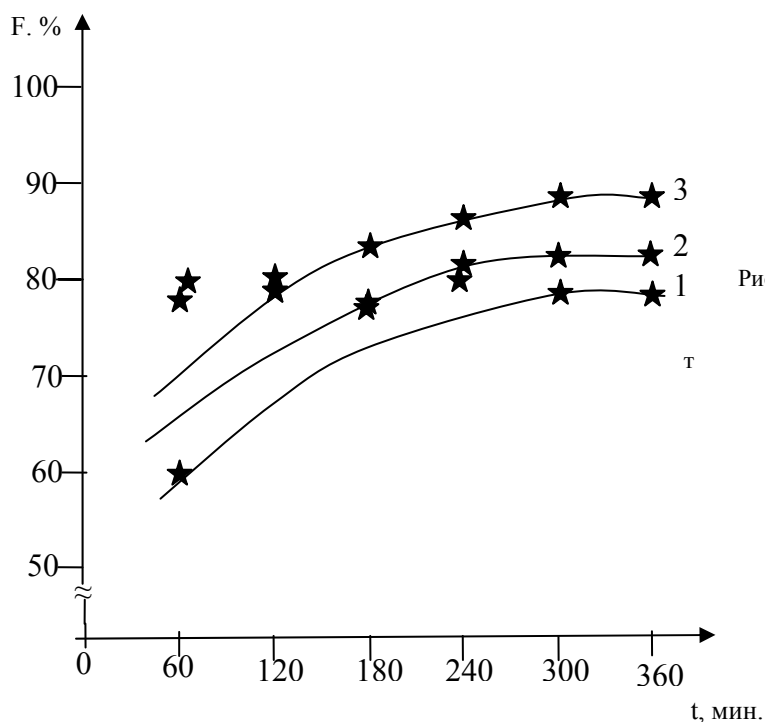


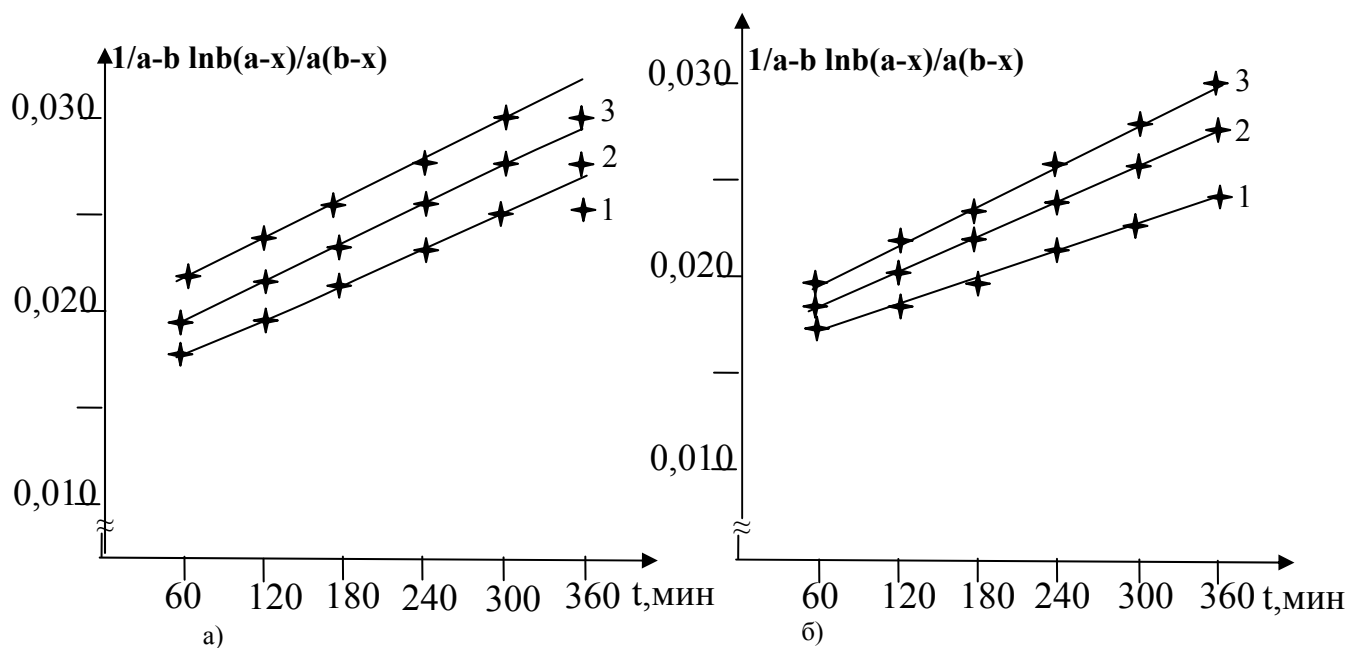
Рисунок 1 – Зависимость степени превращения глицерина и формальдегида в продукт реакции от её продолжительности реакции при температурах, °C: 1. 100-120, 2. 120-140, 3. 140-180

Из представленных в таблице 1 данных видно, что как по свойствам поверхностной активности, так и по деэмульгирующей нефтяные эмульсии способности наилучшим является продукт, полученный при конденсации глицерина с ГМТА и олеиновой кислотой (деэмульгатор КД) в мольных соотношениях 5:1 (как глицерина к ГМТА, так и продукта их взаимодействия с олеиновой кислотой) взаимодействующих компонентов, при температуре 140-180 °C и времени реакции – 300 мин. Таким образом, определенные по результатам изучения свойств продуктов реакций соответствующие оптимальные условия синтеза деэмульгатора КД соответствуют установленным по результатам кинетических исследований реакции: они подтверждены также результатами исследования математического планирования эксперимента [3].

Таблица 1

| Температура, °C | Продолжительность реакции, мин. | | | | | | | | | | | |
|--|---------------------------------|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|
| | 60 | | 120 | | 180 | | 240 | | 300 | | 360 | |
| | σ | m | σ | m | σ | m | σ | m | σ | m | σ | m |
| мольное соотношение глицерина к ГМТА 1:1 | | | | | | | | | | | | |
| 100-120 | 68 | 47 | 65 | 55 | 59 | 62 | 55 | 68 | 49 | 72 | 46 | 78 |
| 120-140 | 67 | 54 | 62 | 61 | 58 | 67 | 51 | 71 | 45 | 78 | 42 | 83 |
| 140-180 | 63 | 64 | 58 | 69 | 51 | 74 | 44 | 79 | 38 | 82 | 35 | 87 |
| мольное соотношение глицерина к ГМТА 3:1 | | | | | | | | | | | | |
| 100-120 | 66 | 57 | 62 | 65 | 57 | 72 | 52 | 77 | 47 | 81 | 45 | 85 |
| 120-140 | 64 | 61 | 59 | 69 | 55 | 75 | 47 | 82 | 43 | 86 | 40 | 88 |
| 140-180 | 60 | 65 | 53 | 71 | 47 | 78 | 41 | 84 | 37 | 90 | 34 | 92 |
| мольное соотношение глицерина к ГМТА 5:1 | | | | | | | | | | | | |
| 100-120 | 63 | 61 | 58 | 67 | 54 | 75 | 49 | 81 | 45 | 85 | 41 | 88 |
| 120-140 | 61 | 68 | 56 | 75 | 50 | 81 | 44 | 87 | 39 | 90 | 36 | 93 |
| 140-180 | 55 | 72 | 48 | 79 | 41 | 85 | 36 | 89 | 33 | 95 | 30 | 97 |

На основании полученных данных по взаимодействию был определен характер логарифмической зависимости изменения концентрации реагирующих веществ во времени и установлен линейный характер этой зависимости (рисунок 2).



а) при температуре, °С: 1. 100-120, 2. 120-140, 3. 140-180.

б) при мольном соотношении глицерина к ГМТА: 1 – 1:1, 2 – 3:1, 3 – 5:1

а, б и х – соответственно: вступающее в реакцию количество глицерина, ГМТА и формальдегида, моль.

Рисунок 2 – Изменение логарифма концентрации реагирующих веществ во времени

Линейный характер представленных на рисунке 2 зависимостей свидетельствует о том, что реакция конденсации глицерина с формальдегидом протекает как реакция второго порядка.

Литература

1 Эшметов Р.Ж.. Маҳаллий ишлаб чиқариш ярим маҳсулотлари асосида импорт ўрнини босувчи деэмульгаторлар олиш // Ўзбекистон кимё журналі «специальный выпуск». – 2011. – С. 245-248.

2 Эшметов Р.Ж., Мирзахмедова М.А., Алимов А.А., Хамраев С.С. Маҳаллий ярим маҳсулотлар асосида ноиноген сирт-фаол деэмульгаторлар олиш ва хоссаларини тадқиқ этиш // Ўзбекистон кимё журналі. – 2011. – №5 – С. 10-12.

3 Эшметов Р.Ж., Алимов А.А., Хамраев С.С. «Математическое моделирование оптимизации процесса получения карбоксидеэмульгатора» // Композиционные материалы. – 2012. – №2 – С. 20-22.

С.С. Хамраев, А.А.Алимов, Р.Ж. Эшметов

«КД» деэмульгатор синтезінің шарттарын оңтайландырудың кинетикалық зерттеулері

Глицериннің, гексаметилентетраминнің (ГМТА), олеин қышқылымен конденсациялану реакцияларын кинетикалық зерттеулер арқылы ауыр және орташа жергілікті мұнайлардағы су-мұнай эмульсияларын бұзу удерісіне тиімділігі ең жақсы «КД» деэмульгатор алуының (әрекетесетін компоненттердің мольдық қатынастары, реакцияның температуралық аралығы, оның ұзақтығы) оңтайлы шарттары анықталған.

Кілттік сөздер: глицерин конденсациясы, гексаметилентетрамин, олеин қышқылы, деэмульгатор «КД», су мұнай эмульсиялары.

S.S.Khamraev, A.A.Alimov, R.Z.Eshmetov

The kinetics studies for optimization of the conditions of the syntheses deemulsifier "KD"

The kinetic studies to reactions to condensations of the glycerin, geksametilentetraamine (GMTA) and oleic acid are installed optimum conditions (the mole of the correlation component, warm-up interval to reactions, its length) of the reception deemulsifying agent "KD", corresponding to best his characteristic and efficiency of the action on process of the destruction water oil emulsion in heavy and average local oil.

Keywords: condensations of the glycerin, geksamethylentetraamine, oleic acid, deemulsifying agent "KD", water oil emulsion.

А.Э. Курбанбаева, У.К. Ахмедов, А.С. Зайнутдинов

Институт общей и неорганической химии АНРУз, Узбекистан, Ташкент

Влияние системы CO₂+ПАВ на свойства высоковязкой нефти

Изучено влияние композиции двуокиси углерода и ПАВ на аномально-вязкостные свойства нефтей. Показано, что воздействие на реологические показатели и тиксотропные свойства нефти композиции двуокиси углерода и ПАВ сильнее, чем влияние каждого из реагентов в отдельности. Под влиянием двуокиси углерода и ПАВ уменьшается вязкость нефти с разрушенной структурой. Степень уменьшения вязкости нефти зависит от количества растворенной двуокиси углерода, давления, температуры, состава нефти.

Ключевые слова: композиция двуокиси углерода и ПАВ, аномально-вязкостные свойства нефти, тиксотропные свойства нефти, напряжение сдвига.

Введение

Добыча, сбор и подготовка высоковязких нефтей затруднены в связи с их высокой вязкостью. Основной причиной аномальной вязкости тяжелых нефтей считается высокое содержание в них смолисто-асфальтовых компонентов. При достижении критической концентрации смолисто-асфальтовых компонентов наступает резкое изменение реологических свойств и начинают в значительной мере проявляться структурно-механические свойства, что объясняется межмолекулярными взаимодействиями смолисто-асфальтовых компонентов с другими молекулами нефтяной дисперсной системы [1].

Известно, что нефть является дисперсной системой состоящей из дисперсионной среды [2], которая состоит из смеси насыщенных и ароматических соединений, и дисперсионной фазы, состоящей из так называемых сложных структурных единиц. В нефтях с высоким содержанием смол и асфальтенов - асфальтены, образующие ядро, и смолы, формирующие сольватную оболочку. Предполагается, что снижение вязкости нефтей и нефтепродуктов достигается за счет диспергирования асфальтенов при вводе в нефть 0,1-25 вес.% диспергирующего вещества, растворимого в углеводородах.

Основными методами освоения вязких нефтей являются термические, газовые, химические, и физические. На практике часто снижают реологические характеристики высоковязких нефтей разбавлением более легкими растворителями [3].

Несмотря на актуальность проблемы и широкие исследования, подбор реагента, как правило, осуществляется чисто эмпирически; научные основы направленного подбора разработаны в малой степени из-за недостатка информации о структуре нефтяной дисперсной системы и характере её взаимодействий с реагентами различной природы.

Нами рассмотрены причины аномалий вязкости и разобраны известные способы воздействия на аномалии вязкости нефти.

Экспериментальная часть

В ходе изучения аномально-вязкостных свойств нефтей строились по экспериментальным данным линии консистентности и реологические кривые. Затем по этим кривым определялись такие реологические и фильтрационные показатели нефти, как: предельное динамическое напряжение сдвига (ПДНС), напряжение сдвига предельного разрушения структуры (НСПРС), индекс аномалий вязкости, градиент динамического давления сдвига (ГДДС), градиент давления предельного разрушения структуры (ГДПРС), индекс аномалий вязкости, градиент динамического давления сдвига, градиент давления предельного разрушения структуры (ГДПРС), индекс аномалий подвижности.

Структурированные нефти являются тиксотропными системами. Поэтому все эксперименты проводились при одинаковой степени разрушенности структуры в нефти. Для этого перед проведением опыта через капилляр и пористую среду пропускали исследуемую нефть при перепадах давлениях превышающих перепад, необходимый для полного разрушения структуры. Вначале изучались аномально-вязкостные свойства исходной нефти, а потом нефти, содержащей определенные количества двуокиси углерода и ПАВ. Для экспериментов были использованы

стабилизированные и пластовые пробы из залежей нижнего карбона. Вода из нефти удалялась путем длительного отстоя и последующего центрифугирования. Все эксперименты проводились при температуре 25⁰С. Реологические исследования проводились на ротационном вискозиметре «РЕОТЕСТ» с цилиндрическим измерительным устройством S1 и термостатированной рубашкой [5]. Скорость сдвига изменялась от 3 до 1300 с⁻¹.

Для характеристики исследуемого материала с точки зрения реологических свойств снимали зависимость между сдвигающим напряжением и скоростью сдвига. Сдвигающее напряжение измеряли при возрастающей и убывающей скорости сдвига для определения кривой гистерезиса.

Результаты и их обсуждение

Многочисленными исследованиями установлено, что нефти некоторых месторождений Республики Узбекистан – Гармистан, Джаркурган, Бостон и др. – обладают неньютоновскими свойствами. Проявление нефтями неньютоновских свойств обусловлено повышенным содержанием высокомолекулярных компонентов: асфальтенов, смол и парафинов. Вязкость таких нефтей является величиной непостоянной и зависит от действующих напряжений сдвига. При малых напряжениях сдвига эффективная вязкость нефти наибольшая и постоянная, соответствующая вязкости нефти с неразрушенной структурой. С ростом напряжения сдвига эффективная вязкость нефти уменьшается и становится равной вязкости нефти с полностью разрушенной структурой.

Фильтрация парафинистых нефтей при температурах ниже температуры насыщения нефти парафином в пористой среде отличается от фильтрации ньютоновских жидкостей. Фильтрация таких нефтей происходит с отклонениями от линейного закона Дарси. Было установлено, что проявление парафинистыми нефтями структурно-механических свойств обусловлено образованием структуры из парафиновых углеводородов.

Но на некоторых месторождениях Республики Узбекистан пластовая температура превышает температуру насыщения нефти парафином. Однако, и в этом случае нефти с большим содержанием асфальтенов обладают аномально-вязкостными свойствами. У таких нефтей основным структурообразующим компонентом являются асфальтены. Ранее было показано, что нефти с большим содержанием асфальтенов, при температурах выше температуры насыщения парафином, являются аномально-вязкими. Также установлено, что основным структурообразующим компонентом нефти являются асфальтены. В высокосмолистых и тяжелых нефтях асфальтены являются дисперсной фазой, дисперсионная среда представлена жидкими углеводородами и смолами. Молекулы асфальтенов склонны к ассоциированию с образованием мицелл. В нефти асфальтены образуют частицы коагуляционного типа.

В.В. Девликамовым и М.К. Рогачевым [4] предложено характеризовать аномалии вязкости пластовых нефтей параметром «Индекс аномалий вязкости» (ИАВ), представляющим отношение эффективной вязкости нефти с неразрушенной структурой к вязкости нефти с полностью разрушенной структурой. Аномалии вязкости пластовых нефтей вызывают аномалии их подвижности в пористой среде. По аналогии с аномалиями вязкости аномалии подвижности предложено оценивать параметром «Индекс аномалий подвижности» (ИАП), который является отношением максимального к минимальному значению подвижности нефти в пористой среде.

Частицы асфальтенов в нефти взаимодействуют между собой через дисперсионную среду. Установлено, что такие дисперсные системы обладают тиксотропными свойствами. С увеличением времени покоя дисперсной коагуляционной структуры её связи упрочняются до такой степени, что при возобновлении движения системы степень разрушения структуры при одних и тех же скоростях будет меньше, а вязкость больше, чем до перерыва в движении.

На аномалии вязкости и подвижности нефти оказывают существенное влияние содержание высокомолекулярных компонентов, давление, температура, газонасыщенность нефти, состав нефтяного газа, а также коллекторские свойства продуктивных пластов.

Проявление нефтями аномалий вязкости приводит к различным осложнениям в добычи нефти: снижается темп разработки, увеличивается количество попутно-добываемой воды, возрастает неравномерность продвижения водонефтяного контакта, на участках пласта, где градиенты давления меньше градиента динамического сдвига нефти, образуются застойные зоны, уменьшается охват пласта фильтрацией и вытеснением, сильно ухудшаются тиксотропные свойства нефти.

Для подавления аномалий вязкости нефтей можно использовать композиции двуокиси углерода (СО₂) + ПАВ (основе госсиполовой смолы и сивушного масла (АМК-5)). Взаимодействуя с водой, двуокись углерода+ПАВ, вызывает увеличение её вязкости, уменьшение межфазного натяжения на

границе нефть-вода. Под влиянием двуокиси углерода+ПАВ уменьшается вязкость нефти с разрушенной структурой. Степень уменьшения вязкости нефти зависит от количества растворенной двуокиси углерода, давления, температуры, состава нефти и т.д. Переход в нефть двуокиси углерода+ПАВ вызывает некоторые структурные изменения, при этом эффективная вязкость снижается. Влияние двуокиси углерода+ПАВ на реологические свойства нефти наблюдается уже при малых концентрациях, начиная 0,003- 0,015%. Дальнейшее увеличение концентрации двуокиси углерода+ПАВ в нефти до 0,05% приводит к еще более значительному изменению реологических параметров нефти. Уменьшение индекс аномалии вязкости исследуемых нефтей произошло, в основном, за счет действия двуокиси углерода+ПАВ на эффективную вязкость нефти с неразрушенной структурой. Полученные данные представлены в таблице 1. Как видно из таблицы 1 ИАВ быстро уменьшается с ростом концентрации двуокиси углерода +ПАВ до 0,02%. Дальнейшее увеличение концентрации двуокиси углерода +ПАВ уже слабо влияет на ИАВ.

Таблица 1 – Влияние двуокиси углерода+ПАВ на основные реологические параметры пластовой нефти скважины №10

| Параметры | Концентрация двуокиси углерода+ПАВ, % | | | |
|--|---------------------------------------|-------|-------|-------|
| | 0 | 0,01 | 0,02 | 0,05 |
| ПДНС, дин/см ² | 0,100 | 0,065 | 0,045 | 0,037 |
| НСПРС, дин/см ² | 0,102 | 0,093 | 0,088 | 0,075 |
| Эффективная вязкость, сПз: с неразрушенной структурой с разрушенной структурой | 280,0 | 169,0 | 110,0 | 75,5 |
| | 18,5 | 16,3 | 15,8 | 14,9 |
| ИАВ | 15,7 | 10,3 | 7,5 | 6,5 |
| ГДДС x10 ² , кгс/(см ² .м) | 3,5 | 2,9 | 1,5 | 0,9 |
| ГДПРС x10 ² , кгс/(см ² .м) | 4,8 | 3,9 | 2,7 | 1,6 |
| Подвижность нефти x10 ³ , Д/сП: с неразрушенной структурой с разрушенной структурой | 0,373 | 0,452 | 0,745 | 0,915 |
| | 5,25 | 5,38 | 5,65 | 6,00 |
| ИАП | 13,5 | 12,6 | 8,5 | 7,6 |

Экспериментальные данные показали, что наиболее заметное изменение аномально-вязкостных свойств происходит у нефти, содержащей растворенный газ. Растворяясь в нефти, молекулы двуокиси углерода адсорбируются на поверхности мицелл асфальтенов, вытесняя из сольватной оболочки азот и легкие предельные углеводороды от C₁ до C₅. А, именно, эти газы обуславливают усиление аномалии вязкости нефтей. В результате десорбции азота и легких предельных углеводородов взаимодействие между мицеллами асфальтенов ослабляется, и аномалии вязкости становятся менее заметными.

Изучалось также влияние последовательности растворения агентов композиции на изменение аномалий вязкости. При изменении последовательности растворения в нефти реагентов были получены практически идентичные результаты. Опыты показали, что влияние композиции АМК-5 и двуокиси углерода на аномалии вязкости оказалось сильнее, чем действие каждого из этих реагентов в отдельности.

Наряду с непосредственным растворением композиции АМК-5 и двуокиси углерода в нефтях, испытывалось и действие водного раствора композиции двуокиси углерода и АМК-5 на аномалии вязкости и подвижности нефти. Композиция ПАВ и двуокиси углерода в нефти способствует уменьшению аномалий вязкости и улучшению фильтруемости нефти в породе.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод, что наиболее сильное подавление аномалий вязкости и подвижности нефти наблюдается при использовании композиции двуокиси углерода и АМК-5. Влияние композиции двуокиси углерода и АМК-5 на реологические показатели и тиксотропные свойства нефти значительно сильнее, чем действие на аномалии вязкости и подвижности каждого из реагентов в отдельности.

Литература

1 Доломатов М.Ю. Физико-химические основы направленного подбора растворителей асфальтосмолистых веществ. – М: ЦНИИТЭНефтехим., 1991. – 47 с.

- 2 Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1998. – 448 с.
- 3 Халимов Э.М., Колесникова Н.В. Промышленные запасы и ресурсы природных битумов и сверхвысоких нефтей России, перспективные геотехнологии их освоения //Журн. геология нефти и газа. – 1997. – №3. – С.35-39.
- 4 Девликамов В.В., Рогачев М.К. и др. Применение поверхностно-активных веществ для уменьшения аномалий вязкости неньютоновских нефтей. // Тез.докл. всесоюз. совещ. по применению неньютоновских систем в нефтедобыче. – Ухта, 1977. –С. 58.
- 5 Жуйко П.В., Пятибрат В.П., Крейнин Р.Е. Вискозиметры для исследования вязкоупругих свойств нефтей. //Журн. нефтепромысловое дело и транспорт нефти. – 1984. – №3 – С.37-38.

А.Э. Құрбанбаева, У.К. Ахмедов, А.С. Зайнутдинов

CO₂+ БАЗ жүйесінің тұтқырлығы жоғары мұнайлардың қасиеттеріне әсері

Көміртек тотығы және БАЗ композицияларының аномалиялы – тұтқырлы мұнайлардың қасиеттеріне әсері зерттелген. Көміртек қостотығы және БАЗ композицияларының мұнай тұтқырлығына әсері жеке реагенттердің ықпалына қарағанда күштірек екені көрсетілген.

Кілттік сөздер: көміртек қостотығы мен БАЗ композициясы, аномалиялы-тұтқырлы мұнайлардың қасиеттері, мұнайдың тиксотропиялық қасиеттері, жылжу кернеуі.

A.E. Kurbanbayeva, U.K. Akhmedov, A.S. Zainutdinov

The influence of the system of CO₂+surfactants on the properties of high-viscosity oil

The influence of the composition of carbon dioxide and surfactants on the anomalous-viscous oil properties was studied. It was shown that the influence of the composition of carbon dioxide and surfactant on the anomalies of oil viscosity is stronger than the influence of each of the reagents separately.

Keywords: composition of carbon dioxide and surfactants, anomalous-viscous oil properties, oil thixotropic properties, shear stress.

ӘОЖ 547.368+661.74

Н.О. Әкімбаева, И.Н. Әнуарбекова, Ж.С. Асылханов, Р.Р. Ермағамбетов, Қ.Б. Ержанов

«Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Қазақстан, Алматы қ.

E-mail: akimbaeva@mail.ru

Екіншілік аминдер негізінде жаңа беттік активті заттарды іздестіру

Екіншілік аминдерді алкилдеудің оңтайлы жағдайлары жасалған. Алынған алкиламиннің күкіртті көміртекпен әрекеттесуінен алкилксантогенаттардың натрий тұздары синтезделген және олар флотациялық активтілікке сыналған.

Кілттік сөздер: екіншілік аминдер, беттік активті заттар, алкилдеу, флотация, алкилксантогенаттар.

Мұнай және газ өндіру кезінде алынатын қолжетімді органикалық және күкірторганикалық қосылыстар: күкірт, әртүрлі сульфидтер, гидроксиландар, гидроксилаламиндер, күкіртті көміртек және олардың туындылары, карбонилді, карбоксилді, ароматты және гетероароматты қосылыстар және басқа заттар мұнай химиясы өндірісінің нәтижесі болып табылады. Бұл заттардың өздері және олардың туындылары эффективтілігі жоғары беттік-активті заттар болып келеді. Олар қазіргі таңда өндірістің көптеген салаларында, ауыл шаруашылығында, медицинада, ғылымда және техникада кеңінен қолданыс табады.

Сол сияқты бұл қосылыстардың арасынан құрамында азот бар қосылыстар да кеңінен таралған беттік-активті заттарға жатады. Жалпы амин тобының әртүрлі қасиеті туралы зерттеулер бұрыннан жүргізіліп келеді, соған қарамастан олардың арасынан эффективтілігі жоғары және селективті БАЗ іздестіру бүгінгі күнге дейін БАЗ жасаудың басты бағыты болып саналуда.

Химиялық құрамы және құрылысы жағынан әртүрлі ксантогенаттар, негізінен сілтілік металдардың алкилксантогенаттары немесе олардың S-туындылары түсті, сирек кездесетін және бағалы металдар кен жинауыштар ретінде кеңінен қолданылатын класқа жатады.

Полиметалды сульфид кенін қайта өндейтін Қазақстан байыту фабрикаларында бұл кәсіпорындарға қажетті тиімділігі төмен болып табылатын негізінен шетел өндірісіндегі қымбат бағалы реагенттер қолданылады. Осыған байланысты шетелдік өндірістің қымбат реагенттеріне кететін шығынды азайту үшін отандық өндірістің флотореагенттеріне көшу мүмкіндігі туындап отыр. Кейінгі кездері молекула құрамында полярлы және полярлы емес топтары бар әртүрлі органикалық жинауышты дитиокарбаматтар мен ксантогенаттар сияқты соңғы уақытта төменмолекулалы органикалық реагенттер де технологиялық тиімді және экономикалық мақсатқа сәйкес қасиеттер көрсетуде. Бұл жаңа флотореагенттер жасау, олардың сульфидті минералдармен әрекеттесу механизмін анықтау кезінде түсті, қымбат бағалы және сирек кездесетін металдарды кеннен шығару дәрежесін жоғарылатуы мүмкін.

Осыған байланысты металдарды жүйелі шығаруды қамтамасыз ету үшін полиметал кендерін байыту технологиясында эффективті, экологиялық қауіпсіздікті жасау өзекті мәселелердің бірі болып қала бермек.

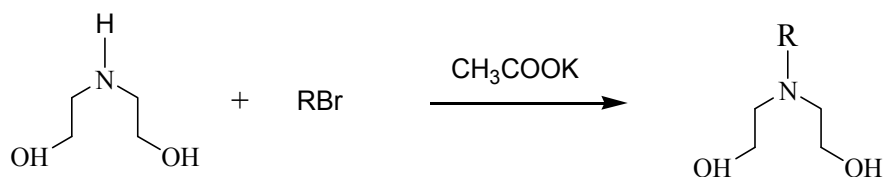
Әдеби мәліметтер [1], сонымен қатар ғылым мен техниканың қазіргі заманғы талаптарына сәйкес негіздерге сүйене отырып бізде моно-, олиго- және полимерлі сипаттағы жаңа БАЗ жасауға арналған зерттеулер жүргізілуде. Мұнда бастапқы және аралық қосылыстар ретінде көмірсутекті шикізаттарды қайта жасау өнімдері мен мұнай шығарудағы ілеспе заттар қызмет етеді.

Осыған орай «Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ физиологиялық активті қосылыстар химиясы зертханасында флотореагенттер ретінде гидрометаллургияда практика жүзінде қолдану мақсатында жаңа беттік-активті заттарды сизтездеу жұмыстары жүргізілуде. Онда әртүрлі гидрофилді және гидрофобты фрагменттері бар жаңа ксантогенатты БАЗ құру үшін алкилбромид, диэтаноламин және күкіртті көміртек негізінде олардың синтезі зерттелді. Ал алкилдеуші реагент ретінде C_4-C_9 алкандардың бромидтері мен йодидтері пайдаланылды.

Диэтаноламиндердің жоғарыда көрсетілген алкилгалогенидтермен әрекеттесуі әртүрлі еріткіштерде: этанол, ацетон, диоксан, тетрагидрофуран, бензолда жүргізілді жүргізілді. Онда тәжірибелік мәліметтерге қарағанда бұл еріткіштердің арасынан тек 96 % этанол ғана сәйкес келетіні анықталды. Сонымен қатар алкинилксантогенаттың натрий тұзының галоидсутекпен байланысуы үшін әртүрлі сілтілік агенттер ($NaOH$, KOH , Na_2CO_3 , натрий немесе калий ацетаты) ретінде қолданылды, онда N-алкилденген диэтаноламинді алу кезінде жоғары шығымды олардың ішінен тек калий ацетаты ғана көрсетті.

Сол сияқты екіншілік аминді алкилдеуде оңтайлы температурасын табу үшін реакция $0-100\text{ }^\circ C$ аралығындағы температурада да жүргізілді. Бұнда өнім $50-60\text{ }^\circ C$ температурада жоғары шығыммен алынатыны анықталды.

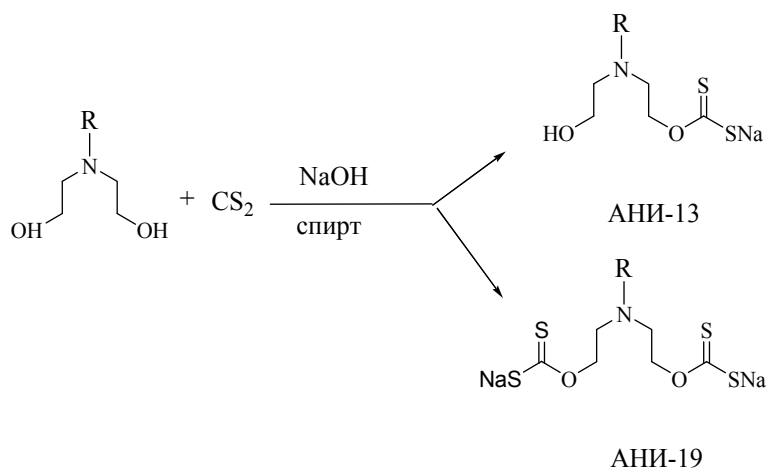
Осы негіздерге сүйене отырып екіншілік аминнің бромды алкилмен әрекеттесу реакциясы 96 % спирт ортасында $50-60\text{ }^\circ C$ температурада калий ацетатының қатысында жүргізіліп, нәтижесінде шығымы $70-80\%$ алкилденген үшіншілік аминдер алынды.



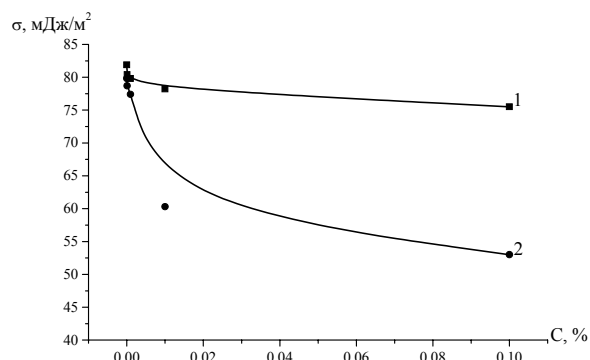
Реакция жүру барысы «Silufol» пластинкасында жұқа қабатты хроматография көмегімен қадағаланып отырды, элюент - бензол:спирт (1:3). Онда реакцияның өту уақыты алкил радикалының ұзындығына байланысты шамамен 2 тәулікті құрайды.

Әрі қарай потенциалды флотациялық белсенділікке ие заттарды табу, сонымен қатар реакция жағдайын анықтау үшін алкинилксантогенаттардың натрий тұзын алу реакциясы үшіншілік аминнің натрий гидроксиді және күкіртті көміртекпен әрекеттесуі спирт ортасында бөлме температурасында жүргізілді.

Реакция нәтижесінде шығымы $40-50\%$ кристал тәрізді алкинилксантогенаттардың натрий тұздары (АНИ-13, АНИ-19) алынды. Алынған тұздардың құрамы элементтік микроанализ көмегімен анықталып дәлелденді. ТМД және Қазақстанның көптеген флотациялық фабрикаларында коллектор ретінде әртүрлі түрдегі және бір түрдегі жинаушы-реагенттер қоспасы қолданылады, бірақ аполярлы тобының ұзындығы бірдей емес: этил және бутил ксантогенаттар, ксантогенат және аэрофлот, ксантогенат және аполярлы жинаушы, май карбон қышқылының қоспасы және т.б.



Мұндай жанама қоспаларды қолданғанда мәліметтер күрделі полиметал кендерді байытудағы көрсеткіштердің жоғары екенін көрсетеді [2-3]. Сондықтан бұл синтезделіп алынған заттардың ксантогенатты және азотқұрамды көмірсутектері болғандықтан флотациялық белсенділіктің жинаушы қасиетіне сынаулар жүргізілді. Онда құрамында ксантогенат тобы бар АНИ-13 және АНИ-19 қосылыстары жинаушы болып табылады, яғни су/ауа шегінде неғұрлым аз белсенділік көрсетсе, соғұрлым минерал бетінде жақсы жинақталады. Бұл жағдайда АНИ-13 аз белсенділік көрсетті, демек ол жақсы жинаушы болып табылады (1 сурет).



1 сурет – 1 - АНИ-13, 2 – АНИ-19 қосылыстарының әртүрлі концентрациядағы беттік керілу ерітіндісіне тәуелділігі

Жүргізілген зерттеулердің нәтижелері жинаушы ретінде қолданылған АНИ-13 және АНИ-19 қосылыстары мыс-қорғасын флотациясында және мырыш-пирит шикізаттарын өңдеу үшін флотациялық реагент ретінде тиімді екенін көрсетті. Онда флотациялық белсенділіктің жоғары болуы жоғары көбіктену әсерімен және минерал бетінің гидрофобты қабілеттілігімен анықталған.

Жұмыс «Қазақстан Республикасы химия өнеркәсібінің дамуын ғылыми қамтамасыз ету» бағдарламасы бойынша орындалған.

Әдебиеттер

- 1 Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. – Л.: Химия, 1981 – 304 с.
- 2 Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения. – М.: Недра, 1984. – С. 217-221.
- 3 Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотационные методы обогащения. – М.: Недра, 1981. – 321 с.

Н.О. Акимбаева, И.Н. Ануарбекова, Ж.С. Асылханов, Р.Р. Ермагамбетов, К.Б. Ержанов
Поиск новых поверхностно-активных веществ на основе вторичных аминов

Разработаны оптимальные условия алкилирования вторичных аминов. Синтезированы натриевые соли алкинилксантогенатов путем взаимодействия полученных алкиламинов с сероуглеродом и испытана их флотационная активность.

Ключевые слова: вторичные амины, поверхностно-активные вещества, алкилирование, флотация, алкинилксантогенатты.

N.O. Akimbaeva, I.N. Anuarbekova, J.S. Asylhanov, R.R. Ermagambetov, K.B. Erzhanov
Search of new surfactants on the basis of secondary amines

Optimal conditions for the alkylation of secondary amines was developed. Sodium salts of the alkinilksantogenats were synthesized by reaction of obtained alkylamines with carbon disulfide and their flotation activity were tested.

Keywords: secondary amines, surfactants, alkylation, flotation, alkynilksantogenats

ӘОЖ 537.363 + 541.183.5 : 661.185.4

¹ Г.Т. Балықбаева, К.А. Ерімбетов, Қ.Б. Мұсабеков, ²Н.Қ. Түсіпбаев, Ғ.М. Маликова

¹Қорқыт ата атындағы Қызылорда Мемлекеттік Университеті, Қазақстан, Қызылорда қ.
²«Жер туралы ғылымдар, металлургия және кен байыту орталығы» АҚ, Қазақстан, Алматы қ.
аль- Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

Термиялық – қышқылдық активтелген бентонит сазынан метацидтің десорбциялануы

Екіншілік флокуляция әдіс негізінде, термиялық - қышқылдық активтелген бентонит бөлшектерімен суда еритін флокулянт - метацидтің әрекеттесуі анықталынды. Термиялық-қышқылдық активтелген бентонит бетіне метацидтің адсорбциялану процесі қайтымсыз екені анықталды. Метацид адсорбциясы ортаның рН мәніне және метацид концентрациясына тәуелді артатыны байқалады.

Кілттік сөздер: *Екіншілік флокуляция, термиялық - қышқылдық активтелген бентонит, метацид, адсорбция, десорбция.*

Екіншілік флокуляция әдісі, полимердің дисперстік фаза бөлшектеріне адсорбциялану және десорбциялану процесін анықтауда өте тиімді болып табылады. Бұл әдіс негізінде термиялық - қышқылдық активтелген бентонит бөлшектерімен суда еритін флокулянт - метацидтің (МЦ) әрекеттесуі анықталынады.

Әдебиеттерден белгілі болғандай, қатты фаза бөлшектеріне жеткілікті дәрежеде қоюланған полимер ерітіндісінің адсорбциялануы кезінде макромолекулалар ассоциат түрінде жүреді. Сондықтан, бентонит бөлшектері бетіне метацид макромолекулалары ассоциатының түзілмеуі және адсорбент бетіне МЦ берік бекуі үшін, МЦ-тің өте сұйылтылған ерітінділері пайдаланылады. Бентонит бөлшектері бетіне МЦ-тің өте сұйылтылған ерітінділерін пайдалану нәтижесінде адсорбция және десорбция процестерінің жүру барысын түсіндіруге болады [1-2].

Термиялық-қышқылдық активтелген бентонитке метацидтің адсорбциялануы кинетикалық қисықтардың өзгеруі бойынша сипатталады [3-5]. Бентонит бөлшектеріне МЦ-тің төменгі концентрацияда адсорбциялануы флокуляция аймағында көрінеді. Ал концентрация жоғарылаған сайын жүйе тұрақталынады.

Эксперименттік бөлім

Тәжірибе келесі жалпы сызба бойынша жүргізіледі. Бентонит қоспасы $C_{дф} = 0,8 \%$ оған 2-2,5 л дистилденген су құйып, бастапқы концентрацияны C_0 алу үшін есептелген мөлшердегі МЦ қосады. Мұнан ары ерітіндіні бір тәулік аралығына қояды. Сонан соң МЦ адсорбцияланған бентонитті бөліп алып қалған лайлы ерітіндіні екі бөлікке бөлу қажет. Бірінші бөліктен алынған 2 л ерітіндіні қайнату арқылы 100 есе қоюландырады. Сонымен қатар ультрамикрокеукті мембрананы пайдаланып, 20 мл концентрлі ерітіндіге 5 мл 5н HCl қосады. Қоспаны 1 сағат аралығында қайнатып 20⁰С-ға дейін салқындатып, толқын ұзындығы 440 нм-де ФЭК-56 ПМ приборымен ұзындығы 50 мм кюветада микросуспензияның оптикалық тығыздығын анықтайды.

Тәжірибені талқылау

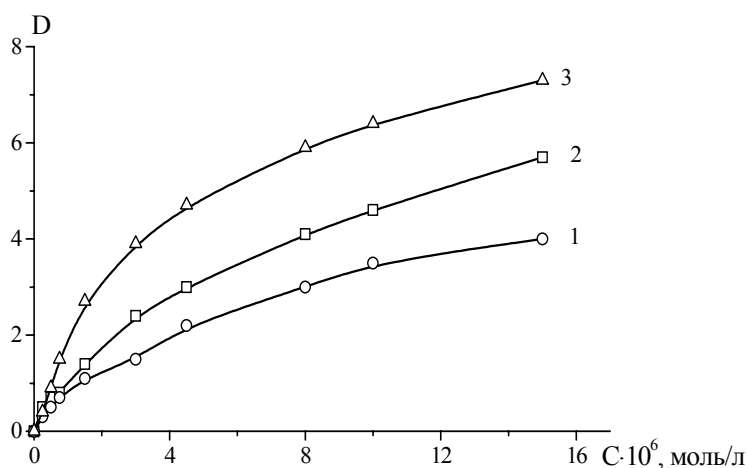
Бентонит седиментациясына МЦ-тің әсері сандық критериймен бағалануы, D флокулдеу эффектісімен анықталынады.

$$D = \frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}_0} - 1 = \frac{\tau_{1/2(c=0)}}{\tau_{1/2(c)}} - 1 \quad (1)$$

Мұнда \mathcal{D} және \mathcal{D}_0 - бентониттің флокулянт қоспасы қатысында және қатысынсыз седиментациялау жылдамдығы

$\tau_{1/2(c=0)}$ - МЦ қатысынсыз және $\tau_{1/2(c)}$ - сәйкесінше МЦ қатысында тұнбаның (максималды түрінен) жартылай массасының жиналу уақыты.

Флокулдеу эффектісінің (D) МЦ концентрациясына тәуелділігі 1 суретте көрсетіледі.



1 – рН= 3,2; 2 – рН=7,5; 3 – рН=9

1 сурет - Термиялық-қышқылдық активтелген бентониттің флокулдеу тиімділігінің метацид концентрациясына тәуелділігі

Флокуляция кинетикасының мәліметтері бойынша ерітіндідегі МЦ құрамының сандық мөлшері өте төмен 10^{-5} - 10^{-6} моль/л концентрацияда екені байқалады.

Ұсынылған әдіс бойынша, ерітіндідегі МЦ әсерінің жоғары сезімталдығы анықталды. Бұл полимердің дисперстік фаза бөлшектеріне адсорбция және десорбция процестерінің жоғары дәлдікпен бағалануын болдырады. Бентонитке МЦ-тің адсорбциялануы және десорбциялану процестерін дәлелдеу үшін лайлы ерітіндіні қоюландыру қажет.

Лайлы ерітінді құрамындағы флокулянт концентрациясы дәстүрлі спектрфотометрлік әдіс көмегімен анықталады. $D=f [МЦ]$ (2-сурет) градуирлі графикті пайдаланып, лайлы ерітіндідегі МЦ концентрациясын C_x табады (табиғи, қоюландырғаннан кейінгі).

C_x^1 және C_x аралығындағы байланыс $C_x^1 = 100 \cdot C_x$ өрнектеледі.

МЦ-тің қалдық мөлшері қатысында және қатысынсыз бентониттің тұну жылдамдығынан (біріншілік флокуляциядан кейін) градуирлі графикті (2-сурет) пайдаланып, C_x мәніне орналасқан D_x флокулдеу эффектісін есептейді. C_x және C_0 белгілі, ендеше адсорбцияның мольдік коэффициентін α және y адсорбция дәрежесін есептейді.

$$y = m/(m + m_1) = 1 - C_x/C_0 \quad (2)$$

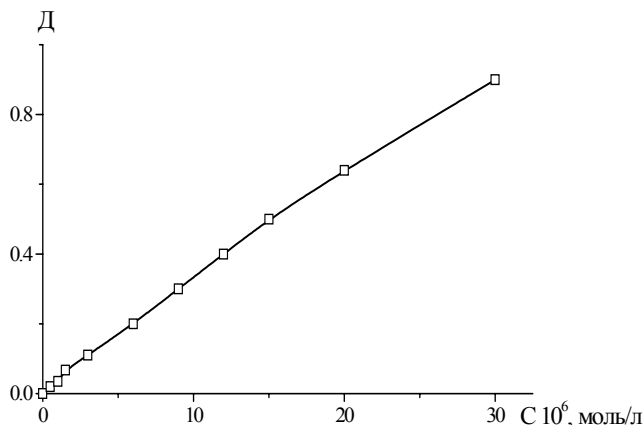
Мұнда m - адсорбцияланған МЦ мөлшері
 m_1 - лайлы ерітіндідегі МЦ массасы

$$\alpha = y \cdot V \cdot C_0 \cdot \rho / M_0 \cdot S_0 \cdot (m + m_1) \quad (3)$$

Ал ρ - бентонит тығыздығының мәні $2,64 \text{ г/см}^3$;
 S_0 - бентониттің меншікті беті ($0,41 \text{ м}^2/\text{см}^3$);

M_0 - МЦ құрамындағы қайталанушы топтарының молекулалық массасы есептелінді. α - мәнін есептеуде дисперсті фаза бөлшектерінің орташа радиусы $r = 3,2 \cdot 10^{-6}$ м.

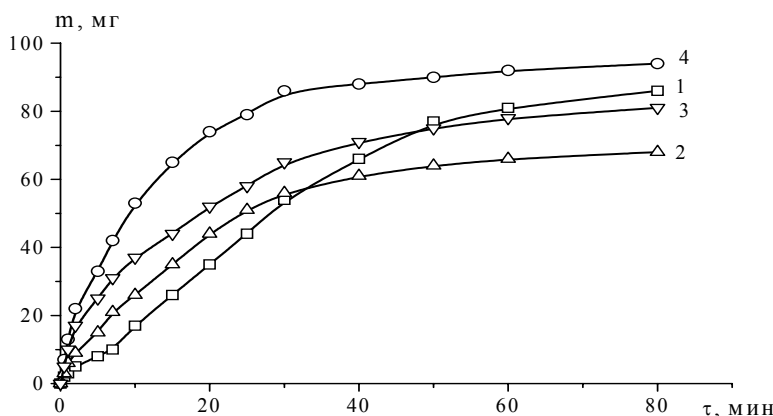
Десорбция процесін бағалау үшін лайлы ерітіндіден бөлініп алынған МЦ-пен адсорбцияланған бентонитті (24 г массасы) бірнеше рет дистилденген сумен жуып және сонан соң жаңадан 2 л-ге дейін дистилденген сумен толтырады. Бір тәуліктен кейін лайлы ерітіндіден бентонитті бөліп алады.



2 сурет – Оптикалық тығыздықтың метацид концентрациясына тәуелділігі

Ерітіндінің 2 л екінші бөлігін, жоғарыда келтірілген әдіспен 100 есе қоюландырады, спектрфотометрлік әдіспен (2 сурет) градуирлі графикті пайдаланып C_x анықталынады.

Көлемі 0,6 л лайлы ерітіндінің екінші бөлігіне: есептелген мөлшерде бентонит алу үшін $C_{дф} = 0,8\%$ және торсионды таразыда флокуляция кинетикасы (3 сурет) түсіріледі.



1 – коспасыз лайлы ерітінді; 2 – pH = 3,2; 3 – pH=7,5; 4 – pH=9

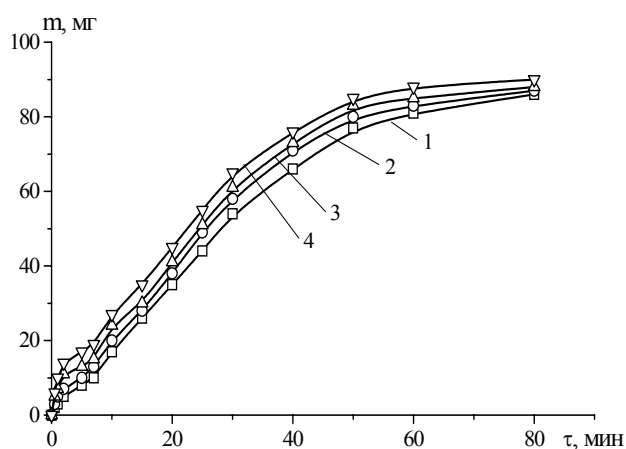
3 сурет - Термиялық - қышқылдық активтелген бентонитке метацидтің адсорбциялану процесі үшін екіншілік флокуляциясының кинетикалық қисығы

0,6 л лайлы ерітіндіге 4,8 г бентонит ($C_{дф} = 0,8\%$) салып, торсионды таразыда бентониттің седиментациялану кинетикалық қисығы (4 сурет) алынды.

Ерітінді көлемінің белгілі мәні бойынша және C_x -тан ерітіндіге көшкен МЦ массасын табады. Метацидтің 24 г бентонитке сіңірілген бастапқы массасын біліп, десорбция дәрежесін γ келесі формула бойынша есептейді:

$$\gamma = m^1 / m$$

Екіншілік флокуляция әдісімен оптикалық әдіспен алынған (лайлы ерітіндіні 100 есе қоюландырғаннан кейін) мәліметтер келісімді қанағаттандырылады. Егер МЦ $\sim 10^{-5}$ моль/л концентрация аймағында адсорбция дәрежесін (y) және мөлшерін (α) бағалауда, оптикалық әдіс дәлдігінің өте жоғары еместігін ескерсек бұл шығым тіпті өте анық болады.



1 – қоспасыз лайлы ерітінді; 2 – рН=3,2; 3 – рН=7,5; 4 – рН=9

4 сурет - Термиялық-қышқылдық активтелген бентонитке метацидтің десорбция процесі үшін екіншілік флокуляцияның кинетикалық қисығы

Термиялық-қышқылдық активтелген бентонитке МЦ-тің адсорбциялану дәрежесі ($y > 0,85$), ал десорбциялану дәрежесінің ($\gamma < 8\%$) өте төмен екенін көрсетеді. Осылайша, термиялық-қышқылдық активтелген бентонит бетіне МЦ-тің адсорбциялану процесі қайтымсыз екені анықталды. Термиялық-қышқылдық активтелген бентонитке метацид адсорбциясы ортаның рН мәніне және метацид концентрациясына тәуелді артатыны байқалады.

Әдебиеттер

- 1 Балыкбаева Г.Т., Мусабеков К.Б., Тусупбаев Н.К., Маликова Г.М. Модифицирование кислотоактивированной бентонитовой глины метацидом // НТО КАХАК – 2004 – С.80-81.
- 2 Балыкбаева Г.Т., Мусабеков К.Б., Тусупбаев Н.К., Маликова Г.М. Адсорбция метацида на кислотноактивированной бентонитовой глине // Вестник КазНУ сер.хим. – 2004. – № 4(36) – С.509-517.
- 3 Джайлс Ч. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
- 4 Тагер А.А. Физикохимия полимеров. – 4-е изд. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.
- 5 Шачнева Е.Ю. Адсорбция из воды флокулянтов сорбентом СВ-1-А // Материалы междунаро.науч. конф. – Кемерово, 2009. – С. 378 – 383.

Г.Т.Балыкбаева, К.А.Еримбетов., К.Б.Мусабеков, Н.К.Тусупбаев, Г.М.Маликова Десорбция метацида из термокислотоактивированной бентонитовой глины

Исследовано взаимодействие водорастворимого флокулянта метацида с частицами термокислотоактивированной бентонитовой глины методом вторичной флокуляции. Установлено, что адсорбция метацида на поверхности термокислотоактивированной бентонитовой глины носит необратимый характер. Адсорбция метацида зависит от рН среды и концентрации метацида.

Ключевые слова: вторичная флокуляция, термокислотоактивированная бентонитовая глина, метацид, адсорбция, десорбция.

G.T.Balykbaeva, K.A.Erimbetov, K.B.Musabekov, N.K.Tussupbayev, G.M.Malikova

The desorption of metacide on thermoacid activated bentonite clay

The interaction of water soluble flocculant metacide with thermoacid activated bentonite clay particles by method of secondary flocculation was investigated. It was established the adsorption of metacide thermoacid activated bentonite clay has irreversible character. Metacide adsorption depends on pH and metacide concentration.

Keywords: secondary flocculation, thermoacid activated bentonite clay, metacide, adsorption, desorption.

Б.М. Құдайбергенова, М.М.Бейсебеков, Р.С.Иминова, Г.Ж.Қайралапова,
Ш.Н. Жұмағалиева, М.Қ. Бейсебеков, Ж.Ә.Әбілов

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.
E-mail: bates81@mail.ru

Поливинил спирті негізіндегі криогельдердің қасиеттерін зерттеу

Жұмыста поливинил спиртінің (ПВС) 10, 13 және 15 %-дық ерітінділерінен криогельдер алынып, олардың ісіну қасиеттері, морфологиясы зерттелді. ПВС криогельдерінің аталмыш қасиеттеріне әр түрлі факторлардың әсер ету заңдылықтары анықталды. ПВС-нің біркелкі, кеуекті және біртекті криогель түзетіндігі сканерлеуші электрондық-микроскопиялық зерттеулерден байқалды. Келтірілген мәліметтерден ПВС криогелінің сызықтық өлшемі шамамен 2-5 мкм болатын, біркелкі микроқұрылымдық бірліктерден тұратынын байқауға болады.

Кілттік сөздер: поливинил спирті, криогель, ісіну кинетикасы, ісіну дәрежесі, кеуектік.

Кіріспе

Полимерлі жүйе негізіндегі криогельдер – мұздату, сосын мұздатылған күйден еріту нәтижесінде түзілген гетерофазалы гельдер. Оларда гельге айналу және құрылымдану үшін қажетті алғышарттары болады. Соның ішінде поливинил спирті (ПВС) негізіндегі криогельдер ғылыми тұрғыда үлкен қызығушылық танытады. Олар биотехнологияда, медицина, тамақ өнеркәсібінде кең қолданыс табады [1]. ПВС негізіндегі криогельдер химиялық, биологиялық, термиялық, механикалық тұрақтылығына, диффузиялық және жылуфизикалық бағалы қасиеттеріне, полимердің өзінің қол жетімділігі, ұсындығы және биоүйлесімділігіне, сондай-ақ гель түзгіш қабілетіне байланысты көптеген салаларда қолданылады. Аталмыш криогельдердің осындай артықшылықтарына байланысты оларды сорбент ретінде де қолданудың болашағы зор.

Осыған байланысты бұл жұмыста поливинил спирті негізіндегі криогельдер алу мүмкіндіктері және қасиеттері қарастырылды.

Эксперименттік бөлім

Жұмыста поливинил спирті (ПВС) $[-CH_2-CH(OH)-]_n$, ММ=85000 - 124000, АҚШ-тық өндіріс маркасы 16/1, “ЧДА” маркалы натрий хлориді екі рет қайта кристалдау арқылы тазаланып, $AgNO_3$ – “хч” (Ag-63,46 %), ТУ 2625-028-00205067-2003 маркалы, $FeCl_3 \times 6H_2O$, және $CuSO_4 \times 5H_2O$, қосымша тазартусыз пайдаланылды.

ПВС негізіндегі криотропты гельдер құрғақ полимердің есептелген мөлшеріне дистилденген су қосып, араластыра отырып 343-353 К температурада біртекті масса түзілгенше қыздырылып алынды. Түзілген массаны $-20^{\circ}C$ температурада 1 тәулік мұздаттық. Алынған мұзды бөлме температурасында 1 тәулікке дейін жібіттік. Сосын, оны тұрақты массаға келгенше кептірдік.

Криогельдің ісіну дәрежесі тепе-теңдік ісіну әдісімен анықталып, ісінген және құрғақ криогельдің алатын массаларының қатынастары бойынша есептеледі [2]:

$$\alpha = (m - m_0 / m_0) \quad (1)$$

мұндағы m_0 - құрғақ үлгінің массасы,

m – ісінген үлгінің массасы,

α - ісіну дәрежесі.

Криогельдердің морфологиясы және құрылысы сканерлеуші электрондық микроскопта JEOL JSM-6380A EDS-детекторімен суреттеу көмегімен зерттелді. Үлгілер түтікшеге орнатылды және Quick Auto Coater сепкіште алтынмен өңделіп 15-20 кВ зерттелді.

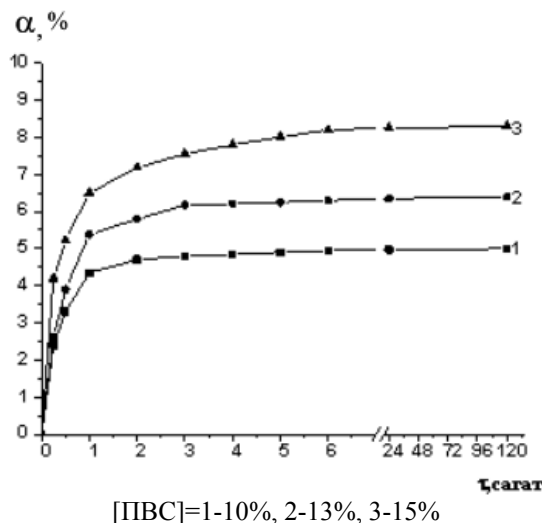
Тәжірибені талқылау

Ісіну қабілеттілігін зерттеу нәтижелері бойынша (1, 2 суреттер), байқалатын заңдылық, криогельдердің ісінгіштігі қалыпты гельдермен салыстырғанда едәуір төмен. Айталық, 10; 13; 15 %-дық ПВС криогельдердің судағы ісіну дәрежесі 4-8 аралығында. Бұл криожағдайда ПВС-ның тығыз құрылымды гель түзуіне байланысты деп ойлаймыз. Тағы бір байқалатын ерекшелік, қалыпты ПВС гельдері үшін полимер мөлшері артқан сайын гелдің ісінгіштігі төмендейтіні және ол түзілген физикалық гелдің сутектік байланыстар арқылы тігілу жиілігі артуымен түсіндірілген болатын [3]. Ал, криогельдерде бұған қарама-қайшы заңдылық байқалады.

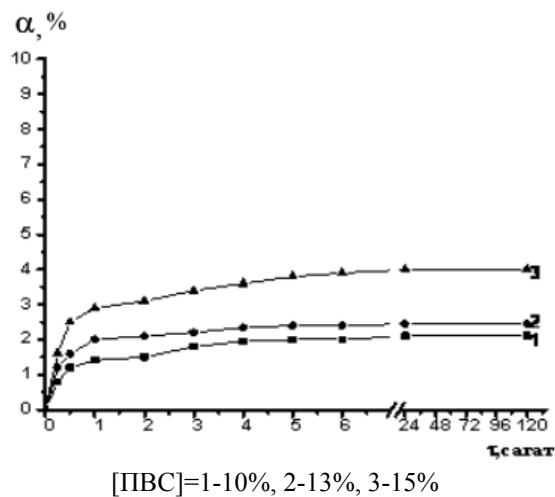
Полимер мөлшерінің артуы ісінгіштіктің жоғарылауына әкеледі. Мұның себебі, ПВС мөлшері артқан сайын құрылым түзу қабілетінің артуымен және осыған байланысты дамыған кеуекті құрылымды жүйенің түзілуі деп пайымдауға болады. Яғни, кеуектіктің артуы суды сіңіру қабілетін күшейтетін тәрізді.

Физиологиялық ерітіндіде де осыған ұқсас заңдылық байқалады. Байқалатын айырмашылық, физиологиялық ерітіндіде ісіну қабілетінің төмендігі. Бұл құбылыс кіші молекулалы электролит әсерінен еріткіштің термодинамикалық сапасының төмендеуімен түсіндіріледі. Кіші молекулалы электролиттердің қосылуы еріткіштің термодинамикалық сапасын нашарлатады [3]. Сонымен қатар, кіші молекулалы иондар, әсіресе сілтілік металлдардың катиондары, полимерлік тізбектің полярлы немесе зарядты функционалдық топтарымен таңдамалы байланысып, макроионның өрісімен әрекеттеседі [3].

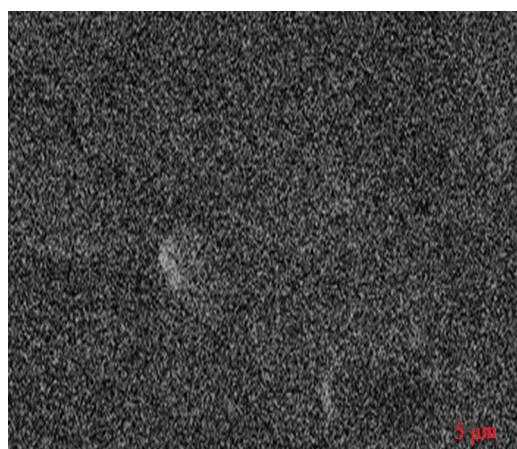
Сонымен бірге, ПВС-нің біркелкі, кеуекті және біртекті криогель түзетіндігі сканерлеуші электрондық-микроскопиялық зерттеулерден де байқалады (3, 4 суреттер). Келтірілген мәліметтерден ПВС криогелінің сызықтық өлшемі шамамен 2-5 μm болатын, біркелкі микроқұрылымдық бірліктерден тұратынын байқауға болады. Суреттегі (3, 4 суреттер) ақшыл телімдер еріткішпен толтырылған макрокеуектер. Ал, қара телімдер – макрокеуектердің қабырғаларынан тұратын криогель фазасы [4]. Бұл микроқұрылымдардың табиғатын түсіну үшін әдеби көздерге жүгінейік. [5] жұмыста көрсетілгендей алынған ПВС– тің буындарының синдиотактикалық телімдері оның физикалық гельдерінде және криогельдерінде молекулааралық сутектік байланыстардың түзілуіне жауапты. Сонымен қатар, ПВС криогельдерінің кеңістіктік торлары микрокристаллиттер болып табылады. Соған байланысты синдиотактикалық буындардың көп болуынан микрокристаллиттер көп түзіледі, бірақ олардың өлшемі кіші болады [5]. Физикалық гельдерде полимерлік тізбектердің өзара байланысуынан агрегаттар, мицеллалар, мультиплеттер, кристаллиттер сияқты микроқұрылымдар пайда болады [6]. Бұл микроқұрылымдардың үлкендігі [6] авторының көрсетуінше 1-100 нм аралығында жатады. Авторлардың пікірінше, кристаллиттердің өлшемдері ең азы 1 нм, негізінен, 4,6-7,1 нм аралығында және полимерлік тізбектен құралған тордың тігілу түйіндері рөлін атқарады. Заттардың бастапқы концентрациясы және қасиеттеріне, сонымен қатар криогенді өңдеу режимдеріне байланысты кеуектердің қимасы мкм-дің ондық үлесінен ~10 мкм-ге дейін және кеуектері 100 мкм болатын аса макрокеуекті жүйелері бар макрокеуекті матрицаларды алуға болады [7]. Ұсынылған суреттерден (3, 4 суреттер) ПВС криогелінің реттілігін және біркелкілігін көруге болады.



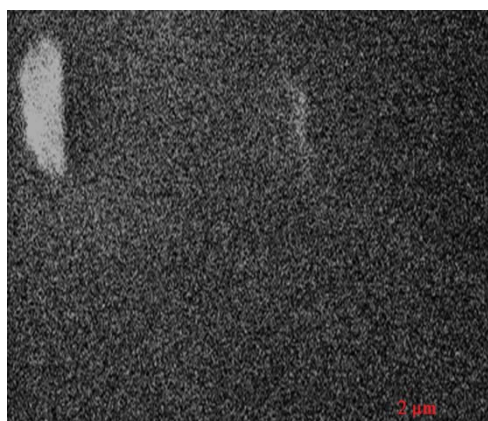
1 сурет – ПВС криогелінің суда ісіну кинетикасы



2 сурет – ПВС криогелінің физиологиялық ерітіндіде ісіну кинетикасы



3 сурет – 10% ПВС криогелінің сканерлік электрондық-микроскопиялық суреті



4 сурет – 15% ПВС криогелінің сканерлік электрондық-микроскопиялық суреті

Сонымен, жұмыста поливинил спиртінің 10, 13 және 15 %-дық ерітінділерінен криогельдер алынып, олардың ісіну қасиеттері, морфологиясы зерттелді. ПВС криогельдерінің аталмыш қасиеттеріне әр түрлі факторлардың әсер ету заңдылықтары анықталды.

Әдебиеттер

- 1 Lozinsky V.I. Division of Polymeric Materials // Science and Engineering. – 1998. – Vol. 79. – P. 238

- 2 Кузнецов Е.В., Дивгун С.М., Бударина А.А., Авакумова Н.И., Куренков В.Ф. // Практикум по химии и физике полимеров. – М.: Химия, 1977. – 256 с.
- 3 Бейсебеков М.К., Әбілов Ж.Ә. Дәрілік заттардың полимерлік туындылары. - Алматы, 2004. – 22-25 бб.
- 4 Лозинский В.И., Дамшкәлн Л.Г., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. Изучение криоструктурирования полимерных систем // Коллоид. журнал. – 2008. – Т 70, № 2. – С. 212-222.
- 5 Лозинский В.И., Дамшкәлн Л.Г., Шаскольский Б.Л., Бабушкина Т.А., Курочкин И.Н., Курочкин И.И.// Коллоидный журнал. – 2007. – Т 69, № 6 – С. 798-816.
- 6 Құдайбергенова Б.М. Өздігінен құрылым түзгіш органикалық және бейорганикалық полимерлер негізінде биологиялық белсенді қосылыстарды тасымалдаушы жаңа композициялық материалдар алу және зерттеу: дис... док (PhD). хим. наук. –Алматы: КазНУ, 2008 – 150 б.
- 7 Цагарейшвили, Г.Б., Башура, Г.С. Консистентные свойства мягких лекарственных средств и методы их измерения. – Тбилиси: Мецниереба, 1969. – 963 с.

Б.М. Құдайбергенова, Ш.Н. Жумағалиева, М.К. Бейсебеков, Ж.А. Абилов
Исследование свойств криогелей на основе поливинилового спирта

Получены криогели на основе поливинилового спирта и исследованы их свойства. Показано, что с увеличением содержания ПВС наблюдается повышение степени набухания и пористости полученных образцов.

Ключевые слова: криогели, поливиниловый спирт, кинетика набухания, степень набухания, пористость.

B.M. Kudaibergenova, Sh.N. Zhumagalieva, M.K. Beisebekov, Zh.A. Abilov
Investigation of properties of cryogels on basis of polyvinyl alcohol

The cryogels on the basis of polyvinyl alcohol were obtained and their properties have been investigated. It was shown that PVA contents result to increase of swelling degree and porosity of obtained cryogels.

Keywords: cryogels, polyvinyl alcohol, swelling degree, swelling kinetics, porosity.

УДК 541.64:546.56

¹ Г.У.Тулегенова, К.Б.Мусабеков, А.О.Адилбекова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

¹Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата, Казахстан, г. Кызылорда

Исследование взаимодействия метацида с карбоксилсодержащими соединениями

Исследование взаимодействия метацида (МЦ) с карбоксилсодержащими соединениями методами вискозиметрического, спектрофотометрического титрования и электрофореза показало образование интерполимерного комплекса (ИПК) нестехиометричного состава. Установлено, что этот процесс сопровождается существенными изменениями конформации и электростатической свободной энергии реагирующих полиэлектролитов.

Ключевые слова: метацид, карбоксилсодержащие соединения, интерполимерный комплекс, приведенная вязкость, электрокинетический потенциал.

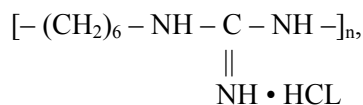
Особую актуальность приобретают исследования процессов формирования, структуры, стабильности и функциональных возможностей интерполимерных комплексов, обусловленных структурной организацией макромолекул [1]. При этом важное значение имеет знание конформационных, электрохимических и поверхностно-активных свойств ИПК.

В данной работе изучено взаимодействие катионного полимера – полигексаметиленгуанидингидрохлорида (метацида-МЦ) с карбоксилсодержащими полиэлектролитами – унифлоком (УФ) и натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ).

Знание особенностей взаимодействия МЦ с указанными выше полиэлектролитами важно для создания модифицированных форм МЦ, обладающих физиологическим действием, а также для понимания взаимосвязи конформационного состояния и физиологических свойств ИПК.

Экспериментальная часть

В работе в качестве объектов исследования использовали следующие полимеры: полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (метацид)



имеющий молекулярную массу $1,7 \cdot 10^3$, производства Покровского завода биопрепаратов (РФ) без дополнительной очистки. В качестве водорастворимых полимеров использовались: унифлок (с молекулярной массой $3,3 \cdot 10^5$) - продукт, омыления полиакрилонитрила при температуре 313-338 К (завод "Навои-азот" Республика Узбекистан), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{OCH}_2\text{COONa})_x]_n$, с молекулярной массой $2,4 \cdot 10^5$ производственного объединения "Карбокам" г. Краснокамск (РФ).

Известно, что полиэлектролитные комплексы можно получить при смешении водных растворов противоположно заряженных полиэлектролитов [2,3]. Свойства и стехиометрия ИПК зависят от условий взаимодействия, концентрации, природы функциональных ионных групп в полимерах. В работе использованы водные растворы полиэлектролитов с концентрацией 0,01-0,05 М. Взаимодействие указанных полиэлектролитов в водной среде изучали методами вискозиметрического, спектрофотометрического титрования и электрофореза. Вязкость растворов определяли с использованием вискозиметра Убеллоде с висязим уровнем (время истечения растворителя – воды ≈ 98 сек). Оптическую плотность растворов определяли на спектрофотометре СФ-46. Электрофоретическую подвижность комплекса в растворах измеряли методом подвижных границ с помощью видоизмененного прибора Фодиман. Все опыты проводились при термостатировании (25°) с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Результаты и их обсуждения

О характере взаимодействия МЦ с УФ судили на основании изменения конформационных, оптических и электрохимических свойств их ИПК.

На рисунке 1 представлены изменения приведенной вязкости водных растворов МЦ при титровании растворами УФ. Из рисунка видно, что титрование низкомолекулярного компонента высокомолекулярным приводит к заметному росту вязкости раствора. Пятикратное увеличение концентрации МЦ не приводит к изменению характера этой кривой (рисунок 1, кривая 2).

Практически постоянные значения $\eta_{\text{пр}}$ вплоть до значения $n \sim 0,07-0,08$ может быть объяснено образованием (до полного расходования МЦ) ИПК МЦ с УФ. Дальнейший рост $\eta_{\text{пр}}$ в области $n > 0,08$, вероятно, связан появлением в растворе свободных макромолекул УФ.

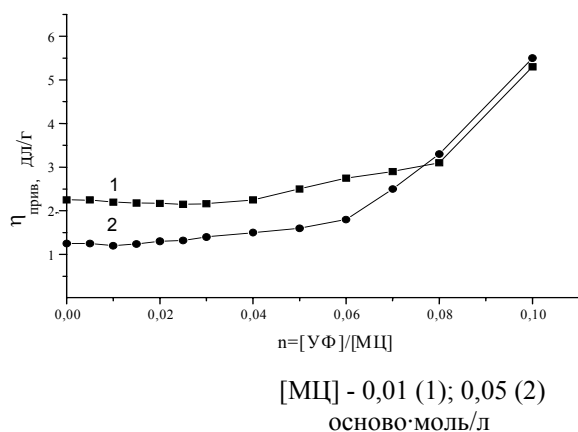


Рисунок 1 - Зависимость приведенной вязкости растворов от относительной концентрации УФ

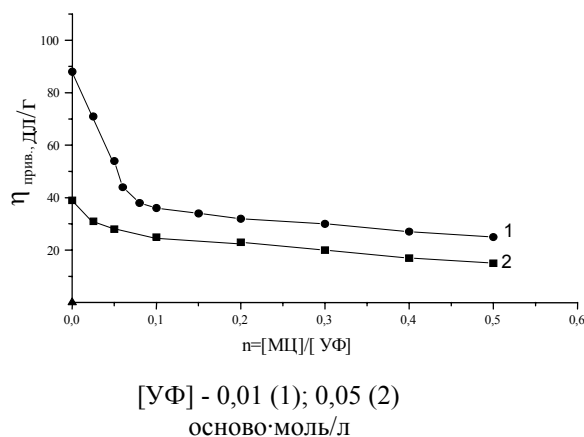
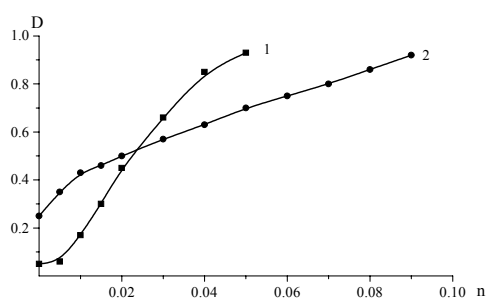


Рисунок 2 - Зависимость приведенной вязкости растворов от относительной концентрации МЦ

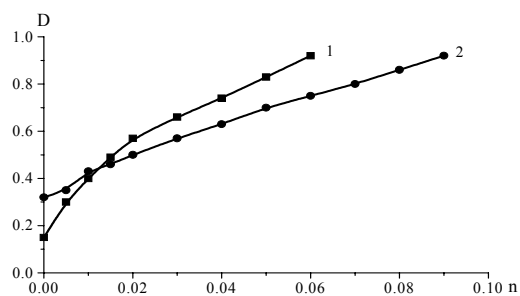
Иначе обстоит дело при обратном титровании – при титровании УФ раствором МЦ. В этом случае с ростом относительной концентрации (n) титранта МЦ, наблюдается существенное снижение $\eta_{пр}$. С разбавлением исходной концентрации УФ этот эффект усиливается (рисунок 2, кривая 1). Следует отметить, что и в этом случае изменения $\eta_{пр}$ происходит вплоть до $n \sim 0,08$.

Таким образом, при прямом и обратном титрованиях в системе МЦ-УФ образуются комплекс состава $[МЦ] : [УФ] \approx 1 : 10$. Это позволяет заключить, что комплекс МЦ с УФ представляет собой нестехиометричное образование, в котором МЦ (блокирующий полимер) распределен статистически вдоль полимерных цепей более длинных макромолекул УФ – так называемого лиофилизующего полимера. Наблюдаемое явление может быть объяснено различным механизмом изменения конформации макромолекул в зависимости от того, титруется ли низкомолекулярный полимер высокомолекулярным компонентом или наоборот. В первом случае создается условие, когда каждая макромолекула высокомолекулярного компонента взаимодействует сразу с большим избытком низкомолекулярного, так называемого, блокирующего полимера и, вероятно, сразу компактизируется. Поэтому существенного изменения $\eta_{пр}$ не наблюдается. По мере роста относительной концентрации высокомолекулярного компонента, возможно, образуются ИПК с более развернутой конформацией. Это возникновение избытка УФ, вероятно, приводит к росту $\eta_{пр}$ раствора при относительно больших ($n > 0,1$) концентрациях титранта. Иная ситуация создается при обратном титровании УФ раствором МЦ. В этом случае относительно малые концентрации блокирующего полимера (МЦ), взаимодействуя с большим избытком высокомолекулярного компонента, приводят к существенной компактизации макромолекул последнего. Это наиболее часто встречающееся при образовании ИПК явление [4]. Выдвинутая гипотеза подтверждается изменением оптической плотности растворов рассматриваемых полиэлектролитов (рисунок 3,4).



Титрование водных растворов МЦ
с УФ (1) и УФ с МЦ (2)

Рисунок 3 - Зависимость оптической плотности растворов МЦ и УФ (0,01 осново·моль/л) от относительной концентрации титранта



Титрование водных растворов МЦ
с УФ (1) и УФ с МЦ (2)

Рисунок 4 - Зависимость оптической плотности растворов МЦ и УФ (0,05 осново·моль/л) от относительной концентрации титранта

Как видно из рисунков 3 и 4 изменения оптической плотности водных растворов МЦ при титровании с УФ более ярко выражены, чем при обратном титровании. Так, при титровании 0,01 М раствора МЦ с УФ (рисунок 3) оптическая плотность раствора растет от 0,05 до 0,9 (18 раз) в узком интервале изменения относительной концентрации (n) УФ (от 0 до 0,05), демонстрируя высокую кооперативность этого процесса. При обратном титровании рост n МЦ от 0 до 0,05 сопровождается увеличением оптической плотности раствора от 0,25 до 0,65, т.е. всего лишь в 2,6 раз. Такое же явление наблюдается при титровании полимеров, имеющих более высокую исходную концентрацию (рисунок 4). В этом случае в интервале $n = 0-0,05$ изменения D составляют 5,3 раза при титровании МЦ с раствором УФ и 2,2 раза – при обратном титровании.

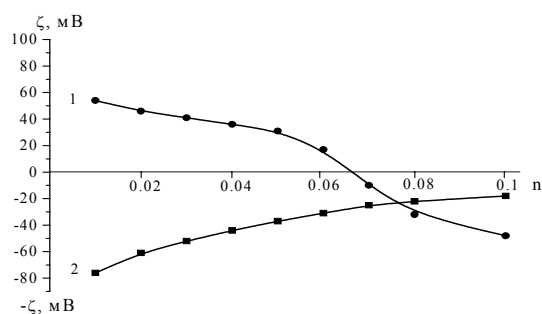
Дополнительную информацию о взаимодействии МЦ с УФ получили, изучая изменение электрокинетического потенциала ИПК, образующегося при различных режимах протекания реакции. На рисунке 5 представлены зависимости ζ - потенциала ИПК МЦ с УФ от относительной концентрации (n) титранта. Видно, что при титровании МЦ с раствором УФ ζ - потенциал снижается от +55 мВ при $n \approx 0,01$ до – 50 мВ при $n = 0,1$. Инверсия знака ζ -потенциала происходит при $n \approx$

0,065. Наоборот, при титровании водного раствора УФ с МЦ значения ζ - потенциала в указанном интервале изменения относительной концентрации УФ (n) варьирует в пределах от -80 мВ до -20 мВ, не претерпевая инверсию знака.

С целью расширения ассортимента бактерицидных комплексов МЦ с промышленно доступными полимерами изучено его взаимодействие с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ).

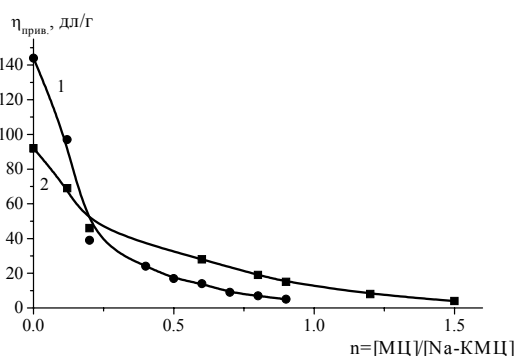
Поскольку взаимодействие в рассматриваемой системе не сопровождается изменением рН среды, то информацию о взаимодействии МЦ с NaКМЦ получали, также изучая изменение приведенной вязкости, оптической плотности их смешанных растворов при вариации относительной концентрации (n) второго компонента (титранта).

Установлено, что введение МЦ к $0,01$ М водному раствору NaКМЦ приводит к существенному снижению приведенной вязкости - от 142 дл/г при $n = 0,002$ до 5 дл/г в области $n = 0,9$ (28,4 раз); титрование же $0,05$ М раствора NaКМЦ с $0,05$ М раствором МЦ приводит к меньшему (18 раз) снижению приведенной вязкости (рисунок 6).



Титрование водных растворов МЦ с УФ (1) и УФ МЦ (2)

Рисунок 5 - Зависимость электрокинетического (ζ) потенциала ИПК от относительной концентрации титранта



[NaКМЦ] - $0,01$ (1); $0,05$ (2) осново·моль/л

Рисунок 6 - Зависимость приведенной вязкости NaКМЦ от относительной концентрации МЦ

Таким образом, результаты исследования взаимодействия МЦ с УФ и NaКМЦ указывают на образование ИПК, приводящего к заметному изменению конформации и электрических свойств полиэлектролитов.

Литература

- 1 Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Краковяк М.Г., Лущик В.Б., Ананьева Т.Д., Шевелева Т.В. Структурная организация и функциональные свойства поли-N-винилкапролактама в интерполимерных комплексах // Высокомолек. соед. – 2003. – Т. 45, № 10. – С. 1774-1778.
- 2 Касаикин В.А. Интерполимерные комплексы.- М.: МГУ, 1984.- 160 с.
- 3 Мусабеков К.Б., Айдарова С.Б., Абдиев К.Ж. Успехи коллоидной химии. Л.:Химия, 1991. – С.209.
- 4 Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 64 с.

Г.Ө.Төлегенова, Қ.Б.Мұсабеков, А.О.Әділбекова

Метацидтің карбоксилтопты қосылыстармен әрекеттесуін зерттеу

Метацидтің (МЦ) карбоксилтопты қосылыстармен әрекеттесуін вискозиметрлік, спектрофотометрлік титрлеу және электрофорез әдістерімен зерттегенде құрамы стехиометрлік емес интерполимерлі комплекс (ИПК) түзілетіні көрсетілді. Бұл процесте әрекеттесуші полиэлектролиттердің конформациясы мен электростатикалық бос энергияның өзгеруі едәуір болатыны көрсетілген.

Ключевые слова: метацид, карбоксилсодержащие соединения, интерполимерный комплекс, приведенная вязкость, электрокинетический потенциал.

G.U.Tulegenova, K.B.Musabekov, A.O.Adilbekova

Study of the interaction between metacide (mc) and carboxyl containing compounds

Study of the interaction between metacide (MC) and carboxyl containing compounds by viscosimetric, spectrophotometric titration and electrophoresis techniques has shown the formation of interpolymer complex (IPC) of non-stoichiometric composition. It was established that considerable changes of the conformation and of a free electrostatic energy of reacting polyelectrolytes follow the process.

Keywords: metacide, carboxyl containing compounds, interpolymer complex, viscosity, electrokinetical potential

УДК 541 (122)

У.К. Ахмедов, О.Э. Курбанбаева

Институт Общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан, Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: goldenboy810@mail.ru

Свойства гидрогелей, формируемых в присутствии ненасыщенных углеводэфиров

Исследованы структура и состав редкосшитых полиэлектrolитов. Установлены факторы повышения структурирующих свойств. Исследованы реологические характеристики редкосшитых полиэлектrolитов в водных растворах и зависимость этих характеристик от температуры и pH среды.

Ключевые слова: гидрогель, углеводэферы, полиэлектrolиты, редкосшитые сополимеры, функциональные группы, карбоксильные группы.

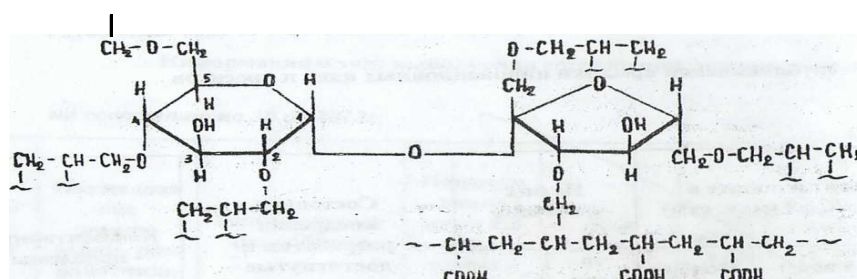
Введение

Необходимость исследований в области редкосшитых полиэлектrolитов вызвана возросшими потребностями лакокрасочной промышленности в загустителях, эмульгаторах, смачивателях, стабилизаторах, позволяющих совершенствовать и интенсифицировать технологические процессы, повышать качество выпускаемой продукции. Среди полиэлектrolитов особый интерес представляют водорастворимые редкосшитые сополимеры акриловой кислоты, поскольку наличие ряда ценных свойств, таких как высокая концентрация ионогенных функциональных групп и дифильность элементарного звена макромолекулы, устойчивость к агрессивной среде, термостойкость придают этому классу веществ способность сочетать в себе одновременно свойства полимерных электrolитов и низкомолекулярных ПАВ. В этом плане представляют интерес сополимеры углеводэфиров и акриловой кислоты.

Экспериментальная часть

Состав исследованных образцов сополимеров акриловой кислоты с гексааллилсахарозой (САКАС) с содержанием 1,96% гексааллилсахарозы ГАС оказался следующим: найдено: С - 49,13%; Н - 6,64%; О - 44,23%; вычислено: С - 50,24%; Н - 5,60%; О - 44,16%. Инфракрасный спектр поглощения сополимера характеризовался широкой полосой в области 3100-3600 см⁻¹, которая соответствовала колебаниям незамещенных гидроксильных групп ГАС, связанных водородными связями. Учитывая высокую интенсивность полосы -ОН ассоциированных групп и малое процентное содержание ГАС в сополимере, можно предположить, что в образовании этих ассоциатов участвовали гидроксильные группы карбоксиллов. В основном же карбоксильные группы образовывали димеры с помощью водородных связей.

Качественный анализ спектра ПМР для САКАС и его сравнение со спектрами ГАС и растворителя



(диметилсульфоксида) показал наличие в спектре сополимера группы линий малой интенсивности,

соответствующих сигналам протонов ГАС. Кроме того, мультиплеты с центрами при 5,1 м.д. и 3,92 м.д. относились к протонам при двойной связи аллильных радикалов, что указывало на присутствие в сополимере нераскрытых аллильных групп полиэфира. Ниже представлены результаты исследования набухания и вязкостных характеристик водных растворов сополимеров при различных температурах и рН среды, а также результаты потенциометрического титрования.

Результаты и их обсуждение

Диспергирование порошков САКАС в воде и других растворителях сопровождалось сильным набуханием его частиц, при этом значительно увеличивался их объем, что приводило к повышению вязкости среды и обуславливало ее загущение. Чем меньше частота сшивки, то есть чем больше величина M_c (эффективный молекулярный вес отрезка цепи между узлами сетки, вычисленный из уравнения Флори-Ренера по данным набухания), тем больше набухаемость и гидродинамический объем микрогелей и выше эффективная вязкость их растворов. При набухании в воде частицы принимают сферическую форму, которая сохраняется и в процессе течения, что подтверждается постоянством $[\eta]$ при изменении градиента скорости сдвига и методом электронной микроскопии. Среднечисловой диаметр набухших частиц составлял 500-700 мкм.

При исследовании кинетики набухания образцов САКАС в чистой воде, в водных растворах NaOH, NaCl и HCl особенно четко проявилась их полиэлектролитная природа. В водном растворе NaOH наблюдалось наибольшее увеличение объема сухого сополимера вследствие электростатических и осмотических эффектов. Набухание в водном растворе NaCl было значительно слабее, а в растворе HCl практически отсутствовало.

Водные 1%-ные растворы синтезированных сополимеров имели кислую реакцию (рН=3). В такой среде загущающая способность их проявлялась слабо. При повышении концентрации, как и у обычных полимеров, вязкость заметно увеличивалась, однако несравнимо меньше, чем при нейтрализации. С ростом рН от 3 до 7 вязкость увеличивалась в зависимости от градиента скорости сдвига на 2-3 порядка. С дальнейшим ростом рН до 10 - 12 вязкость снижалась приблизительно на порядок. Наибольшим постоянством вязкости в широком интервале рН от 4 до 8 обладали высоковязкие сополимеры акриловой кислоты с ГАС и тетрааллилпентаэритритом. Максимум вязкости для всех образцов лежал в интервале рН=5,5 - 6.

Растворы САКАС и сополимера акриловой кислоты с тетрааллилпентаэритрит (САКАП), в отличие от растворов линейных полимеров, отличались большим постоянством вязкостно-температурных свойств. Так при повышении температуры от 20 до 80°C их вязкость понижалась приблизительно на 25%; вязкость же растворов линейных полимеров, как указывают литературные данные, в тех же температурных пределах уменьшалась в 6 раз. Температурные коэффициенты вязкости $\gamma = \frac{d\eta}{dT}$ 1%-ного раствора САКАС и 2,5%-ного раствора альгината натрия составляют соответственно 0,75 и 6 пуаз/град., для зарубежного загустителя Карбопола 934 $\gamma = 2,2$ пуаз/град.

Сравнение зависимости вязкостных свойств САКАС и других известных загустителей: КМЦ, альгинатов и полисахаридов, представляющих собой, как правило, линейные полимеры, от степени нейтрализации и температуры указывает на заметное преимущество синтезированных редкосшитых карбоксивиниловых полимеров типа САКАС. Это объясняется наличием в растворах редкосшитых полимеров гелеобразной структуры с пространственной сеткой, которая благодаря присутствию химических связей более устойчива к температурным воздействиям и изменению рН среды, чем пространственная структура растворов линейных полимеров, в которых структурирование происходит за счет весьма лабильных межмолекулярных связей.

Исследование зависимости эффективной вязкости от концентрации проводилось с использованием соотношения $\lg \eta = \lg \eta_m + \beta \lg C$ (где η_m - эффективная вязкость при максимальной концентрации загустителя, β - константа структурирования), которое, справедливо для структурирования при возрастающем числе структурных элементов в единице объема системы. Установлено, что эффект загущения с САКАС достигается при значительно меньших концентрациях, чем при использовании перечисленных выше промышленных загустителей.

Анализ экспериментальных данных показал, что структурообразование в водных растворах САКАС, приводящее к образованию уже при небольших концентрациях полимера (до 2-3%) хорошо сформированной гелеобразной структуры, обладающей высокими значениями эффективной вязкости, происходит как за счет высокой степени ассоциации по карбоксильным группам с участием водородных связей, так и благодаря редкой сшивке полимерных цепей прочными химическими связями звеньев ГАС.

Кривые потенциометрического титрования гелей САКАП с разной частотой сшивки полимерных цепей и линейной полиакриловой кислоты при различных ионных силах показывают линейную зависимость рН от α в

широком диапазоне величин α . Значения кажущейся константы ионизации геля pK_g , вычисленной по кривым титрования, и коэффициента n , характеризующего влияние электростатического потенциала и мембранного равновесия на кислотные свойства гелей в уравнении Грегора:

$$pK_g = pH - n \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha},$$

описывающем эти кривые, как правило, увеличивались с ростом степени поперечной сшивки цепочек и падали с повышением концентрации NaCl в растворе.

Кислотные свойства синтезированных полиэлектролитов были слабее, чем у линейной полиакриловой кислоты (ПАК) и уменьшались с увеличением плотности сшивки. Повышение концентрации соли в растворе приводило к усилению кислотных свойств гелей благодаря подавлению полиэлектролитного эффекта с ростом ионной силы.

Заключение

1. Исследованы структура и состав редкосшитых полиэлектролитов методами инфракрасной спектроскопии и протонного магнитного резонанса. Установлены факторы повышения структурирующих свойств сополимеров, среди которых наиболее важна пространственная сшивка полимерных цепей химическими связями и силами водородной связи. Методом протонного магнитного резонанса установлено, что в процессе сшивки участвуют только около 2/3 полимеризационноспособных групп сшивающего агента, что объясняется стерическими препятствиями, создаваемыми громоздкими боковыми группами.

2. Исследованы реологические характеристики редкосшитых полиэлектролитов в водных растворах и зависимость этих характеристик от температуры и pH среды, что позволило оценить эксплуатационные свойства полученных загустителей.

3. Проведено потенциометрическое титрование гелей синтезированных полиэлектролитов и вычислены кажущиеся константы ионизации при различных ионных силах раствора. Показано, что поперечная сшивка полимерных цепей понижает степень диссоциации кислотных групп. Увеличение же ионной силы раствора приводит к некоторому повышению константы диссоциации за счет экранирования противоионами ионизированных групп полиэлектролита и ослабления электростатического взаимодействия между ними.

Литература

- 1 Курбанбаева А.Э., Ахмедов У.К. Связь реологии гелей с их составом и структурными характеристиками // V Международ. конф. Стратегия развития науки в XXI веке. – Ташкент, Узбекистан, 2011. – С. 45-52.
- 2 Ахмедов У.К. Коллоидно-химические основы нанохимии полимеров // Материалы респ. науч. конф. Современные проблемы полимерной науки. – Ташкент, 2011 – С. 182-185.
- 3 Ахмедов У.К., Шаяхметов И.Ш. Коллоидно-химические технологии закрепления грунтов в промышленном дорожном, и гражданском строительстве // Материалы науч.-практ. конф. Инновационные технологии горно-металлургической отрасли. – Навои, 2011. -С 168-171.
- 4 Асаматдинов О.А., Ахмедов У.К. Влияние условий химической сшивки гидролизованного волокна нитрон с формальдегидом на свойства синтезированных гидрогелей // Узб. хим. журн. -2003. – №4. – С. 11-15.
- 5 Ахмедов К.С., Сатаев И.К. Полиэлектролиты в бурении. – Т.:Фан, 1982. – 311 с.

U.K. Akhmedov, O.E. Kurbanbaeva

Properties of the hydrogel formed in presence of an unsaturated of carbohydrate –ether.

The structure and composition of rarely cross-linked polyelectrolytes are studied. It was established the factors of increasing of the structuring properties, also the rheological characteristics rarely cross-linked polyelectrolytes in aqueous solutions and the dependence of these properties on temperature and pH.

Keywords: *hydrogel, carbohydrateethers, polyelectrolytes, rarelinking copolymers, functional groups, carboxylgroups.*

У.К. Ахмедов, О.Э. Курбанбаева

Қанықпаған көмірсу эфирлер қатысында қалыптасқан гидрогельдердің қасиеттері

Сирек тігілген полиэлектролиттердің құрылымы және құрамы зерттелген. Құрылымдану қасиеттерін жоғарылататын факторлар анықталған. Сирек тігілген полиэлектролиттерінің реологиялық қасиеттері және олардың температурасы мен pH-на тәуелдігі зерттелген.

Кілттік сөздер: гидрогель, көмірсуэфирлері, полиэлектролиттер, сирек тігілген сополимерлер, функционал топтар, карбоксил топтар.

УДК 541 (64+24)

У.К. Ахмедов, А.А. Мавлянкареева, А.С. Зайнутдинов

Институт Общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан, Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: goldenboy810@mail.ru

Редкощитые гидрогели на основе углеводэфиров и акриловой кислоты

Исследован процесс сополимеризации акриловой кислоты с полиаллиловыми эфирами сахарозы, пентаэритрита и сорбита и определены некоторые его закономерности. Исследованы кинетические закономерности сополимеризации и найдены оптимальные условия синтеза.

Ключевые слова: акриловая кислота, адсорбция, седиментация, структурообразователи, редкощитые полиэлектролиты, загущения, полимеризация, модификация, полиаллиловые эфиры, сополимер.

Введение

В современной технике широко применяются дисперсные коллоидные системы в виде различного рода суспензий, эмульсий и пен. Оптимальная стабилизация таких систем, то есть повышение их агрегативной и седиментационной устойчивости, может достигаться сочетанием адсорбционного и объемного структурирования. Такая стабилизация обеспечивается применением веществ, которые наряду с поверхностно-активными свойствами обладают способностью образовывать в дисперсионной среде механически прочные пространственные структуры и сообщать ей определенные реологические свойства.

Известно широкое применение водорастворимых полимеров и полиэлектролитов в качестве структурообразователей и стабилизаторов дисперсных систем. Часто для этих целей используют акриловые соединения в виде полимерных кислот и их производных. В отличие от обычных полимеров применение полимерных электролитов позволяет изменять в широких пределах вязкостные свойства их растворов изменением степени нейтрализации и ионной силы раствора.

Особое место среди полимерных электролитов, используемых в качестве загустителей (или структурообразователей), занимают редкощитые полиэлектролиты. Подобные полимеры нашли применение за рубежом в качестве эффективных загустителей воды, гликолей, глицерина и некоторых углеводов.

Велика потребность в таких продуктах и отечественной промышленности. Однако сведения в литературе о технологии получения этих соединений, их структуре и поведении в растворах весьма ограничены. Поэтому в данной работе была поставлена задача провести систематические исследования по получению и изучению физико-химических свойств моделей карбоксивиниловых полимеров на основе акриловой кислоты с целью их дальнейшего использования для загущения полярных жидкостей.

Цель работы.

1. Разработка метода получения моделей редкощитых сополимеров акриловой кислоты с полиаллиловыми эфирами сахарозы, пентаэритрита, сорбита, используемых в качестве сшивающих агентов.
2. Выявление некоторых закономерностей и выбор оптимальных условий процесса сополимеризации.
3. Исследование структуры и загущающих свойств синтезированных продуктов в зависимости от условий их синтеза, температуры, pH среды.
4. Изыскание возможности применения синтезированных высокоэффективных загустителей в народном хозяйстве для загущения полярных жидкостей.

Экспериментальная часть

В работе были синтезированы и исследованы сополимеры акриловой и метакриловой кислот с полиалкилполиэфирами многоатомных спиртов: полиаллиловыми эфирами сахарозы разной степени замещения (ди-, три-, тетра- и гексааллилсахарозой), а также с аллилпентаэритритом и аллилсорбитом.

В работе дана классификация, краткое описание свойств высокомолекулярных соединений, используемых в качестве структурообразователей, и изложены основные направления исследований в области синтеза загустителей дисперсных систем.

Показано, что получение высокомолекулярных водорастворимых акриловых полиэлектролитов, наиболее широко и эффективно используемых для загущения водных и других сред, осуществляется, в основном, двумя методами: 1) полимеризацией и сополимеризацией винилпроизводных мономеров и 2) полимераналогичными химическими превращениями функциональных групп линейных полимеров.

С целью модификации свойств полимеров, в частности для повышения их структурообразующей или загущающей способности, используется сополимеризация виниловых мономеров с бифункциональными или полифункциональными соединениями типа полиненасыщенных сетчатообразующих соединений, например, полиалкенилполиэфиров многоатомных спиртов, добавленных в малых количествах. Однако закономерности сополимеризации акриловых мономеров в присутствии такого рода сшивающих добавок изучены недостаточно. Далее рассмотрены особенности поведения полимерных электролитов в водных растворах, растворимость, природа раствора линейных акриловых полиэлектролитов, а также гидродинамические и реологические свойства линейных и пространственно-структурированных полиэлектролитов. Кратко рассмотрена теория потенциометрического титрования слабосшитых гелей полиэлектролитов.

Наличие сшивки заметно изменяет реологические свойства растворов линейных аналогов этих полимерных электролитов и обуславливает их высокую способность к набуханию и загущению, благодаря термодинамическим, осмотическим и электростатическим эффектам. Влияние температуры и pH среды на вязкость таких пространственно-структурированных систем заметно снижается. Наличие сшивки влияет и на характер зависимости pH от α в гелевых системах при данной ионной силе. Присутствие поперечных связей цепочек при прочих равных условиях ослабляет кислотные свойства полиэлектролитов по сравнению с линейными поликислотами. Литературные данные о поведении редкосшитых полиэлектролитов в растворах и их свойствах весьма ограничены.

Для пары мономеров - акриловой кислоты и сшивающего агента редкое распределение сшивок по длине цепи обеспечивалось малой концентрацией сшивающего агента в мономерной смеси и, особенно резким различием в реакционной способности при совместной полимеризации виниловых и аллиловых мономеров, благодаря чему аллильные радикалы входят в цепь в виде единичных звеньев.

В качестве сшивающих добавок были исследованы сахара разной степени замещения, тетрааллилпентаэритрит и аллилсорбит. Полиаллиловые эфиры многоатомных спиртов отличались как числом аллильных групп на молекулу спирта, так и расположением этих групп в пространстве.

Аллилирование полиспиртов осуществлялось бромистым аллилом в концентрированных растворах щелочи - едкого натра, в которых сахара, пентаэритрит и сорбит переводятся в натрий-сахарозу, натрий-пентаэритрит и натрий-сорбит, а затем реакцией с бромистым аллилом натрий замещается на аллильные группы. Содержание аллильных групп в полиаллиловых эфирах, рассчитанное по йодному числу, определялось иодометрией.

Полученные эфиры не разделялись на индивидуальные соединения, а представляли собой смесь аллильных производных разной степени замещения. Поэтому используемые названия полиаллиловых эфиров условны и соответствуют средней степени замещения, рассчитанной по йодному числу. Синтез сополимеров осуществлялся по механизму свободнорадикальной полимеризации в присутствии инициаторов – перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) в инертной атмосфере (азот). Температура процесса варьировалась от 50 до 90°C, длительность – от 2 до 20 часов. Реакция проводилась в растворе при постепенном введении в реакционную смесь сшивающей добавки и инициатора из толуольных растворов для предотвращения образования трехмерного нерастворимого продукта и получения только редкосшитого полимера.

Загущающая способность синтезированных сополимеров характеризовалась величиной эффективной вязкости их водных нейтрализованных растворов, измеряемой методом ротационной и капиллярной вискозиметрии. Способность сополимеров к набуханию в воде и других средах оценивалась по величине показателя набухания, измеряемого объемным методом в приборе Жигача-Ярова, в котором также исследовалась и кинетика набухания.

Здесь же представлены результаты исследования некоторых закономерностей полимеризации акриловой кислоты в присутствии сшивающих добавок.

Результаты и их обсуждение

На первой стадии исследований был проведен выбор сшивающего агента, обеспечивающего получение сополимера с оптимальной загущающей способностью. Результаты исследования вязкостных свойств растворов

сополимеров акриловой кислоты с различными аллиловыми полиэфирами (таблица 1) показали, что увеличение числа аллильных групп в молекуле сахарозы вызывает улучшение вязкостных характеристик растворов сополимеров.

Таблица 1 – Вязкостные характеристики 1%-ных водных нейтрализованных растворов (pH=6-7) сополимеров акриловой и метакриловой кислот с различными сшивающими агентами (содержание аллилового эфира 1,96% вес.).

| Наименование сшивки | Вязкости, пз при градиенте скорости $\dot{\epsilon}$, сек-1 | | | Выход, % от теор. |
|---|--|-----|-------|-------------------|
| | 1,5 | 4,5 | 121,5 | |
| Сополимеры на основе акриловой кислоты | | | | |
| Диаллилсахароза | 341 | 191 | 21,5 | 53,4 |
| Триаллилсахароза | 290 | 135 | 15,8 | 85,8 |
| Тетрааллилсахароза | 258 | 123 | 17,0 | 80,5 |
| Гексааллилсахароза | 636 | 346 | 32,5 | 85,4 |
| Тетрааллилпентаэритрит | 535 | 277 | 24,8 | 72,6 |
| Сополимеры на основе метакриловой кислоты | | | | |
| Гекеааллилсахароза | 117 | 50 | 6,0 | 78,3 |
| Тетрааллилпентаэритрит | 70 | 34 | 5,8 | 75,4 |
| Карбопол – 934 | 664 | 377 | 34,7 | - |

По величине эффективной вязкости 1%-ных водных нейтрализованных растворов (pH=7) при градиенте скорости $1,5 \text{ c}^{-1}$ в зависимости от примененной сшивающей добавки и условий получения синтезированные сополимеры можно классифицировать на высоковязкие (400-700 пуаз), средневязкие (150-400 пуаз) и низковязкие (до 150 пуаз).

Высокими загущающими свойствами отличались сополимеры акриловой кислоты с гексааллилсахарозой (САКАС) и тетрааллилпентаэритритом (САКАП) при содержании их в мономерной смеси в пределах 2 - 2,55%.

На примере синтеза САКАС было проведено исследование закономерностей для выбора оптимальных условий синтеза и отработана методика самого процесса. Вследствие того, что синтез САКАС является многофакторным экспериментом с возможной взаимной связью факторов, для нахождения комплекса оптимальных условий процесса сополимеризации были привлечены математические методы планирования эксперимента. Полученные данные показали, что для синтеза сополимеров с высокой загущающей способностью необходимо соблюдение ряда условий:

1. Концентрация сшивки - гексааллилсахарозы (ГАС) должна находиться в пределах 2 - 2,5%, а инициатора - перекиси бензоила (ПБ) -1,5 - 2.0%.
2. Компоненты (ГАС и ПБ) в реакцию смесь должны подаваться путем равномерного прикапывания.
3. Оптимальная степень разведения акриловая кислота - толуол составляет 1:9.
4. Наиболее целесообразно проводить реакцию при температуре 70°C в течение 4-6 часов.

Сравнение кинетических кривых полимеризации акриловой кислоты с сшивающей добавкой и без нее в аналогичных условиях показало, что присутствие сшивки несколько удлиняет индукционный период реакции.

Исследование свойств образцов сополимеров, отобранных на разных стадиях процесса, показало, что способность к набуханию в воде и вязкостные характеристики их растворов заметно различались: зависимость вязкости образцов САКАС от глубины превращения акрилового мономера проходила через максимум. Объяснение этой зависимости основывается на представлении о механизме сополимеризации моно- и дивинильного соединения с ненасыщенными группами разной активности. Анализируя состав фракций сополимера, отобранных в процессе сополимеризации, удалось установить, что наряду с частотой сшивки полимерных цепей на уровень вязкости растворов сополимеров сильно влияет присутствие линейного или разветвленного полимера. С увеличением содержания несшитой фракции в составе сополимеров вязкость растворов снижается. В оптимальной области содержание линейной фракции в сополимере составляло 17 – 20%, а величина M_c (эффективный молекулярный вес отрезка цепи между узлами сетки, вычисленный из уравнения

Флори-Ренера по данным набухания) достигала 200-300 тысяч. При глубокой конверсии (97%), когда, по-видимому, вся сшивка израсходована, идет образование преимущественно линейной полиакриловой кислоты, что приводит к снижению вязкости сополимера.

Практическая ценность.

1. Синтезированные сополимеры акриловой кислоты с гексааллилсахарозой (САКАС) и тетрааллилпентаэритритом (САКАП) могут быть рекомендованы для промышленного использования в качестве высокоэффективных загустителей полярных жидкостей.

2. Показано, что в отличие от известных промышленных загустителей, отечественных и импортных, таких как NaКМЦ, альгинаты и другие, представляющих собой линейные полиэлектролиты, редкосшитые сополимеры акриловой кислоты характеризуется более высокой способностью к набуханию, высоким уровнем вязкостных свойств и, что не менее важно, постоянством этих свойств при изменении температуры и pH среды.

3. В качестве примера практического использования редкосшитых полиэлектролитов в работе рассмотрены лабораторные и опытно-промышленные исследования по применению сополимеров САКАС и САКАП в качестве загустителей красок для печати тканей.

Установлено, что на уровень вязкостных свойств синтезированных сополимеров акриловой кислоты влияет как число аллильных групп в сшивающем соединении, так и их пространственное расположение. Расположение аллильных групп в полиаллиловом эфире типа "звезда" обеспечивает более разветвленную сшивку полимерных цепей, что благоприятствует формированию пространственной сетки гелеобразной структуры отдельных частиц полимера в растворе. Определено, что из исследованных полифункциональных сшивающих соединений с различным числом и расположением полимеризационноспособных групп лучшей структурообразующей способностью обладают сополимеры акриловой кислоты с гексааллилсахарозой (САКАС) и тетрааллилпентаэритритом (САКАП), взятых в г количестве 2-2,5% вес, на мономерную смесь.

Литература

- 1 Ахмедов У.К., Сманов Б.А., Р.К. Ахмедов. Лиофильная поликомплексная система коллаген – сшитый полиэлектролит // Коллоиды и поверхности. – Алматы, 2010 – С. 44-46.
- 2 Ахмедов У.К., Шаяхметов И.Ш. Химические мелиоранты на основе модифицированного КМЦ // Композиционные материалы. Уз. науч.-тех. и производ. журн. – 2010. – №2. – С.10-14.
- 3 Ахмедов У.К., Курбанбаева А.Э. Синтез и свойства модифицированных композитных гидрогелей // Стратегия развития науки в XXI век – Ташкент, 2011 – С. 88-98.
- 4 Ахмедов У.К., Асамитдинов А.О., Уринбаева М. Гидрогели на основе гидролизованного нитрона и солей поливалентных металлов // Узб.хим.журн. – 2003. – №4.-С.34-37.

У.К. Ахмедов, А.А. Мавлянкариева, А.С. Зайнутдинов

Көмірсүэфирлері мен акрил қышқылының негізіндегі сирек тігілген гидрогелдері

Сахароза, пентаэритрит және сорбиттің эфирлерімен полиаллиловымимен акрил қышқылының сополимеризациясының процесі зерттеген және кейбір оның заңдылықтары анықталған. Сополимеризацияның кинетикалық заңдылықтары зерттеген және синтездің ұтымды шарттары табылған.

Кілттік сөздер: акрил қышқылы, адсорбция, седиментация, құрылымтүзгіштер, сирек тігілген полиэлектролиттер, қюлану, полимеризация, модификация, полиаллил эфирлері, сополимер.

U.K. Akhmedov, A.A. Mavlyankarieva, A.S. Zaynutdinov

Rare linking hydrogels based on acrylic acid and carbohydrate –ether.

The process of copolymerization of acrylic acid and esters poliallil sucrose, pentaerythritol and sorbitol, some of its laws are identified. The kinetic regularities of copolymerization and the optimum conditions of synthesis was established.

Keywords: acrylic acid, adsorption, sedimentation, structureformators, rare linking polyelectrolytes, polymerization, modification, polyallilethers, copolymers.

Самаркандский государственный университет имени А. Навои, Узбекистан, г. Самарканд

Исследование различных состояний атомов методами высокочувствительной лазерной спектроскопии

Проведены комплексные исследования нового физического процесса по детектированию ультрамалых концентраций атомов и аэрозолей методом высокочувствительной лазерной спектроскопии. В результате впервые выявлены новые механизмы получения свободных частиц и предложены новые методы повышения эффективности атомизации, селективной ионизации и возбуждения атомов в системах «пламя», «стержень-пламя», в атомизаторе «графитовая-печь». Получены новые данные по ридберговским и автоионизационным состояниям исследуемых атомов. Впервые выявлены новые параметры аэрозолей по физико-химическим свойствам аэрозольных факелов от твердых поверхностей и аэрозолей соли металлов и органических аэрозолей.

Ключевые слова: аэрозоли, высокочувствительная лазерная спектроскопия, атомизация, ионизация.

Введение

Развитие лазерной техники привело к появлению ряда методов сверхчувствительного детектирования различных состояний атомов. Среди них наиболее перспективным и разработанным для практических применений являются лазерная резонансно-ионизационная спектроскопия (ЛРИС) в вакууме, атомно-ионизационная спектроскопия (АИС) в пламени и внутривибрационная лазерно-абсорбционная спектроскопия (ВРЛАС). Перспективность методов определяется большими возможностями исследования ультрамалых концентраций атомов в различных фазовых состояниях вещества, а также для исследования процессов возбуждения и ионизации атомов. Методы ЛРИС и АИС отличаются высокой чувствительностью в связи с эффективным подавлением потерь, связанных с влиянием рассеяния лазерного излучения и излучением атомизатора. Исследование ближней границы ионизации, эффективности столкновительной ионизации с использованием фотоионизационной схемы и определение эффективных схем возбуждения атомов, не подтверждено экспериментально для многих элементов. Особый интерес в последнее время приобретает исследование оптических свойств различных аэрозолей методом ВРЛАС. Применение этого метода для различных аэрозолей, таких как прозрачные аэрозоли соли металлов и факела от металлических поверхностей дает возможность определить время затухания, эффективность и коэффициент экстинкции для каждого аэрозоля.

Разработаны новые высокочувствительные подходы и методы направленного термического испарения исследуемых веществ в вакууме, атомизация пробы в пламени, испарения и атомизация в системах «стержень-пламя», «графитовая печь» и «лазерный пробоотбор» и фотоионизационного и столкновительного детектирования атомов определяемых элементов. Создан лабораторный образец универсального лазернофотоионизационного спектрометра с атомизатором-ионизатором «графитовый тигель» в вакууме и «пламя» в атмосферном воздухе для спектрального анализа элементов в жидких и твердых пробах.

Экспериментальная часть

Лазерный фотоионизационный спектрометр, работающий в режиме атомного пучка в вакууме и пламени приведен на рис.1. Спектрометр работает следующим образом. Излучение двух объемного лазера на молекуле азота 1 ($\lambda=337,1\text{нм}$, $\tau=8\text{нс}$, $E=10\text{мДж}$), использовалось для накачки перестраиваемых лазеров на красителях (ЛК) 2-4. Энергия импульсов ЛК на первой и второй ступенях составляла около 10-100МкДж и ширина линии генерации – 1см^{-1} .

Комбинированный АИ спектрометр, работающий в режиме «Стержень-пламя» и «графитовая печь» приведен на рисунке 2. Он состоит из 3-х перестраиваемых лазеров на красителях (ЛК), накачиваемых эксимерным лазером на XeCl ($\lambda=308\text{нм}$, $\tau=10\text{нс}$, $E=70\text{мДж}$), атомизатор-ионизатор «Стержень-пламя» и «графитовая печь» и система регистрации. ЛК собраны по схеме со скользящим падением луча на дифракционную решетку.

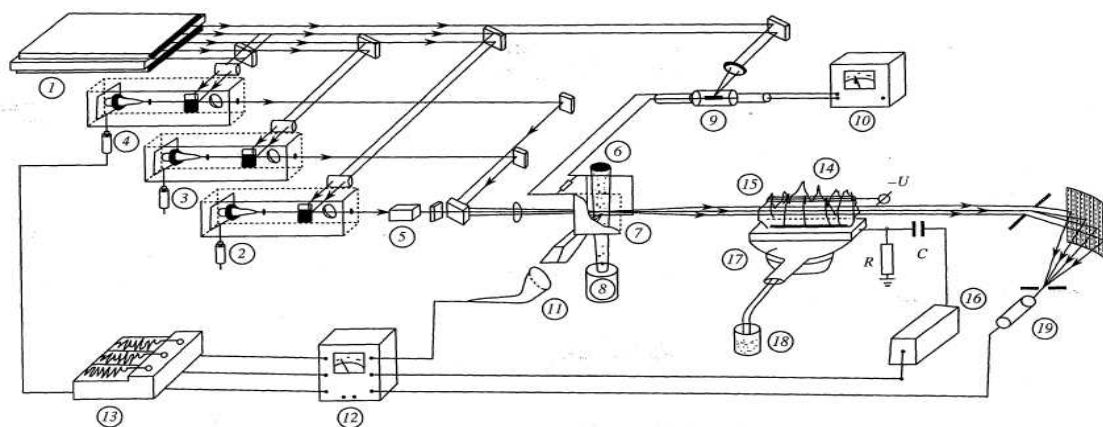


Рисунок 1 – Оптическая схема универсального лазерно-фотоионизационного спектрометра. 1- двух объёмный азотный лазер, 2-4-лазеры на красителях, 5- нелинейный кристалл KDP, 6- атомный пучок, 7-электроды, 8- атомизатор, 9- генератор импульсного напряжения, 10- высоковольтный источник питания, 11- ВЭУ, 12- строб интегратор, 13- самопишущий прибор и цифровой вольтметр, 14- электрод, 15- пламя, 16- предусилитель, 17- горелка, 18- проба, 19- монохроматор.

Они обеспечивают энергию в импульсе до 2 мДж в видимом и до 200 мкДж в УФ диапазоне, ширину линии генерации $0,2\text{см}^{-1}$.

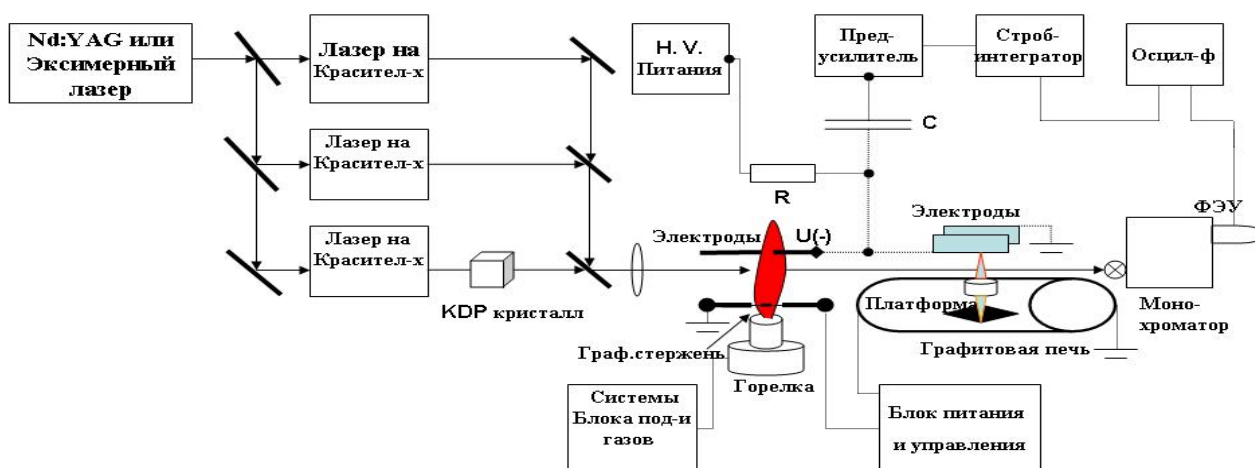


Рисунок 2 – Принципиальная схема атомно-ионизационного спектрометра с системой «стержень-пламя» и «графитовая печь».

Созданы экспериментальные установки для внутррезонаторной лазерно-абсорбционной спектроскопии (ВРЛАС) с различными способами получения аэрозолей (рисунок 3). Установка состоит из перестраиваемых лазеров на красителях накачиваемых и используемых для создания аэрозоля Nd:YAG лазером (атомизатор для аэрозоля), системы анализа аэрозоля и системы регистрации сигнала.

Результаты и их обсуждение

Методом градуировочного графика определены содержания Ca и Na в сплавах алюминия. Полученные результаты показывают, что содержание примесей Ca и Na в сплавах алюминия равномерно распределено по всему объему. Важным этапом во время эксперимента является подготовка образца к испарению.

Дальнейшее улучшение процесса испарения, атомизации и уменьшения пределов обнаружения в методе АИ нами был использован электротермический атомизатор «графитовая печь».

Реализованы двухступенчатые и трехступенчатые схемы возбуждения исследуемых атомов в атомизаторе «графитовая печь».

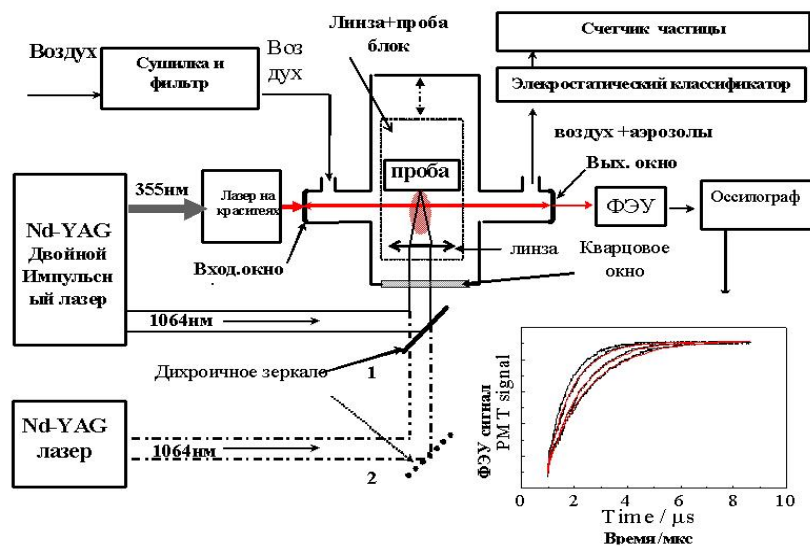


Рисунок 3 – Блок-схема экспериментальной установки с лазерной атомизации пробы

Таблица 1 – Результаты определения и эффективные переходы возбуждения элементов в системах «графитовая печь» методом лазерной АИ спектроскопии.

| Элемент | $\lambda_{\text{возб}}$ (нм) | | | $t_{\text{доп.}}^{\text{доп.}}$ (°C) | $\Delta E = E_i - E_j$ | | C_{min} , ПГ/мл | |
|---------|------------------------------|-------------|-------------|--------------------------------------|----------------------------|-----------------------|--------------------------|-------|
| | λ_1 | λ_2 | λ_3 | | $\Delta E, \text{cm}^{-1}$ | $\Delta E, \text{эВ}$ | ЭР | ТР |
| Li | 670 | 610 | | 2300 | 12204 | 1,49 | 0,006 | 0,002 |
| In | 451 | 571 | | 2400 | 4802 | 0,59 | 0,008 | 0,03 |
| Au | 267 | 294 | | 2400 | 3046 | 0,42 | 5 | 0,05 |
| | 267 | 306.5 | | 2400 | | 0.66 | 5 | 0,05 |
| | 267 | 406.7 | 643.1 | 2400 | | AC | 10 | 0,05 |
| Ag | 328 | 282 | | 2300 | | AC | 0.20 | 0,03 |
| Pt | 266 | 292 | | 2400 | 587 | 0,06 | 50 | 0,04 |
| Yb | 555 | 581 | 581 | 2700 | | AC | 10 | 0,03 |

В результате эксперимента разработаны фотоионизационный и столкновительный механизмы ионизации. Результаты исследования Au, Yb, Li, Ag, Pt и In в водных растворах приведены в таблице №1.

Для образования аэрозольных частиц были использованы мощное лазерное излучение и пневматические распылители. Для исследования аэрозольных факелов от твердых поверхностей нами были выбраны чистые металлы (Fe, Al, Zn, Ag, Au), сплавов и почвы. Морфология аэрозольных факелов была исследована как функция аэрозольных плотностей от расстояния. Мощный Nd-YAG лазер был фокусирован на исследуемых поверхностях при частоте 1.0 Гц. Образованные аэрозоли транспортировались в медленном потоке воздуха ($10-12 \text{ cm}^3 \text{ c}^{-1}$) к счётчику частиц. Мы рассмотрели использование метода ВРЛС для контроля формирования аэрозолей, и их временное пространственное распределение. Здесь в итоге получены коэффициенты экстинкции в задержке времени на 50с: Au- $4.1 \cdot 10^{-5}$; Al- $6.4 \cdot 10^{-6}$; Почва - $2.0 \cdot 10^{-4}$; Ag- $1.2 \cdot 10^{-5}$; Zn- $8.0 \cdot 10^{-5}$; Fe- $3.1 \cdot 10^{-5}$; латунь - $1.3 \cdot 10^{-5}$; все в cm^{-1} . Самый высокий коэффициент экстинкции был измерен для аэрозолей почвы, и самым низким являлось аэрозолей Al. В атомно-ионизационном методе существуют следующие влияющие факторы: термические, спектральные и химические. Результаты исследования приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние основы пробы на величину аналитического сигнала в различных атомизаторах

| Матрица | Элемент | Введено, нг/мл | Найдено по градуировочной зависимости водного образца сравнения, нг/мл | Коэффициент усиления сигнала | Содержание $\times 10^{-8}\%$, нг/г* | Тип атомизатора |
|-----------------------------|---------|----------------|--|------------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| Ацетон | Li | 1,0 | 1,0±0,05 | 1,0±0,05 | 0.031±0.002 | П А-В |
| | Na | 1000 | 1010±50 | 1,01±0,05 | 6800±200 | СП А-В |
| | K | 20 | 100±5 | 5,0±0,3 | 0.5 | СП А-В |
| | Cu | 10 | 10,3±0,5 | 1,03±0,05 | 0.2 | СП А-В |
| | Sb | 100 | 90±4 | 0,90±0,04 | 10 | СП А-В |
| Фосфорная кислота | Li | 1,0 | 0,49±0,02 | 0,49±0,02 | 1.30±0.9 | СП А-В |
| | Na | 1000 | 960±60 | 0,96±0,06 | 2200±200 | СП А-В |
| | K | 1000 | 230±10 | 230±10 | 1250±200 | СП А-В |
| | Cu | 10 | 9,6±0,6 | 0,96±0,06 | 84±8 | СП А-В |
| | Sb | 1000 | 800±20 | 0,86±0,02 | 168±8 | СП А-В |
| | Ag | 100 | 90±5 | 0,90±0,05 | <10 | СП А-В |
| NH ₄ F | Cr | 50 | 53,1 | 1,06 | 70±5* | СП А-В |
| | Mn | 8 | 10,5 | 1,27 | 88±6* | СП А-В |
| | Ni | 100 | 120 | 1,2 | 56±4* | СП А-В |
| | Co | 50 | 60 | 1,2 | <1* | СП А-В |
| | NaF | Cr | 100 | 66 | 0,7 | 290±70* |
| | Mn | 100 | 70 | 0,75 | 40±22* | СП А-В |
| | Ni | 100 | 69 | 0,69 | 2200±400* | СП А-В |
| | Co | 100 | 65 | 0,65 | <70* | СП А-В |
| GaAs | Cr | 60 | 116 | 1,93 | (43±2)×10 ⁴ | СП А-В |
| | Fe | 1000 | 1010 | 1,01 | (16±1)×10 ⁵ | СП А-В |
| | Al | 50 | 93,4 | 1,8 | (1,9±0,6)×10 ⁶ | ЛП |
| | Na | 100 | 120 | 1,2 | (2,9±0,3)×10 ⁶ | ЛП |
| Si | Fe | 1000 | 890 | 0,9 | (1±0,1)×10 ⁴ | СП А-В |
| | Cs | 10 | 11 | 1,01 | 2,2±0,1 | СП А-В |
| AgNO ₃ | Au | 500 | 450 | 0,9 | <100 | СП А-В |
| Горная порода (Грапп) 30г/л | Au | 50 | 41 | 0,85 | (4,0±0,2)×10 ⁵ | ГП |
| | Na | 100 | 110 | 1,1 | 2,49×10 ⁸ | ЛП |
| | Pt | 1000 | 237 | 0,237 | (2,3±0,2)×10 ⁴ | СП А-В |

Примечание. СП А-В -Стержень-пламя ацетилен-воздух; ЛП- Лазерный пробоотбор; ГП- Графитовая печь

А.Т.Халманов

Жоғары сезімталды лазерлік спектроскопия әдісімен атомдардың әртүрлі күйін зерттеу

Жоғары сезімталды лазерлік спектроскопия әдісімен ультракіші атомдарды және аэрозольдерді анықтауының жаңа физикалық үдерістердің кешенді зерттеулері жүргізілді. Нәтижесінде еркін бөлшектерді алу механизмдері көрсетілді және «пламя», «өзек-пламя» жүйелерде, «графит пеші» атомизатордағы атомизация, тандамалы ионизация, атомдардың козу тиімділігін жоғарлатуының жаңа әдістері ұсынылды. Зерттелген атомдардың ридберговский және автоионизационды күйлері туралы жаңа мәліметтер алынды. Қатты беттерден жану арқылы түзілген, металл тұздарының және органикалық аэрозольдердің физика химиялық қасиеттерінің жаңа параметрлері ашылды.

Кілттік сөздер: аэрозольдер, жоғары сезімтал лазерлік спектроскопия, атомизация, ионизация.

А.Т.Khalmanov

Investigations of various phase states of atoms by methods Of high-sensitivity laser spectroscopy

Complex researches of new physical process on detecting of ultra small concentration of atoms and aerosols are conducted by a method of high sensitive laser spectroscopy. As a result the first time new mechanisms of reception of

free particles are revealed and new methods of increase of efficiency atomization, selective ionization and excitation of atoms in systems "flame", "rod-flame", in atomizer "graphite-furnace" are offered. The new data on Rydberg and autoionization states of investigated atoms is obtained. For the first time new parameters of aerosols on physical and chemical properties of aerosol plumes from solid surfaces and aerosols of salt of metals and organic aerosols are revealed.

Keywords: aerosols, high sensitive laser spectroscopy, atomization, ionization.

УДК 544.65

Б.Б.Демеев, Р.А. Нурманова, Н.А.Калтаев, М.К.Наурызбаев

Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби, Казахстан,
г. Алматы
E-mail: bdemeev123@mail.ru

Получение ультрадисперсных порошков меди электролизом в присутствии ПАВ в электролите

В работе показана возможность получения ультрадисперсных порошков меди методом электролиза в водно-изопропанольных растворах нитрата меди в присутствии добавок поливинилового спирта и катионного аминокислотосодержащего полиэлектролита АПК. Показано, что в присутствии изученных ПАВ размер частиц медного порошка уменьшается, а однородность по фракционному составу возрастает.

Ключевые слова: ультрадисперсные порошки меди, электролитические порошки, водно-спиртовые электролиты, поверхностно-активные вещества

Введение

Изучение параметров электрокристаллизации меди для выявления условий образования ультрадисперсных медных порошков, и влияния природы электролита в присутствии ПАВ на электроосаждение, является областью малоизученной. Известно [1-3] получение медных порошков из неорганических водных электролитов на основе «простых» солей меди, содержащих одноатомные органические спирты, позволяющих синтезировать тонкодисперсные порошки. Одноатомные органические спирты (этиловый, пропиловый и др.), подобранные эмпирически в составе электролита, изменяют диэлектрическую проницаемость, вязкость, адсорбцию на границе раздела фаз электрод-раствор и другие физико-химические свойства электролитов. Адсорбция же поверхностно-активных веществ изменяет скорость нуклеации и электрокристаллизации на поверхности металла [4], что приводит к изменению свойств получаемых порошков металлов.

Объектом исследований является электрохимическое поведение ионов меди в водно-спиртовых растворах нитрата меди в присутствии ПАВ, электроосаждение ультрадисперсных медных порошков на медных и стальных катодах.

Экспериментальная часть

Применены следующие методы исследования: потенциодинамическая вольтамперометрия на потенциостате-гальваностате "РС-Pro" НТФ «Вольта» (ВольтаПРОМ), НИИ «ХИМНАЛИТ», с использованием ЭВМ-контроля; микроскопические исследования на растровом электронном микроскопе «Quanta 3D 200i SEM» при увеличении 1800 раз; гальваностатический электролиз, микрофотография.

В качестве объектов исследования были взяты 0,1 М растворы нитрата меди в водно-спиртовых средах в присутствии и в отсутствие ПАВ в электролите.

Для потенциодинамических исследований была приготовлена серия водно-этанольных и водно-изопропанольных растворов в следующих соотношениях:

| | | | | | |
|--|-------|------|------|-------|-------|
| Состав, H ₂ O:спирт, масс.% | 100:0 | 99:1 | 95:5 | 75:25 | 50:50 |
|--|-------|------|------|-------|-------|

Электродом сравнения при потенциодинамических исследованиях служил термостатируемый хлорсеребряный электрод, потенциал которого +0,202 В(отн.н.в.э.) Рабочий электрод – медный

цилиндр(Cu+Ag 99,997%_{масс.}, марка меди МОО_к) впесованный в тефлон, вспомогательный – электродный графит.

Измерения проводили в потенциодинамическом режиме при различных температурах в покое и перемешиваемом (300 об/мин) электролитах. Скорость развертки потенциала - 10 мВ/с

Электроосаждение медных порошков вели в гальваностатическом режиме в термостатируемой ячейке, при постоянном перемешивании электролита. В качестве катода при электролизе был использован стальной электрод, в качестве анода - медная пластина цилиндрической формы.

В качестве ПАВ использовались: поливиниловый спирт (ПВС) формулы $[-CH_2-CH(OH)-]_n$ и катионоактивный аминоксодержащий полиэлектролит АПК-101 формулы $[-CH_2-CH-C_6H_4-CH_2N^+(CH_3)_2]_nCl^-$ ($n=100-500$) [5], используемый в качестве коагулянта при очистке природных вод.

Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» на бидистиллированной воде.

Результаты и их обсуждение

В процессе формирования рыхлых катодных осадков рост кристаллов меди осложняется побочными факторами и особенно влиянием ПАВ, адсорбирующихся на катоде. Обычно в роли ПАВ выступают гидроксиды и основные соли осаждаемых металлов, образующиеся в прикатодном слое электролита в результате протекающего на катоде процесса совместного разряда ионов металла и водорода. ПАВ могут попадать в раствор в виде примесей, находящихся в составе компонентов электролита или поступать от анодов. Наконец, их часто вводят в электролит специально. В зависимости от природы и концентрации их в растворе, ПАВ могут способствовать образованию частиц с развитой дендритной структурой, либо наоборот, затруднять их рост, диспергируя осадок.

Согласно динамической модели развития дисперсного осадка в гальваностатических условиях, влияние добавок органических веществ на электроосаждение рыхлых осадков меди можно объяснить, используя основные закономерности смешанной кинетики. Кинетика развития катодного осадка определяется, в основном, диффузионным режимом процесса, характеризующегося коэффициентом истощения $K_{и} = i_k / i_{пр}$ и электрохимическими параметрами электродной реакции, в т.ч. током обмена, i_0 и α_k – коэффициентом переноса. При введении в электролит добавок, воздействующих на диффузию разряжающихся ионов, увеличивающих $K_{и}$, происходит диспергирование частиц порошка, возрастает его дендритность, уменьшается его насыпная плотность и текучесть. Добавки, тормозящие разряд ионов меди, уменьшающие $K_{и}$, i_0 и α , способствуют получению более мелких и менее дендритных частиц порошка с повышенной насыпной плотностью и текучестью.

Таблица 1 – Зависимости выхода по току от состава электролита. Система: 0,1 М Cu(NO₃)₂ + спирт при 35 °С

| Состав, H ₂ O:спирт, мас. % | 100:0 | 99:1 | 95:5 | 75:25 | 50:50 |
|--|-------|------|------|-------|-------|
| (C ₂ H ₅ OH) ВТ, % | 47 | 72,5 | 61,3 | 60,1 | 65,2 |
| (C ₃ H ₇ OH) ВТ, % | 47 | 61,5 | 50,8 | 59,8 | 66,8 |

Значения выходов по току (ВТ) неодинаковы (таблица 1) для различных составов электролитов. Максимальное значение ВТ для водно-этанольного электролита приходится на состав 99:1, а для изопропанольного – на состав 50:50, увеличение выхода по току в присутствии спиртов по-видимому связано с увеличением электропроводности раствора.

Таблица 2 – Зависимости коэффициентов переноса α от температуры и состава электролита

| Температура | T = 25 ⁰ C | | | | T = 35 ⁰ C | | | | |
|---|---|-------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | Составы, H ₂ O:спирт масс. % | 99:1 | 99:5 | 75:25 | 50:50 | 99:1 | 99:5 | 75:25 | 50:50 |
| α (Cu(NO ₃) ₂ + | | 0,527 | 0,468 | 0,281 | 0,305 | 0,401 | 0,474 | 0,339 | 0,295 |

| | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C ₂ H ₅ OH) | | | | | | | | |
| α (Cu(NO ₃) ₂ + C ₃ H ₇ OH) | 0,404 | 0,386 | 0,292 | 0,252 | 0,391 | 0,462 | 0,586 | 0,275 |

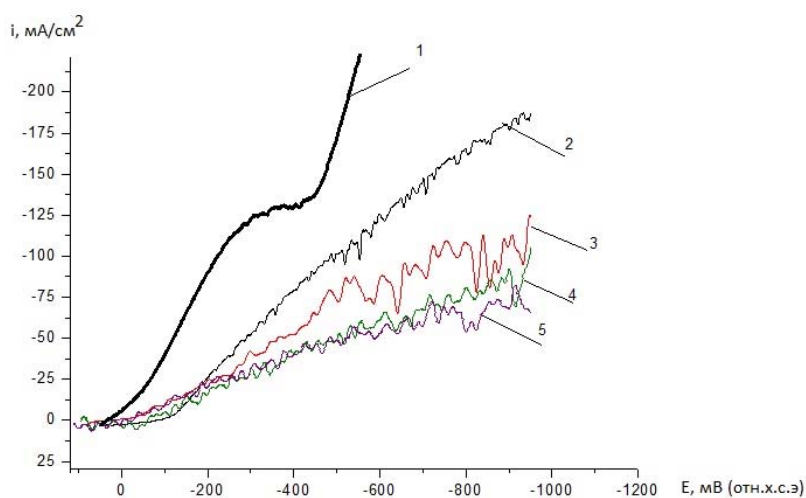
Коэффициенты переноса α в общем случае, закономерно уменьшаются с возрастанием концентрации спирта в электролите, что свидетельствует об ингибировании реакции переноса электронов. Ингибирование реакции разряда ионов Cu²⁺ на электроде в присутствии обоих спиртов особенно выражено при соотношениях 99:5 (Токи обмена в этом случае наименьшие). Понижение величины α более существенно для системы с изопропанолом и при сравнительно небольших концентрациях спирта свидетельствует об адсорбционной природе ингибирования реакции.

Таблица 3 – Зависимости токов обмена i_0 от температуры и состава электролита

| Температура | T = 25 ⁰ C | | | | T = 35 ⁰ C | | | |
|--|-----------------------|-------|-------|-------|-----------------------|------|-------|-------|
| Составы, H ₂ O:спирт масс. % | 99:1 | 99:5 | 75:25 | 50:50 | 99:1 | 99:5 | 75:25 | 50:50 |
| i_0 (Cu(NO ₃) ₂ + C ₂ H ₅ OH), A/M ² | 9,527 | 1,166 | 7,69 | 5,48 | 25,6 | 2,41 | 4,66 | - |
| i_0 (Cu(NO ₃) ₂ + C ₃ H ₇ OH), A/M ² | 22,85 | 2,5 | 8,1 | 6,45 | 38,81 | 4,46 | 4,25 | 14,42 |

Токи обмена i_0 выше для систем с изопропанолом, чем с этанолом той же концентрации при температурах до 35⁰C. С ростом концентрации спирта ток обмена уменьшается, более высокие токи обмена с изопропанолом, чем с этанолом по-видимому связаны с более высокой электропроводностью раствора (диэлектрическая проницаемость ϵ ниже).

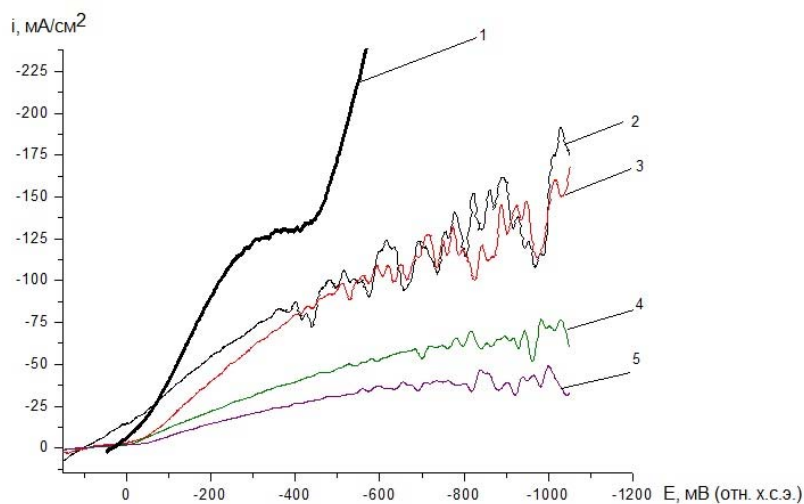
Результаты проведённых вольтамперометрических исследований: на рисунках 1-4 представлены потенциодинамические поляризационные кривые снятые в 0,1 М растворах нитрата меди при различных концентрациях этанола и изопропанола при температурах 25 и 35⁰C.



0,1 М раствор нитрата меди, соотношение вода:спирт, равно, соответственно: 1 – 1:0, 2 – 99:1, 3 – 95:5, 4 – 75:25, 5 – 50:50. t=35 °C, при перемешивании электролита.

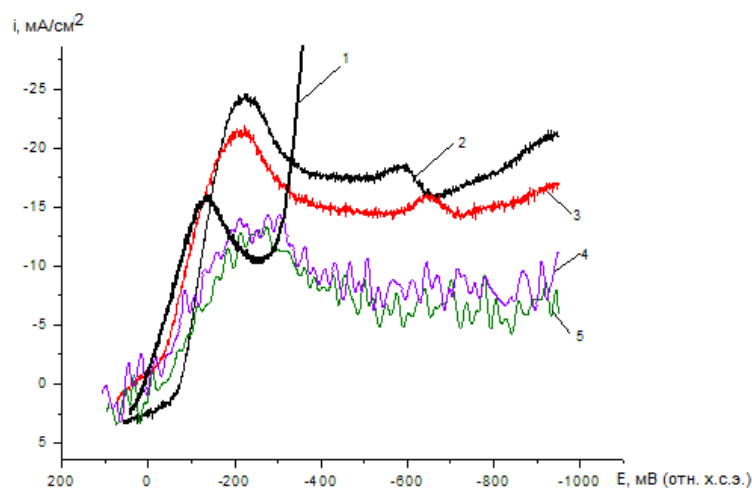
Рисунок 1 – Поляризационные кривые электровосстановления ионов меди в водно-этанольных растворах.

При перемешивании электролита предельный диффузионный ток i_d снижается с ростом концентрации спирта в электролите и наименьшее его значение соответствует составу 50:50, что связано с увеличением адсорбции спиртов и повышением вязкости электролита и связанным с этим диффузионными ограничениями. В покоящемся электролите, в целом, величина предельного тока в присутствии спиртов выше, чем в «чистом» электролите, так как электропроводность раствора в присутствии спиртов выше, но с ростом концентрации спиртов в растворе величина предельного тока падает по тем же причинам, что и при перемешивании электролита.



0,1 М раствор нитрата меди, соотношение вода:спирт, равно, соответственно: 1 – 1:0, 2 – 99:1, 3 – 95:5, 4 – 75:25, 5 – 50:50. $t=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, при перемешивании электролита.

Рисунок 2 – Поляризационные кривые электровосстановления ионов меди в водно-изопропанольных растворах



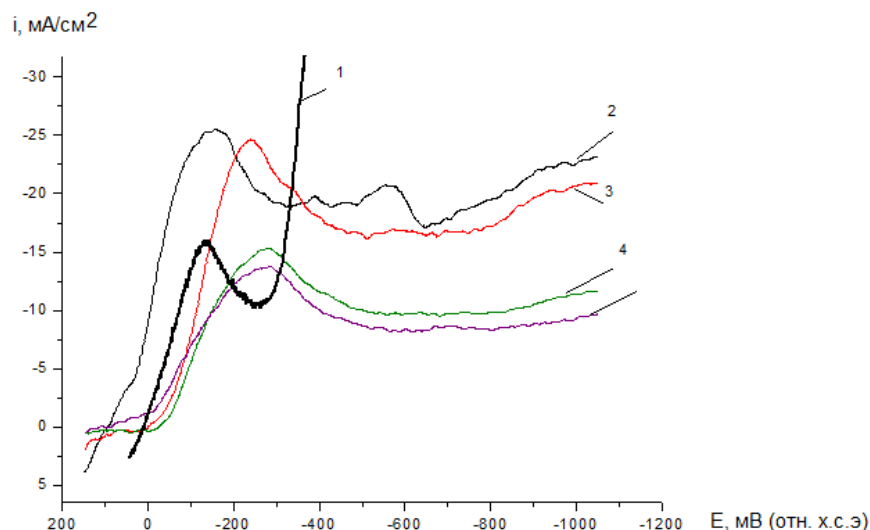
0,1 М раствор нитрата меди, соотношение вода:спирт, равно, соответственно: 1 – 1:0, 2 – 99:1, 3 – 95:5, 4 – 75:25, 5 – 50:50. $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, в неподвижном электролите.

Рисунок 3 – Поляризационные кривые электровосстановления ионов меди в водно-этанольных растворах

Поливиниловый спирт (ПВС) – при малых концентрациях почти не действует на кинетику разряда ионов меди и на условия диффузий их к катоду (рисунок 5). Ингибирующее действие ПВС на катодную реакцию и на доставку разряжающихся ионов к электроду – проявляется лишь при концентрациях ПВС более 5 г/л.

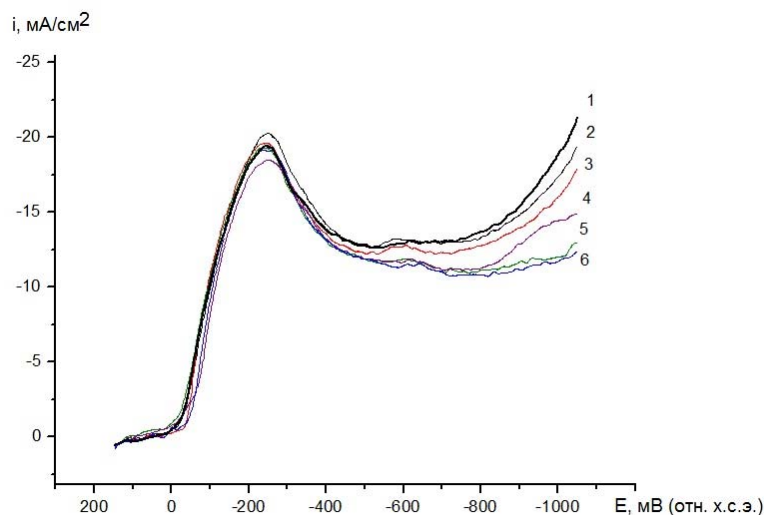
Из потенциодинамических кривых, приведенных на рисунке 6. видно, что ПАВ (кр.2,3) повышают величину предельного диффузионного тока, что, по-видимому, связано с ингибированием реакции разряда ионов гидроксония H_3O^+ и разрядом ионов NO_3^- , предельная катодная плотность тока которых выше, чем ионов гидроксония общей электрохимической реакции [6].

При введении в электролит АПК (кр.3) наблюдается сдвиг области начала восстановления в сторону более отрицательных значений потенциала, что свидетельствует о торможении реакции электровосстановления в кинетической области потенциалов.



0,1 М раствор нитрата меди, соотношение вода:спирт, равно, соответственно: 1 – 1:0, 2 -99:1, 3 – 95:5, 4 – 75:25, 5 – 50:50. $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, в неподвижном электролите.

Рисунок 4 – Поляризационные кривые электровосстановления ионов меди в водно-изопропанольных растворах

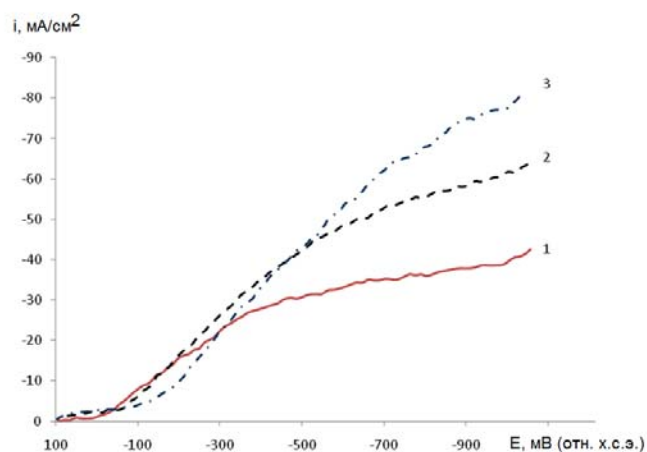


0,1 М раствор нитрата меди, соотношение вода:спирт– 75:25, $t=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, без перемешивания электролита. Добавки ПВС, г/л: 1 – , 2 - 10^{-4} , 3 - $5\cdot 10^{-4}$, 4 - 10^{-3} , 5 – $5\cdot 10^{-3}$, 6 - 10^{-2} .

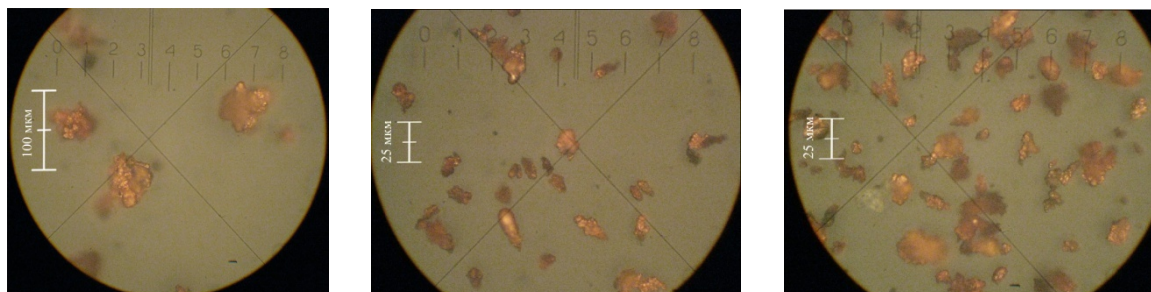
Рисунок 5 – Поляризационные кривые электровосстановления ионов меди в водно-изопропанольных растворах с добавками ПВС

Из результатов электролиза нами показано, что ПВС позволяет получать порошки одной размерности в широком диапазоне концентраций данного реагента.

Добавление АПК (рисунок 6, кр.3) в систему повышает величину предельного диффузионного тока по сравнению с системой при отсутствии ПАВ. Повышение предельного диффузионного тока в присутствии ПАВ позволяет проводить электролиз длительное время (0,5- 1 час) при ступенчатом повышении плотности тока в широком диапазоне плотностей тока от 300 до 1200 А/м². В результате электролиза были получены порошки меди в присутствии ПВС (рисунок 7) и в присутствии ПВС+АПК (рисунок 8).

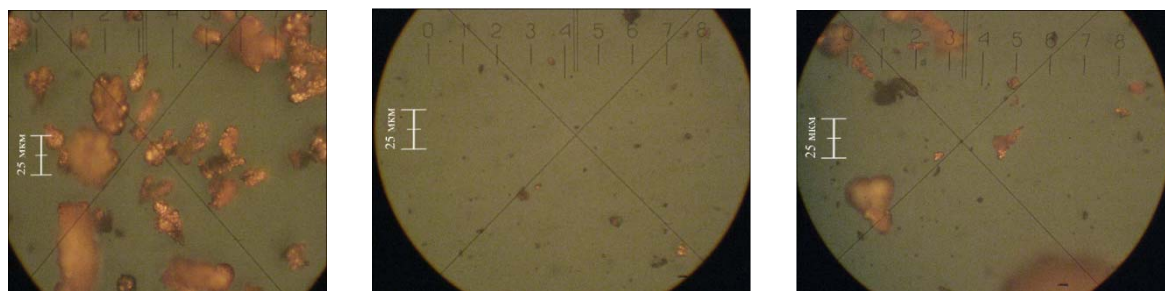


1 – электролит без добавок, 2 - $(1) \cdot 10^{-2}$ г/л ПВС, 3 – $(1) \cdot 5 \cdot 10^{-2}$ г/л АПК.
 Рисунок 6 – Потенциодинамические кривые для системы: нитрат меди - изопропиловый спирт в соотношении 75:25 (по массе) при $T=25$ °С и перемешивании электролита



(увеличение 1000 раз)

Рисунок 7 – Микрофотографии медных порошков, полученных из водно-изопропанольных электролитов с добавкой 10^{-2} г/л ПВС при 25 °С



(увеличение 1500 раз)

(увеличение 1000 раз)

(увеличение 1000 раз)

Рисунок 8 – Микрофотографии медных порошков, полученных из водно-изопропанольных электролитов с добавкой 10^{-2} г/л ПВС + $5 \cdot 10^{-2}$ г/л АПК при 25 °С

Как видно из микрофотографий, в присутствии ПВС получаются порошки, равномерно распределенные по фракционному составу с размерностью частиц 1-6 мкм, а в присутствии АПК (рисунок 8) размерность частиц достигает нанометрового диапазона порядка 200-300 нм.

Заключение

Увеличение содержания спирта в растворе приводит к торможению процесса электрохимического восстановления (уменьшение величины тока обмена, увеличение величины наклона поляризационных кривых и понижение предельного диффузионного тока).

Порошки меди, полученные в водно-изопропанольных растворах, имеют размеры около 25-40 мкм и ниже. Наиболее мелкие частицы с ПВС имеют размеры порядка 0,4-1 мкм.

Наилучшие результаты по мелкодисперсности образующегося медного порошка показали электролиты состава $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{АПК} + \text{ПВС}$ с содержанием изопропанола 25 % масс. Из

этих электролитов осаждены наиболее мелкодисперсные порошки меди; частицы порошка имеют округлую сферическую форму. Наиболее мелкие частицы меди вплотную приближаются по своим размерам (около 200 нм) к наночастицам.

Проведенная серия экспериментов с добавками поливинилового спирта показала, что однородность по фракционному составу медного порошка возрастает, ПВС увеличивает процентное содержание частиц одного размера. Системы с разветвленными спиртами (изопропиловый и поливиниловый) дают порошки с более узким диапазоном дисперсности (однородные частицы примерно одного размера). ПАВ позволяют получать порошки с наименьшими размерами частиц при длительном электролизе 0,5- 1 час.

Результаты исследования показывают, что такие параметры процесса как температура, рабочая плотность тока, состав электролита с добавками ПАВ являются важными факторами, влияющими на дисперсность медного порошка.

Литература

- 1 Чуловская С. А., Балмасов А. В., Лилан С. А., Парфенюк В. И. Электрохимическое получение ультрадисперсных медьсодержащих частиц из водно-органических растворов электролитов // Защита металлов. – 2006. – Т. 42, №4. – С. 430-433.
- 2 Чуловская С. А., Парфенюк В. И. Физико-химические свойства наноразмерных медьсодержащих порошков, полученных из водноизопропанольных растворов дихлорида меди // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2007. – Т. 50, №11. – С. 49-54.
- 3 Холкин О.С., Демеев Б.Б. Изучение электроосаждения меди на одноименном электроде из водно-этанольных электролитов // Мир науки . Тезисы докл. Межд. конф. – Алматы, Изд-во КазНУ, 201 – с.153.
- 4 Данилов А.И., Молодкина Е.Б., Полукаров Ю.М. Начальные стадии электрокристаллизации меди из сульфатных электролитов. Циклическая вольтамперометрия на платиновом дисковом электроде с кольцом // Электрохимия. – 2000. – № 9. – С.1118-1129.
- 5 Абрамзон А.А., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества (справочник) – Л.: Химия, 1979. – 376с.
- 6 Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1981. – 424с.

Б.Б.Демеев, Р.А.Нұрманова, Н.А.Қалтаев, М.Қ.Наурызбаев

Электролиз арқылы баз-дың қатысуында мыстың ультрадисперсті ұнтақтарын алу

Бұл жұмыста сулы-изопропанолды ерітінділерден поливинил спиртiнiң және катионактивтi реагент «АПК» қатысуында мыстың ультрадисперсті ұнтақтарын алу мүмкіндігі зерттелген. Электролитке БАЗ қосылғанда мыс ұнтақтары бөлшектерінің өлшемі азайып, фракциялық құрамы бойынша біркелкілігі түзеле түсетіндігі көрсетілген.

Кілттік сөздер: ультрадисперсті мыс ұнтақтары, электролиттік ұнтақтар, сулы-спирттік электролиттер, беттік-активті заттар.

B.B.Demeev , R.A. Nurmanova , N.A. Kaltayev, M.K.Nauryzbaev

Production of ultrafine powders of copper by the electrolysis in the presence of surfactants in the electrolyte

The possibility of obtaining of ultradisperse copper powders by electrolysis from aqueous-isopropanol solutions of copper nitrate in the presence of additives of polyvinyl alcohol and cation-active reagent «APK» were investigated. It was shown that in the presence of surfactants the size of copper powder particle decreases, and the homogeneity of the fractional composition of the copper powder increases.

Keywords: ultradisperse copper powders, electrolytic powders, aqueous-alcoholic electrolytes, surfactants.

Эмульсиялардың тұрақтылығына метацид негізіндегі композициялардың әсері

Жаңа бактерицидтік поликомплекстер алу мақсатында белгілі бактерицидтік полимер метацид (МЦ) - полигексаметиленгуанидин гидрохлориді мен табиғаты әртүрлі, анионды – сульфанола (алкилсульфонаттардың қоспасы), катионды – цетилпиридиний бромиді, ионсыз – Твин-80 (ангидросорбиттің оксиэтилендірілген моноолеаты) беттік активті заттардан тұратын композициялар алынды. МЦ – анионды БАЗ композицияларының тұрақтандырғыш механизмін анықтау үшін су-керосин эмульсиялары алынып, олардың тұрақтылығына метацид негізіндегі композицияларының әсері зерттелді.

Кілттік сөздер: беттік керілу, эмульсия тұрақтылығы, адсорбция, беттік - активті заттар, полигексаметилен гидрохлорид, катионды цетилпиридиний бромиді, ионсыз-Твин-80.

Кіріспе

Технологиялық процестердің қарқындылығын арттыру қазіргі химия ғылымының басты мәселелеріне жатады. Осы мәселені шешуде БАЗ – полимер комплекстеріне негізделген композициялық БАЗ – дардың қолдануы маңызды орын алады. Бұл олардың өндірісте және күнделікті тұрмыста кең қолданылуымен байланысты [1-3].

Қазіргі кездегі коллоидтық химияның маңызды мәселелері – дисперстік жүйелердің тұрақтылығы болып табылады. Эмульсияның тұрақтануы мен тұрақсыздандыру мәселесі коллоидтық химияның тапсырмалар қатарында көрнекті орын алады.

Осыған байланысты көптеген зерттеушілердің осы тақырыпта қызығушылықтары түсінікті. Эмульсиялардың алу жолдары мен зерттеу әдістері, олардың негізгі қасиеттері мен қолданылу аймақтары туралы негізгі түсініктер беретін фундаменталды монографиялар мен шолулар бар. Білетініміздей, біреуі екіншісінде дисперсияланған екі араласпайтын сұйықтықтың пайда болуы тұрақтандырғыш қоспайынша мүмкін емес. Төмен молекулалық беттік активті заттардың эмульсиялағыш әсері жақсы зерттелген [4] және БАЗ-дың бар түрлері оларды нақты тапсырмаларды шешу үшін мақсатты бағытта таңдауға мүмкіндік береді.

Сондықтан осы тақырып көптеген зерттеушілердің қызығушылығын тудырды. БАЗ – дармен полимерлердің композицияларында синтетикалық полиэлектролиттермен мицелла түзгіш БАЗ – дар арасында гидрофобтық әрекеттесулер тұрақтандырылған электростатикалық байланыстар арқылы комплекстер түзілетіні көрсетілген. Мұндай кезде түзілетін поликомплекстер жеке компоненттерге қарағанда ерекше қасиеттер көрсетіп, оларды жаңа жоғары молекулалы беттік – активті заттар ретінде қарастыруға болады [5].

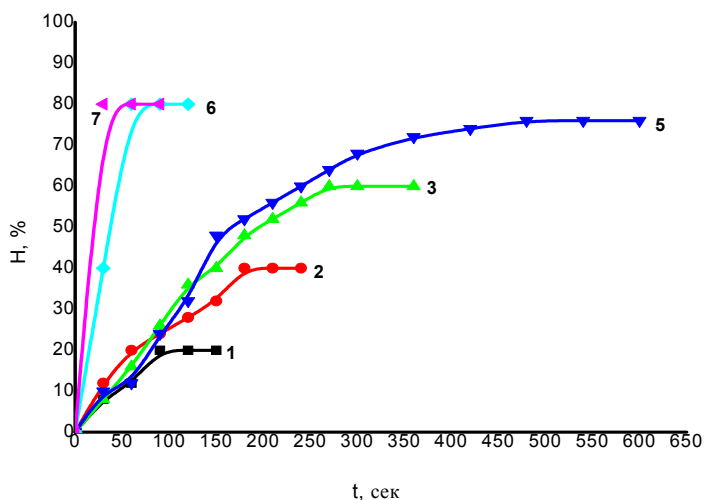
Нәтижелер және оларды талқылау

Эмульсиялар – микрогетерогенді жүйелердің өкілі, олар медицинада, технологияда, техникада кеңінен қолданып, табиғатта кең таралған. Сонымен қатар, жаңа бактерицидтік қасиеттері бар БАЗ-дармен эмульсияларды тұрақтандырудың практикалық маңызы зор. Эмульсияларды тұрақтандыру үшін беттік – активті заттар мен катиондық полимерлер қолданады. Эмульсиялар теориясында БАЗ-полимер композициялары бәрінен тиімді және перспективті екенін көрсетті. Жұмыстың мақсаты – бактерицидті комплекстердің сұйық газ фазааралық шекарасындағы беттік керілуі эмульсиялардың тұрақтылығына метацид негізіндегі композициялардың әсерін зерттеу.

Жаңа бактерицидтік поликомплекстер алу мақсатында белгілі бактерицидтік полимер метацид - полигексаметиленгуанидин гидрохлориді мен табиғаты әртүрлі, анионды- сульфанола (алкилсульфонаттардың қоспасы), катионды – цетилпиридиний бромиді (ЦПБ), ионсыз – Твин-80 (ангидросорбиттің оксиэтилендірілген моноолеаты) беттік активті заттардан тұратын композициялар алынды. МЦ – анионды БАЗ композицияларының тұрақтандырғыш механизмін анықтау үшін керосин/су эмульсиясы зерттелді.

Осыған орай жұмыстың мақсатына сәйкес біріншіден, май/су эмульсиясы алынды. Ол үшін май фазасы ретінде керосин алынды. Керосинді пайдалану оның арзандығына байланысты.

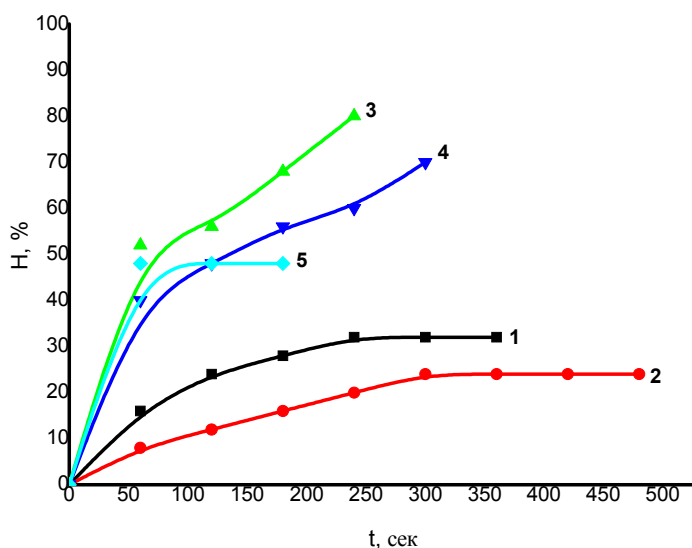
Тұрақты да тиімді эмульсиялар алу үшін фазаларының әртүрлі көлемдің қатынасында (9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9) керосин су эмульсиялары алынып, олардың тұрақтылығы анықталды. Алынған нәтижелер бойынша (1-сурет) ең тұрақты эмульсиялар ретінде әрі қарай зерттеулер жүргізу үшін 6:4 қатынасы алынды.



1-1:9, 2-2:8, 3-3:7, 4- 4:6, 5-6:4 6- 5:5, 7-7:3
1 сурет – Керосин-су эмульсияларының бұзылу кинетикалық қисықтары

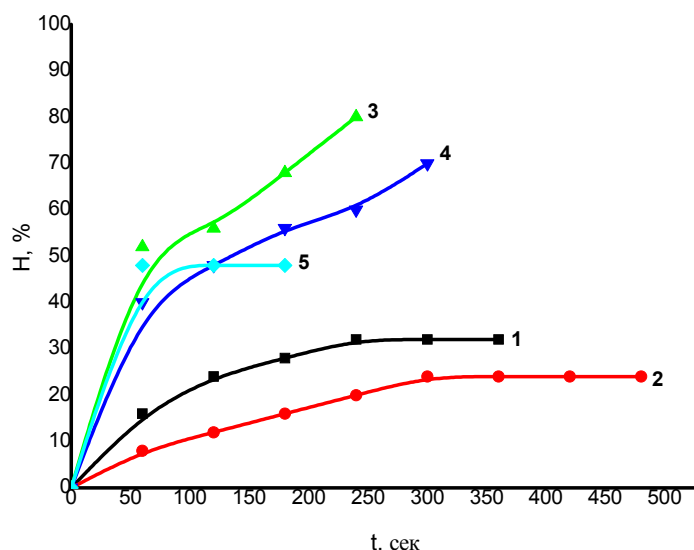
Фазалардың 6:4 көлемдік қатынасында керосин/су эмульсияның тұрақтылығына метацид негізіндегі БА3 композицияларының әсері зерттелді. Эмульсиялардың тұрақтылығын арттырып, одан да жақсы көрсеткіш алу үшін катионды полимер – метацид, катионды полиэлектролит ЦПБ, суда еритін алкилбензолсульфонаттардың қоспасы (сульфанол), твин-80 қосылды. Әр БА3-дың әсерін бағалау үшін олар алдыменен жеке-жеке қолданылды.

Нәтижелер көрсеткендей метацид концентрациясының артуымен 6:4 қатысында алынған эмульсиялардың тұрақтылығы өседі. Ал сульфанол қатысуымен тұрақтылық 2 есе, цетилпиридин бромиді қатысуымен тұрақтылық 1,2 есе . додецилсульфат натрий 1-2 мин , твин-80 а қатысуымен тұрақтылық 2-2,5 мин-қа өсті. Метацид ерітіндісінен және олардың сульфанол, ЦПБ, Твин-80 композицияларынан алынған бұзылу кинетикалық қисықтары (2-3суреттерде) көрсетілген.



1- МЦ, 2-Сульфанол, 3- Твин-80 ,4- ДДСНа (10^{-4}), 5-ЦПБ

2 сурет – БА3-дың су-керосин эмульсияларының бұзылу кинетикалық қисықтары



1-МЦ+Твин-80, 2-МЦ+ DDCNa, 3-МЦ+сульфанол, 4-МЦ+ЦПБ, 5-МЦ

3 сурет– МЦ, МЦ+ЦПБ, МЦ+Сльфанол, МЦ+Твин-80, МЦ+DDCNa қатысындағы су-керосин эмульсияларының бұзылу кинетикалық сызықтары

БАЗ-метацид комплекстерінің ішінен тұрақтылығы жоғары 0.01-0,1 негіз моль/л-ге тең болғанда алынды. Метацид-БАЗ ассоциатын енгізгенде эмульсияның тұрақтылығы едәуір артатыны көреміз.

Кесте 1 – БАЗ сулы ертінділерінің керосин /су эмульсиясының өмір сүру уақытына әсері

| БАЗ | Концентрация С, моль/л | Өмір сүру уақыты А, с |
|------------|------------------------|-----------------------|
| МЦ | 10^{-1} | 320 |
| | 10^{-2} | 200 |
| Сульфано́л | 10^{-1} | 350 |
| | 10^{-2} | 290 |
| ЦПБ | 10^{-1} | 200 |
| | 10^{-2} | 150 |
| Твин-80 | 10^{-1} | 260 |
| | 10^{-2} | 210 |
| ДДСNa | 10^{-1} | 280 |
| | 10^{-2} | 210 |

Кесте 2 – МЦ+БАЗ сулы ертінділерінің керосин /су эмульсиясының өмір сүру уақытына әсері

| БАЗ | Концентрация С, моль/л | Өмір сүру уақыты А, с |
|--------------|------------------------|-----------------------|
| МЦ+ЦПБ | 10^{-1} | 380 |
| | 10^{-2} | 280 |
| МЦ+сульфанол | 10^{-1} | 360 |
| | 10^{-2} | 310 |
| МЦ+Твин-80 | 10^{-1} | 270 |
| | 10^{-2} | 230 |
| МЦ+ДДСNa | 10^{-1} | 860 |
| | 10^{-2} | 660 |

Эмульсияның екі қабатқа бөлінуінің кинетикалық қисықтарынан белгілі әдістеме бойынша, олардың өмір сүру уақыты анықталды. БАЗ концентрациясы өскен сайын эмульсиялардың да ұзағырақ өмір сүретіні көрсетілді. Метацид және БАЗ ассоциаты керосин/су эмульсиясының «өмір сүру» уақыты есептелінді (1, 2- кестелер).

Егер жеке БАЗ-ға, метацидке қатысты эмульсиялардың өмір сүру уақыты 10-12 минутқа жуық болса, ассоциат енгізгенде өмір сүру уақыты 15-17 мин дейін өсті

Нәтижелер көрсеткіші бойынша метацид жеке эмульсия өмір сүру уақытына әсері ассоциаттарына қарағанда аз, ал БАЗ-метацид комплексі тұрақтандырғыш қасиеті бойынша келесідей қатарға қоюға болады: ДДСNa > ЦПБ >сульфанол > МЦ.

Бастапқы заттармен салыстырғанда БАЗ-метацид композицияларының тұрақтандырғыштық қабілетінің жоғары болуына олардың беттік-активті ассоциаттар түзуімен түсіндіруге болады.

БАЗ-метацид композициясының тиімділігі беттік белсенділіктің бастапқы заттарына қарағанда мейлінше көп БАЗ-метацид ассоциаттың түзілуімен түсіндіріледі.

Қорытынды

Фазалардың 6:4 көлемдік қатынасында керосин/су эмульсияның тұрақтылығына метацид негізіндегі БАЗ композициялары жақсы әсері етті.

Аталған метацид, беттік активті заттар жеке жеке эмульсиялардың өмір сүру уақытын ұзарды, ал композициялары оларға қарағанда одан да жоғары көрсеткіш көрсетті. Салыстыра келе қарастырғанда жоғары көрсеткіш МЦ+ДДСNa композициясы көрсетті. Жеке компоненттерге қарағанда метацид-сульфанол, цетилпиридиний бромиді, Твин-80 тұрақтандырғыш қабілеті жоғары.

Әдебиеттер

- 1 Юнусов А.А., Хафизов Н.Н. Влияние анионных поверхностно-активных веществ на электрическую проводимость обратной эмульсии в диэлектрическом гидрофобном капилляре // Коллоид. журнал. – 2007. – Т. 69, №4. – С. 563-566.
- 2 Карцев В.Н., Штыков С.Н, Штыкова Л.С. Прецизионная дилатометрия микроэмульсии с анионными ПАВ / Коллоид. журнал. – 2005. – Т. 67, №4. – С. 479-484.
- 3 Деркач С.Р., Левачев С.М., Кукушкина А.Н., Новоселова Н.В., Хардов А.Е., Матвеев В.Н. Вязкоупругость концентрированных эмульсий, стабилизированных бычьим сывороточным альбумином в присутствии неионного ПАВ.// Коллоид. журнал. – 2007. – Т. 69, №2. – С. 170-177.
- 4 Деркач С.Р., Левачев С.М., Кукушкина А.Н., Новоселова Н. В., Хардов А.Е., Матвеев В.Н. Вязкоупругость концентрированных эмульсий, стабилизированных бычьим сывороточным альбумином в присутствии неионного ПАВ // Коллоид. журнал.-2007,- Т.69. №2.-С. 170-177.
- 5 Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. – Л.: Химия.: 1981. – 304 с.

О.А.Есимова, С.Ш.Кумаргалиева, К.Б.Мусабеков

Исследование влияния композиций на основе метацита на стабильность эмульсий

С целью получения бактерицидных поликомплексов составлены композиции на основе известного бактерицидного полимера метацита – полигексаметиленгуанидин гидрохлорида и поверхностно-активных веществ различной природы - анионного сульфанола (смесь алкильсульфонатов), катионного цетилпиридиния бромида и неионогенного Твин-80 (моноолеата оксиэтилированного ангидросорбита). Исследовано стабилизирующее действие композиций метацид-ПАВ на устойчивость эмульсий керосин/вода.

Ключевые слова: *поверхностное натяжение, устойчивость эмульсии, адсорбция, поверхностно-активные вещества, полигексаметилен гидрохлорид, катионный цетилпиридиний бромид, неионогенный Твин-80.*

O.A.Esimova, S.Sh.Kumargaliyeva, K.B.Mussabekov

Research of the effect of compositions based of metacide on the stability of emulsions

The bactericidal polycomplexes based on the antibacterial polymer metatside-polyhexamethylene guanidine hydrochloride and surfactants of different nature - anion sulphanol (mixture alkylsulfonates) cationic cetylpyridinium bromide and nonionic Tween 80 (monooleate ethoxylated anhidrosorbit) were obtained. The stabilizing effect of the compositions metatside-surfactant on the stability of emulsions of kerosene / water was investigated

Keywords: *surface tension, emulsion stability, adsorption, surfactants, polyhexamethylen hydrochloride, cationic cetylpyridinium bromide, nonionic Twin-80.*

¹*Н.Е. Бектурганова, ²М.Ж. Керимкулова, ²К.Б. Мусабеков, ³Ж.Ж. Кусаинова

Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева¹, Казахстан, г. Алматы

Казахский национальный университет имени аль-Фараби², Казахстан, г. Алматы

³Казахский национальный медицинский университет им.С.Асфендиярова, Казахстан, г. Алматы

E-mail: *bektur_n@mail.ru

Способ получения композиционного водоугольного топлива

Исследована стабилизация 30%-ной водоугольной суспензий композициями полимер/поверхностно-активное вещество. Определены ее реологические, адсорбционные и теплофизические свойства. Установлено, что полученная стабильная суспензия обладает низкими значениями вязкостных характеристик и не уступает по теплофизическим свойствам сухому углю.

Ключевые слова: водоугольные суспензии, реологические свойства, теплофизические свойства, вязкость суспензии.

Введение

Развитая угледобывающая промышленность и большие запасы угля в стране позволяют использовать уголь в виде базового топлива, который обеспечивал бы потребность страны в топливе на десятки лет. Однако огромные масштабы добычи угля вызывают необходимость разработки мероприятий и создания новых процессов безотходной технологии. Альтернативой твердому топливу является жидкое топливо. Перевод угля в жидкое топливо – водоугольное топливо (ВУТ) – позволит не только улучшить экологическую обстановку в районе добычи, но и получить существенный экономический эффект [1-4].

Жидкий уголь получают путем измельчения угля до микронных фракций и смешения его с водой. Замена угля на ВУТ позволит отказаться от сложных дорогостоящих процессов обезвоживания и сушки угля, приготовления тонкоизмельченной угольной шихты на промышленных предприятиях.

Но, несмотря на такие преимущества водоугольного топлива, имеются ряд недостатков, среди которых наиболее важным является неустойчивость жидкого топлива. Из курса коллоидной химии [5] известно, что нарушение устойчивости, выпадение частиц в осадок и расслоение дисперсной системы происходят вследствие различия удельных весов дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды. Поэтому, с теоретической точки зрения, для приготовления ВУТ целесообразно применять фракции с одинаковыми (соразмерными) размерами частиц угля. Другим не менее важным способом повышения устойчивости водоугольной суспензии (ВУС) является добавка стабилизаторов (полимеры и поверхностно-активные вещества), уменьшающих коагуляцию (коалесценцию) частиц угля и выпадение их в осадок. В наших ранних работах [6-8] проведены исследования по стабилизации водоугольной суспензий на основе бурого угля Шубаркольского месторождения (Казахстан) полимерами (полиэтиленмин (ПЭИ), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) и ПАВ (сульфанол, олеат и стерат натрия, оксиэтилированный алкилфенол (ОП-10), доцеилсульфат натрия (NaДДС)) различной природы. Показано, что роль стабилизирующих добавок, придающих устойчивость суспензии, заключается в образовании на поверхности частиц угля полимолекулярного адсорбционного слоя. Образование такого насыщенного адсорбционного слоя уменьшает действие сил сцепления и препятствует непосредственному соприкосновению и коагуляции частиц (структурно-механический фактор Ребиндера).

Представленная работа является продолжением ранних исследований, здесь представлены результаты исследований влияния композиций полимер-ПАВ на устойчивость 30% ВУС, в частности, композиции NaДДС и ПЭИ, ОП-10 и NaКМЦ.

Для стабилизации водоугольной суспензий смесями водорастворимых полимеров и поверхностно-активных веществ целесообразно предварительное изучение свойств смесей в водных растворах.

В связи с этим, в настоящей работе исследовано взаимодействие водных растворов NaДДС с катионным полимером ПЭИ и ОП-10 с анионным полимером NaКМЦ посредством измерения оптической плотности (D) и приведенной вязкости ($\eta_{\text{прив.}}$).

Экспериментальная часть

Титрование растворов водорастворимых полимеров растворами ПАВ приводит к резкому снижению вязкости и некоторому росту оптической плотности (рисунок 1).

Движущей силой взаимодействия ПЭИ и NaДДС являются электростатические взаимодействия противоположно заряженных функциональных групп макромолекул, в то время как связывание NaКМЦ и ОП-10 осуществляется посредством гидрофобных взаимодействий и водородных связей.

Подтверждением вышесказанному являются результаты исследования электрокинетического потенциала данных систем (рисунок 2).

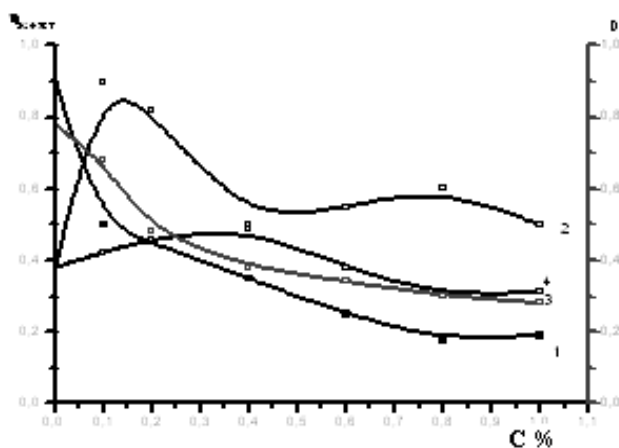


Рисунок 1 – Изменение приведенной вязкости (1,3) и оптической плотности (2,4) при титровании NaКМЦ раствором ОП-10 (1,2) и ПЭИ раствором NaДДС (3,4)

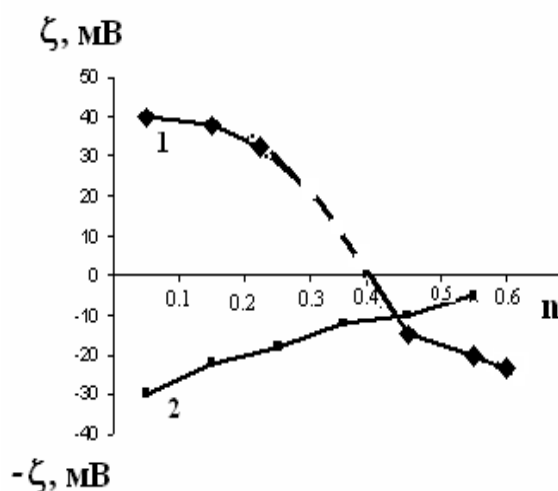


Рисунок 2 – Зависимость электрокинетического потенциала водных растворов ПЭИ/NaДДС (1) и NaКМЦ/ОП-10 от относительной концентрации ПАВ (n)

Из рисунка видно, что при титровании ПЭИ раствором додецилсульфата натрия положительный ζ -потенциал полиэтиленimina сначала снижается, затем происходит перезарядка макромолекул полимера. Несколько иное действие оказывает оксиэтилированный алкилфенол на NaКМЦ. Это неионогенное ПАВ, значительно уменьшая отрицательный электрокинетический потенциал полимера, не приводит к его перезарядке. Это, вероятно, обусловлено стабилизацией системы гидрофобными взаимодействиями и водородными связями между атомами кислорода оксиэтилированных групп неионогенного ПАВ и карбоксильными группами NaКМЦ.

Таким образом, изучением реологических, оптических и электрохимических свойств систем ПЭИ/NaДДС и NaКМЦ/ОП-10 установлено образование сложных ассоциатов между полимерами и ПАВ.

Следующим этапом исследований явилось регулирование устойчивости суспензий Шубарковского угля в воде, используя смеси ПЭИ/NaДДС и NaКМЦ/ОП-10. Для достижения этой цели проведены исследования седиментационной устойчивости, вязкости, текучести и адсорбции ассоциатов полимер/ПАВ на поверхности частиц угля.

На рисунках 3,4 представлены кривые оседания. Данные показывают устойчивость системы до 1,5 суток в присутствии композиции ОП-10/NaКМЦ. Это объясняется гидрофилизацией поверхности угля вследствие адсорбции данной композиции.

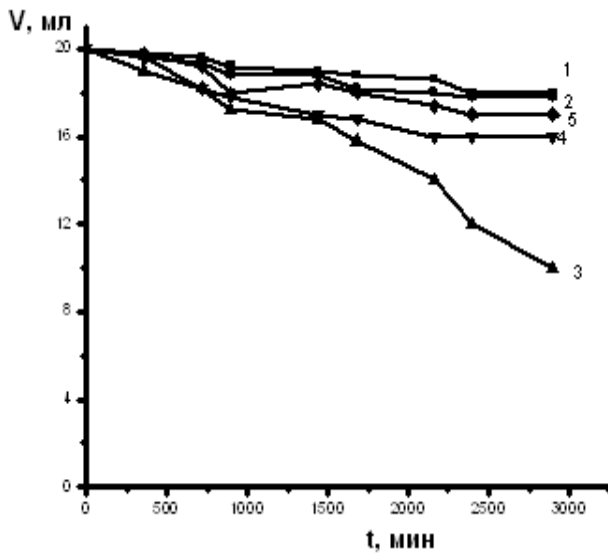


Рисунок 3 – Кинетические кривые оседания частиц Шубаркольского угля из его водных суспензий в присутствии ОП-10/NaKMЦ. $C_{NaKMЦ}=0,8\%$. $C_{OP-10}=0,1(1); 0,2(2); 0,4(3); 0,8(4); 1,0(5)$

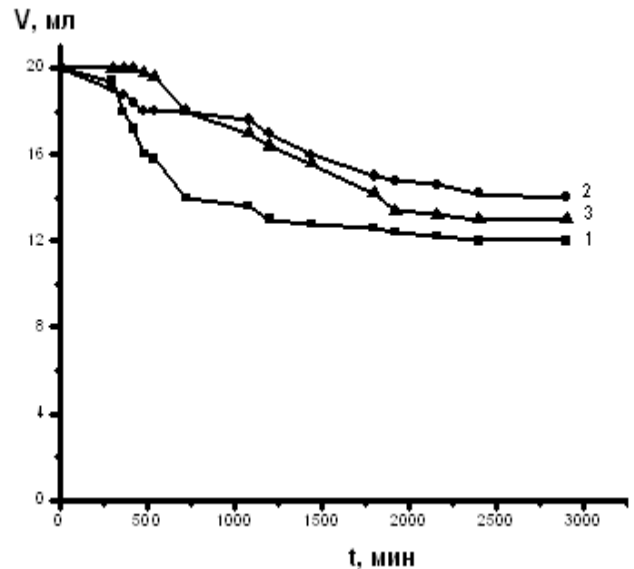


Рисунок 4 – Кинетические кривые оседания частиц Шубаркольского угля из его водных суспензий в присутствии NaDДС/ПЭИ. $C_{NaDДС}=0,8\%$. $C_{ПЭИ}=0,4(1); 0,8(2); 1,0(3)$

Исследованиями реологических характеристик установлено, что влияние композиции ОП-10/NaKMЦ на вязкость и текучесть водоугольной суспензий проявляется сильнее, чем при композиции NaDДС/ПЭИ. При постоянной концентрации NaKMЦ увеличение содержания ОП-10 от 0,1% до 1,0% ведет к снижению η в 2 раза и росту $1/\eta$ 1,5 раза. Такое влияние этой композиции на реологические свойства суспензии угля можно объяснить тем, что ассоциат, адсорбируясь на поверхности угля, изменяет его гидрофильность и электрокинетический потенциал, в результате проявляется сильнейший фактор агрегативной устойчивости дисперсных систем – структурно-механический фактор Ребиндера.

Об этом же свидетельствуют и результаты исследования электрокинетического потенциала, представленные на рисунке 5.

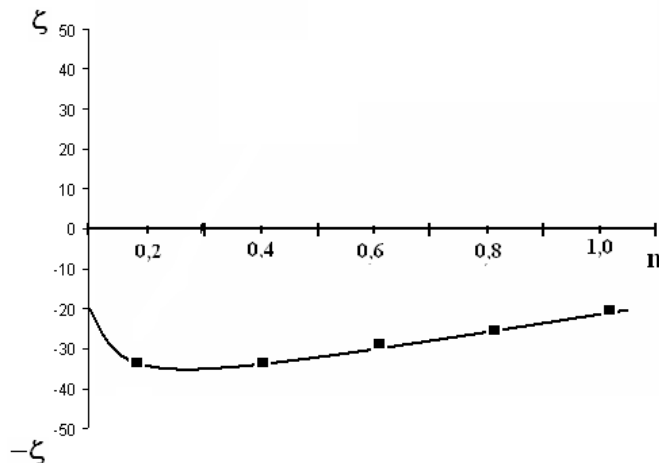


Рисунок 5 – Влияние композиции ОП-10/NaKMЦ на электрокинетический потенциал поверхности угля

Введение смеси ОП-10/NaKMЦ в суспензии угля ведет к некоторому увеличению отрицательного ζ -потенциала угля. Эти данные говорят о возможности регулирования поверхностными свойствами угля композициями полимер/ПАВ.

Для применения водоугольной суспензий на практике были изучены такие важные теплофизические характеристики гидросуспензий Шубаркольского угля как теплоемкость (C), коэффициент теплопроводности (λ) и теплота сгорания (Q). На рисунках 6-7 представлены зависимости C и λ различных образцов угля от температуры.

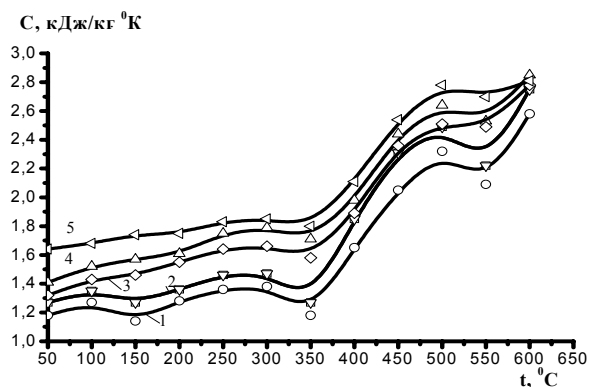


Рисунок 6 - Зависимость теплоемкости различных образцов угля от температуры: сухой уголь (1); 30% ВУС (2); ВУС+0,8%ОП-10(3); ВУС+1,0%NaKMЦ (4); ВУС+0,8% NaKMЦ/1,0% ОП-10 (5)

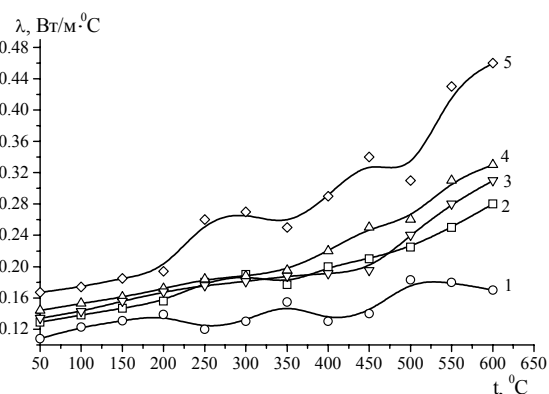


Рисунок 7 - Зависимость коэффициента теплопроводности различных образцов угля от температуры: сухой уголь (1); 30% ВУС (2); ВУС+0,8%ОП-10(3); ВУС+1,0%NaKMЦ (4); ВУС+0,8% NaKMЦ/1,0ОП-10 (5)

Из рисунков видно, что теплоемкость увеличивается с ростом температуры. В интервале температур 300-400⁰С она изменяется пропорционально температуре, с дальнейшим ростом температуры теплопроводность резко возрастает. Это явление объясняется упорядочиванием структуры угля вследствие экзотермической реакции в данном температурном интервале.

Кривая же коэффициента теплопроводности сухого угля (рисунок 7) расположена ниже, чем кривые 30%-ных ВУС. При температурах выше 400⁰С λ резко возрастает.

С одной стороны, влияющим фактором, по-видимому, является зольность топлива, с изменением концентрации которой изменяется плотность угля. Вследствие этого изменение зольности углей сопровождается изменением их теплопроводности. С другой стороны, поверхностно-активные добавки оказывают сильные стабилизирующие действия, особенно комплекс 0,8% NaKMЦ/1,0%ОП-10 (рисунок 7, кривая 2). Это приводит к увеличению коэффициента теплопроводности с эндотермическими эффектами при температурах 250-300⁰С и 450-500⁰С.

Другой не менее важной характеристикой calorиметрических измерений является теплота сгорания (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты calorиметрического определения теплот сгорания Шубаркульского угля и его гидросуспензий

| Образец | Масса горючих компонентов в образце, г | Значение Δt , ⁰ С | Среднее значение Δt_{cp} | Значение Q_{cp} , кДж | Значение Q_{cp} , кДж/кг |
|---|--|--------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Чистый уголь | 4,0 | 9,21,9,25,9,20 | 9,22 | 102,15 | 25539,4 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 30% угольная суспензия | 1,2 | 2,7, 2,5, 2,6 | 2,6 | 28,81 | 24006,7 |
| 30%-угольная суспензия в присутствии 1,0% раствора ПЭИ | 1,24 | 2,70, 2,72, 2,71 | 2,71 | 30,03 | 24215,2 |
| 30%-угольная суспензия в присутствии 1,0% раствора ДДСNa | 1,24 | 2,67, 2,67, 2,70 | 2,68 | 29,7 | 23947,1 |
| 30%-угольная суспензия в присутствии 0,8% раствора ОП-10 | 1,232 | 2,90, 2,87, 2,87 | 2,88 | 31,9 | 25901,3 |
| 30%-угольная суспензия в присутствии 1,0% раствора Na-KMЦ | 1,24 | 2,79, 2,76, 2,76 | 2,77 | 30,7 | 24751,3 |
| 30%-угольная суспензия в присутствии композиции 0,8% раствор NaKMЦ + 1,0% раствор ОП-10 | 1,272 | 3,20, 3,22, 3,21 | 3,21 | 35,57 | 27961,3 |

| | | | | | |
|---|------|------------------|------|-------|----------|
| 30%-угольная суспензия в присутствии композиции 1,0% раствор ДДСNa + 1,0% раствор ПЭИ | 1,28 | 2,94, 2,91, 2,91 | 2,92 | 32,35 | 25276,25 |
|---|------|------------------|------|-------|----------|

Представленные данные в таблице показывают, что топливные характеристики водоугольных суспензий Шубаркольского угля ничуть не хуже аналогичных характеристик чистого угля. В некоторых случаях, например, для 30%-ной гидросуспензии, стабилизированной композицией 0,8% NaКМЦ/1,0%ОП-10, значения теплот сгорания превосходят таковые для сухого угля. Такое явление наблюдается впервые. Его можно интерпретировать диссоциацией молекул воды при 900⁰С на ионы Н⁺ и ОН⁻, которые участвуя в реакции горения угля, снижают температуру (до 300-400⁰С) возгорания топлива.

Таким образом, на основании проведенного комплексного исследования коллоидно-химических свойств композиции полимер/ПАВ и проведением корреляции между их реологическими, адсорбирующими, стабилизирующими и теплофизическими свойствами можно сделать вывод, что данные объекты исследования являются эффективными стабилизаторами 30%-ной гидросуспензии Шубаркольского угля и, в совокупности, позволяют получить новый вид жидкого топлива – композиционное водоугольное топливо, обладающее достаточно высокой текучестью.

Литература

- 1 Зайденварг В.Е., Трубецкой К.Н., Мурко В.И., Нехороший И.Х. Производство и использование водоугольного топлива. – Москва: Изд. Академии горных наук, 2001. – 160 с.
- 2 Ходаков Г.С., Горлов Е.Г., Головин Г.С. Производство и трубопроводное транспортирование суспензионного водоугольного топлива // Химия твердого топлива. – 2006. – №4. – С.22-39.
- 3 Патент РФ RU2178455. Способ получения водоугольного топлива. Делягин Г.Н., Пертраков А.П., Ерохин С.Ф., Дуняшева В.Л.
- 3 Патент РФ Способ получения композиционного водоугольного топлива. Мурко В.И., Федяев В.И., Дзюба Д.А., Заостровский А.Н., Папина Т.А., Клейн М.С.2004.08.17
- 4 Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина. Коллоидная химия – 3-е изд. – М.: Высш. Школа, 2004. – 190 с.
- 5 Мусабеков К. Б., Керимкулова М.Ж., Тажибаева С.М., Бектурганова Н.Е. Современное состояние проблемы получения и эксплуатации водоугольных суспензий // Известия НТО «Кахак» – 2010. –№1 (26). – С. 37-41.
- 6 Керимкулова М.Ж., Мусабеков К.Б., Тажибаева С.М., Бектурганова Н.Е. Получение водоугольной суспензии из угля Шубаркольского месторождения и влияние на ее устойчивость ПАВ и полимеров (Сообщение I) // Вестник КазНУ, Сер. хим. – 2010. – №3 (59). – С. 365-370.
- 7 Керимкулова М.Ж., Мусабеков К.Б., Тажибаева С.М., Бектурганова Н.Е. Влияние композиций полимер-ПАВ на физико-химические свойства водоугольной суспензии на основе Шубаркольского угля (Сообщение II) // Вестник КазНУ, Сер. хим. – 2010 – №3 (59) – С. 370-373.

Н.Е. Бектурганова, М.Ж. Керимкулова, К.Б. Мусабеков, Ж.Ж.Кусаинова
Көмір-су отынының композициясын алу әдістері

30%- көмір-су суспензиясын полимер/беттік-активті заттар композициясымен тұрақтандыру және оның реологиялық, адсорбциялық, жылуфизикалық қасиеттері зерттелді. Алынған тұрақты суспензияның тұтқырлығы төмен, жылуфизикалық қасиеттері қатты көмірден кем түспейтіні анықталды.

Кілттік сөздер: көмір-су суспензиялары, реологиялық қасиеттер, жылуфизикалық қасиеттер, суспензия тұтқырлығы.

N.E. Bekturganova, M.Zh. Kerimkulova, K.B. Mussabekov, Zh.Zh.Kusainova
Way of preparation of water coal fuel composition

Stabilization of 30 % water coal suspensions by compositions polymer/surface-active substance was investigated. The rheological, adsorptional and thermo physical properties of suspension were defined. It was established that the stable suspension possesses low values of viscosity and doesn't concede on thermo physical properties of dry coal.

Keywords: coal-water suspensions, rheological properties, thermophysical properties, viscosity of the suspension.

¹Челябинский государственный педагогический университет, Челябинск²Челябинский государственный университет, Челябинск³ОАО «Челябинский металлургический комбинат», ЧелябинскE-mail: ¹viktorovvv@cspu.ru

Влияние NiO на фазовый переход анатаз-рутил в диоксиде титана (IV)

Физико-химическими методами (ДТА, РСА, атомно-эмиссионная спектроскопия) исследовано взаимодействие и фазообразование в системе мелкодисперсных оксидов TiO₂–NiO. Показано, что оксид никеля существенно уменьшает температуру и время полиморфного превращения анатаз – рутил. В интервале температур 700-850 С одновременно идут два процесса: образование титаната никеля и фазовый переход анатаза в рутил. Отмечено, что взаимодействие анатазной и рутильной модификации TiO₂ с оксидом никеля различно. Установлена зависимость образования титаната никеля от способа получения, как оксида титана, так и оксида никеля. Замена анатаза на ГДТ стимулирует образование NiTiO₃.

Ключевые слова: анатаз, рутил, диоксид титана, фазовый переход.

Введение

Оксид титана (IV) входит в число важнейших неорганических соединений, уникальные свойства которых определяют научно-технический прогресс во многих секторах экономики. Ввиду своих уникальных свойств TiO₂ находит широкое применение в качестве оптических материалов, пигментов, диэлектрической керамики и др. [1– 3].

Оксид никеля (II), в свою очередь, применяется при производстве ферритных материалов и как пигмент для стекла, глазурей и керамик, а также в качестве катализатора во многих химических процессах. Обладая атомным антиферромагнитным порядком, данный оксид относится к группе магнитных полупроводников, имеющих большое практическое значение [4].

В системе оксидов NiO – TiO₂ твердых растворов не образуются. В зависимости от концентрации NiO, температуры и времени выдержки в системе наблюдали ряд титанатов никеля: NiTiO₃; Ni₂TiO₄ и высокотемпературные (T>1400°C) нестехиометрические шпинели состава Ni_{2-2x}Ti_{1-x}O₄, где x = (0.03 – 0.75) [4].

Титанат никеля NiTiO₃ широко используется как магнитный и полупроводниковый материал с большими возможностями использования в полупроводниковой технике, оптических системах, катализаторах.

Синтез NiTiO₃ осуществляется множеством способов из органических производных титана, например, его оксалатных комплексов [5] или тетрабутоксититана (IV) [6 – 8]. Синтез NiTiO₃ твердофазным взаимодействием осложняется тем, что при низких температурах (T≤1000°C), наряду с образующимся титанатом, в системе остаются NiO и TiO₂ рутильной и анатазной модификации. Высокие температуры приводят к неконтролируемому увеличению размера частиц с различной морфологией.

Известно, что фазовый переход анатаза в рутил начинается с 600 °С и заканчивается при 900 °С [1]. Однако, этот температурный интервал может существенно меняться в зависимости от способа приготовления оксида титана (IV). Установлено [9, 10], что введение в состав гидратированного оксида титана (IV) небольших количеств некоторых соединений, значительно снижает температуру фазового перехода. Скорость превращения анатаза в рутил определяется диффузионной подвижностью ионов в кристаллической решетке анатаза, при этом атомы добавок влияют на процесс полиморфного превращения в такой степени, в какой они изменяют условия диффузии. Если добавки стимулируют образование кислородных вакансий, они являются рутилирующими, появление ионов в междоузлии приводит к стабилизации анатаза, а значит к увеличению температуры фазового перехода [11].

В работе [12] было показано, что добавка 25 мас.% NiO существенно понижает температуру фазового перехода метастабильного анатаза в рутил. Однако, до настоящего времени не существует единого мнения о влиянии добавок NiO на фазовый переход анатаза в рутил. Кроме того, представляет интерес исследование влияния предистории получения смесей на взаимодействие и фазообразование в системе мелкодисперсных оксидов TiO₂ – NiO.

Целью настоящей работы является исследование влияния NiO на фазовый переход анатаза в рутил при взаимодействии в системе мелкодисперсных оксидов TiO₂ – NiO, а также изучение влияния предыстории получения исходных оксидных смесей на этот фазовый переход.

Экспериментальная часть

Исходными препаратами являлись гидролизный диоксид титана (ГДТ), не пигментный диоксид титана анатазной модификации и NiO.

Оксид титана (IV) анатазной модификации получали: двумя способами: 1) прокаливанием при 600°C в течение 2-х часов ГДТ, 2) путем гидролиза TiCl₄ и тетрабутоксититана (ТБТ) с последующим прокаливанием при 600°C образующегося осадка.

Химический анализ диоксида титана на примеси проводили на спектрографе PGS 2. Оксид никеля получали термолизом основного карбоната и 6-водного нитрата никеля марки ч.д.а. Выбор данных солей в качестве прекурсора связан с их близкими температурами разложения $t_{\text{разл}} \sim 380^\circ\text{C}$ и однородностью распределения размеров частиц при термолизе соли. Чистоту образцов контролировали на спектрографе PGS 2 и рентгеноспектральном анализаторе СРМ 25. Суммарное содержание примесей не превышало 0,05 мас. %.

Средний размер кристаллитов (d), рассчитанный по ширине рентгеновских дифракционных максимумов и по данным электронной микроскопии, составлял для NiO $d \approx 20$ нм; для TiO₂ анатазной и рутильной модификаций $d \approx 20$ нм и $d \approx 60$ нм, соответственно.

Исходные механические смеси (табл.1) готовили тщательным перемешиванием оксидов титана (IV) и солей никеля (II), а также продуктов их термолиза в агатовой ступке до получения порошков однородного цвета.

Таблица 1 – Условия получения и состав исходных смесей

| Смесь | Предыстория | | Состав, масс.% | |
|-------|-----------------------------|--|------------------|------|
| | TiO ₂ | NiO | TiO ₂ | NiO |
| I | Анатаз из ГДТ | Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O прокаленный при 800°C | 95,0 | 5,0 |
| II | Анатаз из ГДТ | (NiOH) ₂ CO ₃ прокаленный при 800°C | 95,0 | 5,0 |
| III | Анатаз из ГДТ | Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 95,0 | 5,0 |
| IV | Анатаз из ГДТ | (NiOH) ₂ CO ₃ при 800°C | 95,0 | 5,0 |
| V | Анатаз из ТБТ | Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 95,0 | 5,0 |
| VI | Анатаз из ГДТ | (NiOH) ₂ CO ₃ | 48,3 | 51,7 |
| VII | Анатаз из TiCl ₄ | Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 48,3 | 51,7 |
| VIII | Анатаз из ГДТ | Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 48,3 | 51,7 |
| IX | Анатаз из TiCl ₄ | (NiOH) ₂ CO ₃ | 48,3 | 51,7 |
| X | Анатаз из ГДТ | (NiOH) ₂ CO ₃ | 97,0 | 3,0 |
| XI | Анатаз из ГДТ | (NiOH) ₂ CO ₃ | 90,0 | 10,0 |
| XII | Анатаз из ГДТ | (NiOH) ₂ CO ₃ | 85,0 | 15,0 |
| XIII | ГДТ | Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 48,3 | 51,7 |

Исходные смеси I – XIII прокаливали на воздухе в фарфоровых тиглях в интервале температур 600-1200°C. Колебания температуры при прокаливании образцов не превышали $\pm 3^\circ\text{C}$. Однородность препаратов контролировали по содержанию NiO на атомно-эмиссионном спектрографе ARL 3410 (при содержании NiO до 15 мас.%) и потенциометрическим титрованием NiO в эквимольных смесях.

Фазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М с CoK α и CuK α – излучением. Термогравиметрический анализ осуществляли на дериватографе Netzch Jupiter со скоростью нагрева 20°C в минуту в кислородо-аргоновой смеси до 1100°C. Электронномикроскопические исследования проводили на электронно-сканирующем микроскопе JEOL 6450.

Результаты и их обсуждение

ДТА анатаза, полученного из ГДТ в интервале температур 32 – 200°C, фиксирует небольшой эндоэффект, который обусловлен удалением воды (рисунок 1-а). Изменение массы в указанном температурном интервале составляет 1,00 %. В интервале температур 200 – 600°C не наблюдали каких-либо эффектов. Потеря массы в указанном температурном интервале составляет 0,70 %. Активная десульфатизация образцов начинается при температуре 700-710°C и достигает

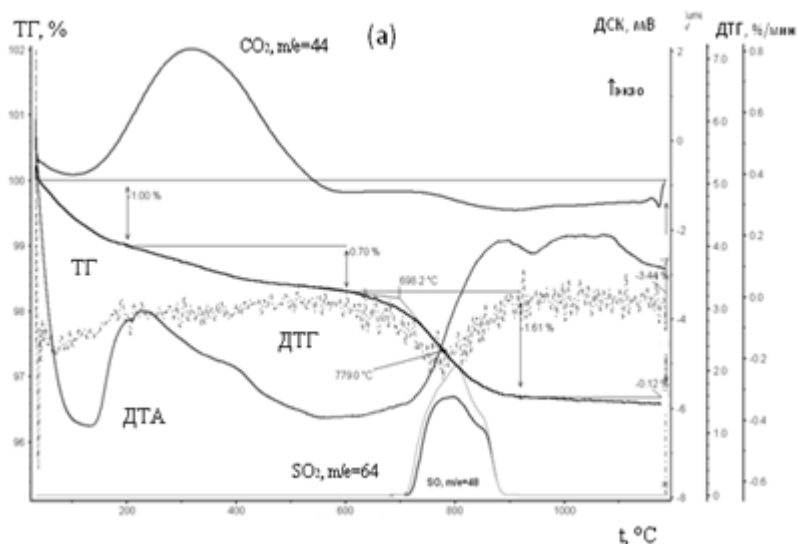


Рисунок 1а – Результаты термического анализа совмещенного с масс-спектрометрией чистого анатаза, полученного из ГДТ

максимальной скорости при 780°C. Проведенный совместно с дифференциально-термическим масс-спектрометрический анализ показал, что при 780°C наблюдается максимум выделения оксидов серы ($m/e = 64$ и $m/e = 48$). Слабый экзоэффект при $t \approx 850^\circ\text{C}$ без изменения массы может быть отнесен к полиморфному превращению анатаза в рутил.

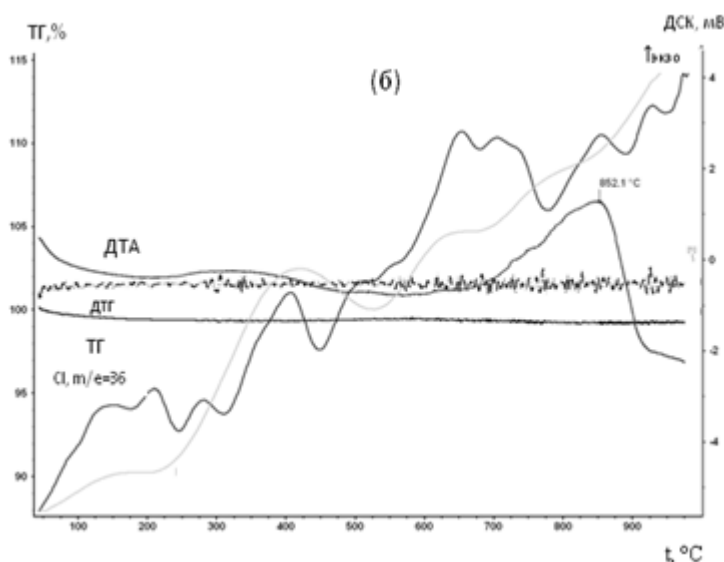


Рисунок 1б – Результаты термического анализа совмещенного с масс-спектрометрией чистого анатаза, полученного из TiCl_4

Для анатаза, полученного термоллизом TiCl_4 (рисунок 1-б), каких-либо эндоэффектов, связанных с десорбцией, не обнаружено. Экзоэффект в области 852°C связан, по-видимому, с фазовым переходом анатаза в рутил. Выделение хлора при этом не установлено.

Для TiO_2 , полученного из ТБТ (рисунок 1-в), наблюдали эндоэффекты при температурах 50 – 180°C, связанные с десорбцией воды. В интервале 180-400°C удаляются преимущественно летучие продукты термолитиза в количестве 15 мас. %. Максимум выделения органических веществ в этом интервале температур зафиксирован при 245°C. Эффекты при температурах 450 - 620°C могут быть связаны с окислением продуктов.

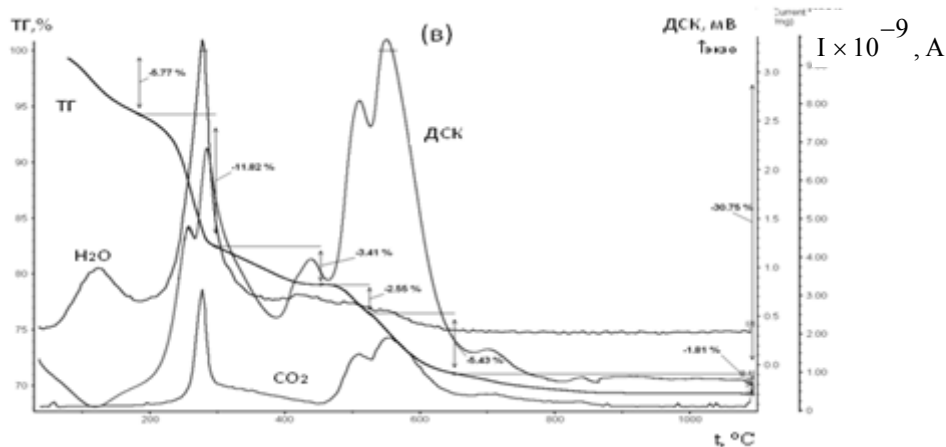


Рисунок 1в – Результаты термического анализа совмещенного с масс-спектрометрией чистого анатаза, полученного из ТБТ

Температура фазового перехода анатаз – рутил зависит от предыстории получения диоксида титана (рисунок 2). Так для TiO_2 из ГДТ фазовый переход начинается при температуре 850°C и заканчивается при 950°C, тогда как в случае TiO_2 из TiCl_4 этот переход заканчивается при температуре на 100°C выше.

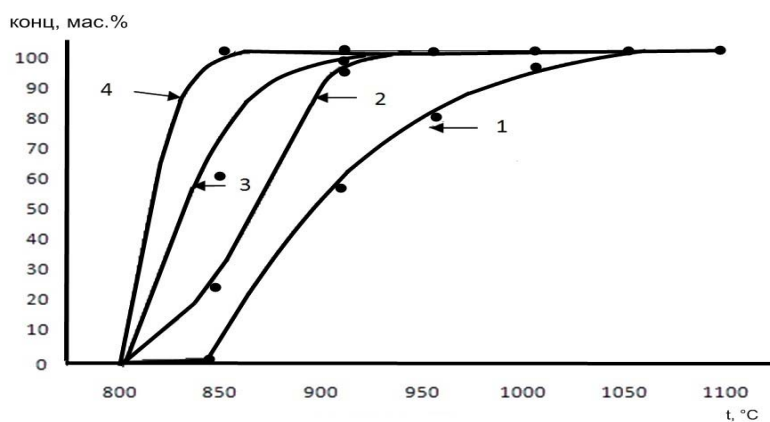


Рисунок 2 – Зависимости концентрации рутила, образующегося при фазовом переходе из анатаза, полученного из TiCl_4 в течение 1 ч (1), из ГДТ в течение 1 ч. (2), из TiCl_4 в течение 3 ч. (3), из ГДТ в течение 3 ч. (4) от температуры прокаливания

Для исследования влияния добавок оксида никеля с различной предысторией получения на изменение фазового состава в мелкодисперсной системе оксидов $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ была приготовлена серия смесей I – IV. Термограммы смесей I – IV практически идентичны термограмме чистого анатаза. Разница заключается в эндоэффектах в температурном интервале 200 – 400°C, связанных с разложением нитрата и основного карбоната никеля. При прокаливании чистого анатаза и смесей I – IV в температурном интервале 600- 750°C фазовый переход не обнаружен.

Следует отметить, что добавки оксида никеля существенно влияют на временной и температурный интервал фазового перехода анатаза в рутил. При этом существуют различия во влиянии оксидов, полученных из основного карбоната и нитрата (рисунок 3-а, б, в). скорость фазового перехода анатаз – рутил с добавками NiO, полученного из нитрата, значительно выше, чем для NiO карбонатного происхождения.

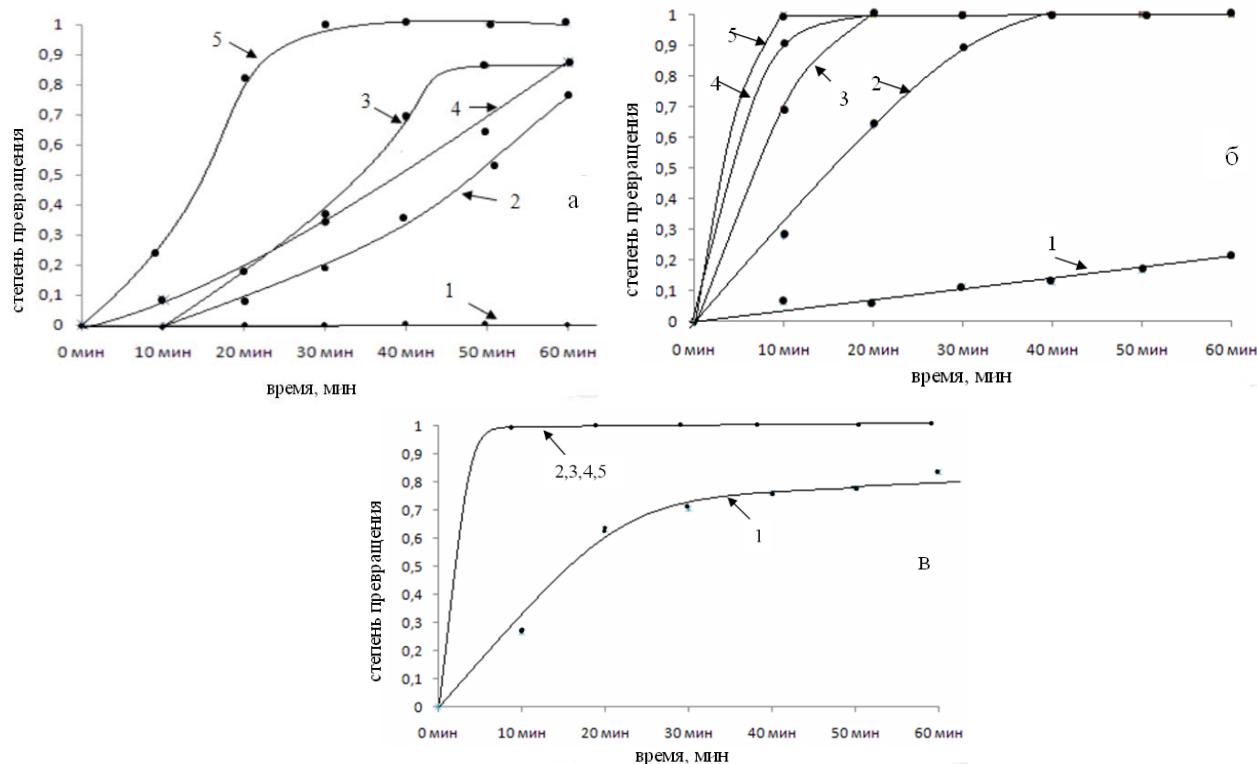


Рисунок 3 – Зависимости степени превращения анатаза в рутил от времени прокаливания при 800 (а), 850 (б), 900°C (в): 1–анатаз; 2– смесь I; 3– смесь II; 4– смесь IV; 5– смесь III

Согласно данным РФА, увеличение концентрации оксида никеля приводит к увеличению скорости фазового перехода анатаз – рутил, но при достижении концентрации в 10 мас.% NiO наблюдается прекращение увеличения степени превращения диоксида титана, а в некоторых случаях и небольшое её снижение.

Условия образования титаната никеля в эквимольных смесях (в пересчете на NiO) $TiO_2 + (NiOH)_2CO_3$ и $TiO_2 + Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ различны, на что указывает фазовый состав образцов после их прокаливания. При этом для более полного образования титаната никеля целесообразней применять нитрат никеля.

Диоксид титана, полученный хлоридным методом, в реакции образования титаната никеля наиболее эффективен. Фазовый переход анатаз – рутил в этом случае начинается на 50°C выше, чем для анатаза, полученного по сульфатной технологии. Образование титаната никеля заканчивается после полного перехода анатаз – рутил в температурном интервале 700 – 850°C.

Замена диоксида титана на ГДТ (смесь XIII) стимулирует образование титаната никеля. Согласно данным РФА, образец после прокаливания при $t=600^\circ C$ представляет собой механическую смесь эквимольного состава $TiO_2 + NiO$, при этой температуре титанат никеля отсутствует. Активное образование $NiTiO_3$ начинается при температуре выше 600°C. При прокаливании при $t=700^\circ C$ выход $NiTiO_3$ в реакции равен 81 мас.%, фазового перехода анатаз – рутил в этом случае не происходит. Переход наблюдается выше 700°C и заканчивается при температуре 800°C, выход $NiTiO_3$ при этой температуре составляет 92 мас.%. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания не приводит к видимым изменениям в системе.

Выводы

Методами РФА, дифференциально-термического и электронно-микроскопического анализов исследовано влияние NiO на фазовый переход анатаза в рутил при взаимодействии в системе мелкодисперсных оксидов $TiO_2 - NiO$.

Оксид никеля является рутилирующей добавкой и уменьшает температуру фазового перехода анатаза в рутил. При этом температура полиморфного превращения зависит от предыстории получения, как оксида никеля (II), так и оксида титана (IV).

Титанат никеля NiTiO_3 в температурном интервале 700 – 850°C образуется только из анатазной модификации и заканчивается полным переходом анатаза в рутил. Скорость фазового перехода анатаза в рутил в смеси с NiO полученным из нитрата существенно выше, чем в случае из карбоната и оксалата.

Литература

- 1 Бельский Е.Ф. Химия и технология пигментов. – Л.: Химия, 1974.– 656 с.
- 2 Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 359 с.
- 3 Хазин Л.Г. Двуокись титана.– Л.: Химия. 1970.– 176 с.
- 4 Гладков В.Е., Березин В.М., Кучумов Е.А. Физико-химическая природа аномалий парамагнитных свойств монооксида никеля // Вестник ЮУрГУ, Сер. Математика, физика, химия. – 2008.– Вып. 10. – № 7. – С. 36–41.
- 5 Sadjadi, M.S., Zare K. Structural characterization of NiTiO_3 nanopowders prepared by stearic acid gel method // Mater. Letters. – 2008. – Vol. 62. – P. 3679–3681.
- 6 Taylor D.J., Fleig P.F., Page R.A. Characterization of nickel titanate synthesized by sol-gel processing // Thin Solid Films. – 2002. – Vol. 408. – P. 104 – 110.
- 7 Ni Y., Wang X., Hong J. Nickel titanate microtubes constructed by nearly spherical nanoparticles: Preparation, characterization and properties // Mater. Research Bulletin. – 2009. – Vol. 44. – P. 1797–1801.
- 8 Muan A. Equilibrium Relations in the System NiO-TiO_2 in the Temperature Range 1300° to 1750°C // Journal of the American Ceramic Society. – 1992. – Vol. 75, Iss. 6. – P. 1357 – 136.
- 9 Лучинский, Г.П. Химия титана. – М.: Химия, 1971. – 470 с.
- 10 Горощенко, Я.Г. Химия титана. – Киев: Наукова думка, 1970.–200 с.
- 11 Shanon R.D., Rask G.A. Kinetics of the anatase-rutile transformation/ R.D. Shanon, G.A. Rask // J. Amer. Ceram. Soc. – 1965. – Vol.48, №8. – P.391–397.
- 12 Сериков А.С. Влияние фазового перехода анатаз – рутил на условия образования NiTiO_3 // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т.17, №4. – С. 64–67.

В.В.Викторов, Е.А.Белая, А.С.Сериков

Титан (IV) диоксидіндегі анатаз-рутил фазалық ауыспаға NiO әсері

Ұсақдисперсті TiO_2 –NiO жүйесіндегі әрекеттесу мен фазалық өзгерістері физика-химиялық әдістермен (ДТА, РСА, атомды-эмиссиялық спектрометрия) зерттелген. Никель оксиді анатаз-рутил полиморфтық өзгерістерінің ауықтығы мен температурасын едәуір кемітеді. 700-850°C аралығында екі процесс қатар жүреді: никель титанатының түзілуі мен анатаздың рутилге фазалық ауысуы. TiO_2 анатаздық және рутилдік модификацияларының титан оксидімен әрекеттесуі әртүрлі. Никель титанатының түзілуі титан және никель оксидтерінің алу жолдарына тәуелді. Анатазды ГТД-ға ауыстыру NiTiO_3 түзілуіне ықпал жасайды.

Кілттік сөздер: анатаз, рутил, титан диоксиді, фазалық ауысу.

V.V.Viktorov, E.A.Belaya, A.C.Serikov

Effect of NiO on phase transition of anatase-rutile in titanium dioxide (IV)

Physico-chemical methods analysis (DTA, RSA, AES) was used for research of phase formation and interaction in the system TiO_2 (anatase) –NiO. It has been shown, that addition of NiO appreciably reduces the temperature of heat treatment and time of recrystallization of anatase to rutile. At temperatures about 700-850 C two processes go on simultaneously: formation of NiTiO_3 and phase formation of anatase into rutile. It is necessary to note, that interaction of anatase and rutile modification of TiO_2 with NiO is various. It was experimentally established that formation titanata nickel depends on way of the reception both oxides of titanium, and oxides of the nickel. So, change of anatase on GDT promotes formation of NiTiO_3 .

Keywords: anatase, rutile, titanium dioxide, phase transition.

¹Қ. Тоштай, Қ.Б. Мұсабеков, С.Ш. Құмарғалиева
әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.
¹E-mail: chem-toshtai@mail.ru

Күкірттің құрылымдануына анионды беттік-активті заттың әсері

Күкіртті жүйелі дисперстеу нәтижесінде дисперстілігі жоғары күкірт ұнтағы алынып, осы алынған күкірттің бетіндегі БАЗ ерітінділерінің жұзу бұрышы анықталып, жұзу изотермасы тұрғызылды. Концентрацияның белгілі мәнінен бастап (0,0625%) шексіз жұзу орын алады және күкірттің әртүрлі концентрациясы мен судың арасындағы критикалық құрылым түзілу концентрациясы, БАЗ концентрациясының күкірттің құрылымдануына әсері анықталды.

Кілттік сөздер: беттік керілу, адсорбция, беттік-активті зат, сульфано́л, натрийдің алкилбензолсульфонаты.

Күкірт мұнай химиясы өндірісінің көп тонналық өнімі екені белгілі және сондықтан да оны пайдаланудың жаңа аймағын іздеу мәселесі ауқымды болып табылады.

Бүгінде Қазақстан ТМД территориясындағы алдыңғы қатардағы мұнай өндіруші мемлекеттердің бірі. «Қара алтынды» шығару қоры бойынша Қазақстан мұнайлы елдердің алдыңғы ондығына кіреді. Осылайша, 2006 жылы Қазақстандық кен орындарында 59 млн. тоннадан артық мұнай мен газ конденсаты өндірілді. Қазақстанның энергетика және минералдық ресурстар министірлігінің болжамы бойынша бұл көрсеткіш 80 млн тоннаға дейін артуы мүмкін.

Жоғары күкіртті мұнайдың ең ірі кен орындары шоғырланған Батыс Қазақстан аймақтарында мұнай өндіру мен мұнай өндеудің қарқынды дамуы нәтижесінде миллиондаған тонна күкірт жинақталуда және оның мөлшері күнделікті артуда.

Теңіз мұнай өндеу зауытында күкірттің көп мөлшерде жинақталуда (50мың тоннадан аса), олардың мөлшері жыл артқан сайын өсіп отыр. Батыс Қазақстанның климаттық жағдайында (температураның күрт өзгеруі, жел т.б.) уақыт өте келе үлкен территориялардың күкіртпен ластануы жүруде, бұл Батыс Қазақстанда ғана емес, әлемдік деңгейде экологиялық апаттық жағдай туғызады. Сондықтан осы экологиялық мәселені халық шаруашылығына тиімді түрде шешу үшін күкірттің ауыл шаруашылығының зиянкестеріне қарсы пайдалануға болатын отандық түтіндеуші күкіртті өндіру қазіргі кездегі өзекті мәселенің бірі [1-2].

Алайда күкірттің физика-химиялық қасиеттері (гидрофобтылық, жабысқақтық және т.б.), оның қолданылу формалары шектеулі және тек фумигацияға арналған ұнтақты күкірт, суда дисперстелген түйіршіктер, қайнатпа сияқты түрлері және ауыл шаруашылығында техникалық күкіртті шашканы көгеніс, жеміс-жидек өсіру кезінде өсімдік ауыруларымен, кенелермен, түрлі кеміргіштермен күресуде кеңінен қолданылады [3].

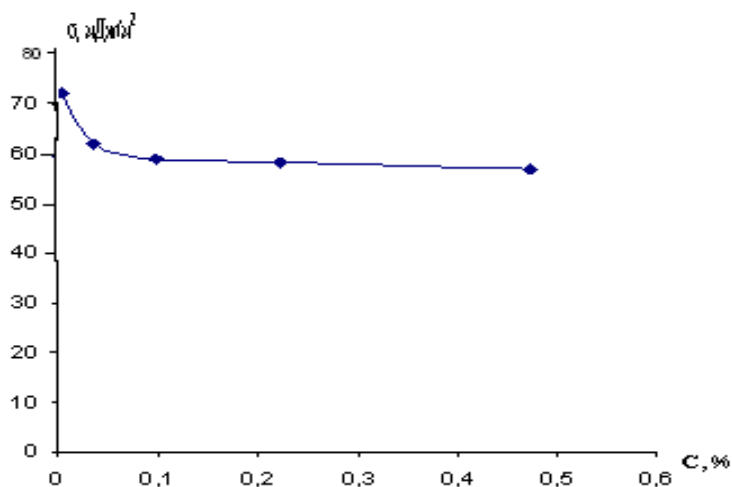
Эксперименттік бөлім

Ауыл шаруашылығының жоғарыда көрсетілген салаларында күкіртті қолданудың жаңа оңтайлы формаларын жасау мақсатында Тенгиз-Шевройл өндірісінің кристалды (түйіршікті) түрдегі күкіртті зерттеу нысаны ретінде алынып, күкіртті шарикті диірменді қолдана отырып құрғақ ұнтақтау әдісімен ұнтақтадық. Шарлы дөңгелек, жартылай металды (болат) шарлармен толтырылған, іші кеуекті шыны цилиндр. Салуға (тиегуге) болатын максималды массасы 30 кг, ал диірменге салынатын шарлардың көлемі оның жалпы көлемінің 40%-ын құрайды, айналу жылдамдығы 100 айналым/мин, ұнтақтаудың оптималды уақыты 2 сағат. Сондай-ақ, күкірт бөлшектерінің дисперстілік дәрежесін жоғарылату мақсатында ұнтақтау «Polar» диірменінде жүргізілді, оның айналу жылдамдығы 22500 айн./мин және ұнтақтау уақыты 1-5 мин аралығын құрайды. Тиеуге болатын ұнтақтың максималды салмағы 100 г.

Нәтижелерді өңдеу

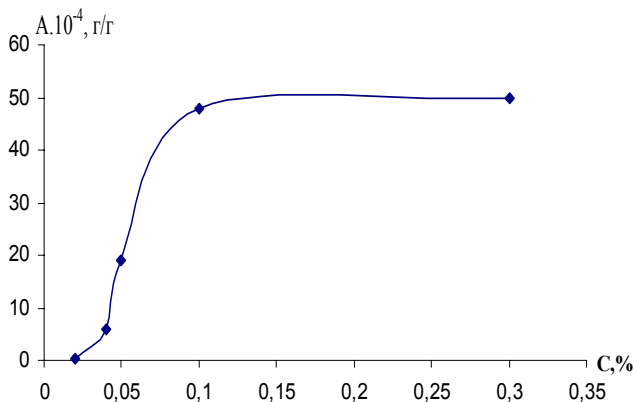
Беттік активті заттың (БАЗ) күкірттегі адсорбциясын анықтау мақсатында сульфано́лдың беттік керілуін өлшеп, ерітінділердің беттік керілу изотермасы тұрғызылды, ол күкірттің адсорбциядан кейінгі тепе-теңдік концентрацияларын анықтау үшін калибрленген қисық рөлін атқарады.

Сульфанол ерітінділерінің беттік керілу изотермасы 1 суретте көрсетілген. Изотерма танымал БАЗ-дарға тән классикалық түрге ие. Тіпті сульфанол суда аз концентрацияда болса да, судың беттік керілуін айтарлықтай төмендетеді, 60 – тан 40 мДж/м²-қа дейін. 2-суретте адсорбция изотермасынан БАЗ концентрациясының артуымен адсорбцияның аз мөлшерде артатынын көреміз.

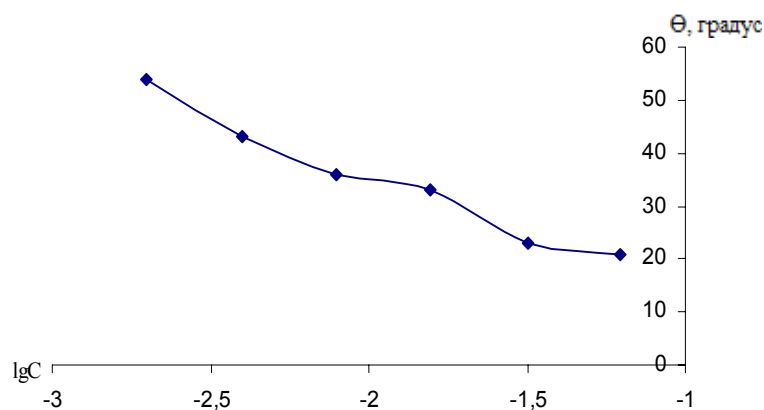


1 сурет – БАЗ ерітіндісінің беттік керілу изотермасы

Мұндай әрекеттесу күкірт бөлшектерінің гидрофилденуіне әкеледі. Осы фактыны нақтылау мақсатында сульфанол ерітінділерінің престелген күкірттің бетіне жұғу қабілеті зерттелді. Жұғу изотермасы 3-суретте келтірілген. Жұғу бұрышын θ гониометрлік қондырғысы және арнайы жылжымалы үстелшесі бар горизонталды микроскоп көмегімен анықтадық. Мұнда БАЗ концентрациясының өсуімен жұғу бұрышының азаюы байқалады. Концентрацияның белгілі мәнінде шексіз жұғу құбылысы орын алады, бұдан БАЗ молекуласының бетке адсорбцияланып, полярлы емес радикалдардың бетке, ал полярлы топтардың су фазасына бағытталатындығына байланысты, осы арқылы күкірттің гидрофтығы азаяды немесе гидрофилденеді. Жұмыста конустық пластометр көмегімен күкірттің пластикалық беріктілігі өлшенді және құрылым түзілудің критикалық концентрациясы анықталды.

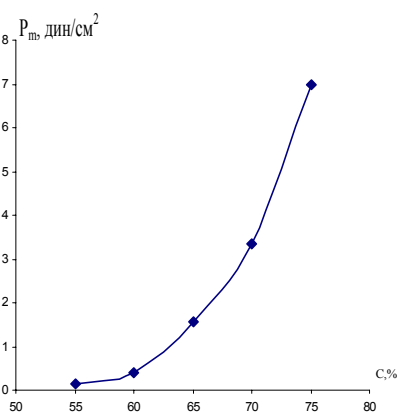


2 сурет – БАЗ ерітіндісінің күкірттегі адсорбциясы

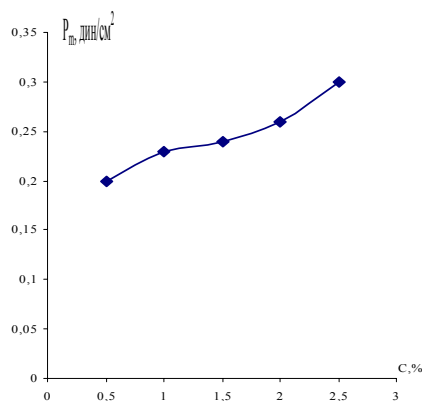


3 сурет – Сульфанол ерітіндісінің күкірттің бетіне жұғу бұрышының қисығы

Ең алдымен күкірттің судағы (4-сурет) критикалық құрлым түзілу концентрациясын анықтадық. Содан соң күкірттің БАЗ ерітіндісіндегі беріктілігі анықталды (5-сурет), мұнда БАЗ концентрациясы артқан сайын, беріктілігі артатынын көреміз [4].



4 сурет – Сулы ортада күкірттің әртүрлі концентрациядағы беріктігі



5 сурет – Күкірт құрлымының беріктігі мен БАЗ ерітіндісі концентрациясы арасындағы қисығы

Қорытынды

Бұл жұмыста күкіртті жүйелі диспергирлеу нәтижесінде күкірт ұнтағының дисперстік дәрежесі жоғары шамамен $\sim 4 \cdot 10^{-5}$ см болады. күкірттің БАЗ ерітінділері арасындағы жұғу бұрышы анықталып, жұғу изотермасы тұрғызылады әрі БАЗ концентрациясының артыуымен, жұғу бұрышы артады. Концентрацияның белгілі мәнінен бастап (0,0625%) шексіз жұғу орын алады және күкірттің әртүрлі концентрациясы мен судың арасындағы критикалық құрлым түзілу концентрациясы (63,5%) анықталып және БАЗ концентрациясының артыуымен беріктілігі артатыны анықталды.

Әдебиеттер

- 1 Халиков С. С., Халиков М. С. Препараты на основе нанодиспергированной серы для сельскохозяйственного хозяйства // Вестник Башкирского университета. – 2011. – Т. 16, №1. – С. 39-42.
- 2 Сангалов Ю.А., Лакеев С. Н. Элементарная сера: традиционные виды продукции, специализированные препараты, формы // Хим. пром. сегодня. – 2004. - № 5. – С. 11.
- 3 Рахимов Х.У., Ахмедов У.К. Адсорбция, устойчивость, структурообразование в минеральных дисперсиях // Ташкент, АН УзССР, Ин-т химии., 1990. – 179 с.
- 4 Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. (Пер. с англ.) Под ред. В.Г.Куличихина. – М.: Колосс, 2003. – 312 с.

Влияние анионного поверхностно- активного вещества на структурирование серы

В этой работе получены порошки серы с высокой степенью дисперсности в результате диспергирования комовой серы, определены углы смачивания растворов ПАВ на поверхности серы. Начиная с определенной концентрации (0,0625%) наблюдается предельное смачивание. Была определена критическая концентрация структурообразования в зависимости от концентрации серы, и изучено влияние концентрации ПАВ на структурирование серы.

Ключевые слова: *поверхностное натяжение, адсорбция, поверхностно-активные вещества, сульфанол, алкилбензолсульфонат натрия.*

K. Toshtay, S.Sh. Kumargaliyeva, K.B. Musabekov

Effect of anionic surfactants on the structuring of sulphur

In the paper sulfur powders with a high degree of dispersion have been received by dispersing of sulphuric system. The contact angles was determined for solutions of surfactants on the surface of sulfur. It is found that from a certain concentration (0.0625%) is the unlimited wetting is occurred. The concentrations of the critical structure formation was determined at different concentrations of sulfur and the effect of surfactant concentration on the structuring of sulphur was studied.

Keywords: *surface tension, adsorption, surfactants, sulfanol, sodium alkylbensolsulphonate.*

UDK 541.183

B.Zh.Mutaliyeva, G.M.Madybekova, ¹ S.B.Aidarova, A.B.Isayeva

M.Auezov South Kazakhstan State University, Kazakhstan, Shymkent

¹K.I.Satpaev Kazakh National Technical University, Kazakhstan, Almaty

Colloid-chemical properties of polyelectrolitic material composition

Study directed to investigation of colloid-chemical properties of polyelectrolitic material composition on the basis of polyacrylonitrile derivatives. Research results allow scientifically justify their usage in various industry fields, where processes proceed on the interface.

Keywords: *polyelectrolitic materials, polyacrylonitrile derivatives, composition, sodium oleat, modification*

Amongst water-soluble polymers, intended for work with various dispersion systems, the polyacrylonitril derivatives have the special place. They are polyelectrolytes, have the specific composition and construction, as well universal properties. So, they are broadly used in the important branches of industry such as chemical, oil, agricultural chemistry industry.

The possibilities of the modification of polyelectrolytes properties by obtaining of composition with use of different surfactants discovers the new possibilities for their usage. In this connection, study of colloidal-chemical properties of polyelectrolytes and their composition with surfactants is a more urgent for scientifically-motivated approach to rational use and understanding of the mechanism of the action of polymeric compositions in various technological processes.

In this work have been shown the data of research results of colloidal-chemical properties of compositions on base of polyelectrolytes derivatives of polyacrylonitril with sodium salt of oleic acid with purpose of development of the scientifically-motivated approach for their usage that has alongside with theoretical, the important practical importance.

Introduction of the solution of hydrolyzed polyacrylonitril and polyacrilamide into solutions of sodium oleat (OlNa) brings to change of media pH (figure 1), as in the case of inverse titration. This is testifies that order of the mixing of components does not bring to change of the mechanism of their interaction i.e. reaction is a thermodynamic reversible.

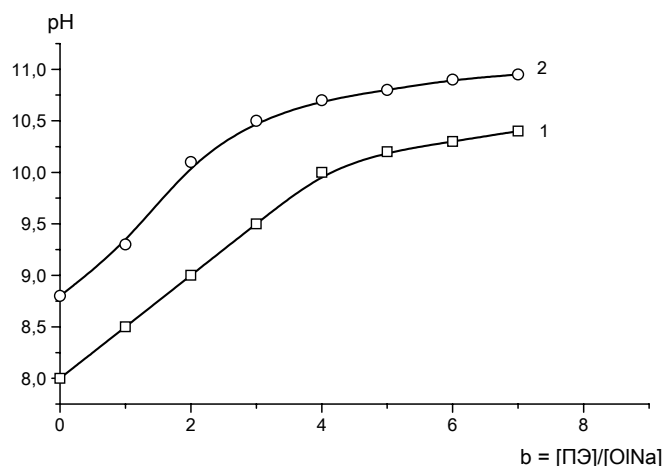


Figure 1 – Dependence of pH of Hydrolyzed polyacrylonitril- OINa (1) and Polyacrilamid- OINa (2) systems from polyelectrolytes relative concentration. Initial concentration of OINa in system is equal 0,01 mol/l

Degree of electrostatic interaction between Hydrolyzed PAN and OINa, OINa and PAA from their relative concentration $\theta = f(\beta)$ (figure 2) reaches rather high meanings. If in reactions of formation of complex at the titration of polyelectrolytes solution by surfactant solution the meaning of θ does not exceed 15 - 20 % then at the change of the order of the mixing the meaning of $\theta = 1$ the meaning θ for system HPAN-OINa reaches 35 %, but under the further increase of the concentrations of introduced HPAN θ goes up to 65 %. This allows to conclude that between HPAN and OINa, OINa and PAA are formed nonstoichiometric complexes because of the electrostatic interaction between PE and surfactant.

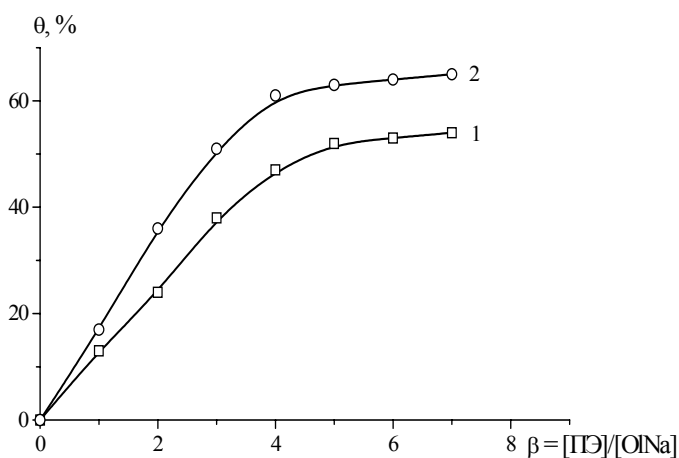


Figure 2 – Dependence of degree of electrostatic bonding of OINa with HPAN (1) and OINa with PAA (2) from their relative concentration. Initial concentration of OINa in system is equal 0,01 mol/l

From results of electrostatic investigation in the field of relative concentration of GPAN $\beta = 1 \div 2,5$ (figure 3) is seen that charge of the complex are defined by sign of the charge of OINa. Increasing of HPAN concentration in solution lead to increasing of quantity of functional group with electrostatic contacts that are testified by decrease of ξ -potential of OINa mycelles and it's inversion at $\beta > 2,5$. In this condition the complex charge sign is defined by sign of HPAN charge that is connected with surplus quantity of macromolecules of HPAN and surplus of positively charged macromolecular polycomplexes.

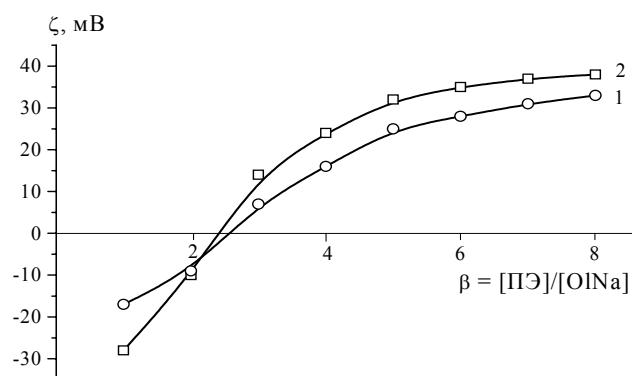


Figure 3 – Electrokinetic potential of HPAN- OINa (1) and PAA- OINa (2) polycomplexes at the various meanings of relative concentration of polyelectrolytes at constant concentration of OINa - 0,01 mol/l

At the $\beta > 2,5$ the signs of the charge of the complex is defined by sign of the charge of HPAN that is connected with surplus quantity of macromolecules of HPAN and surplus of positively charged macromolecular polycomplexes. Follows to note that such meaning of degree of electrostatic interaction in the case of titration of PAA by solution of OINa have been achieved only at pH = 4.

Conformation of macromolecules in solution, as well as quantity of aggregations of surfactant ions in mycelles also depend on balance of energy of hydrophobic and electrostatic interaction. From figure 4 is seen that in the field of small meanings β the brought viscosity of the solution of OINa grows less, but in the field of $\beta = 3 \div 8$ keeps constant. Probably, in the field of 4,5 occurs the increasing of the positive charge of the complex HPAN- OINa in consequence of protonization of the nitrogen atom because of surplus quantity of the functional groups of polybase.

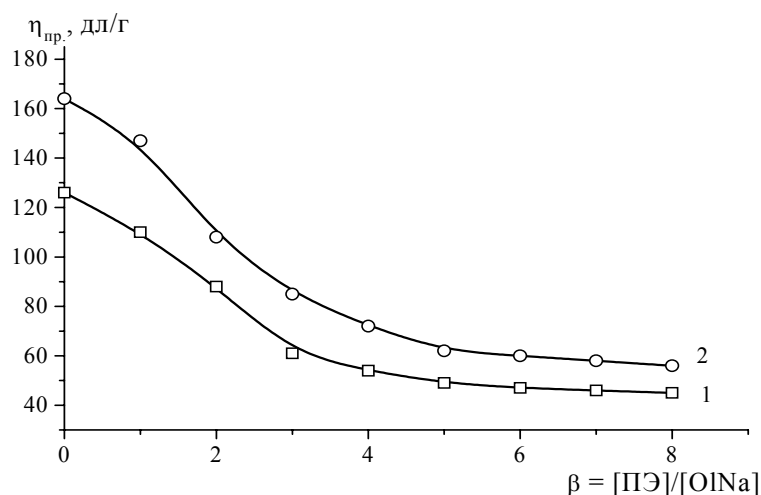


Figure 4 – Dependence of brought viscosity of HPAN- OINa (1) and PAA- OINa (2) polycomplexes from relative concentration of polyelectrolytes. OINa concentration - 0,01 mol/l

Results of the studies show increasing of brought viscosity of compositions of polyacrylonitril derivatives with surfactants that is conditioned by compactization of macromolecular chains, conditioned by formation of polycomplex and reduction of the size of the particles [1, 2].

The profound change of both kinetics of adsorption and isotherm of superficial tension occurs at the addition of surfactant that influence upon the system stability [3-5].

For obtaining of additional information about particularity of the change of surface activity and adsorptions of macromolecules in the course of forming of the compositions, is calculated the meaning of the standard free energy of adsorptions PAA, HPAN and their compositions with sodium oleat, which are also presented in table 1.

Table 1 - Adsorption parameters of PAA, HPAN and their compositions with sodium oleat. T = (298±1) K

| Component | $G_{Re} \times 10^{-1}$, Dj m/ Kmol | $\Delta_{ads} G^{\circ}_{298}$, kJ/mol |
|--------------------|---|--|
| PAA | 7.8±0.1 | -19.1±0.1 |
| GPAN | 1,27±0.1 | -17.0±0.1 |
| PAA-sodium oleat | 14.01±0.1 | -23.0±0.1 |
| GPAN- sodium oleat | 4,9±0.1 | -21.2±0.1 |

From the calculated values of surface tension of compositions of polyacrylonitril derivatives with sodium salts of oleic acid follows, that formation of a composition leads to increase in surface activity and reduction of standard free energy of polymers adsorption. Increase of pH with growth of polymer concentration in a mix testifies about interaction between sodium salts of oleic acid with polymers by formation of hydrogen bonds that leads to change of macromolecules adsorption parameters in mixes.

Reduction of standard free energy of macromolecules adsorption during of complex formation testifies about macromolecular hydrophobization during formation of the compositions, leading to increase in their surface activity and ability to adsorption on interfaces.

Thereby, adsorption parameters of compositions of PAA, HPAN with surfactants show that formation of compositions between Hydrolyzed Polyacrylonitril, Polyacrilamide and sodium oleat brings to increase of the surface activity and reduction of standard free energy of polymer adsorption.

Thereby, results of the investigation of colloidal-chemical properties of compositions of PE with surfactants allow to conclude that one of the possibilities to forecast the possibility their efficient use for regulation of physico-chemical characteristics of the dispersion systems can be variation of the nature, correlations of components and conditions of the media.

References

- 1 Bekturov E.A., Kudaibergenov S.E., Rafikov S.R // J. Macromol. Sci. Rev. Chem. Phys. – 1990. – С.30. - P.233.
- 2 Bekturov E.A. et. Al. // Macromol. Chem. Rapid Commun. – 1991. –Vol. 12. – P.37.
- 3 Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Мамытбеков Г.К. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. – Алматы: Ғылым, 2002. – 220 с.
- 4 Шайхутдинов Е.М., Абдиев К.Ж., Женисова А.Ж., Хусаин С.Х., Толендина А.К. Комплексообразование сополимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфонової кислоти с полиметакрилової кислотою // Докл. НАН РК. – 2005. – №2. – С.39-46.
- 5 Стамкулов Н.Ш. Стабилизация эмульсий комплексами полиакрилової кислоти с поверхностно-активными веществами: Дис.... докт. (PhD) в области химии по специальности коллоидная химия. – Алматы, 2008. – 103 с.

Б.Ж.Муталиева, Ф.М.Мәдібекова, С.Б.Айдарова, А.Б.Исаева

Полиэлектролит материалдары композицияларының коллоидты-химиялық қасиеттері

Жұмыс полиакрилонитрил туындыларының полиэлектролит материалдары композицияларының коллоидты-химиялық қасиеттерін зерттеуге бағытталған. Зерттеу нәтижелері фазалар шекарасында жүретін үдерістеріне сәйкес өнеркәсіптің әртүрлі салаларында қолдануды теориялық негіздеуге мүмкіндік береді.

Кілттік сөздер: полиэлектролит материалдары, полиакрилонитрил туындылары, композиция, натрий олеаты, модификация.

Б.Ж.Муталиева, Г.М.Мадыбекова, С.Б.Айдарова, А.Б.Исаева

Коллоидно-химические свойства композиций полиэлектролитных материалов

Работа направлена на исследование коллоидно-химических свойств композиций полиэлектролитных материалов на основе производных полиакрилонитрила. Результаты исследований позволяют научно обосновать их применение в различных областях промышленности, где процессы протекают на границах раздела фаз.

Ключевые слова: полиэлектролитные материалы, производные полиакрилонитрила, композиция, олеат натрия, модификация.

Г.М.Мадыбекова, Б.Ж.Муталиева, ¹С.Б.Айдарова, Р.Г.СыздыкбаеваЮжно-Казахстанский государственный педагогический институт, Казахстан, г. Шымкент
Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, Казахстан, г. Шымкент
¹Казахский национальный технический университет им. Сатпаева, Казахстан, г. Алматы**Деэмульгирование водонефтяных эмульсий полимерными композициями**

В работе приводятся данные по исследованию коллоидно-химических и деэмульгирующих свойств полимерных композиций на основе производных полиакрилонитрила. Установлено, что наибольшую эффективность в применении как деэмульгаторы проявляют композиции при соотношениях концентраций в интервалах 0,25-0,5 и 4-6, что научно обосновывается результатами исследования их коллоидно-химических свойств.

Ключевые слова: эмульсия, эмульгатор, адсорбция, стабилизация, коллоидно-химические свойства.

Среди водорастворимых полимеров, предназначенных для работы с разными дисперсными системами, особое место занимают производные полиакрилонитрила. Они обладают специфическим составом и строением, являются полиэлектролитами, имеют универсальные свойства. Поэтому они широко применяются в ряде важных отраслей промышленности, таких как химическая, нефтедобывающая, агрохимическая промышленности.

Возможности модификации свойств полиэлектролитов получением композиции с использованием различных поверхностно-активных веществ открывает новые возможности для их применения [1-3]. Проведенные исследования коллоидно-химических свойств композиций производных полиакрилонитрила с поверхностно-активными веществами позволили прогнозировать возможности их применения в качестве эффективных деэмульгаторов в процессе очистки нефти от воды и солей.

Образование композиции приводит к увеличению поверхностной активности и уменьшению стандартной свободной энергии адсорбции полимеров [4], что видно из рассчитанных значений поверхностной активности композиций производных полиакрилонитрила с олеатом натрия.

Таблица 1 – Адсорбционные параметры ПАА, ГПАН и их композиций с олеатом натрия. T = (298±1) К

| Компонент | $G_{Re} \times 10^{-1}$, Дж м / кмоль | $\Delta_{ads} G^{\circ}_{298}$, кДж / моль |
|-----------------------|---|--|
| ПАА | 7.8±0.1 | -19.1±0.1 |
| ГПАН | 1,27±0.1 | -17.0±0.1 |
| ПАА-олеат натрия | 14.01±0.1 | -23.0±0.1 |
| ГПАН- олеат натрия | 4,9±0.1 | -21.2±0.1 |

Изменение адсорбционных параметров макромолекул в смесях можно объяснить взаимодействием олеата натрия с полимерами путем образования водородных связей, о чем свидетельствуют повышение рН с ростом концентрации полимера в смеси.

В результате происходит экранизация полярных групп ПАВ и полимера, что, в свою очередь, повлечет возрастание гидрофобности макромолекул и усиление внутри- и межмакромолекулярных гидрофобных взаимодействий в композициях. Гидрофобизация макромолекул в ходе образования композиций приводит к увеличению их поверхностной активности и адсорбируемости на границе раздела фаз, о чем свидетельствует уменьшение стандартной свободной энергии адсорбции макромолекул в ходе комплексообразования [5].

Результаты исследований зависимости степени электростатического взаимодействия между гидролизированным ПАН и OINa, OINa и ПАА от их относительной концентрации $\theta = f(\beta)$ позволяют заключить, что между ГПАН и OINa, OINa и ПАА образуются нестехиометричные комплексы за счет электростатического взаимодействия между ПЭ и мицеллами ПАВ. Таким образом, можно предположить, что при относительной концентрации полиэлектролитов в композиции с ПАВ 2,5,

являются наиболее оптимальным для применения в таких процессах, как деэмульгирование нефти, стабилизации эмульсий при получении наночастиц металлов и др.

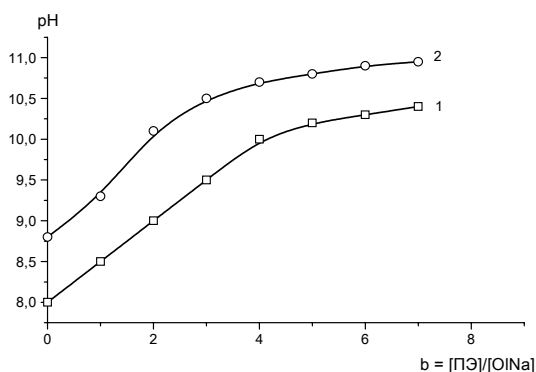


Рисунок 1 – Зависимость pH системы ГПАН-OiNa (1) и ПАА-OiNa (2) от относительной концентрации полиэлектролитов. Исходная концентрация OiNa в системе равна 0,01 моль/л

На основании результатов исследования коллоидно-химических свойств композиции ГПАН с ПАВ было сделано предложение, что наиболее эффективными в применении будут композиции ВРП с ПАВ при соотношениях концентраций $\beta=4-6$ и $\beta=0,25-0,5$. Это согласуется с результатами исследования стабилизирующего действия ПЭ при аналогичных соотношениях концентраций на стабильность прямых эмульсий (рисунок 2).

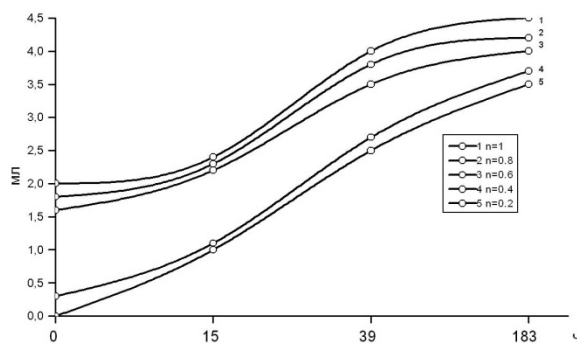


Рисунок 2 – Кинетика сепарации эмульсии масло-вода, стабилизированной композициями ГПАН и олеата натрия (концентрация полимера - 0,025 осново-моль/л)

Можно предположить, что при данных соотношениях концентраций поверхностная активность композиций выше, что способствует лучшей их адсорбируемости на границе раздела фаз вода/масло и вытеснению природных эмульгаторов. Однако, вследствие того, что непрерывной фазой является нефть, стабилизация водонефтяной эмульсии данными композициями не имеет места.

Результаты исследования эмульгирующих свойств композиционных составов ГПАН с ПАВ позволили предположить возможную дестабилизацию данными составами композиций обратных водонефтяных эмульсий, в связи с чем представлял интерес изучение их деэмульгирующей способности [6, 7].

Эффективность композиций производных полиакрилонитрила как деэмульгаторов испытывали на модельных и промышленных нефтяных эмульсиях, взятых непосредственно с месторождения “Коньсы”, характеризующиеся высоким содержанием солей (до 66000 мг/л) и обводненностью (до 41%). В модельных же эмульсиях содержание хлористых солей составило – 176 мг/л, воды – 6,1 об %, а в промышленных эмульсиях в первой пробе – 189 мг/л, воды – 13,7 об. %, во второй пробе – 200 мг/л, воды – 9,2 об. %.

Проведенные исследования показали, что деэмульгирующее действие композиций полиэлектролитных производных полиакрилонитрила с натрия олеатом в значительной степени зависит от конформационного состояния макромолекул, определяемого степенью ионизации функциональных групп полимера, а также соотношения концентраций ПЭ/ПАВ. Было установлено,

что наиболее оптимальное соотношение концентраций полиакриламида с ПАВ, при котором достигается максимальное значение степени обезвоживания и степени обессоливания, равно $n = 0,25-0,5$.

Таблица 2 – Деэмульгирующая способность композиций ПАА с OLN_a в зависимости от соотношения концентраций (исходное содержание хлористых солей – 200 мг/л, воды – 9,2%)

| Относительная концентрация $n_{\text{ПАА/OLNa}}$ | Остаточное содержание хлористых солей C_{Cl^-} ; в % к исходному | Объем выделившейся водной фазы, в % к исходному |
|--|---|---|
| Нефтяная эмульсия до обработки | 200 мг/л | - |
| 0,1 | 3,2 % | 91,1 |
| 0,125 | 6,2 % | 97,3 |
| 0,25 | 1,4 % | 96,6 |
| 0,5 | 3,4 % | 92,2 |
| 1 | 22,8% | 94,8 |

Результаты обессоливания и обезвоживания водонефтяных эмульсий композициями ПЭ с ПАВ показывают, что полиэлектролит в композициях обладает большей эффективностью деэмульгирования по сравнению с индивидуальным, в отсутствие ПАВ (таблица 3).

Зависимость стабильности водонефтяной эмульсии от содержания асфальтенов демонстрируют данные, приведенные в таблице 4. Рассчитаны общие величины адсорбции стабилизатора и расхода деэмульгирующей композиции для образцов нефти различных месторождений.

Таблица 3 – Результаты деэмульгирования нефти месторождения “Коньск” (в композициях $C_{\text{ПЭ}}=0,1$ осново-моль/л; содержание солей в устье - 55869,8мг/л, обводненность – 41%)

| № пробы | Состав композиции | Содержание солей после обработки композицией, мг/л | Остаточное содержание солей после обработки, % к исходному | Содержание воды после обработки, % |
|---------|-----------------------------------|--|--|------------------------------------|
| 1 | Полимер конц. 0,1 осново-моль/л | 1140,2 | 2,04 | 25,7 |
| 2 | Диссольван 4411 | 855,15 | 1,5 | 1,8 |
| 3 | ПЭ/ПАВ - $n=0,125$ | 855,15 | 1,5 | 2,9 |
| 4 | ПЭ/ПАВ - $n=0,5$ | 855,15 | 1,5 | 3,5 |
| 5 | ПЭ/ПАВ - $n=1$ | 1710,3 | 3,06 | 3,5 |
| 6 | Полимер конц. 0,025 осново-моль/л | 1710,3 | 3,06 | 23,3 |

Таблица 4 – Зависимость расхода деэмульгатора от физико-химического состава нефтей Кумкольского месторождения

| Образец нефти | Плотность, кг/м ³ | Содержание, % | | | Γ , г/см ² ·10 ⁻⁷ | Расход деэмульгатора Диссольван 4411 при 60 ⁰ С (г/т) для нефтяной эмульсии | Расход композиции ГПАН с натрия олеатом при 60 ⁰ С (г/т) для нефтяной эмульсии | Расход композиции ПАА с натрия олеатом при 60 ⁰ С (г/т) для нефтяной эмульсии |
|---------------|------------------------------|---------------|-------------|-------|--|--|---|--|
| | | парафина | асфальтенов | смола | | | | |
| Майбулак | 817 | 12,7 | 3,6 | 3,6 | 6,54 | 60 | 58 | 53 |
| Нуралы | 841 | 15,86 | 5,94 | 5,94 | 8,6 | 80 | 80 | 78 |

| | | | | | | | | |
|----------------|-----|-------|------|------|------|-----|-----|-----|
| Кызыл- кия | 801 | 10,2 | 6,42 | 6,42 | 9,03 | 85 | 82 | 79 |
| Акша- булак | 831 | 14,38 | 8,44 | 8,44 | 10,8 | 100 | 97 | 92 |
| Аксай | 838 | 15,3 | 9,2 | 9,2 | 11,5 | 110 | 108 | 103 |
| Бектас | 842 | 15,9 | 10 | 10 | 12,2 | 115 | 112 | 105 |
| Коныс | 845 | 14,4 | 10,5 | 10,5 | 12,6 | 120 | 117 | 110 |

Таким образом, совокупность результатов исследования коллоидно-химических свойств композиций на основе производных полиакрилонитрила с натрия олеатом позволила установить их большую поверхностную активность по сравнению с отдельными компонентами; поверхностная активность для композиции ПАА/OINa повышается в 1,8 раз, для ГПАН/OINa – в 3,9 раз. Установлено, что при соотношении концентраций β 4-6, а также 0,25-0,5 степень электростатического связывания между ПЭ и ПАВ наибольшая. Для композиции ГПАН/OINa степень электростатического связывания θ равна 55%, при β - 5, для композиции ПАА/OINa θ - 60-65%, β - 4, соответственно. Таким образом, определены оптимальные условия для создания наиболее эффективных композиций ПЭ-ПАВ, которые равны 0,25-0,5, 4-6, для эффективного применения композиций ПЭ-ПАВ для очистки нефти от солей и воды. Результаты исследований позволили научно обосновать создание и применение эффективной деэмульгирующей композиции на основе производных полиакрилонитрила с поверхностно-активным веществом натрия олеатом, способствующих оптимальному обезвоживанию и обессоливанию нефтяной эмульсии.

Литература

- 1 Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Мамытбеков Г.К. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. – Алматы: Ғылым, 2002. – 220 с.
- 2 Шайхутдинов Е.М., Абдиев К.Ж., Женисова А.Ж., Хусаин С.Х., Толендина А.К. Комплексообразование сополимера 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты с полиметакриловой кислотой // Докл. НАН РК. – 2005. – №2. – С.39-46.
- 3 Стамкулов Н.Ш. Стабилизация эмульсий комплексами полиакриловой кислоты с поверхностно-активными веществами: PhD дисс. – 2008. – 103 с.
- 4 Мусабеков К.Б., Айдарова С.Б., Абдиев К.Ж. Адсорбция полиэлектролитных ассоциатов на подвижных границах раздела фаз // Успехи коллоидной химии. - Л.: “Химия”, 1991. – С. 209-223.
- 5 Муталиева Б.Ж., Мадыбекова Г.М., Айдарова С.Б.. Влияние композиций полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами на устойчивость водно-нефтяных эмульсий. Химический журнал Казахстана. 2007. – № 3 (16). – С. 309-312.
6. Свитова А.С. и др. Закономерности деэмульгирующего действия водорастворимых полимеров на эмульсии обратного типа. Коллоид.ж. – 1984. – Т.Х. – № 3. – С.507.
- 7 Муталиева Б.Ж., Мадыбекова Г.М., Айдарова С.Б.. Влияние композиций полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами на устойчивость водно-нефтяных эмульсий // Химический журнал Казахстана. – 2007. – № 3 (16). – С. 309-312.

Ғ.М.Мәдібекова, Б.Ж.Муталиева, С.Б.Айдарова, Р.Г.Сыздықбаева Су-мұнай эмульсияларын полимерлік композициялармен деэмульсиялау

Жұмыста полиакрилонитрил туындыларының негізінде полимер композицияларының коллоидты-химиялық қасиеттері мен эмульсиябұзғыш қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтіріледі. Деэмульгатор ретінде қолдануда композиция концентрациялардың 0,25-0,5 және 4-6 қатынасында жоғары эффективтілік көрсететіндігі олардың коллоидты-химиялық зерттеу нәтижелерімен дәлелденді.

Кілттік сөздер: эмульсия, эмульгатор, адсорбция, стабилизация, коллоидтық-химиялық қасиеттер.

G.M.Madybekova, B.Zh.Mutaliyeva, S.B.Aidarova, R.G.Syzdykbayeva Demulsification water-oil emulsions by polymeric compositions

Study contain data about investigation of colloid-chemical and deemulsifier properties of polymeric compositions on the basis of Polyacrilonitrile derivatives. It is established, that compositions are more effective at ratio of concentration in the intervals 0,25-0,5 and 4-6, that scientifically justified by results of investigation of their colloid-chemical properties.

Keywords: emulsion, emulsifier, adsorption, stabilization, colloidal-chemical properties.

¹N.Sh.Stamkulov, ²K.B.Mussabekov, ³S.B.Aidarova, ⁴P. Lucham, ² S. Sh.Kumargalieva, ⁵A.Kenzhebekov

¹AGIP KCO North Caspian Operating Company production Chemistry department, Kazakhstan, Atyray

²al-Faraby Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty

³K.I.Satpaev Kazakh National Technical University, Kazakhstan, Almaty

⁴Imperial College London SW 7 Chemical Technology department, Great Britain, London

⁵Jetisy State University after I.Djansugurov, Kazakhstan, Taldykorgan

E-mail: ²Kuanyshbek Mussabekov@kaznu.kz

Stabilization of oil in water emulsions by compositions of oil soluble surfactants and water soluble polyelectrolytes

In order to create new effective emulsifiers of oils influence of compositions of oil soluble surfactants and water-soluble polyelectrolytes on stability of emulsions was studied. It was shown that new composition emulsifiers provides high stability of emulsions. The investigations of interfacial tensions of this systems showed that this phenomenon occurs due to high surface activity of compositions.

Keywords: emulsion, interfacial tension, polyelectrolyte, surfactant.

Introduction

New and improved techniques for stabilizing oil-in-water emulsions are being developed but virtually in all the cases the stabilizing agent has been soluble in either the aqueous phase or the oil phase. However, there have been many studies in relation to the polymer-surfactant interaction; they were never used for stabilizing an oil-in-water emulsion. It was discovered recently by Stamkulov et al [1] that by using a combination of oil soluble surfactant and water soluble polymer, an emulsion that is stable over a period of month can be formed. This surfactant-polymer pair is oppositely charged. The principle assumed here is that, an oppositely charged system of water-soluble-polymer and oil-soluble-surfactant should produce a reasonably stable emulsion. Whether this principle is a general effect, or specific to the Hexadecylamine-Polyacrylic Acid system, forms the purpose of this paper.

Emulsions are a special kind of colloidal dispersion in which there are two immiscible liquids and where one of them is dispersed in the other [2]. Nevertheless, it is a well-known fact that the dispersed phase tends to coalesce and as a result, two distinct immiscible phases are formed [3]. Becher [4] describes emulsions as, "A heterogeneous system, consisting of at least one immiscible liquid intimately dispersed in another in the form of droplets." Therefore, in order to prevent this coalescence, surface stabilizing agents are generally employed. [1]

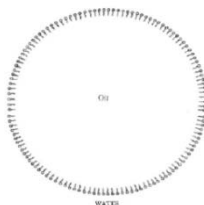


Figure 1 - An oil droplet in water; the drop is prevented from contacting and coalescing with other droplets by the presence of an adsorbed layer of surfactant.

Mechanism of stabilizing an emulsion The distance between the droplets of the dispersed phase, must be large enough to overcome the Van der Waals force of attraction [5]. Once these drops are far apart and are uniformly distributed, the time for phase separation is also increased. This is achieved by either of the following [6]: Charge stabilization, Steric stabilization and Particle Stabilization. Charge stabilization: As the name suggests, the droplets of the dispersed phase, are covered by the same charge, such that when two droplets come together they experience a repulsive force and hence, stay apart.

Steric Stabilization: Here, a mechanical barrier, generally a copolymer that is attached to dispersed droplets surface, separates the droplets from the dispersed phase. This barrier would extend away from the

surface of the droplets, to a distance where it can prevent Van der Waals force of attraction. Particle stabilization: This mechanism is not different from steric stabilization as both the mechanisms employ a mechanical barrier but in this case, the barrier, rather than being formed by a polymer, is formed by solid particles. Charge and steric stabilization usually involve usage of surfactants and polymers respectively. The mechanisms are explained in detail in the discussion of surfactants and polymers.

Novel method of stabilizing an Oil-in-Water Emulsion

Stamkulov et al. in 2009 reported a novel way for preparing oil-in-water emulsion. Here unlike, what was discussed previously, the surfactant and polyelectrolyte are not soluble in the same phase. The surfactant used here is Hexadecylamine and the polyelectrolyte is Polyacrylic acid. Hexadecylamine is oil soluble and positively charged. Polyacrylic acid is water-soluble and is negatively charged. Hexadecylamine in toluene and Polyacrylic acid in water is taken in equal portions and emulsified. The resulting emulsion was found to be stable for around a month [4].

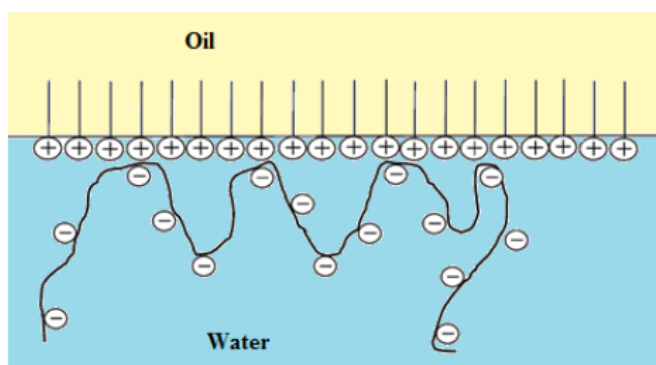


Figure 2 – A schematic representation of the mechanism for the adsorption of polyelectrolyte at the oil-water interface has an adsorbed layer of surfactant of opposite charge. From Ref. [4]

Here, the stabilization owes to the opposite charges on the two molecules (Hexadecylamine and Polyacrylic acid) and that they form a bridge between oil and water. Oil attached-Hexadecylamine arranges itself onto to the chain of Polyacrylic acid, which in turn, is attached to water molecules. It was also shown by interfacial measurements that in the absence of either Polyacrylic acid or Hexadecylamine, the emulsion was not as stable as in the presence of both. Literature for similar work is extremely scarce and it is safe to say that, perhaps this is the first method of its kind.

Preparation methods

Recent research has improved techniques for preparation of double emulsions [10], [11]. However almost all of them seem to refer to two methods as standards for comparison. The methods are simply referred as one-step and two-step methods. The one-step method involves either, phase inversion of an already prepared emulsion or by simply putting in all the ingredients together and giving a „mechanical treatment [12]. The two-step method involves preparing an emulsion and then adding the emulsion to the final continuous phase.

Material

All materials obtained from the manufacturers were used without further purification.

Methodology

The following polyelectrolyte-surfactant combinations were tried.

Table 1 - Combinations used for preparing oil and water emulsions

| | Surfactant (oil soluble) | Polymer (water soluble) | Water/ Oil Ratio |
|---|--------------------------|---|------------------|
| 1 | Hexadecylamine | Sodium Polystyrene sulphonate | 50: 50 |
| 2 | Stearic acid | Poly (Dimethyl Diallyl Ammonium Chloride) | 50: 50 |
| 3 | Hexadecylamine | Carboxy methyl cellulose | 50: 50 |

From here forth, the chemical names would be denoted with their abbreviation shown above. It should be noted that, for molality calculations, the molecular weight of the polyelectrolyte correspond to that of its monomer. To state an example, the molecular weight of Sodium Polystyrene sulphonate is 1,000,000 but for molality calculation, the monomer molecular weight of 206 g/mol is used. In this case, 10^{-3} concentration of Sodium Polystyrene sulphonate to 206×10^{-3} M of the monomer. The surfactant and polyelectrolyte are dissolved in their respective phases in a volumetric flask. They are then added together and emulsified using a high shear mixer for 60 seconds. The dynamic interfacial tension measurements are measured using a Kruss instruments K100 tensiometer with a Whilhelmy plate, to measure the interfacial tension at the oil-water interface. Interfacial tension measurements were recorded every 8 seconds, and were started within 2 minutes of the toluene-water interface being formed.

Results

After a series of trials, based on previous work [4], it was found that only one of the three combinations of surfactant-polymer systems formed a stable emulsion. The Hexadecylamine, HDA and Sodium Polystyrene sulphonate, SPSS (2), alone gave stable emulsions, which was stable against coalescence for more than 5 weeks. In all cases, an oil-in-water emulsion is formed. A wide range of concentrations of Hexadecylamine, HDA and Sodium Polystyrene sulphonate, SPSS (2), gave stable emulsions which were between the molality intervals of 10^{-2} to 3×10^{-3} . The emulsions were initially prepared using a low molecular weight version of Sodium Polystyrene sulphonate, SPSS (1). Later, new Sodium Polystyrene Sulphonate, SPSS (2) was used which had a molecular weight of 1,000,000. The reason perhaps is the fact that the low molecular weight of Sodium Polystyrene sulphonate, SPSS (1) gave a stable emulsion with Hexadecylamine, HDA at a concentration of 10^{-2} . Even though, this value of concentration is not high, we wanted to test whether higher molecular weight used in lower concentrations would achieve the same. In fact, most of the other emulsions that were stable were made using this higher molecular weight Sodium Polystyrene sulphonate, SPSS (2). However, the lowest concentrations of Hexadecylamine, HDA and Sodium Polystyrene sulphonate, SPSS-2 that were able to form a stable emulsion was 5.5×10^{-3} M of Hexadecylamine and 4.85×10^{-3} M of Sodium Polystyrene sulphonate (MW:1,000,000). In addition, in all the trials with either of them absent (HDA or SPSS (2)) a poorly stable emulsion was formed that was stable for a few hours.

Interfacial tension

As previously done [1], the interfacial tension measurements were measured at the oil-water interfaces in the presence of Hexadecylamine, HDA, and Sodium Polystyrene Sulphonate, SPSS (2) complexes. It is necessary to record these measurements as these give insight to the mechanism of stabilization of the emulsion. Stamkulov [1] indicated that when Hexadecylamine is used without Poly Acrylic Acid, a poorly stable emulsion is formed and measured the interfacial tension for pure Hexadecylamine that is absorbed at the oil water interface. It was observed that at very low concentrations of Hexadecylamine, typically in the range of 10^{-4} to 10^{-5} , the interfacial tension was very high – around 35 mN/m, which is close to the interfacial tension between pure toluene and water. However, as the concentration of Hexadecylamine was increased by a factor of 10, the interfacial tensions dropped to 2.6 mN/m and similar results were observed with the polymer, Polyacrylic acid. Expecting similar patterns, interfacial tension measurements were taken for pure Polystyrene Sulphonate, SPSS (2) absorbed at the oil-water interface. So far, we have seen from previous work [1], and present experimental result that neither Hexadecylamine, nor Sodium Polystyrene Sulphonate lowers the interfacial tension of the oil water interface when used at concentrations in the order of about 10^{-3} . Interfacial tension measurements were not as problematic as Stamkulov [1] found. It was a alittle surprising that a thick layer between Hexadecylamine in Toluene and Sodium Polystyrene Sulphonate was not formed, given that they are oppositely charged. Also, unlike with Stamkulovs work, the interfacial tension reached a constant value much quicker. In Stamkulovs case, it was in a few hours and sometimes extended to days. Here, it reached thatstate within two hours and with some cases, less than an hour. Therefore, it is likely that Sodium Polystyrene Sulphonate reaches the interface quicker that Polyacrylic acid.

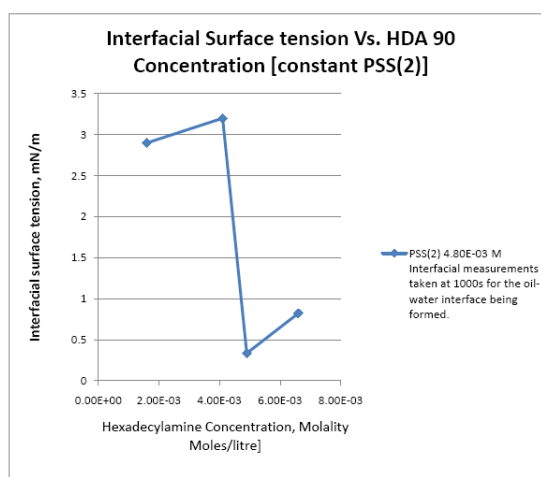


Figure 3 - Interfacial tension as a function of HDA concentration at the oil-water interface.

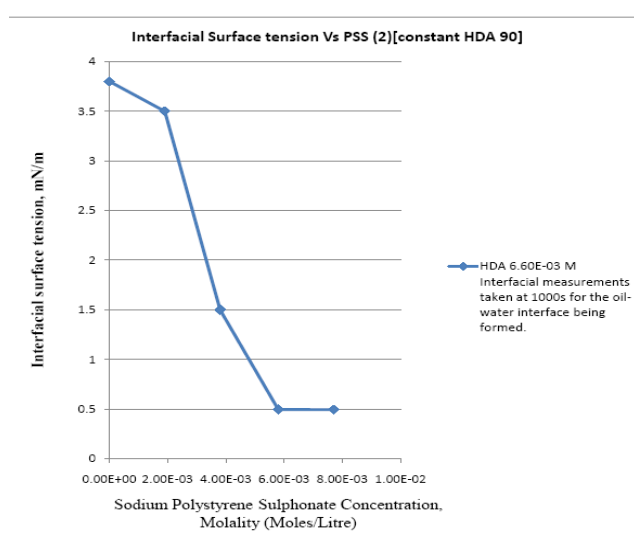


Figure 4 - Interfacial tension as a function Sodium Polystyrene concentration at the oil-water interface.

Graphs show the interfacial tension as a function of concentration of Hexadecylamine and Sodium Polystyrene Sulphonate respectively. It is easy to note that in both the cases, the interfacial tension drops drastically after a certain concentration threshold. This happens maybe at lower concentrations, the polymer fails to provide the necessary viscosity of the continuous phase to prevent the oil droplets from coalescing. At higher concentrations of Hexadecylamine, micelle formation becomes much easier.

It is also rather surprising that the interfacial tension drops to a minimum and rises again as seen in Graph 3. Stamkulov [1] observed this exact phenomenon. We were also able to reproduce this feature. Previously [1], it was explained that the polyelectrolyte was extending away from the oil water interface. It can also be explained that initially, there is a strong attraction between the Hexadecylamine-Toluene and Sodium Polystyrene Sulphonate-water phase. As Sodium Polystyrene Sulphonate starts to attach Hexadecylamine, they form a complex. This complex would have the Sodium Polystyrene Sulphonate extending into the water phase on one side and the other side attached to Hexadecylamine. The strong interaction between the two might lead to what might be seen in associative phase separation [10]. In associative phase separation, oppositely charged surfactant-polyelectrolyte in aqueous solutions tend to associate into one viscous phase containing both and another empty clear aqueous phase. Here it might be that initially, Hexadecylamine tries to pull Sodium Polystyrene Sulphonate and keep it in the oil phase. However, since Sodium Polystyrene Sulphonate is oil insoluble, it might be pulled back into the aqueous phase again. All this would be seen happening in the first 500 seconds of the interfacial tension recordings.

Conclusion

The results clearly show that stable emulsions can be formed with oppositely charged oil soluble surfactant and water-soluble polymer systems. So far two such systems have been successful namely the Hexadecylamine - Polyacrylic acid combination and the Hexadecylamine - Sodium Polystyrene sulphonate combination. It is also to be noted that these combinations give stable emulsions at various concentrations, which remain stable for more than a month. However, other than poor attraction between the surfactant – polymer systems in the other cases, no other explanation can be given at this stage. Though, the aim of this project was not the analysis of new methods of preparing double emulsions, it does appear to have achieved it. All the previous literature and research indicate [7]-[10], that the double step process of preparation of double-emulsion is universally accepted. This involves preparing one emulsion first and then pouring that to another phase being the next step [10]. Here, an extremely simple step has been discovered where, the entire process of preparing just involves merely homogenization. Though, only two concentration ranges of the surfactant-polymer were observed forming stable double emulsions, other concentrations are likely to give the same result. It needs to be emphasized that none of the emulsions showed any confirmatory images of double emulsions immediately after shear mixing. They have to be left undisturbed for weeks to get such clear images. The dip of the interfacial surface tension also, cannot be clearly explained and involves around a lot assumptions due to lack of literature regarding the interaction between an oil soluble surfactant and water soluble polyelectrolyte that are oppositely charged.

References

- 1 Stamkulov N.Sh., Mussabekov K.B., Aidarova S.B. and Luckham, P.F. Stabilisation of emulsions by using a combination of an oil soluble ionic surfactant and water soluble polyelectrolytes. I: Emulsion stabilisation and Interfacial tension measurements // Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects. – 2009. – №335 (1). – P.103-106.
- 2 Schramm L.L. Chapter 1: Petroleum Emulsions. In: Schramm, L.L. Emulsions, Fundamentals and Applications in the petroleum industry. Washington: American Chemical Society, 1992. – P.1-51.
- 3 Perrault A.R., Kueper B.H. and Rawson, J. Formation and stability of polychlorinated biphenyl Pickering emulsions // Journal of Contaminant Hydrology. – 2005. – №77 (1-2). – P.17-39.
- 4 Becher P. Encyclopaedia of Emulsion Technology, Volume 4. – New York: Marcel Dekker, 1996. – P.1-50.
- 5 Schwartzberg H. and Hartel R. Physical Chemistry of Foods. – New York: Marcel Dekker, 1992. – P.604–609.
- 6 Jönsson B., Lindman B., Holmberg K., Kronberg B. Surfactants and polymers in aqueous solution John Wiley & Sons, Chichester. 1998. – P.454.
- 7 Garti N. and Benichou A. Recent Developments in Double Emulsions for Food Applications. In: S.E. Friberg, R.F. Goubran and I.H. Kayali Food emulsions. New York: Marcel Dekker, 2004. – P.353-412.
- 8 Garti N. and Lutz R. Interface Science and Technology vol. 4 — Emulsions // Structure Stability and Interaction. Oxford, UK: Elsevier, 2004. – P.780.
- 9 Aserin A. Multiple Emulsions // Technology and Applications. New Jersey: Wiley, 2008. – P.326.
- 10 Grossiord J.L., Seiller M., and Silva-Cunha A. Obtaining multiple emulsions. In: Grossiord, J.L. and Seiller M. Multiple Emulsion // Structure, Properties and Applications. Paris: Editions de Santé, 1998. – P.50-80.
- 11 Higashi S., Shimizu M., Nakashima T., Iwata K., Uchiyama F., Tateno S., Tamura S. and Setoguchi T. Arterial-injection chemotherapy for hepatocellularcarcinoma using monodispersed poppy-seed oil micro droplets containing fine aqueous vesicles of epirubicin // Cancer: Cancer. – 1995. – №75 (6). – P.1245–1254.
- 12 Garti N. and Benichou A. Recent Developments in Double Emulsions for Food Applications. In: S.E. Friberg, R.F. Goubran and I.H. Kayali Food emulsions. New York: Marcel Dekker, 2004. – P.353-412.
- 13 Garti N. and Benichou A. Recent Developments in Double Emulsions for Food Applications. In: S.E. Friberg, R.F. Goubran and I.H. Kayali Food emulsions. New York: Marcel Dekker, 2004. – P.353-412.

Н.Ш. Стамкулов, К.Б.Мусабеков, С.Б.Айдарова, П.Лукхам, С.Ш.Кумаргалиева, А.Кенжебеков

Майда еритін баз-ың және суда еритін полиэлектролиттердің композициясын қолдану арқылы тура эмульсияларды тұрақтандыру

Мұнайдың тиімді эмульгаторларын даярлау мақсаты үшін тура эмульсияның тұрақтылығына майда еритін БАЗ-ар мен суда еритін полиэлектролиттің композицияларының әсері қарастырылды. Анықталған композициялық эмульгаторлар эмульсияның жоғары тұрақтылығын қамтамасыз етеді. БАЗ-дың майдағы ерітіндісі - полиэлектролиттің су ерітіндісі шекарасындағы фаза аралық керілудің өлшемі, анықталған эффект фаза аралық керілудің күшті төмендеуімен шартталғанын көрсетті.

Кілттік сөздер: эмульсиялар, беттік керілу, полиэлектролит, БАЗ.

Н.Ш. Стамкулов, К.Б.Мусабеков, С.Б.Айдарова, П.Лукхам, С.Ш.Кумаргалиева, А.Кенжебеков
Стабилизация прямых эмульсий с помощью композиции маслорастворимого ПАВ и водорастворимого полиэлектролита

С целью разработки эффективных эмульгаторов нефтей изучено влияние композиции маслорастворимого ПАВ и водорастворимого полиэлектролита на устойчивость прямых эмульсий. Установлено, что новые композиционные эмульгаторы обеспечивают высокую устойчивость эмульсий. Измерение межфазного натяжения на границе масляный раствор ПАВ - водный раствор полиэлектролита показало, что обнаруженный эффект обусловлен сильным снижением межфазного натяжения.

Ключевые слова: эмульсии, поверхностное натяжение, полиэлектролит, ПАВ.

УДК 544.576

¹ Л.М.Молодкина, ²Е.В.Голикова, Ю.В.Дудкина, ³Р.С.Бареева

¹Санкт-Петербургский государственный Политехнический университет, Россия, г. Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, г. Санкт-Петербург

³Военно-Медицинская академия им. С.М. Кирова МО РФ, Россия, г. Санкт-Петербург

E-mail: ²golikova2319@rambler.ru

E-mail: ³RosaBareeva@mail.ru

Коллоидно-химические характеристики золя, приготовленного на основе нанопорошка γ -Al₂O₃

Исследованы электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость γ -Al₂O₃, (Alu C, «Degussa») в растворах NaCl. Определены оптические характеристики золя – волновой экспонент и относительный коэффициент рассеяния частиц. Сделано заключение, что коагуляция золя протекает преимущественно по безбарьерному механизму в потенциальном минимуме, обусловленном преобладанием сил дисперсионного притяжения над силами структурного отталкивания на относительно больших расстояниях между частицами.

Ключевые слова: нанопорошки, синтез, агрегаты частиц, устойчивость, коллоидно-химические характеристики золя.

Введение

Разработка современных конструкционных и оптических материалов с заданными функциональными свойствами предполагает необходимость детального изучения физико-химических и коллоидно-химических свойств дисперсий (золей и суспензий), полученных на основе нанопорошков различного происхождения и кристаллической модификации. В последнее время большой интерес вызывает получение функциональных материалов на основе наноструктурированных систем оксидов металлов с заданными физико-химическими свойствами. В большой степени это относится к системам на основе Al₂O₃.

Экспериментальная часть

В работе были исследованы золи γ -Al₂O₃, приготовленные на основе коммерческого нанопорошка, полученного методом плазмохимического синтеза (Alu C, фирма Degussa). Порошок отличался высокой чистотой, содержание Al₂O₃ составляло 99,8 %. Удельная поверхность порошка равна 100±15 м²/г, исходные частицы оксида алюминия в порошках и золях агломерированы, средний размер структурной единицы агрегата, согласно электронно-микроскопическим данным) составлял ≈ 26 нм.

Результаты и их обсуждение

Потенциометрическое титрование дисперсии γ - Al₂O₃ проводили в интервале pH=3.5–9.0 с концентрацией фонового электролита NaCl 10⁻³, 10⁻², 10⁻¹ и 1М. Результаты приведены на рисунке 1. Видно, что точка нулевого заряда (ТНЗ) с ростом концентрации фонового электролита смещалась в

щелочную область от значения $pH = 5.4$ в $10^{-3}M$ растворе $NaCl$ до $pH = 7.1$ в $1M$ растворе, что ниже значений ТНЗ $\gamma-Al_2O_3$, обычно приводимых в литературе. Полученные результаты свидетельствуют, по нашему мнению, о наличии на поверхности образца специфически сорбированных катионных примесей. Дополнительная очистка образца методом электродиализа приводит к смещению ТНЗ до значения $pH_{ТНЗ} = 8.3 \pm 0.1$, практически не зависящему от концентрации фонового электролита.

Из результатов электрофоретического исследования (на приборах Microtrac и Zetasizer Nano) золя, исходного и отмытого электродиализом, в растворе $NaCl$ установлено, что изоэлектрическая точка (ИЭТ) находится в щелочной области pH : $pH_{ИЭТ} = 8,9$ и $pH_{ИЭТ} = 8,7$, соответственно. Определение размера частиц золя $\gamma-Al_2O_3$ проводилось на этих же приборах в стандартном режиме и в режиме измерения электрокинетического потенциала. Средний размер частиц составлял $195,5 \pm 1.5$ нм, дифференциальная кривая распределения частиц по размеру была одномодальной и характеризовалась значительной шириной (диапазоном разброса параметров), размер наименьших частиц составлял 70 нм, наибольших – 700 нм.

В порошке $\gamma-Al_2O_3$ (Alu C), средний размер частиц составлял 26 нм, и, следовательно, измеряемый методом лазерной дифракции размер частиц золя, приготовленного на его основе, соответствовал размеру агрегата, содержащему N единичных (первичных) частиц порошка.

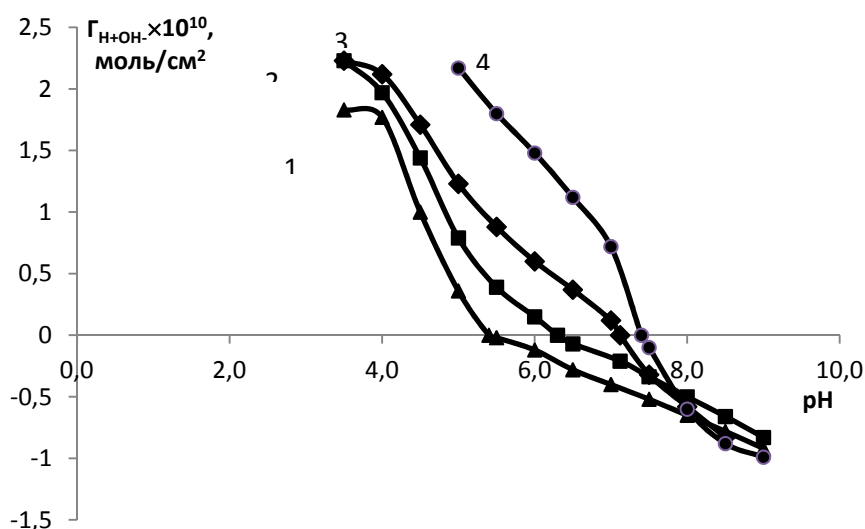


Рисунок 1 – Зависимость величины $\Gamma_{н+он.}$ от pH при различной концентрации $NaCl$ (1 – 10^{-3} ; 2 – 10^{-2} ; 3 – 10^{-1} ; 4 – $1M$)

Используя ту или иную модель упаковки частиц в агрегате, можно оценить число единичных частиц, составляющих кинетическую единицу приготовленного из нанопорошка золя. Схематические изображения «сложных» частиц золя, представляющих собой относительно компактные агрегаты исходных наночастиц, приведены на рисунке 2. Очевидно, что в зависимости от плотности упаковки агрегата число N может быть разным. В нашем случае величина N , составляла предположительно 1500–3000 частиц.

Концентрация частиц золя, используемого для проведения фотометрических измерений, определялась методом лазерной поточной микроскопии (с регистрацией частиц при помощи телевизионной приставки), она составляла $n = 3.9 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. При визуальном наблюдении золя в поточный микроскоп и при анализе видеофайлов частицы представляются как интенсивно рассеивающие свет микрообъекты. Об этом можно судить по ряду фотографий (рисунок 3), полученных для концентрированного золя при разных положениях оптического клина, т. е. при изменении интенсивности падающего света (таблица 1). Видно, что в отсутствии оптического клина и при первых двух положениях клина имеет место интенсивное рассеивание света (ярко-розовая окраска выше и ниже падающего луча лазера). При положениях клина (3–8), частицы остаются достаточно хорошо видимыми. И лишь при положении 10, когда относительное рассеивание света составляет лишь 0,6%, частицы становятся едва различимыми.

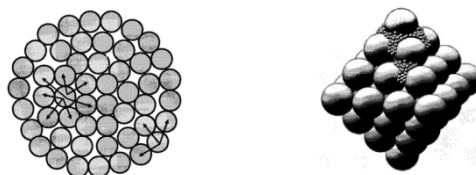


Рисунок 2 – Схематические изображения «сложных» частиц золя

Методом фотометрии были определены такие характеристические функции золя, как волновой экспонент $n = 2.77$ и относительный коэффициент рассеяния $K = 0.17$ [1].

Таблица 1 – Величины относительной интенсивности падающего света при различных положениях оптического клина, а также соответствующие им относительные радиусы частиц

| № клина | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----------------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|
| $I_0(n)/I_0(0)$ | 100 | 91,5 | 75 | 65,3 | 33,3 | 17 | 8,6 | 4,4 | 1,1 | 0,6 |
| R/Rmin | 1 | 1,0149 | 1,0491 | 1,0736 | 1,2011 | 1,3436 | 1,5052 | 1,683 | 2,1205 | 2,3459 |

Агрегативная устойчивость золя в растворах NaCl исследовалась методом фотометрии в интервале pH 4.2 – 10.2. В качестве примера на рисунке 4 приведены результаты изучения кинетики оптической плотности золя γ -Al₂O₃ при pH = 4.5 и различных концентрациях коагулянта приведены на рисунке 4.

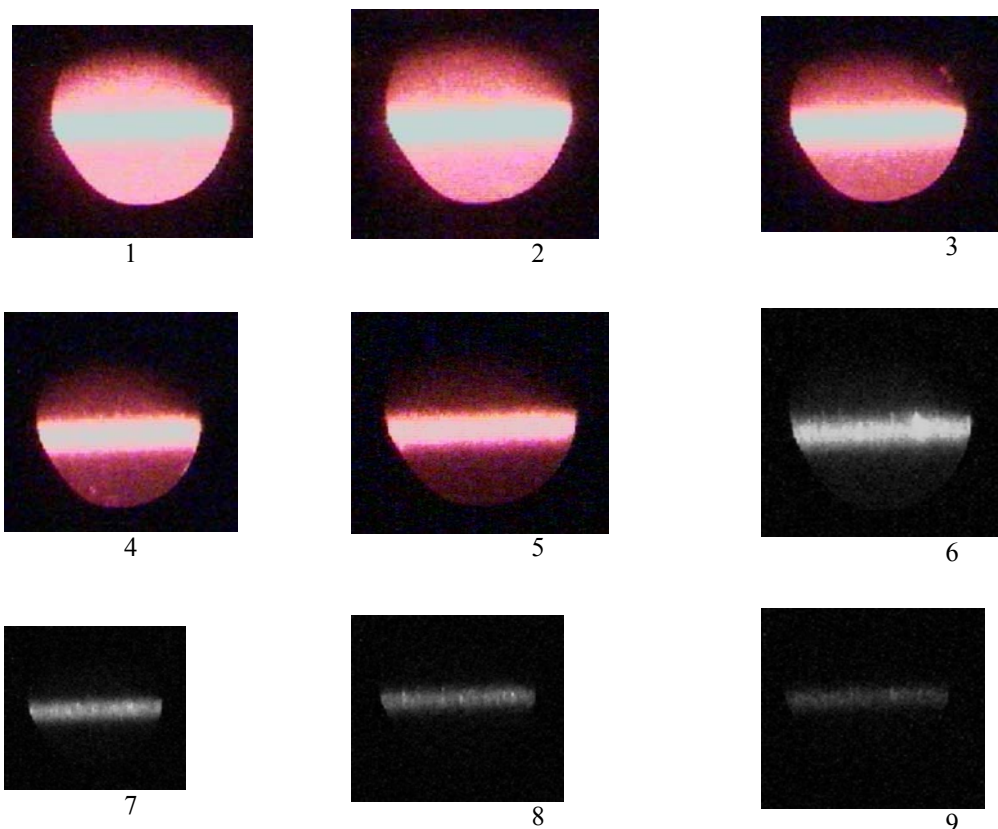


Рисунок 3 – Фотографии золя γ -Al₂O₃ при изменении интенсивности падающего света (при разных положениях оптического клина)

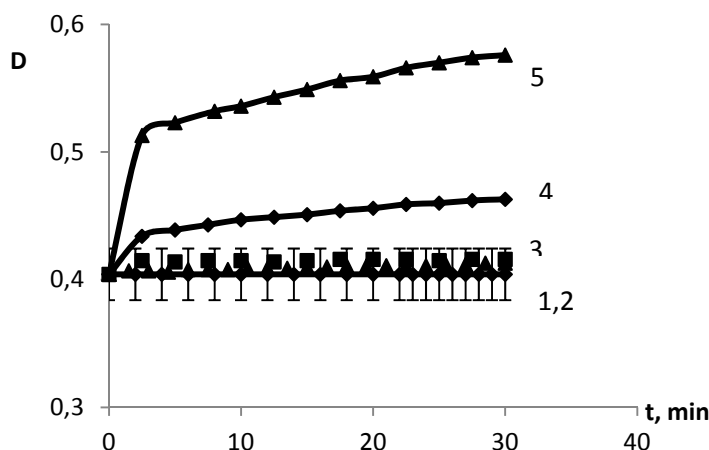


Рисунок 4 – Зависимость оптической плотности золя γ - Al_2O_3 от времени наблюдения при pH 4,5 и C_{NaCl} (М): 1 – 0; 2 – 10^{-3} ; 3 – 10^{-2} ; 4 – 10^{-1} ; 5 – $2 \cdot 10^{-1}$

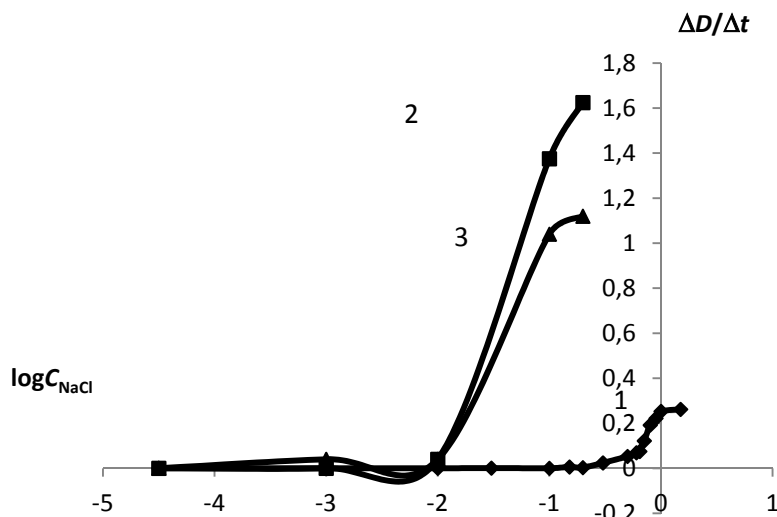
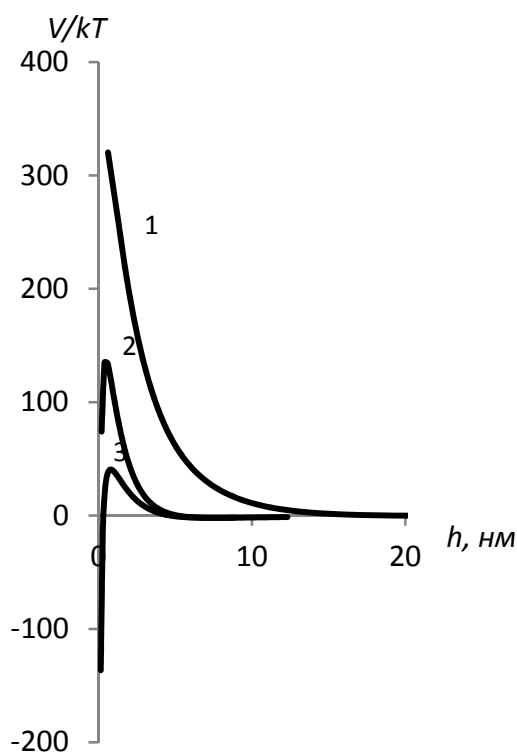


Рисунок 5 – Зависимости относительного изменения оптической плотности золя Al_2O_3 ($\Delta D/\Delta t$) за время наблюдения $t=1$ мин от логарифма концентрации добавленного электролита NaCl при различных pH (1 – 4.15; 2 – 4.5, 3 – 5.5)

При интерпретации фотометрических данных скорость коагуляции можно охарактеризовать изменением оптической плотности во времени в начальный период наблюдения. На рисунке 5 приведены зависимости величины ($\Delta D/\Delta t$) от логарифма концентрации NaCl, отнесенные к первой минуте наблюдения, для трех значений pH. Сопоставление результатов расчета по классической и обобщенной теориям Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО) с экспериментальными данными показало, что полученные результаты для pH 4.15 – 5.5 могут быть объяснены с привлечением представлений о структурной компоненте энергии парного взаимодействия частиц, обусловленной перекрытием граничных слоев воды у поверхности частиц [2]. Кроме того, необходимо было учесть, что дисперсионное взаимодействие «сложных» частиц золя, представляющих собой компактные агрегаты, слабее взаимодействия монолитных частиц γ - Al_2O_3 . Для иллюстрации этого вывода на рис.6 представлены результаты расчета энергии парного взаимодействия частиц γ - Al_2O_3 по обобщенной теории ДЛФО для pH 4.5. Из их анализа следует, что устойчивость золя при $C_{\text{NaCl}} < 10^{-2}$ М обусловлена, в первую очередь, высоким ионно-электростатическим барьером отталкивания частиц, медленная коагуляция при $C_{\text{NaCl}} = 10^{-2}$ М и 10^{-1} М – наличием дальних потенциальных минимумов, глубиной $0.3kT$ и $2.0 kT$ на расстояниях 24.5 и 7.5 нм, соответственно.



Константы Гамакера $A = 1.9 \cdot 10^{-20}$ Дж; параметры структурной компоненты энергии парного взаимодействия частиц: $K = 10^6$ Дж/м³ и $\ell = 1.4$ нм

Рисунок 6 – Зависимость энергии парного взаимодействия частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от расстояния между ними при pH 4.5 и концентрациях NaCl: 1 – 10^{-2} ; 2 – 10^{-1} ; 3 – $2 \cdot 10^{-1}$, рассчитанные с учетом структурной компоненты энергии взаимодействия частиц

Коагуляция при $C_{\text{NaCl}} = 2 \cdot 10^{-1}$ М в отсутствие сколько-нибудь заметных сил ионно-электростатического отталкивания обусловлена потенциальным минимумом, возникающем в результате преобладания на дальних расстояниях (>7 нм) дисперсионных сил притяжения над структурными силами отталкивания.

Агрегация отрицательно заряженного золя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в щелочной области pH 10,2 протекает по гетерокоагуляционно-флокуляционному механизму, благодаря резкому возрастанию при этом значении pH концентрации гидролизных форм алюминия в золе.

Заключение

Исследованный золь $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является иерархически организованной дисперсией, структурной единицей которой является наночастицы, кинетическая единица золя представляет собой достаточно компактный и хорошо рассеивающий агрегат первичных частиц. Устойчивость и коагуляция золя может быть удовлетворительно описана с позиции обобщенной теории ДЛФО. Коагуляция золя в области средних концентраций электролита ($C_{\text{NaCl}} \geq 10^{-2}$ М) протекает в дальнем потенциальном минимуме.

Литература

- 1 Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. – Издательство Саратовского университета, 1977. – 177 с.
- 2 Чураев Н.В. Поверхностные силы и физикохимия поверхностных явлений // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, Вып. 1. – С. 26–38.

Л.М.Молодкина, Е.В.Голикова, Ю.В.Дудкина, Р.С.Бареева
 γ - Al_2O_3 наноұнтақ негізінде жасалған зольдің коллоидты-химиялық сипаттамалары

NaCl ерітіндісінде γ - Al_2O_3 электрбеттік және агрегатты тұрақтылығы зерттелінген. Зольдің оптикалық сипаттамалары – толқынды экспонент және бөлшектердің салыстырмалы шашырау коэффициенті анықталды. Зольдің коагуляциясы тосқауылсыз механизм бойынша бөлшектердің арасында үлкен қашықтарда дисперсионды күштерінің құрылымды тебілу күштерінен басым болған жағдайда пайда болатын потенциалдық минимумда жүретін тұралы қорытынды жасалынды.

Кілттік сөздер: наноұнтақтар, синтез, бөлшектердің агрегаттары, тұрақтылық, зольдердің коллоидтық химиялық қасиеттері.

I.M.Molodkina, E.V.Golikova, Yu.V.Dudkina, R.C.Bareeva
The colloidal and chemical characteristics of sol, prepared on the basis of the nanopowder γ - Al_2O_3

Electrosurface properties and aggregate stability of γ - Al_2O_3 sol in NaCl solutions are investigated. The optical characteristics of sol – a wave exponent and relative coefficient of light dispersion of particles are defined. The conclusion has done that coagulation of sol γ - Al_2O_3 proceeds mainly on barrierless mechanism in the distant potential minimum resulting from predominance of structural forces of repulsion on dispersion forces of an attraction.

Keywords: nanopowders, synthesis, particle aggregate, stability, colloidal chemical properties of sols.

УДК 544.576

¹Н.А.Новикова, ¹Е.В.Голикова, ²Ю.М.Чернобережский

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров,
Россия, г. Санкт-Петербург

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, г. Санкт-Петербург

E-mail: golikova2319@rambler.ru

**Роль структурной компоненты энергии взаимодействия частиц в устойчивости
монодисперсного золя кремнезема в растворах NaCl**

Методом поточной ультрамикроскопии исследована кинетика агрегации монодисперсного золя кремнезема (с размером 250 нм) в водных растворах NaCl при pH 2.0; 3.0; 6.2 и 9.0 и 10.2. Медленная коагуляция частиц монодисперсного золя кремнезема ($2a=250$ нм) в растворах NaCl ($C \geq 0.05$ М) при происходит преимущественно в дальнем потенциальном минимуме, обусловленным преобладанием сил дисперсионного притяжения над силами структурного отталкивания на относительно больших расстояниях между частицами (>10 нм).

Ключевые слова: кинетика агрегации, обратимая агрегация, поточная ультрамикроскопия, монодисперсный золь кремнезема.

Введение

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают высокодисперсные порошки, в том числе полученные методами гидролиза в пламени и плазмохимического синтеза. Наиболее широко применяются аэросилы, которые используются в качестве наполнителей, связующих или исходных материалов для получения кварцевого стекла или стекловидных пленок низкотемпературным золь-гель методом. Следует отметить также, что золи и суспензии аэросилов благодаря высокой степени химической чистоты, узкому распределению частиц по размерам, их сферичности, могут служить модельными системами, в частности, для изучения электроповерхностных свойств частиц, агрегативной устойчивости зольей, и взаимосвязи этих свойств с физико-химическими и механическими характеристиками приготовленных на их основе дисперсий. В настоящей работе исследована агрегативная устойчивость водной дисперсии кремнезема в зависимости от концентрации индифферентного электролита NaCl и pH. Задачей исследования было установление основных факторов, определяющих устойчивость дисперсий, и оценка возможности количественного описания свойств дисперсий с точки зрения современной теории устойчивости

коллоидов с целью возможного прогнозирования поведения частиц SiO_2 в процессах золь-гель синтеза кварцевого стекла и высококремнеземистых материалов.

Результаты и их обсуждение

Изучение агрегативной устойчивости и коагуляции золя SiO_2 проводили методом поточной ультрамикроскопии. Были получены зависимости численной концентрации частиц n от времени наблюдения. Исходная концентрация частиц в золях n_0 составляла $\approx 10^7 \text{ см}^{-3}$. Максимальная погрешность измерений не превышала 10%. Температура опытов составляла $20 \pm 1^\circ \text{C}$. За нулевую точку принимался момент времени добавления электролита в систему с заданным значением pH.

Для выяснения характера наблюдаемой устойчивости и коагуляции золя SiO_2 были проведены расчеты энергии парного взаимодействия частиц SiO_2 по классической и обобщенной (с учетом структурной составляющей) теории устойчивости коллоидов Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека.

В работе исследовали гидрозоль SiO_2 , полученный из порошка монодисперсного аморфного кремнезема фирмы «Merk» «Monospher 250» со сферической формой частиц диаметром $2a = 250$ нм. Агрегативную устойчивость золя SiO_2 изучали в широком интервале pH (2.0–10.2) в отсутствие электролита и в растворах NaCl с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$, 0,15 и 1М. Предварительная ультразвуковая обработка золя проводилась в течение 15 мин. Результаты исследования кинетики коагуляции золя при pH 6.2 приведены на рисунке 1 в виде зависимостей обратной численной концентрации частиц ($1/n$) от времени наблюдения. В отсутствие электролита величина ($1/n$) оставалась неизменной в течение всего периода наблюдения, что свидетельствует об агрегативной устойчивости золя (прямая 1). Аналогичная картина наблюдалась при добавлении NaCl до концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ М. Дальнейшее увеличение концентрации NaCl до 0,15М привело к возрастанию величины $1/n$ во времени, что свидетельствовало о протекании в золе процесса коагуляции. Зависимость изменения величин ($1/n$) во времени, рассчитанная по теории быстрой коагуляции Смолуховского, представлена на рисунке 1 пунктирной прямой. Очевидно, что наблюдаемая в 0,15М растворе NaCl коагуляция протекает со скоростью меньшей, чем скорость быстрой коагуляции (по Смолуховскому).

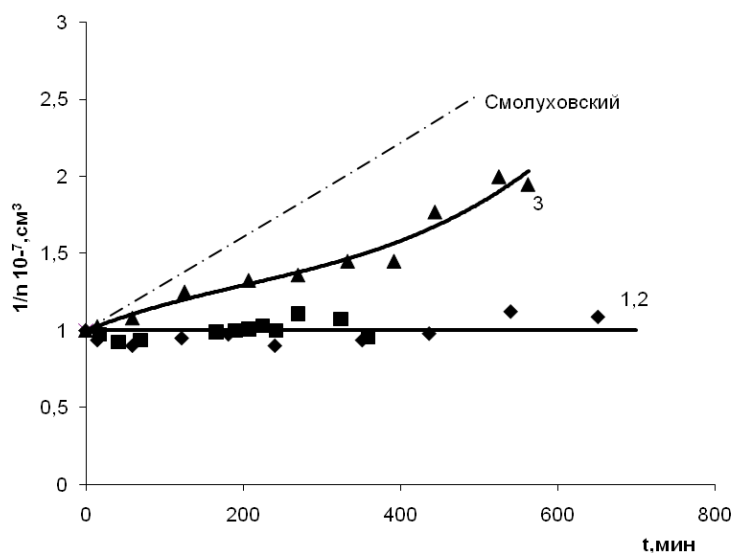


Рисунок 1 – Зависимости обратной численной концентрации частиц SiO_2 от времени наблюдения при pH 6.2 в растворах NaCl (М): 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,15. Пунктирная линия соответствует протеканию быстрой коагуляции по Смолуховскому

Для выяснения характера наблюдаемой устойчивости и коагуляции золя SiO_2 были проведены расчеты энергии парного взаимодействия частиц кремнезоля по классической теории [1,2] и обобщенной теории ДЛФО [3,4]. В первом случае расчет проводили с использованием формулы (1), во втором – формулы (2).

$$V = V_i + V_m, \quad (1)$$

$$V = V_i + V_m + V_s, \quad (2)$$

где V_i , V_m и V_s – ионно-электростатическая, дисперсионная и структурная составляющие энергии взаимодействия частиц, соответственно. Первая из них характеризует отталкивание ДЭС, вторая – молекулярное (дисперсионное) притяжение частиц, третья – отталкивание граничных слоев (ГС) воды, окружающих частицы кремнезема.

Энергию ионно-электростатического взаимодействия одинаковых частиц при условии постоянства потенциала рассчитывали для симметричного электролита по формуле Ошима, Хили и Уайта [5]. При расчете ионно-электростатического взаимодействия использовали измеренные величины электрокинетического потенциала (ζ - потенциала). Расчет молекулярной составляющей проводили согласно микроскопической теории с учетом запаздывания дисперсионных сил [6,7].

Структурную составляющую энергии взаимодействия частиц, возникающую при перекрытии граничных слоев у поверхности сферических частиц, рассчитывали, согласно [3, 4,8], по формуле:

$$V_s = \pi a K l^2 \exp\left(-\frac{h}{l}\right), \quad (3)$$

здесь K - параметр интенсивности, l - длина корреляции, a – радиус частиц, h – межчастичное расстояние.

Полученные экспериментальные данные не могут быть объяснены без учета структурной составляющей, поскольку в этом случае уже при концентрации $C_{\text{NaCl}}=5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ барьер отталкивания на суммарных кривых энергии парного взаимодействия частиц отсутствует (рисунке 2), и, следовательно, в системе должна протекать быстрая коагуляция.

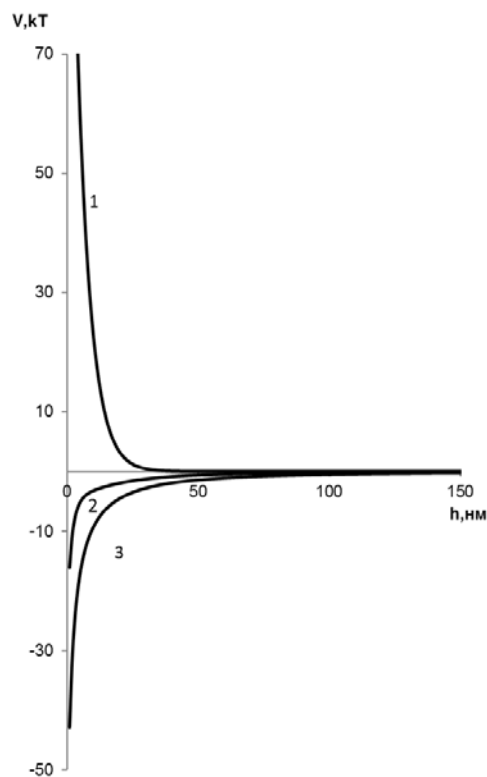
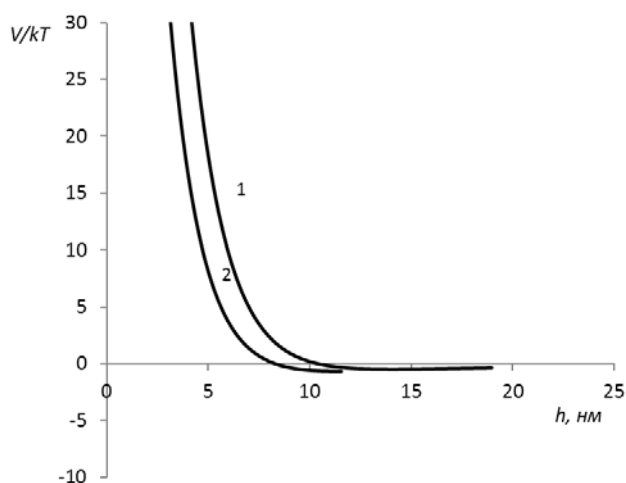


Рисунок 2 – Зависимости энергии парного взаимодействия частиц SiO_2 от расстояния в растворах NaCl (М): 1– 0; 2 – 0.05; 3 – 0.15 при $\text{pH} = 6.2$, рассчитанные по классической теории ДЛФО

В общем случае, на расчетных зависимостях $V(h)$, полученных с использованием уравнения (3), можно выделить два энергетических минимума (глубокий первичный, расположенный на

относительно малых расстояниях между частицами и неглубокий вторичный, расположенный на дальних расстояниях между частицами), разделенных барьером, который обусловлен взаимодействием ДЭС и (или) ГС частиц. Значения высот барьера отталкивания и глубин дальнего (вторичного) минимума использовались для расчета факторов устойчивости при коагуляции по барьерному и безбарьерному механизмам коагуляции. В последнем случае при коагуляции происходит фиксация частиц через прослойки дисперсионной среды, толщина которых определяется координатой дальнего потенциального минимума. Сопоставление экспериментальных и теоретических факторов устойчивости позволило найти области параметров структурной компоненты V_s для различных значений pH и концентраций NaCl. На рисунке 3 приведены зависимости энергии взаимодействия частиц SiO₂ от расстояния при pH = 6.2 с использованием установленных значений параметров K и l .

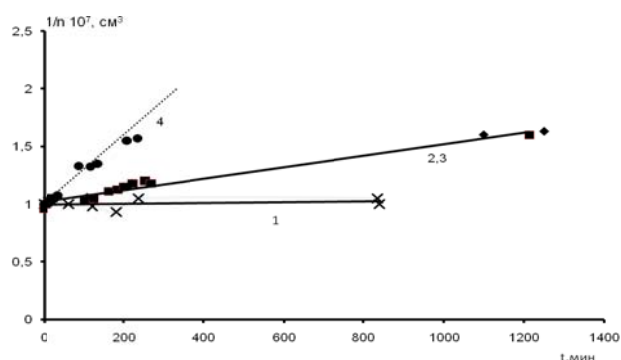


$$K = 1 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3, l = 1,8 \text{ нм для } C_{\text{NaCl}} = 0,05 \text{ М и } K = 1 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3, l = 1,6 \text{ нм при } C_{\text{NaCl}} = 0,15 \text{ М}$$

Рисунок 3 – Зависимость энергии парного взаимодействия частиц SiO₂ от расстояния при pH = 6.2 в растворах NaCl (М): 1–0,05; 1–0,15, рассчитанные по обобщенной теории ДЛФО

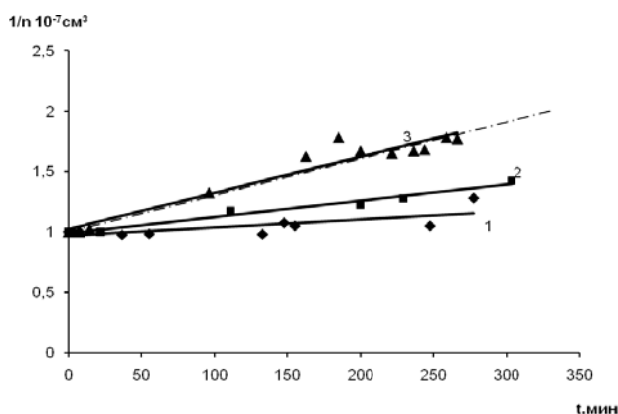
Наблюдаемую при pH 6.2 в растворах NaCl ($C_{\text{NaCl}} \geq 0,05\text{M}$) медленную коагуляцию золя SiO₂ можно объяснить существованием потенциальных минимумов, составляющих доли kT и образующихся в результате преобладания на дальних расстояниях (>10 нм) дисперсионных сил притяжения над структурными силами отталкивания. Золь SiO₂ при pH 9.0 агрегативно устойчив в отсутствие NaCl и очень медленно коагулирует в 0.15M растворе NaCl, тогда как, согласно расчетам по классической теории ДЛФО, в этом случае должен происходить процесс быстрой коагуляции в ближнем потенциальном минимуме. Константа скорости коагуляции золя $K_{\text{нач}}$ почти на порядок ниже $K_{\text{теор}}$ для быстрой коагуляции. Наблюдаемое несоответствие, так же как и для pH 6.2 может быть объяснено проявлением дополнительных сил отталкивания неэлектростатической природы (“non DLVO forces”). Пренебрегая фактом незначительного растворения кремнезема при pH 9,0 и проводя расчеты, аналогичные описанным выше, можно оценить протяженность ГС, которые обуславливают наблюдаемую малую скорость коагуляции (фактор устойчивости составляет $W \approx 10$). В этом случае из сопоставления экспериментальных и расчетных данных следует, что при pH 9.0 ГС воды у поверхности частиц SiO₂ более протяженные, чем в нейтральной среде.

Результаты исследования кинетики коагуляции золя SiO₂ при pH 3.0 и 2.0 приведены на рисунке 4. Неизменность концентрации частиц золя SiO₂ (в пределах погрешности эксперимента) при pH 3.0 и $C_{\text{NaCl}} = 0$ в течение времени наблюдения (840 минут) (рисунок 4, прямая 1) может быть обусловлена фактором устойчивости золя, не меньшим, чем $W = 35$, в противном случае зависимость 1 была бы уже не прямой линией. Можно показать, что в этом случае стабилизирующими факторами устойчивости являются как ионно-электростатический, так и структурный факторы.



Пунктирная линия соответствует протеканию быстрой коагуляции по Смолуховскому
 Рисунок 4 – Зависимости обратной численной концентрации частиц SiO₂ от времени наблюдения в растворах NaCl (M): 1– 0; 2 – 0.05; 3 – 0.15; 4 –1.0 при pH 3.0.

При добавлении NaCl (0.05M) начальная скорость коагуляции возрастает, фактор устойчивости составляет $W=5.5\pm 0.5$. И в этом случае наблюдаемую медленную коагуляцию можно объяснить протеканием коагуляции в дальнем потенциальном минимуме, возникающем в результате преобладания над структурными силами отталкивания сил дисперсионного притяжения. При увеличении концентрации NaCl до 0,15M наблюдаемая скорость коагуляции практически не меняется. Неизменным, по-видимому, остается и механизм коагуляции (безбарьерная агрегация на относительно дальних расстояниях между частицами). Кинетика агрегации при pH 2.0 и концентрациях электролита $C_{NaCl}=0,05$ также обусловлена дальним потенциальным минимумом.



Пунктирная линия соответствует протеканию скорости быстрой коагуляции по Смолуховскому
 Рисунок 5 – Зависимости обратной численной концентрации частиц SiO₂ от времени наблюдения в растворах NaCl (M): 1– 0; 2 – 0,05; 3 – 0,15 при pH = 2.0.

Оценка параметров структурной составляющей энергии взаимодействия частиц на основе сопоставления расчетных и экспериментально установленных факторов устойчивости показала, что вклад структурной составляющей в устойчивость золь в значительной степени зависит от pH и изменяется с ростом pH немонотонно.

Заклучение

Методом поточной ультрамикроскопии исследована кинетика агрегации моодисперсного золь кремнезема (с размером 250 нм) в водных растворах NaCl при pH pH 2.0; 3.0; 6.2 и 9.0 и 10.2. Медленная коагуляция частиц моодисперсного золь кремнезема ($2a=250$ нм) в растворах NaCl

($C \geq 0.05$ М) при происхождении преимущественно в дальнем потенциальном минимуме, обусловленным преобладанием сил дисперсионного притяжения над силами структурного отталкивания на относительно больших расстояниях между частицами (>10 нм).

Литература

- 1 Дерягин Б.В., Ландау Л.Д. Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золь и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов // ЖЭТФ – 1941. – Т.11, № 2 – С. 802–821.
- 2 Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986 – 206 с.
- 3 Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985 – 400 с.
- 4 Derjaguin B.V., Churaev N.V. Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films // J. Colloid Interface Sci. – 1985 - Vol.103, № 2 – P.542–553.
- 5 Oshima H. J., Healy T.W., White L.R. Improvement on Hogg-Healy-Fuerstenau formulsars for the interaction on dissimilar double layers // Colloid. Interface Sci. 1982 –Vol. 9, № 2 – P.484–493.
- 6 Casimir H., Polder D. The influence of retardation of the London-van-der-Waals // Phys. Rev. – 1948 –Vol. 73, № 4 –P.360.
- 7 Schenkel J.H., and Kitchener J.A. A test of the Derjaguin- Verveij-Overbeek theory with a colloid suspensions // J.Chem. Soc. Faraday Trans. – 1960 – Vol.56, № 1 – P.161–163.
- 8 Чураев Н.В. Поверхностные силы и физикохимия поверхностных явлений // Успехи химии – 2004 – Т. 73, В. 1 – С. 26–38

Н. А.Новикова, Е.В.Голикова, Ю.М.Чернобережский

NaCl ерітінділерінде монодисперсті кремнезем золінің тұрақтылығына бөлшектердің әрекеттесу энергиясының құрылымдық компоненттерінің ролі

Ағынды ультрамикроскопиялық әдісімен сулы NaCl ерітінділерінде рН 2.0; 3.0; 6.2; 9.0 және 10.2 мәндерінде монодисперсті (өлшемдері 250 нм) кремнезем золінің агрегаттану кинетикасы зерттелінген. Монодисперсті кремнезем золінің бөлшектерінде NaCl ерітінділерінде ($C \geq 0.05$ М) баяу коагуляция жүреді, үйткені бөлшектердің арасында үлкен қашықтықтарда (>10 нм) дисперсионды тартылыс күштерінің құрылыстық тебілу күштерінен басым болған жағдайда пайда болатын алыстаған потенциалдық минимумда өтеді.

Кілттік сөздер: агрегациялау кинетикасы, қайтымды агрегация, ағындық ультрамикроскопия, кремнеземнің монодисперсті золі.

E.V. Golikova, N.A. Novikova, Yu.M. Chernoberezhskii

The study of aggregate stability of monodisperse silica sol in NaCl solutions

By flow ultramicroscopy method the kinetics of aggregation of monodisperse silica sol (with a size 250 nanometers) in aqueous solutions NaCl at pH 6.2, 9.0 and 10.2 has been investigated. It was established that slow coagulation of sol SiO₂ proceeds on barrierless mechanism in the distant potential minimum resulting from predominance of structural forces of repulsion on dispersion forces of an attraction.

Keywords: kinetics of aggregation, reversible aggregation, flow ultramicroscopy, monodisperse silica sol.

УДК 546.722:546.271

^{1*}Г.К.Алиббекова, ¹С.Б.Айдарова, ²С.Ш.Кумаргалиева, ²К.Б.Мусабеков, ³И.Декани, ²М.О.Исахов

¹Международный институт послевузовского образования “Excellence PolyTech”, Казахстан, г. Алматы

¹Казахский национальный технический университет имени К.И.Сатпаева, Казахстан, г. Алматы

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

³Сегедский университет, Венгрия, г. Сегед

E-mail: *gulnur.alimbekova@gmail.com

Тонкие пленки на основе магнитных наночастиц

В данной работе методом послойной сборки (LBL) подготовлены наногибридные тонкие пленки на основе магнитных наночастиц. Исследована адсорбция тонких пленок из наногибридных структур на основе магнитных наночастиц и водного раствора поливинилового спирта. Получены оптические спектры абсорбции

тонких пленок на основе 5% магнитных наночастиц и водного раствора поливинилового спирта, состоящих из 5 и 10 наногибридных слоев. Анализ оптических спектров светопоглощения показывает однородность и механическую стабильность наногибридных пленок.

Ключевые слова: тонкие пленки, магнитные наночастицы, поливиниловый спирт (ПВС), абсорбция, оптический спектр, наногибридный слой.

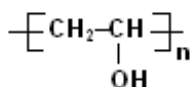
Введение

Тонкие магнитные пленки являются объектом интенсивных исследований, что во многом определяется возможностями применения ферромагнитных пленок в микроэлектронике и вычислительной технике в качестве магнитных носителей для записи и хранения информации в запоминающих устройствах [1-2]. Магнитные пленки обладают рядом уникальных особенностей, способствующих повышению плотности записи информации и быстродействия запоминающих устройств. На основе тонких магнитных пленок разрабатываются также конструкции различных управляемых устройств в СВЧ-диапазоне: фильтров, амплитудных модуляторов, ограничителей мощности, фазовых манипуляторов. Обширные исследования были проведены в области полупроводниковых наночастиц в тонких пленках, например, методами Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) и методом самосборки [3]. Также успешно используются технологии послойной сборки, первоначально разработанные для двух противоположно заряженных полиэлектролитов [4]. Метод, основанный на электростатических взаимодействиях между последовательно адсорбированными монослоями наночастиц и противоположно заряженными полиэлектролитами, обеспечивает простой и легкий путь для изготовления гибридных тонкопленочных структур [5].

Магнитные тонкие пленки широко используются в инженерии, прежде всего, как носители информации, хранящейся магнитно и в биомедицинских приложениях, в связи с этим, настоящая работа посвящена исследованию адсорбции магнитных наночастиц в структуре наногибридных пленок методом послойной сборки (LBL).

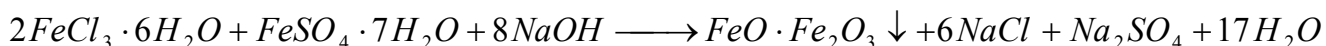
Экспериментальная часть

В качестве объектов использованы поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярной массой $M_n = 1 \cdot 10^4 - 2,6 \cdot 10^4$ производства «Alfa Aesar» (Германия) и структурной формулой



и соли II, III валентного железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – для получения тонких пленок на основе магнитных наночастиц.

Получение магнитных наночастиц «методом послойной сборки», основано на реакции:



Эксперименты проводились на приборе UV-VIS спектрометр, Kontorn Uvikon 930 при волнах 290-800 нм спектре на кафедре физической химии и материаловедения в Сегедском Университете (Венгрия).

Результаты и их обсуждение

Метод послойной сборки основан на адсорбции чередующихся противоположно заряженных макромолекул (полимеров, наночастиц, белков) [6]. Метод позволяет получать тонкие пленки (5–500 нм) заданной толщины и состава из большого количества разнообразных систем, причем сборка может проводиться на любой заряженной поверхности. Несомненным достоинством метода является простота технологии: процесс может вестись на воздухе и при комнатной температуре.

Тонкие пленки наносились на стеклянную пластинку погружением в раствор из водного раствора поливинилового спирта для адсорбции одного монослоя полимера. Оптические спектры поглощения на стеклянной пластинке в зависимости от длины волны при различных концентрациях поливинилового спирта и магнитных наночастиц были измерены после сушки. Далее для формирования следующего слоя методом послойной сборкой (LBL) высушенная пластинка

помещалась в дисперсии магнитных наночастиц. Для исследования были использованы образцы, состоящие из 5 и 10 наногибридных слоев.

Полученные тонкие пленки из наногибридных структур на основе магнитных наночастиц и поливинилового спирта были механически стабильны.

Самым простым способом для исследования многослойного наращивания, вероятно, является УФ-спектроскопия, которая работает для всех цветных материалов. С помощью спектроскопических измерений УФ-видимого поглощения и стационарной флуоресценции были исследованы многослойные композитные пленки полилизин/наночастицы селенида кадмия [7] и поли(стирол сульфонат)/поли(аллил амин) (ПСС/ПАА)_n [8], аналогичные пленкам, полученным в настоящей работе.

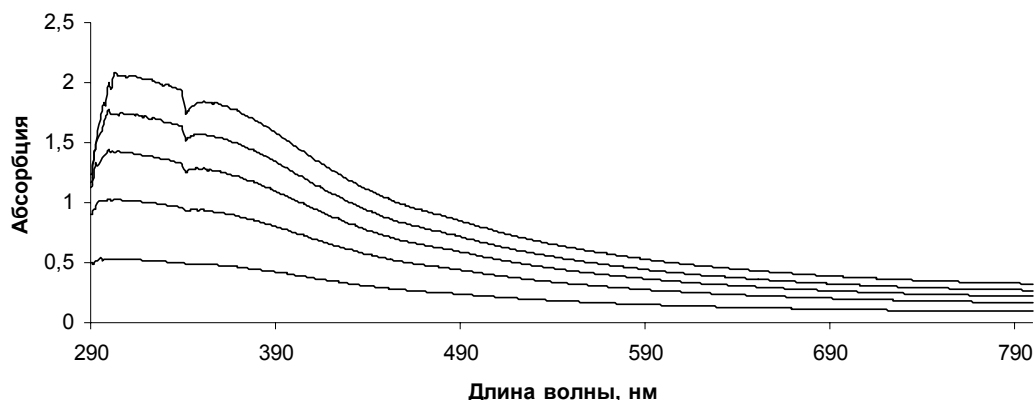


Рисунок 1 – Оптические спектры адсорбции тонких пленок на основе 5% магнитных наночастиц и 10^{-3} М ПВС, состоящих из 5 наногибридных слоев

На рисунках 1 и 2 показаны оптические спектры адсорбции тонких пленок на основе 5% магнитных наночастиц и 10^{-3} М ПВС, состоящих из 5 и 10 наногибридных слоев. Видно, что в обоих случаях поглощение пленки глобально возрастает с увеличением числа наногибридных слоев. Определено, что наночастицы были успешно собраны на пленку, и что число наночастиц внутри пленки возрастает с увеличением числа циклов осаждения. Данные, представленные на рисунках 1 и 2 позволяют заключить, что наночастицы в пленке хорошо отделены друг от друга и что во время монтаж-процессов не происходит агрегации [8].

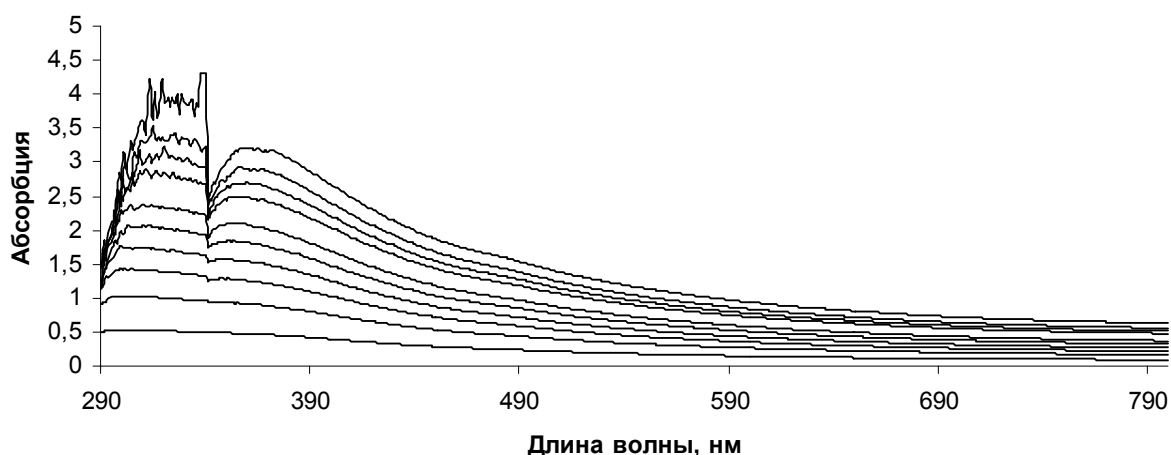


Рисунок 2 – Оптические спектры адсорбции тонких пленок на основе 5% магнитных наночастиц и 10^{-3} М ПВС состоящих из 10 наногибридных слоев

На рисунках 3, 4 представлены оптические спектры адсорбции света в зависимости от числа слоев в различных концентрациях ПВС при длинах волн 400 нм: на рисунке 3 для адсорбции в тонких пленках из 5 наногибридных слоев, а на рисунке 4 - из 10 наногибридных слоев.

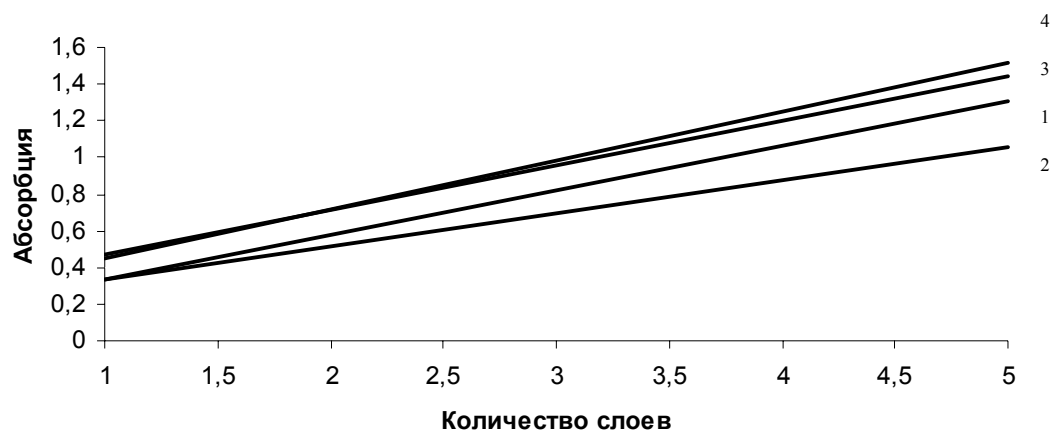


Рисунок 3 – Оптические спектры адсорбции магнитных наночастиц/ПВС 5 слоев на стеклянной пластинке. Концентраций ПВС являются: (1) 10^{-6} ; (2) 10^{-5} ; (3) 10^{-4} ; (4) 10^{-3} моль/л

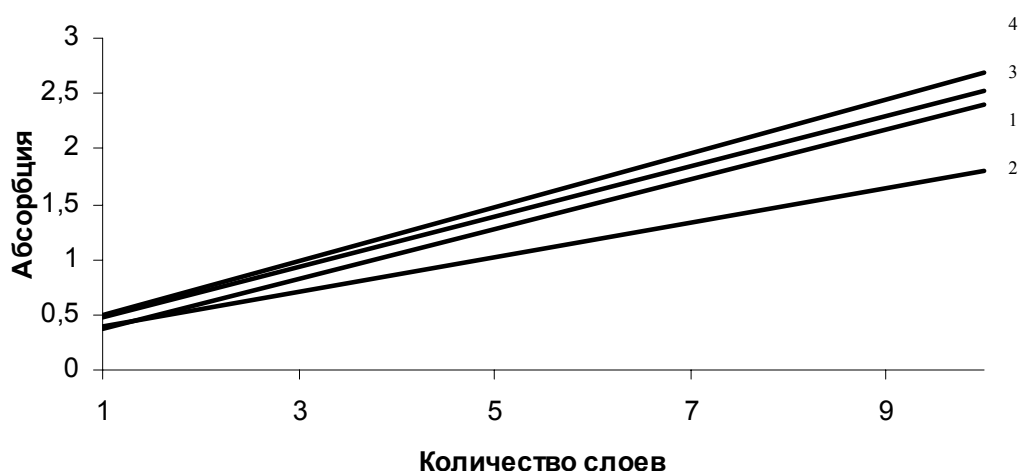


Рисунок 4 – Оптические спектры адсорбции магнитных наночастиц/ПВС 10 слоев на стеклянной пластинке. Концентраций ПВС являются: (1) 10^{-6} ; (2) 10^{-5} ; (3) 10^{-4} ; (4) 10^{-3} моль/л

На рисунках видно, поглощение в тонких наногибридных пленках линейно возрастает с ростом числа нанесенных слоев. Такой линейный характер зависимости светопоглощения от количества слоев указывает на однородность тонких пленок в процессе осаждения, что подтверждается и механической стабильностью наногибридных структур полученных тонких пленок поливинилового спирта с магнитными наночастицами.

Заключение

Методом послойной сборки (LBL) подготовлены наногибридные тонкие пленки на основе магнитных наночастиц. Получены оптические спектры адсорбции тонких пленок на основе 5% магнитных наночастиц и водного раствора поливинилового спирта, состоящих из 5 и 10 наногибридных слоев. Анализ оптических спектров светопоглощения показывает однородность и механическую стабильность нанокомпозитных пленок.

Литература

- 1 Nabiyouni G., Schwarzacher W. Growth, characterization and magnetoresistive study of electrodeposited Ni/Cu and Co-Ni/Cu multilayers // J. Cryst. Growth. – 2005. – Vol.275, №1-2. – P. 1259.
- 2 Ranjbar M., Ahadian M.M., Irajizad A., Dolati A. The effect of the Cr and Mo on the surface accumulation of copper in the electrodeposited Ni-Fe/Cu alloy films // Mater. Sci. Eng. B. – 2006. – Vol.127, №1. – P.17.
- 3 Kotov N. A., Dekany I., Fendler J. H. Layer-by-Layer Self-Assembly of Polyelectrolyte-Semiconductor Nanoparticle Composite Films. // J. Phys. Chem. – 1995. – №99. – P.13065-13069.
- 4 Carrara M., Kakkassery J. J., Abid J.-P., Fermin D. J. Modulation of the Work Function in Layer-by-Layer Assembly of Metal Nanoparticles and Poly-L-Lysine on Modified Au Surfaces. // Chem. Phys. Chem. – 2004. – №5. – P.571-575.
- 5 Halaoui L.I. Photoelectrochemistry in Aqueous Media at Polyacrylate-Capped Q-CdS Assembled in Polyelectrolyte Matrix on Electrode Surfaces. // J. Electrochem. Soc. – 2003. – Vol.150. – P.455-460.
- 6 Ulman A. An Introduction on Ultrathin Films, from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. – Academic Press: Boston, 1991.
- 7 Hojeij M., Su B., Tan Sh., Me' riguet G., Girault H.H. Nanoporous Photocathode and Photoanode Made by Multilayer Assembly of Quantum Dots // ACS Nano. – 2008. – Vol.2, №5. – P.984-992.
- 8 Decher, G., Hong, J.-D., and Schmitt, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. // Thin Solid Films. – 1992. – №210-211. – P.831-835.

Г.Қ. Әлімбекова, С.Б. Айдарова, С.Ш. Құмарғалиева, Қ.Б. Мұсабеков, И.Декани, М.О.Исахов
Магнитті нанобөлшектер негізіндегі жұқа қабыршықтар

Бұл жұмыста қабатты құрастыру әдісімен магнитті нанобөлшектер негізіндегі жұқа қабықшалар алынды. Магнитті бөлшектер және поливинил спиртінің сулы ерітіндісі негізінде алынған наногибридті құрылымды жұқа қабықшалардың абсорбциясы зерттелді. 5 және 10 наногибридті қабаттардан тұратын 5% магнитті бөлшектер және поливинил спиртінің сулы ерітіндісі негізінде алынған жұқа қабықшалардың абсорбциясының оптикалық спектрлері алынды. Жарық жұтудың оптикалық спектрлері наногибридті қабаттардың біркелкі және механикалық тұрақты екенін көрсетеді.

Кілттік сөздер: жұқа қабыршықтар, магнитті бөлшектер, поливинил спирті, абсорбция, оптикалық спектр, наногибридті қабат.

G.K. Alimbekova, S.B. Aidarova, S. Sh. Kumargalieva, K.B. Musabekov, I.Dekany, M.O. Isakhov
Thin films on the basis of magnetic nanoparticles

The present work is to study the adsorption of magnetic nanoparticles in the structure of nanohybrid films by layer-by-layer (LbL) method. Obtained by UV-VIS absorption spectra of 5% magnetic nanoparticles and the aqueous solution polyvinyl alcohol consisting of 5 and 10 nanohybrid layers. Analysis of the optical absorption spectra shows the homogeneity and mechanical stability of the nanohybrid films.

Keywords: thin films, magnetic nanoparticles, polyvinyl alcohol (PVA), UV-VIS absorption spectra, nanohybrid films.

УДК 665.245 : 547.279.3

К.И.Дюсенғалиев, Т.П.Сериков, Д.К.Кулбатыров, А.К.Шахманова, Р.Г.Мендыбаев,
А.К.Дюсенғалиев, З.А.Куанғалиев

Атырауский институт нефти и газа, Казахстан, г.Атырау
E-mail: kiodyusengaliev@mail.ru

Получение несимметричных дисульфидов на базе метилтиола – пример использования наноструктуры элементной серы

На базе метилтиола и наноструктуры элементной серы рассмотрены методики получения несимметричных органических дисульфидов. Разработанный авторами способ получения метилэтилдисульфида с выходом 99 масс. % защищен инновационным патентом РК.

Ключевые слова: метилтиол, синтез, метилэтилдисульфид, дисульфиды, физико-химические характеристики

Одной из наиболее привлекательных сфер несырьевого сектора является нефтехимическая отрасль. С каждым годом она обретает все большие темпы роста в мире, поскольку производит продукцию конечного потребления. Необходимо подчеркнуть, что высокие экономические результаты обеспечивает именно комплексное использование нефтегазовых ресурсов.

Инновационный сценарий развития нефтехимии базируется на масштабном росте инвестиций, технологической модернизации производства, внедрении ресурсо- и энергосберегающих технологий, освоении новой высокотехнологичной продукции. Компенсация негативных последствий роста цен на сырье и энергоресурсы обеспечивается улучшением качества продукции и снижением ее себестоимости за счет технологического обновления производства и внедрения новых технологий [1]. Этот путь предусматривает привлечение прямых иностранных инвестиций, закупку лицензий на высокоэффективные новейшие технологии, концентрацию инновационной деятельности на разработке и внедрении безотходных технологических процессов с ограниченным количеством операций и глубоким переделом исходного сырья. Предполагается развитие нанохимии, интегрирующей последние достижения физики, химии и биологии [2].

В связи с вовлечением в переработку меркаптано-содержащего нефтяного сырья Западного Казахстана (Тенгиз, Жанажол, Карачаганак и др.) появляется мощный сырьевой источник получения низкокипящих природных тиолов на длительную перспективу.

Исключительно важным наряду с этим является и решение экологических проблем, возникающих при добыче, транспортировке и переработке углеводородного сырья Западного Казахстана.

Разнообразные по структуре тиолы нашли применения в качестве фармацевтических препаратов, ускорителей вулканизации каучуков, стабилизаторов полимерных материалов и др. [3-7].

В настоящее время в зарубежной промышленности тиолы производятся синтетическим путем, поэтому стоимость их велика. Следует указать, что объем синтетических тиолов в развитых странах составляет более 150 тыс. т/год и ежегодный прирост их производства – примерно 7 % [8].

Наиболее важной областью применения тиолов является также вовлечение их в различные реакции тонкого органического синтеза. Лабильность связей S-H и C-S, их способность расщепляться под действием как нуклеофильных, так и электрофильных реагентов, наличие реакционного центра с серой переменной валентности, все это делает тиолы ценными соединениями, широко используемыми в тонком органическом синтезе [9].

Республика Казахстан, обладая крупными углеводородными ресурсами, являющимися важнейшим стратегическим многокомпонентным нефтехимическим сырьем, не располагает современными технологически увязанными нефтехимическими производствами, которые позволили бы ей выйти на мировой рынок в качестве конкурентоспособного производителя продукции нефтехимии [10-13].

Наиболее значительный по содержанию в нефтях и газоконденсатах первый представитель класса тиолов - метилтиол представляет собой газ - не выпускается промышленностью в виде чистого реактива и поэтому рассмотрены различные способы его получения в лабораторных условиях для дальнейших исследований.

Экспериментальная часть

Авторы настоящей работы выбрали способ, предложенный F. Arndt, так как по этому способу получается практически чистый газ, не содержащий других примесей, кроме аммиака, полностью удаляемого при промывании газа раствором серной кислоты. Выход метилтиола составляет около 90 %.

Полученный сконденсированный метилтиол практически достаточно чист и может быть использован для целей синтеза [14].

Отсутствие в литературе способов синтеза метилэтилдисульфида (МЭДС) с высокими выходами [15,16] и его наличие в составе «дисульфидного масла» Тенгизского ГПЗ [13] вызвал значительный интерес с точки зрения разработки перспективного способа синтеза МЭДС на основе экологически опасных метилтиола и элементной серы (тщательно раздробленной в агатовой ступке, дважды перекристаллизованной из абс. бензола - в виде игольчатых кристаллов [17]) .

Результаты и их бсуждение

Способ получения несимметричных органических дисульфидов с заданными свойствами.

Использование активных соединений серы в органическом синтезе для получения полезных продуктов остается основной проблемой химической переработки углеводородного сырья.

Одной из важнейших задач препаративной органической химии является поиск и разработка методов увеличения реакционной способности реагентов. Очевидно, что нахождение таких способов привел бы не только к значительному сокращению времени получения тех или иных продуктов органического синтеза, но сделало бы доступным целый ряд новых, пока еще неизвестных веществ. В этой связи в последние годы наряду с традиционными методами увеличения реакционной способности реагентов (использование катализаторов, инициаторов и т.д.) все более широкое применение находят нетрадиционные методы, базирующиеся на тех или иных особенностях реакционного центра.

Нами воспроизведена удобная методика синтеза метилтиола и его образование подтверждена синтезом МЭДС [17] с выходом 99 масс. %, физико-химические характеристики которого полностью соответствуют литературным данным [18].

Особый интерес вызывают реакции МЭДС не только тем, что он в значительном количестве обнаружен в составе ДСМ, но и тем, что роль несимметричных дисульфидов в ряду биологически активных соединений велика, и наконец, в молекулах серных красителей S-S группа также находится в несимметричном окружении.

Предлагаемый нами способ получения несимметричных дисульфидов [17] относится к химической промышленности и может быть использовано для получения целевого продукта – несимметричного органического дисульфида (с разными органическими радикалами), например метилэтилдисульфида, - используемого в качестве многофункциональной присадки к маслам и топливам, экстрагента металлов, пестицида.

В таблице приведены физико-химические характеристики дисульфидов, полученные авторами на основе метилтиола и элементной серы по известным методикам [15-19] как один из путей сочетания метилтиола и серы в синтезе несимметричных органических дисульфидов - потенциально обладающих свойствами экстрагентов металлов, присадок к смазочным маслам и др.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики несимметричных дисульфидов

| Дисульфиды | Выход, масс. % | T _{кип.} , °C (мм.рт.ст.) | $\frac{20}{n_d}$ |
|--|----------------|---------------------------------------|------------------|
| CH ₃ S-SC ₂ H ₅ | 99 | 138-139 | 1.4280 |
| CH ₃ S-SC ₈ H ₁₇ | 33 | 69 (0.1) | 1.5100 |
| CH ₃ S-SCH ₂ C ₆ H ₅ | 30 | 66 (20) | 1.6010 |

Необходимо подчеркнуть, что только использование наноструктуры серы [17] приводит к получению МЭДС с выходом 99 масс. % (см. таблицу).

Несомненно, что в условиях сокращения разведанных запасов и объемов углеводородного сырья, продолжающегося экономического кризиса интерес промышленности к производству серы, продуктов на ее основе и выявления области их применения будут только расширяться.

Литература

- 1 Артемов А.В., Брыкин А.В., Иванов М.Н. и др.// Российский хим. журн. – 2008. – Т.5, №4 – С.4.
- 2 Сергеев Г.Б. // Ж. Наука и технологии в промышленности – 2004. – №3-4 – С.62
- 3 Мелентьева Г.А. Фармацевтическая химия. - М.: Медицина, 1968. – 414 с.
- 4 Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации каучуков. – Л.: Химия, 1972. –241 с.
- 5 Блох Г.А. В кн. Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для кластеров. – Л.: Химия, 1973. – С.25.
- 6 Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. – Л.: Химия, 1972. – 544 с.
- 7 Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Моджибовский А.С. Технология органических соединений серы. - М.: ООО "Издательский центр" Техинформ "МАИ". 2001. – 76 с.
- 8 Шарипов А.Х. Меркаптаны из газоконденсатов и нефтей // Химия и технология топлив и масел, 2002. – №4. – С. 50.

- 9 Дюсенғалиев А.К. Природные меркаптаны Тенгизского месторождения: синтез, свойства, применение. Атырау: АИНГ, 2007. – 92 с.
- 10 Сериков Т.П., Оразбаев Б.Б. Технологические схемы переработки нефти и газа в Казахстане (часть 1) /Под ред. акад. Сюняева З.И. – Атырау.: КазПТИ, 1993. – 116 с.
- 11 Сериков Т.П., Джусупова А.А. Технологические схемы переработки нефти и газа в Казахстане. Часть 3.- Алматы.: ТОО «Эверо», 2000. – 188 с.
- 12 Сериков Т.П. Перспективные технологии нефтей Казахстана.- Алматы.: Гылым. 2001. – 276 с.
- 13 Сериков Т.П., Дюсенғалиев А.К. Органические дисульфиды: свойства, выделение, применение. Монография. – Алматы: ТОО «Эверо», 2010. – 164 с.
- 14 Сериков Т.П., Дюсенғалиев А.К., Кулбатыров Д.К. и др. // Журн. нефть и газ. – 2009. – №6. – С. 63.
- 15 Кулиев А.Б., Зейналова Г.А., Гасанов М.С. и др. // Журн.орг.хим. – 1978. – Т.14, №3. – С. 661.
- 16 Кулиев А.М., Кулиев Б.А., Зейналова Г.А. и др. // Нефтехимия. – 1977. – Т. 17, № 3. – С. 464.
- 17 Инновационный патент №23979 РК на изобретение. Способ получения несимметричных органических дисульфидов // Сериков Т.П., Дюсенғалиев А.К., Кулбатыров Д.К., Мендыбаев Р.Г., Дюсенғалиев К.И.
- 18 Предварительный патент № 12-2/3433 РК от 14. 07.2006 г. / Дюсенғалиев К.И., Сериков Т.П., Баймиров М.Е., Бисенов А.З.
- 19 Сериков Т.П., Дюсенғалиев А.К., Куанғалиев З.А. // Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2007: Международная научно-практическая конференция (Уфа, 22 мая 2007г.): Материалы конференции. – Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2007. – С. 263.

К.И. Дүйсенғалиев, Т.П. Сериков, Д.К. Құлбатыров, А.Қ. Шахманова, Р.Г. Мендібаев,
А.К. Дүйсенғалиев, З.А. Қуанғалиев

Метилтиол негізінде симметриялық емес органикалық дисульфидтерді алу - нано-құрылымды элементтік күкіртті қолданудың мысалы

Метилтиол және нано-құрылымды элементтік күкірттің негізінде симметриялық емес органикалық дисульфидтерді алудың әдістемелері қарастырылған. Авторлармен 99 масс. % шығымы бар метилэтилдисульфидті алу әдісі ҚР инновациялық патентімен қорғалған.

Кілттік сөздер: метилтиол, синтез, метилэтилдисульфид, дисульфиды, физика-химиялық сипаттамалар.

K.I. Dyusengaliev, T.P. Serikov, D.K. Kulbatyrov, A.K. Shakhmanova, Z.A. Mendybaev, .K. Dyusengaliev,
Z.A. Kuangalyev

Production of asymmetric disulfides based metilthiol - example of nano-structure of elemental sulfur

The methods of obtaining of asymmetric organic disulfides on the basis of metylthiol and nanostructures of elemental sulfur are discussed. The way of preparation of metyletyldisulfide with the release of 99 % was protected by the innovative patent of RK.

Keywords: methylthiol, synthesis, methyletyldisulfide, disulfide, phisical chemical characteristics.

УДК 543.632.495:53

^{1,2}А.Н. Гурин, ²М.М. Буркитбаев, ¹Е.Т. Чакрова, ^{1,3}В. Медведева, ¹Т.В. Морозова

¹Институт Ядерной Физики, Казахстан, г. Алматы

²Казахский национальный университет им. аль – Фараби, Казахстан, г.Алматы

Изучение разделения изотопов лютетия и иттербия методом цементации

В работе представлены расчетные и экспериментальные данные по наработке и выделению безносительного лютетия – 177 из иттербия, облученного на реакторе ВВР-К. Применили метод цементации иттербия амальгамой натрия. Изучено: получение амальгамы натрия и цементация иттербия амальгамой натрия. Определены оптимальные параметры получения амальгамы натрия заданной концентрации. Изучены: зависимость концентрации натрия в амальгаме от времени электролиза; влияние объема электролита на концентрацию натрия в амальгаме; влияние промывки амальгамы водой на концентрацию натрия в амальгаме. Исследована зависимость коэффициента разделения лютетия – 177 и иттербия от концентрации ацетат-

ионов при различных рН рабочего раствора и содержания натрия в амальгаме. Отработан метод контроля концентрации натрия в амальгаме титриметрическим методом.

Работа проводилась в Институте Ядерной Физики. Нароботка ^{177}Lu из Yb производилась на реакторе ВВР-К. Эксперимент проведен в Научно-техническом центре радиохимии и производства изотопов (НТЦ РПИ).

Ключевые слова: изотопы лютеция, изотопы иттербия, метод цементации, разделение изотопов, амальгама натрия.

В Послании Главы государства народу Казахстана от 28 февраля 2007 года «Новый Казахстан в новом мире» в числе важнейших направлений внутренней и внешней политики отмечена необходимость развития электроэнергетических ресурсов и создания основ атомной энергетики.

Проблемы обеспечения надежных поставок апробированных радиоизотопов для устойчивых медицинских и промышленных применений, а также разработки новых видов продукции, удовлетворяющих появляющимся новым требованиям, остаются актуальными во всем мире [1].

По смертности в мире онкологические заболевания стоят на третьем месте после травм и сердечно - сосудистых заболеваний. В Казахстане ежегодно увеличивается число пациентов нуждающихся в радионуклидной терапии. Раньше они выезжали на лечение в другие регионы, теперь терапия становится доступнее и в Казахстане [2].

Среди большого числа γ -излучающих изотопов, используемых в радионуклидной терапии, ^{177}Lu занимает особое место благодаря своим ядерно-физическим характеристикам. Так, максимальная энергия γ -частиц 496 кэВ обеспечивает оптимальную глубину проникновения в опухоли малых размеров, наличие низкоэнергетического гамма-излучения позволяет оценить накопление радиофармпрепаратов (РФП) и динамику лечения, а сравнительно долгий период полураспада (6,7 дня) позволяет транспортировать РФП на большие расстояния.

Материалы и методы

Расчет наработки лютеция – ^{177}Lu проводили, используя уравнение:

$$A = \sigma \Phi m [1 - e^{-0.693 \cdot t_{обл} / T_{1/2}}]$$

где

$t_{обл}$ — время облучения,

Φ — плотность потока бомбардирующих частиц ($\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$),

σ — сечение реакции (барн),

m — количество стабильного изотопа в облучаемой пробе.

Таблица 1 – Данные об изотопном составе природного иттербия

| Изотоп | Yb-168 | Yb-170 | Yb-171 | Yb-172 | Yb-173 | Yb-174 | Yb-176 |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Содержание в природном образце, % | 0,12 | 2,98 | 14,09 | 21,68 | 16,10 | 32,02 | 12,99 |

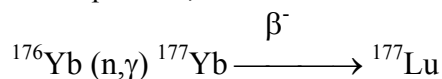
Таблица 2 – Радионуклиды, образующиеся при облучении иттербия тепловыми нейтронами реактора ВВР-К

| Материал мишени | Продукт реакции | Период полураспада а продукта реакции | Цепочка распада радионуклида (продукта реакции) | Способ распада, энергия в кэВ [3,4] | |
|-------------------|--------------------|---------------------------------------|---|--|---|
| | | | | γ -частицы | γ -излучение |
| ^{176}Yb | ^{177}Yb | 1,9 ч. | $\rightarrow ^{177}\text{Lu}[6,71\text{дня}] \rightarrow ^{177}\text{Hf}$ | 1400 (87%) 1280 (2%) 1250 (7%) 160 (4%) | 1240 (27), 1120 (4) 1090 (30), 950(6) 148 (100), 140 (<10) 119 (~25) |
| | ^{177m}Yb | 6,41 с. | $\rightarrow ^{177}\text{Yb}[1,9\text{ч.}] \rightarrow ^{177}\text{Lu}[6,71\text{дня}] \rightarrow ^{177}\text{Hf}$ | | 445; 228; 104 |

| | | | | | |
|-------------------|---------------------------|-----------|--|----------------------------------|---|
| ^{168}Yb | ^{169}Yb | 30,7 дня | $\rightarrow ^{169}\text{Tm}$ | ЭЗ – 19% | 307,7 (18), 261,0 (8) 240,4 (1), 97,94(51) 177,24 (31), 130,53(15) 118,20 (2,6) 109,78 (22) 93,60 (4,4), 63,12 (65) 20,75; 8,42 |
| ^{174}Yb | ^{175}Yb | 4,19 дня | $\rightarrow ^{175}\text{Lu}$ | 468(80%) 350 (5%) 72 (15%) | 396,1 (100) 282,57 (62) 251,3 (3,8) 144,85 (5,9) 137,65 (2,2) 113,81 (31) |
| | $^{175\text{m}}\text{Yb}$ | 0,0682 с. | $\rightarrow ^{175}\text{Yb}[4,19\text{дня}] \rightarrow ^{175}\text{Lu}$ | | |
| ^{177}Yb | ^{178}Yb | 74 мин. | $\rightarrow ^{178}\text{Lu}[24,4\text{ мин.}]$ $\rightarrow ^{177}\text{Hf}$ | 600 | 391; 348; 25 |

В результате облучения тепловыми нейтронами мишени из иттербия максимальная наработка удельной активности изотопа иттербия – ^{177}Yb .

Для проведения исследований ампулу с хлоридом иттербия природного изотопного состава облучали на реакторе ВВР-К потоком нейтронов $1,4 \cdot 10^{14} \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$:



Облученный образец выдерживали для накопления лютеция и растворяли в соляной кислоте. Концентрация иттербия 0,025 мг/мл.

Экспериментальное измерение активности иттербия и лютеция составляет 85 % от теоретически рассчитанной, полученный раствор использовали для проведения разделения. Активность лютеция и иттербия измеряли на γ – спектрометре с коаксиальным детектором из высокочистого германия в диапазоне энергий от 50 до 2000 кэВ.

Амальгаму натрия готовили электролизом 5 М раствора NaOH с использованием в качестве катода металлической ртути (рисунок 1). Анодом служила платиновая пластинка.

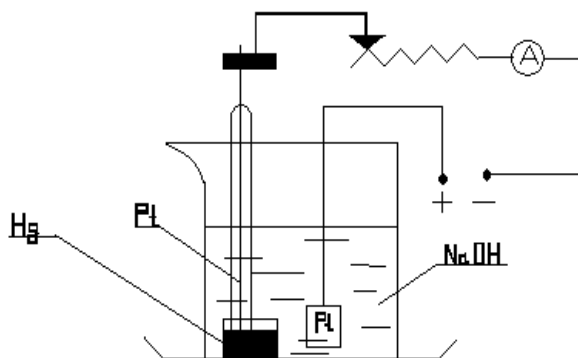


Рисунок 1 – Установка для получения амальгамы

Экспериментально были определены оптимальные электрохимические параметры получения амальгамы натрия определенной концентрации. Плотность тока 0,5-1,0 А, напряжение 12 В. Перемешивание проводилось барботированием воздуха через электролит.

Полученную амальгаму промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой.

Концентрацию натрия в амальгаме определяли методом титрования.

Процесс цементации иттербия амальгамой натрия проводили по методикам А.Ф. Новгородова с сотр. [4-6].

В рабочий раствор добавляли раствор облученного иттербия, ацетат натрия и создавали рН 3,5.

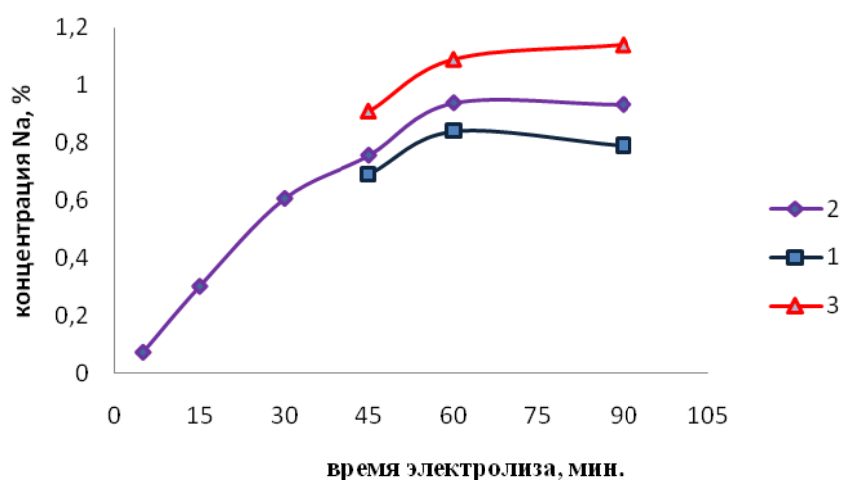
Процесс цементации проходили следующим образом: во флакон с рабочим раствором приливали точное количество амальгамы натрия и перемешивали флакон в течение 5 минут.

Коэффициент разделения определяли по уменьшению активности иттербия-175 в рабочем растворе до и после проведения процесса цементации.

Результаты и их обсуждение

Были определены оптимальные параметры получения амальгамы натрия определенной концентрации, которая в дальнейшем используется для отделения больших количеств иттербия от лютеция методом цементации.

Результаты опытов по изучению зависимости концентрации натрия в амальгаме от времени электролиза, представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка, линейная зависимость концентрации натрия в амальгаме от времени проведения электролиза сохраняется до концентрации натрия около 0,65 вес. %, до этого значения амальгама гомогенна. При концентрациях натрия выше 0,65 вес. % в амальгаме отчетливо видны разные фазы амальгамы: вязкая фаза, жидкая (текучая) фаза и смешанная. Определяли концентрацию натрия во всех видимых фазах, разница между самой вязкой фазой и самой жидкой фазой около 0,25 вес. % Na. На рисунке 3 представлены результаты определения натрия в жидкой фазе амальгамы, вязкой и смешанной. Для дальнейшей работы использовали гомогенную амальгаму с концентрацией до 0,65 вес. % Na.



1- жидкая фаза, 2 – смешанная фаза, 3 – вязкая фаза

Рисунок 2 – Зависимость концентрации натрия в амальгаме от времени электролиза

Условия: напряжение -12 В, плотность тока- 1,0 А. Отношение объема электролита к объему ртути 6:1.

В работе изучался процесс цементации иттербия амальгамой натрия из ацетатных растворов для определения оптимальных параметров данного процесса.

Основой изучения зависимости коэффициента разделения от концентрации ацетат-ионов стали работы А.Ф. Новгородова, где указывается, что цементация проходит с 95 – 97% результатом, в том случае если, количество натрия в амальгаме в начале цементации эквивалентно или больше количеству кислоты в растворе. Так как цементация иттербия амальгамой натрия происходит в присутствии ацетат-ионов, в работе определен диапазон концентраций ацетат - ионов, при которой иттербий максимально переходит в амальгаму. Для амальгамы с концентрацией натрия - 0,44 вес. % - этот диапазон равен 0,19М-0,56 М.

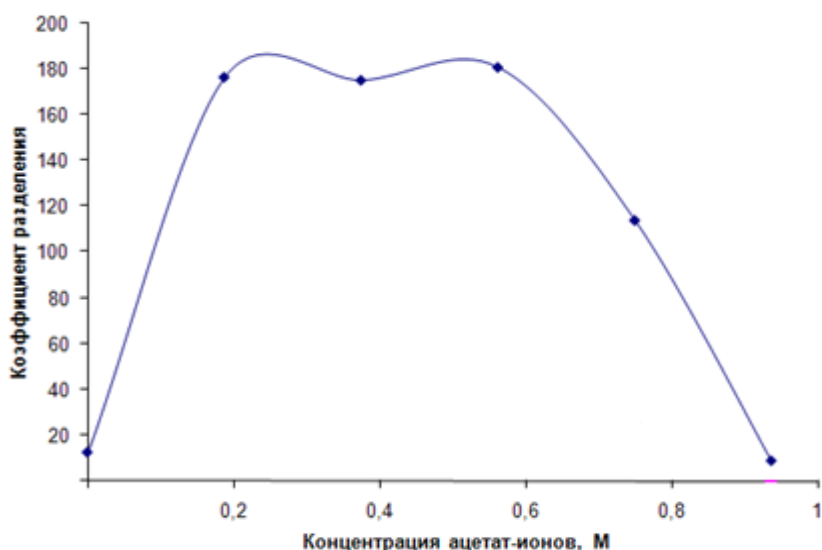


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента разделения от концентрации ацетат-ионов при 3,5 pH рабочего раствора.

Условия опыта: концентрация натрия в амальгаме -0,44 вес.%, время цементации – 5 мин; концентрация иттербия в рабочем растворе – 0,42 мкг/мл.

На рисунке 4 представлены зависимости коэффициента разделения от концентрации ацетат-ионов для амальгамы с концентрацией натрия – 0,44 и 0,56 вес.%. Как видно из рисунка, диапазон концентраций ацетат-ионов, при которой цементация иттербия происходит в большей степени, для данных концентраций натрия в амальгаме различен, при 0,44 вес. % натрия - 0,19М-0,56 М, при 0,56 вес. % натрия - 0,56М – 0,95М. Степень цементации (коэффициент разделения) при 0,56 вес. % натрия выше, около 200, при 0,44 вес. % Na – около 175.

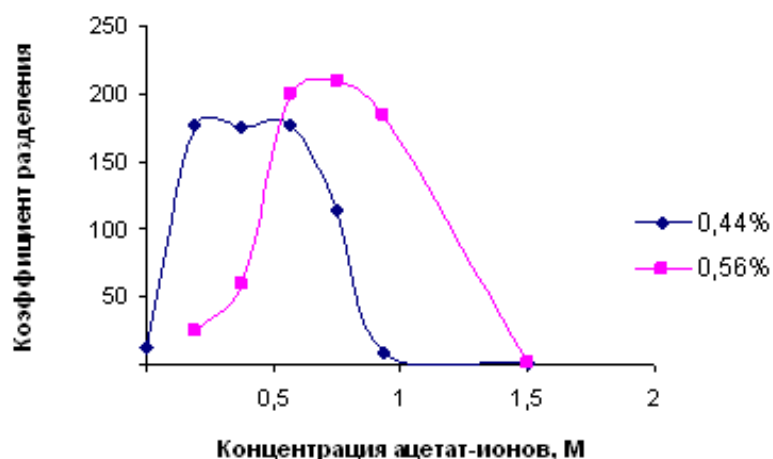


Рисунок 4 – Зависимость коэффициента разделения от концентрации ацетат - ионов при различной концентрации Na в амальгаме

Условия опыта: pH рабочего раствора 3,5; время цементации – 5 мин.; концентрация иттербия в рабочем растворе – 0,42 мкг/мл.

Выводы

1. Определены оптимальные параметры проведения цементации ионов иттербия амальгамой натрия в ацетатной среде: объем амальгамы 2 мл, требуемая для цементации, pH рабочего раствора

3,5, концентрация натрия в амальгаме 0,5-0,57 вес. %, концентрация ацетат-ионов в рабочем растворе в пределах 0,56М-0,95 М.

2. Коэффициент разделения за одну цементацию составляет более 200.

Литература

- 1 Вестник НЯЦ РК. //Выпуск 4(40), НЯЦ РК – 12. – 2009 – Р. 110.
- 2 <http://www.today.kz/ru/news/medicine/2011-06-21/45945>
- 3 Lebedev N., Novgorodov A., Misiak R., Jorg Brockmann and Frank Rosch “Radiochemical separation of no-carrier-added ^{177}Lu as produced via the $^{176}\text{Yb} (n,\gamma) ^{177}\text{Yb} \longrightarrow ^{177}\text{Lu}$ process”. Applied Radiation and Isotopes. // Vol. 53, Issue 3 – 2000. – Р. 421-425.
- 4 Новгородов А.Ф., Халкин В.А., Чуан-Пэнь В. Цементация амальгамой натрия микроколичеств радиоактивных изотопов редкоземельных элементов в состоянии, свободном от носителя, из ацетатных растворов. // Радиохимия - 1966 – Т. 8, №. 3. – С. 347-352.
- 5 Новгородов А.Ф., Халкин В.А. Применение амальгамы натрия для быстрых разделений радиоактивных изотопов РЗЭ без носителя.// Радиохимия. – 1968. – Т. 10, № 5. – С. 554-557.
- 6 Мусина А.С., Ланге А.А., Бухман С.П. Исследование устойчивости амальгамы натрия в некоторых спиртах. // Известия АН КазССР, серия химическая. – 1980. – № 2 – С. 21-24.

А.Н. Гурин, М.М. Бүркітбаев, Е.Т. Чакрова, З.В. Медведева, Т.В. Морозова
Цементтеу әдісімен лютеций және иттербий изотоптарының бөлуін зерттеу

Жұмыста натрий амальгамасымен иттербийді цементтеу әдісімен Lu – 177-ні Yb – 175-тен тазартуды зерделеу бойынша эксперименттік деректері ұсынылған, келесіде радифармпрепаратты алумен иттербий мен лютецийдің технологиялық бөліну сатылары анықталған. 2 саты зерделенді: натрий амальгамасын алу және натрий амальгамасымен иттербийді цементтеу, сонымен бірге амальгамадағы натрий концентрациясының электрыдырау уақытынан тәуелділігі, амальгамадағы натрий концентрациясына электролит көлемінің әсер етуі, амальгамадағы натрий концентрациясына амальгамды сумен шаюдың әсер етуі, жұмысшы ерітіндінің әртүрлі рН бөліну коэффициентінің ацетат-иондар концентрациясынан тәуелділігі, амальгамадағы натрийдің әртүрлі концентрациясында бөліну коэффициентінің ацетат-иондар концентрациясынан тәуелділігі зерделенді, белгілі концентрациялы натрий амальгамасын алудың оңтайлы параметрлері анықталды, амальгамадағы натрийдің мөлшерін бақылаудың әдістері жұмысталды. Жұмыс Ядролық физика институтында жүргізілді, онда ^{176}Yb -дан ^{177}Lu өндіру ССР-Қ реакторында жүзеге асырылды. Эксперимент Радифармпрепараттар және изотоптар өндіру ғылыми-техникалық орталығында (РИО ФТО) жүргізілді.

Кілттік сөздер: лютеций изотоптары, иттербий изотоптары, цементтеу әдісі, изотоптарды бөлу, натрий амальгамасы.

A.N.Gurin, M.M.Burkitbaev, E.T.Chakrova, Z.V.Medvedeva, T.V.Morozova
Study of separation of isotopes of lutetium and ytterbium by cementation methods

The paper presents experimental data on the study of Lu – 177 cleaning from Yb – 175 by the method of sodium amalgam cementation of ytterbium, with the defined process stages of ytterbium and lutetium separation with the following radiopharmaceutical production. Two stages have been studied: formation of sodium amalgam and sodium amalgam cementation of ytterbium, also the dependence of sodium concentration in amalgam from electrolysis time, effect of electrolyte volume on sodium concentration in the amalgam, effect of washing the amalgam with water on sodium concentration in amalgam, dependence of separation coefficient from acetate-ions concentrate at various pH of process solution, dependence of separation coefficient at various sodium concentrates in amalgam have been studied, the optimal parameters of sodium amalgam formation of certain concentrations were defined, the method to control the content of sodium in the amalgam was developed in practice. The work was performed in the Institute of Nuclear Physics, where ^{177}Lu recovery from ^{176}Yb was made in WWR-K reactor. The experiment was conducted in Scientific-Technical Center of Radiopharmaceuticals and Isotopes Production (STC RPI).

Keywords: isotope of lutetium, isotopes of ytterbium, cementation method, separation of isotopes, sodium amalgam

Особенности первичной функционализации и анализа поверхности ПЭТФ нанопористых трековых мембран

Направленная модификация полимерных трековых мембран открывает обширные возможности для разработки мембранных фильтров с улучшенными характеристиками, стимул-чувствительных мембран и элементов наносенсорики на их основе. Эффективность проведения химических трансформаций с концевыми функциональными группами напрямую зависит от полноты стадии первичной функционализации ПЭТФ. В работе проведен критический анализ условий окисления и методов анализа поверхности полиэтилентерфталат (ПЭТФ) трековой мембраны (ТМ) и приводятся экспериментальные данные процесса получения СООН-насыщенных ПЭТФ ТМ. Рассматривается изменение количественных характеристик исходных и модифицированных мембран.

Ключевые слова: трековые мембраны, химическая модификация, индекс карбоксильных групп, ИК-, УФ-спектроскопия.

Введение

Полиэтилентерфталат (ПЭТФ) – полимерная пленка является одним из наиболее используемых и востребованных материалов в производстве ядерных трековых мембран (ТМ). Относительная дешевизна лавсана в сочетании с физико-химическими свойствами, обеспечили трековым мембранам на его основе широкое прикладное применение. К неоспоримым преимуществам ПЭТФ можно отнести механическую прочность, твердость, усталостную прочность при повышенной температуре, высокую температуру стеклования. Несмотря на невысокую адгезию, плохую смачиваемость и низкую биосовместимость, данный полимер является идеальным стартовым материалом для проведения дальнейшей функционализации поверхности [1].

Химическое травление ТМ облученной ускоренными тяжелыми ионами инертных газов (Ar, Kr, Xe и т.д.) в некоторой степени может рассматриваться в качестве стадии пре-функционализации поверхности трековых мембран.

Щелочной гидролиз ПЭТФ ТМ в зависимости от условий постхимической обработки образцов может реализоваться в двух направлениях [2]:

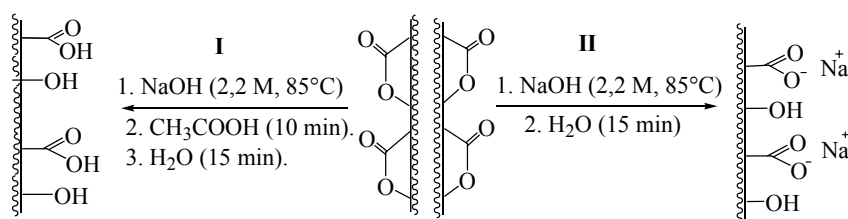


Рисунок 1 – Образование СОО⁻Na⁺ (I) и СООН (II) форм поверхности ПЭТФ пленки в результате реакции щелочного гидролиза

При реализации первого направления происходит электростатическое взаимодействие между катионами щелочных агентов и СОО⁻ карбоксилат-анионами на поверхности и в треках ПЭТФ. Нейтрализация избытка щелочи путем промывания образцов ПЭТФ в растворе уксусной кислоты обеспечивает протонирование карбоксилат-ионов с образованием карбоксильных групп на поверхности и в треках полимера (направление II).

Однако, необходимо учитывать тот факт, что реализация ковалентной прививки путем конденсации возможно в случае наличия как карбоксильных, так и гидроксильных функциональных групп [3,4]. Тогда перед исследователем встает вопрос: какая из функциональных групп может быть более эффективна для последующих трансформаций?

Кислотно-функционализированная поверхность ПЭТФ может быть достаточно легко получена путем селективного окисления ОН-группы в СООН. Гидрокси-насыщенная поверхность ПЭТФ может быть получена при селективном восстановлении карбоксильных групп или через трансэтерификацию с двуатомными спиртами, например, с этиленгликолем [5]. Обширные результаты исследований реакции окисления ПЭТФ ТМ представлены в работе [6]: приводятся данные об использовании нижеприведенных систем окислителей ПЭТФ: окись хрома (VI) в ледяной уксусной кислоте, разбавленная серная кислота в ацетоне, пиридинум дихромат в среде диметилформамида, перманганат калия в разбавленном растворе серной кислоты, водные растворы трихлоруксусной и трифторуксусной кислот. Показано, что максимальная конвертация $\text{OH}^- \rightarrow \text{COOH}$ может быть достигнута при использовании 5% раствора KMnO_4 в 1,25 N H_2SO_4 . Схематично реакцию окисления ПЭТФ можно представить следующим образом (рисунок 2).

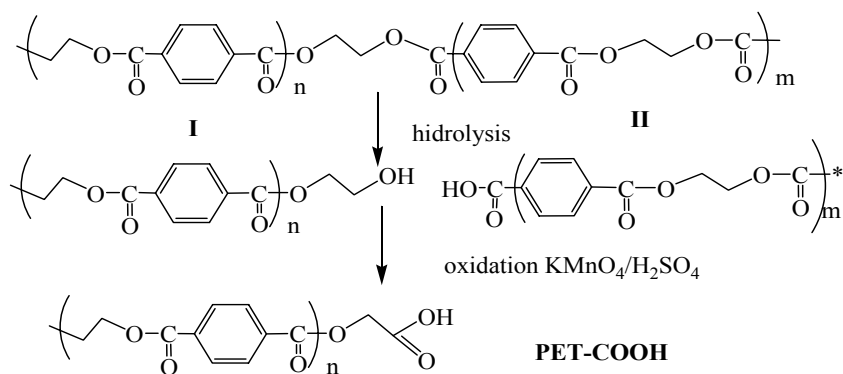


Рисунок 2 – Окисление форм (1) и (2) ПЭТФ ТМ с образованием СООН-насыщенной поверхности

Об эффективности (полноте) протекания процесса окисления судят по изменению концентрации поверхностных кислородсодержащих ОН/СООН-групп. Среди множества предлагаемых в литературе количественных методик хотелось бы выделить общих групп: титрометрические, спектральные методы (ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия), метод рентгеновской фотоэлектронной микроскопии.

В основе фотометрических методов определение концевых гидроксильных групп в составе сложных полиэфигов основано на реакции гидроксильной группы с активным дихлортриазиновым красителем в щелочной среде с последующим изменением интенсивности поглощения избыточного красителя при 596 нм [7]. Концентрацию СООН-групп определяют при помощи красителя толуидинового синего-О (ТВО), который окрашивает депротонированные кислотные остатки на поверхности за счет ионного взаимодействия [8]. Калибровочную кривую строят по уксусной кислоте при 633 нм, СООН-группы определяют из расчета, что 1 моль ТВО взаимодействует с 1 молем карбоксильных групп поверхности пленки. Метиленовый синий в буферном растворе Бриттона-Робинсона (рН 7,1-7,4) образует окрашенное соединение с карбоксильными группами на поверхности полимера; фотометрический анализ в работе [8] проводили при 650 нм.

Весьма информативным экспериментальным методом является рентгеновская фотоэлектронная дифракция XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). Химический состав поверхности ПЭТФ ТМ может быть определен из площади пиков на спектрах с последующей конвертацией соотношений атомных концентраций [9], из которых определяют атомные фракции элементов за исключением водорода мономерной единицы ПЭТФ.

Также плотность функциональных групп может быть определена по количеству вводимых в концевые ОН и СООН-группы заместителей. Распространена методика использования селективных реагентов, содержащих элементы-метки, которых нет в структуре исследуемого полимера и имеющих выраженную высокую интенсивность фотоэлектронных линий.

В работе [10] предложен оригинальный метод двойной метки: использование (L)-[4,5- ^3H]-N-(трифторэтил)лизнамида позволяет исследовать поверхность ПЭТФ пленки микропористых мембран методом жидкостной сцинтилляции (LSC) и фотоэлектронной дифракции (XPS), причем данная комплексная техника анализа позволяет с высокой степенью достоверности качественно и количественно охарактеризовать поверхность полимерной мембраны.

Значение индекса концевых карбоксильных групп может быть определено при помощи ИК-Фурье спектроскопии как соотношение пика наибольшей О-Н связи в СООН-группе при 3290 см^{-1} к

площади пика сравнения при 2970 см^{-1} . При этом необходимо учитывать, что интенсивность полосы поглощения зависит от площади образца, угла контакта анализируемого образца с прибором и эффективной толщины проникновения ИК-пучка [11].

Образование флуоресцентно-активных соединений ($\lambda_{\text{сх}}=594$, $\lambda_{\text{ст}}=620$) окисленной ПЭТФ с тионин ацетатом также является одним из экспресс-методов количественной оценки степени конверсии COOH-групп на поверхности полимерной пленки [12].

Проведенный анализ литературных данных свидетельствует о высоком интересе к качественным и количественным параметрам процесса первичной функционализации поверхности пленочных материалов на основе ПЭТФ, широкий спектр используемых приемов и методов позволяет проводить их адаптацию к имеющимся в резерве исследовательской лаборатории условиям.

Экспериментальная часть

Нами проведены исследования особенностей процесса окисления ПЭТФ ТМ (Hostaphan® RNK-23,0). Образцы ПЭТФ пленок облучали ионами $^{84}\text{Kr}^{15+}$ (энергия 1,75 МэВ/нуклон) на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 АФ ИЯФ НЯЦ РК. Флюенс ионов соответствовал плотности треков $1,0 \cdot 10^6$ пор/ см^2 . После облучения образцы хранились на воздухе при комнатной температуре. Предварительную сенсибилизацию и химическое травление образцов выполняли по стандартной методике, условия которой приведены на рисунке 1. Диаметр пор по данным экстразионной порометрии составил 389 ± 14 нм.

Для окисления образцов ТМ в интервале 10-180 минут использовали систему $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ при условиях, описанных в работе [12]. Содержание COOH групп на поверхности ТМ определяли по реакции с метиленовым синим [8] при длине волны 662 нм, что соответствует максимуму поглощения указанного красителя. Калибровочную кривую строили в диапазоне концентраций 0,1-10,0 мкмоль/л, по уравнению $y=0,0537x - 0,0033$ ($R^2= 0,9977$) определяли содержание COOH-групп на образце размером 1×1 см. ИК-спектры регистрировали Фурье-спектрометром Perkin-Elmer Spectrum BX-II, обработку полученных данных выполняли в программе Spekwin-32.

Результаты и их обсуждение

Анализ ИК-Фурье спектров ПЭТФ дает двойственную информацию: во-первых, каждое положение пика имеет фундаментальное значение для установления молекулярной структуры ИК-активного материала, любое изменение в положение пика в спектре непосредственно относится к изменению прочности или угла связи в молекуле. В сложной полимерной структуре ПЭТ особенно информативным являются $=\text{CO}$, $-\text{CHO}$, $-\text{OH}$ функциональные группы, и т.д.) материала. Во-вторых, изменение интенсивности пиков в ИК-спектре коррелирует с долей данной функциональные группы в исследуемом материале.

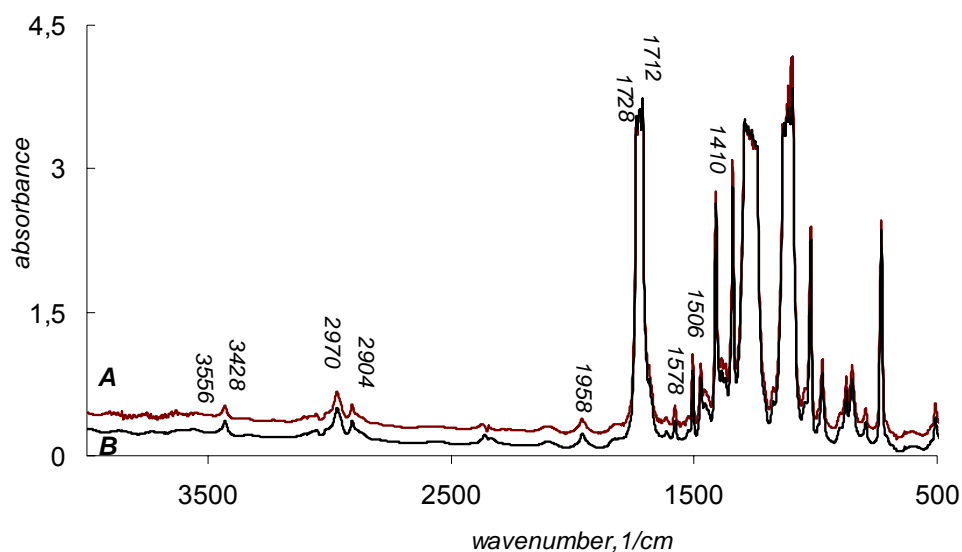


Рисунок 3 – ИК-спектры исследуемых ПЭТФ ТМ: образца исходной пленки (А) и после воздействия окислителей (В)

На ИК-спектре исходной ПЭТФ (рисунок 3А), имеются полосы поглощения характерные для С=О группы (1720 см^{-1}), бензольных циклов ($1578, 1506\text{ см}^{-1}$) метиленовых групп ($2960, 2880, 1440\text{ см}^{-1}$), валентное колебание –С-О– связи сложноэфирных групп (1263 см^{-1}). Имеются полосы поглощения гидроксильных групп (3432 см^{-1}), метиленовых групп (2970 см^{-1}), карбонильных, сложноэфирных групп ($1713, 1292\text{ см}^{-1}$).

Главное отличие между спектрами окисленной и исходной ТМ связано с отношением полос поглощения при $1728\text{ (}\nu\text{ C=O)}$ и $1410\text{ (}\nu\text{ C-H, аромат.) см}^{-1}$. В соответствии с [11] были рассчитаны индексы функциональных групп COOH и OH (Таблица 1) для окисленных образцов ПЭТФ ТМ. Также приводятся значения концентрации карбоксильных групп на единицу площади ПЭТФ ТМ.

Таблица 1 – Изменение содержания концевых кислородсодержащих групп ПЭТФ ТМ

| Образец | [COOH], $\mu\text{M}/\text{cm}^2$ | Индекс COOH | | Индекс OH |
|-------------------|-----------------------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | (A_{3290}/A_{2970}) | $(A_{3545}/A_{3545}+A_{3430})$ | $(A_{1728}/A_{1728}+A_{1712})$ |
| Р ТМ ¹ | – | 0,144 | 0,489 | 0,339 |
| ТМ ² | 0,356±0,08 | 0,402 | 0,492 | 0,453 |
| 30 | 1,442±0,049 | 0,404 | 0,487 | 0,427 |
| 90 | 1,422±0,03 | 0,393 | 0,491 | 0,429 |
| 120 | 1,536±0,1 | 0,410 | 0,494 | 0,432 |
| 150 | 1,525±0,04 | 0,409 | 0,485 | 0,433 |
| 180 | 1,459±0,05 | 0,402 | 0,477 | 0,430 |

Примечание: 1- Радиационно-модифицированный образец ПЭТФ до химического травления; 2- Образец ПЭТФ ТМ после химического травления.

Как видно из представленных данных, значительное увеличение числа карбоксильных групп наблюдается уже после 30 минут окисления, увеличение продолжительности реакции не имеет существенного влияния на эффективность окисления, кроме того, по результатам сканирования поверхности образцов на атомно-силовом микроскопе видно, что длительное воздействие агрессивных сред имеет негативное влияние на морфологию поверхности пленки (рисунок 4).

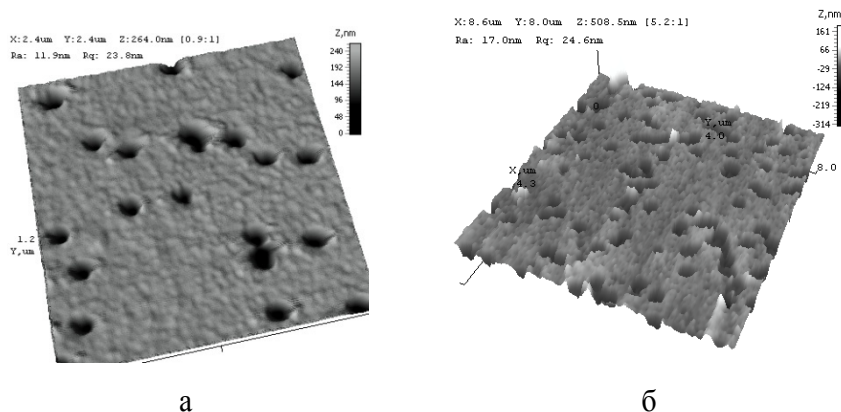


Рисунок 4 – Микрофотографии поверхности исходной ПЭТФ (а) и после обработки окислителем в течение 150 минут (б)

Исследования выполнены в рамках подпроекта «Создание фильтрационных материалов и металлических наноструктур на основе трековых мембран», финансируемого в рамках Проекта Коммерциализации Технологий, поддерживаемого Всемирным Банком и Правительством Республики Казахстан.

Литература

- 1 Chen W., McCarthy T.J. Chemical surface modification of PET // *Macromolecules*. – 1998. – Vol.31. – P. 3648–3655.
- 2 Roux S. Surface-Initiated polymerization from PET // *J. of polymer science*. – 2003. – Vol.41. – P. 1347–1359.
- 3 Dauginet L., Duwez A.-S., Legras R., Demoustier-Champagne S. Surface modification of polycarbonate and poly(ethyleneterephthalate) films and membranes by polyelectrolyte deposition // *Langmuir*. – 2001. – Vol.17. – P. 3952–3957.

- 4 Mougnot P., Marchand-Brynaert J. Reactivity assays of surface hydroxyl chain-ends of poly(ethylene terephthalate) (PET) film and membrane using original 3H- and fluorine labelled derivatization reagents // *Macromolecules*. – 1996. – Vol.29. – P. 3552–3559.
- 5 Papra A., Hicke H.-G., Paul D. Synthesis of peptides onto the surface of PET particle track membranes // *J. of applied polymer science*. – 1999. – Vol.74. – P. 1669–1674.
- 6 Marchand-Brynaert J., Deldime M., Dupont I., Dewez J.-L., Schneider Y.-J. Surface functionalization of PET film and membrane by controlled wet chemistry: chemical characterization of carboxylated surfaces // *J. of colloid and interface science*. – 1995. – Vol.173. – P. 236–244.
- 7 Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А, Анализ конденсированных полимеров. – Москва: Химия, 1984. – 296 с.
- 8 Tiraferri A., Elimelech M. Direct quantification of negatively charged functional groups on membrane surface // *J. of membrane science*. – 2012. – Vol.389. – P. 499–508.
- 9 Mougnot P., Koch M., Dupont I. Surface functionalization of polyethylene terephthalate film and membranes by controlled wet chemistry // *Journal of colloid and interface science*. – 1996. – Vol.177. – P. 162–170.
- 10 Deldime M., Dewez J. Reactivity assay of surface carboxyl chain-ends of PET film and track-etched microporous membranes using fluorine labelled- and/or 3H-labelled derivatization reagents: tandem analysis by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and liquid scintillation counting (LSC) // *Applied surface science*. – 1995. – Vol.90. – P. 1–14.
- 11 Prasad S.G., De A., De U. Structural and Optical Investigations of Radiation Damage in Transparent PET Polymer Films. // *International Journal of Spectroscopy*. – 2011. – Article ID 810936.
- 12 Geismann C., Ulbricht M. Photoreactive functionalization of PET track-etched pore surface with "smart" polymer systems // *Macromolecular chemistry and physics*. – 2005. – Vol.206. – P. 268–281.

А.Ю. Антонов, А.А. Машенцева, Е.Г. Горин

ПЭТФ наноқуысты тректі мембраналарының алғашқы функционализациясының және бетті талдау ерекшеліктері

Полимерлі тректі мембраналардың бағытталған модификациясы қасиеттері жақсартылған мембраналық фильтрлер, жігер-сезгіз мембраналар және олардың негізінде наносенсорика элементтерін жасау үшін жаңа мүмкіндіктер ашады. Химиялық өзгертүүлердің соңғы функционалды топтармен өткізу жетістігі ПЭТФ функционализациясының алғашқы кезеңінің толықтығына тікелей байланысты. Жұмыста тотығудың шарттарына және ПЭТФ ТМ беттерін талдау әдістеріне кризистік талдау жүргізілген, сонымен қатар СООН-қаныққан ПЭТФ ТМ алу процесінің эксперименталды деректері келтірілген. Бастапқы және модификацияланған мембраналардың сандық сипаттамаларының өзгерісі қаралады.

Кілттік сөздер: тректі мембраналар, химиялық түрлендіру, карбоксилді топтардың индексі, ИҚ-, УВ-спектроскопия

A.You. Antonov, A.A. Mashentseva, E.G. Gorin

Features of the primary functionalization and surface analysis of nanoporous PET track-etched membranes

Targeted modification of polymer track membranes offers the great opportunities for the development of membrane filters with improved characteristics, stimuli-responsible membranes and sensors. The effectiveness of chemical transformations with terminal functional groups depends on the completeness of the primary step i.e. oxidation of PET. In the paper, a review analysis of the oxidation reaction conditions and methods of surface PET TM analysis as well as experimental data of this reaction are studied. The shifting properties of the parent and modified membranes were demonstrated.

Keywords: track membrane, chemical functionalization, carboxyl group indexes, IR-, UV-spectroscopy.

Ж.Н. Кулбаева, Л.К. Кудреева, Ж. Супиева, Б.А. Серикбаев
 әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.
 E-mail: zhansaya-k@mail.ru

Шунгит электродында қышқылды электролиттерде перренат-иондардың электрохимиялық күйі

Аммоний перренатының электрохимиялық күйі азот қышқылды ертіндіде көксу шунгиті электродында зерттелінді. Вольтамперлік қисықтар бойынша шекті тогы бар толқын потенциалы анықталды. Процестің тогы перренат иондарының концентрациясына байланысты сызықты түрде өзгеретіні көрсетілді. Азот қышқылды ертінділерде перренат-иондардың электрохимиялық тотықсыздану нәтижесінде ReO_2 және Re түзілетіні анықталды. Анодты және катодты процестердегі ең баяу саты реакцияласушы бетке заттың тасымалдануы болатыны көрсетілді.

Кілттік сөздер: аммоний перренаты, вольтамперометрия, қышқыл ертінді, электрохимиялық тотықсыздану.

Рений ертінділерде әртүрлі тотығу дәрежесі түрінде кездеседі: Re (VII)-ден Re (-I)-ге дейін. Металдық ренийді концентрлі азот қышқылында еріткеннен кейін ол ертіндіде перренат-ион (ReO_4^-) түрінде болады.

Вольтамперлік қисықтар түсіру әдісімен 0,04 М HNO_3 қышқылды фон ертінділерінде перренат-иондарының электрохимиялық тотықсыздануы зерттелінді.

Шунгит электродында перренат-ионының электрохимиялық тотықсыздануы кезінде төмендегідей вольтамперлік қисық түсірілді (1-сурет). Потенциал беру жылдамдығының артуымен токтың өсуін байқауға болады. Оның себебі, жоғары потенциал беру жылдамдығында қабыршақ түзіліп үлгермейді. Катодтық облыста шың байқалмайды, бірақ анодтық облыста +0,4 В потенциалда токтың максимумға жеткенін көруге болады. Бұл рений немесе ренийдің төмен валентті оксидінің тотығуымен байланыстыруға болады.

Перренат-иондардың электрототықсыздануының тогы процеске жұмсалған электр мөлшеріне тәуелді.

[1, 133 бет] әдебиетке негіздей отырып, қайтымды өтетін процесті келесі теңдеумен өрнектеуге болады:

$$I = 3,67 \cdot 10^5 \cdot z^{3/2} \cdot (D \cdot W)^{1/2} \cdot C_0,$$

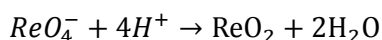
мұндағы, I - ток шыңы, А; W - потенциал берілу жылдамдығы, 0,045 В/с; D - перренат-иондардың диффузиялану коэффициенті $8,1 \cdot 10^{-5}$ см²/с; z - катодтық процестегі электрондар саны; C_0 - ертіндідегі перренат - иондардың концентрациясы, моль/дм³.

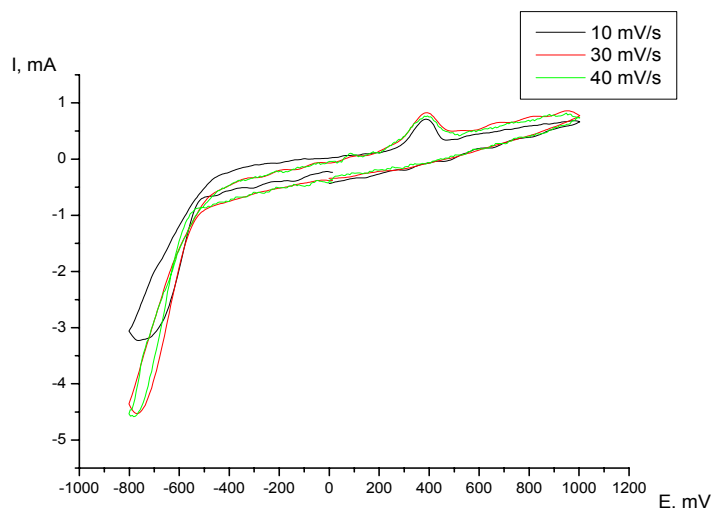
Бұл теңдеу катодты процеске қатысатын электрондардың жалпы санын анықтауға мүмкіндік береді. Түсірілген қисықтар арқылы көлбеудің тангенсін табуға болады. Ол 416-ға тең болады. Сонда теңдеуді келесі күйге түрлендіруге болады [1]:

$$\frac{dI}{dC_0} = \text{tg}Q - 3,67 \cdot 10^5 \cdot z^{3/2} \cdot (8,1 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot (4,5 \cdot 10^2)^{1/2}$$

Онда, катодты процеске қатысатын жалпы электрондар саны: $z=3$.

Сонымен, жоғарыда айтылғандарды ескере отырып, қышқыл ортада перренат-иондардың электрототықсыздануынан ReO_2 түзілуінің электрохимиялық реакциясы екенін тұжырымдауға болады:





Сурет 1 – Фон 0,04 М HNO_3 1 мг/л перренат ионының концентрациясында әртүрлі потенциал беру жылдамдығында шунгит электродында түсірілген қисықтар

Шунгит электродының бетінде тұнған катодтық процесінің өнімдеріне анодтық еру процесін жүргізгенде анодтық вольтамперлік қисықтарда анық байқалатын токтың максимумын көруге болады. 0,04 М азот қышқылы ерітіндісіндегі шунгит электродында түсірілген электрхимиялық тотығу процесінің вольтамперлік қисықтары түсірілген. Мұнда қисықтардың өзіне тән формасы бар, олардың шамалары, потенциал беру жылдамдығына және ерітіндідегі перренат-иондарының концентрациясына байланысты болады.

Тұнбаның электрототығуы кезінде анодты вольтамперлік қисықтарда екі анодты шыңның потенциалдарын: $E_{\text{па1}} = +0.1$ В және $E_{\text{па2}} = +0.35$ В құрайды. Сонымен қатар, 0,04 М HNO_3 фонда, 45 мВ/с потенциал берілу жылдамдығында, 0,5 мг/мл аммоний перренат ерітіндісінде, рений диоксиді тұнбасының электрототығуындағы бірінші анодтық пиктің электролиз потенциалына тәуелділігі қисығы алынды.

Ол қисықта 0,04 М HNO_3 фонында, 45 мВ/с потенциал берілу жылдамдығында, 0,5 мг/мл аммоний перренат ерітіндісінде, рений диоксиді тұнбасының электрототығуындағы бірінші анодтық шыңның электролиз потенциалына тәуелділігі көрсетілген. Рений тұнбасының электрхимиялық тотығуының анодты шың тоғының электролиз потенциалына тәуелділігінің сипаты күрделіленіп, $E=0,4$ В дейінгі қисықтың бірінші бөлігі катодты процеске тән шектік тоғы бар толқын тәрізді болады. Кейін токтың өсуі байқалып, максимумы бар қисық пайда болады.

Перренат-иондардың аз концентрациясында бір шың пайда болады, оның тоғы ерітіндідегі перренат-ион концентрациясымен сызықты түрде өзгереді. Одан кейін екінші шың пайда болып, оның градуирленген тәуелділігінде шектеулі ток болады. Екінші шыңның перренат-ион концентрациясына тәуелділігі өте әлсіз. Градуирленген түзу шектік токпен аяқталып, мұндай жағдай адсорбциялық процестерге тән болады.

Ерітіндіде бір ғана деполяризатор қатысында, анодтық тотығу процесінде екі шыңның болуын бірнеше себептерге байланысты: заттардың тотығу сатысы өтеді [2]; тұнба элементінде беттік электрхимиялық айналулар нәтижесінде еритін және аз еритін (пассивтік қабыршақтар) өнімдердің түзілуінен [3]; микро- және макро фазаның түзілуімен тұнба қабатының электрхимиялық еруімен [3,4] түсіндіруге болады. Адсорбциялық шың ерітіндідегі иондар концентрациясына шамалы ғана тәуелді болады. Микро- және макрофазалар үшін концентрациялық тәуелділіктер әртүрлі болады.

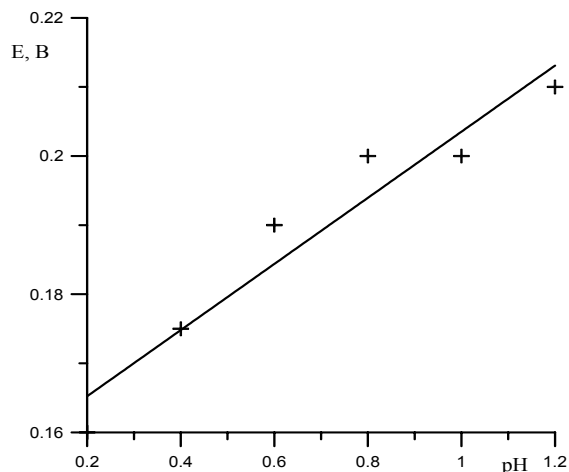
Сонымен, жоғарыда қарастырылған тәжірибелер нәтижелері бойынша шунгит электродының бетінде перренат-ионның электрхимиялық тотықсыздануы тұнбаның екі түрінің: рений диоксидінің фазалық және шунгит электродында адсорбцияланған рений диоксидінің түзілуімен жүреді. Бұл екі форманың электрототығуы вольтамперлік қисықта екі шыңның пайда болуына әкеледі.

Анодты шың тоғының электрототығуына кеткен электр мөлшері тәуелділігінің көлбеуінің тангенсының өзгеруі зерттелген. Бұл бірінші анодты шың аймағында электродты процесс диффузиямен шектелетінін көрсетеді.

Қайтымсыздық критериіне катодты және анодты процестер потенциалдарының арасындағы шамалы айырмашылығының сәйкес келмеуі электродты процесс кинетикасына тұнбаның

электркристаллизациясының және бөлінген сутегі перренат-ионымен химиялық тотықсыздану сатысының әсер етуіне байланысты болады.

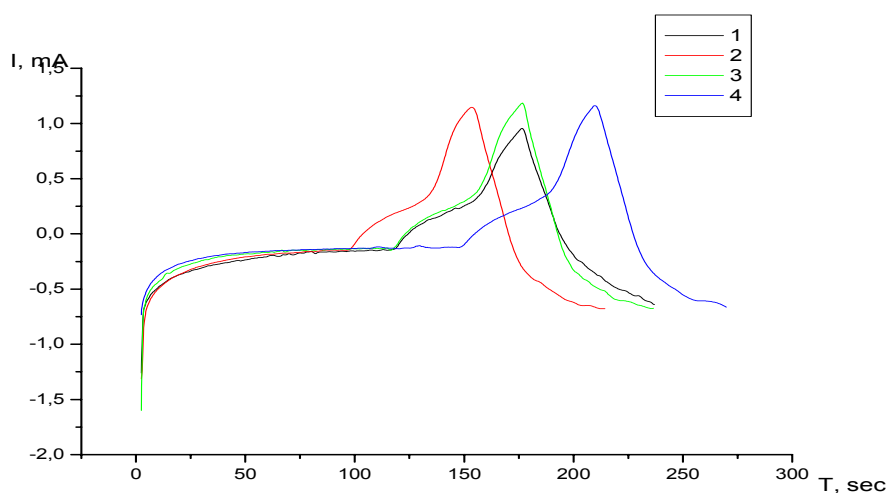
Шунгит электрод бетінің рений тұнбасының электрототығуының аналитикалық сигналына рН-тың әсері зерттелген. 2-суретте көрініп тұрғандай, электролит рН-ы өскен кезде рений диоксидінің электрототығу потенциалының шыңы оң потенциалдар аймағына ығысатынын байқауға болады. Мұны тұнбаның электрототығу процесінде құрамында рений бар ерітіндіде судың ыдырауынан, біршама мөлшерде сутегі иондарының түзілуімен түсіндіруге болады [5].



Шарттары: $E_3 = -0.8$ В; $W = 45$ мВ/с; $C_{\text{ReO}_4^-} = 0,5$ мг/л.

Сурет 2 – Ерітінді рН-н анодтық шың потенциалының өзгерісіне тәуелділігі.

3 суретте токтың уақытқа қатысты қисықтары көрсетілген. Уақыт мәндері 100 секунд, 120 және 150 секунд аралығында зерттелді. Бұл тәжірибелер шунгиттің фон - 0,04 М HNO_3 + 1 мг/л NH_4ReO_4 , $E = -400$ мВ – та түсірілген циклдік вольтамперограмма қисықтары негізінде алынды. Суреттегі қисықта көрініп тұрғандай, уақыттың өтуімен токтың максимал мәні де артатын заңдылық байқалады. Осындай заңдылықтың қалыптасу себебі, шунгиттің күшті адсорбциялық қасиеті болуынан фондағы перренат-ионы адсорбцияланатындығы, перренат-ионы біткенге дейін уақыт қаншалықты ұзақ ұсталса, соншалықты перренат-ионы адсорбцияланып, потенциал жіберілген аймақта токтың максимал мәнін беретіндігі көрсетілді. Перренат-ионы мөлшеріне байланысты бұл тәуелділік шекті аймақта болмақ, ары қарай қанша уақыт ұсталса да токтың максимал мәні өзгермей қалады.



1-0,04 М фон, 2-1 мг/л перренат-ионы 100 секунд, 3-1 мг/л перренат-ионы 120 секунд, 4-1 мг/л перренат-ионы 150 секунд

Сурет 3 – Шунгит электродында ток пен уақыт арасындағы тәуелділік қисығы

Сонымен, азот қышқылды ерітінділерде перренат-иондардың электрхимиялық тотықсыздану нәтижесінде ReO_2 және Re түзілетіні анықталды. Анодты және катодты процестердегі ең баяу саты реакцияға түсуші бетке заттың тасымалдануы болып табылады.

Әдебиеттер

- 1 Галус З. Теоритическое основы электрохимического анализа. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
- 2 Каменев А.И., Лунев М.И., Костромина Е.И., Агасян П.К. Определение теллура методом инверсионной вольтамперометрии с графитовым электродом // Журн. аналит. химии. – 1981. – Т.36, № 2. – С. 491.
- 3 Новосельский И.М., Менглишиева Н.Р. Метод вольтамперометрии в исследовании многостадийного процесса пассивации металлов. Анализ пиков вольтамперограмм // Электрохимия. – 1981. – Т.17, № 11. – С. 1621-1627.
- 4 Пнев В.В., Московских Л.А., Захаров М.С. О двойных анодных полярографических пиков кадмия на графитовых электродах // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, № 1. – С. 150-152.
- 5 Гольц Л.Г. Вольтамперометрическое определение рения в минеральном и техногенном сырье: автореф. ... канд. хим. наук.: 02.00.02. – Томск, 2006. – 20 с.

Ж.Н. Кулбаева, Л.К. Кудреева, Ж. Супиева, Б.А. Серикбаев

Электрохимическое поведение перренат-ионов на шунгитовом электроде в кислом электролите

Исследовано электрохимическое поведение перренатов аммония в азотнокислых растворах с использованием коксуйского шунгитового электрода. Вольтамперная кривая характеризуется наличием предельного тока. При этом установлено что, ток изменяется линейно в зависимости от концентрации перренат-ионов в растворе.

Ключевые слова: перренат аммония, вольтамперометрия, кислый раствор, электрохимическое восстановление.

Zh.N. Kulbayeva, L.K. Kudreeva, Zh. Supieva, B.A. Serikbayev

Electrochemical behaviour of perrhenate-ions in acidic electrolyte use on shungite electrode

Electrochemical behavior of ammonium perrhenat in nitric acid solutions using electrode made of shungite originated from Koksuy deposit was studied. A potential limiting current was appeared on the current-voltage curve. Current of the process changes linearly in depending on concentration of perrhenate-ions in a solution.

Keywords: ammonium perrhenate, voltammetry, acidic solution, electrochemical reduction.

УДК 544.77

¹К.Б. Коржынбаева, ²И. Декани, ¹К.Б. Мусабеков, ¹С.М. Тажибаева, ¹Д.К. Болатова

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

²Сегедский университет, Венгрия, г. Сегед

E-mail: kuralay987@gmail.com

Структура магнитных нанокмполитов глинистых минералов

Методом синтеза магнетита в присутствии минерала получены магнитные композиты каолинита и монтмориллонита. В отличие от каолинита в случае монтмориллонита установлено более равномерное распределение частиц магнетита в структуре минерала, что объяснено внедрением частиц магнетита в межпакетное пространство монтмориллонита.

Ключевые слова: магнетит, каолинит, монтмориллонит, магнитный композит.

Введение

Глинистые минералы являются одним из важных видов химического сырья, которые широко распространены в природе. Они также легко поддаются модифицированию различными способами. В результате такой модификации можно улучшить их адсорбционные, ионообменные и каталитические свойства. На сегодняшний день большой интерес представляют глинистые минералы,

модифицированные магнетитом, так называемые нанокompозиты магнитных глин. Они находят применение для очистки от нефти поверхности океана и водоемов, в медицине, в нанонауке и в биотехнологии. Достоинством наноразмерных композитов магнитных глин является их маленький диаметр, что обуславливает значительную удельную поверхность. Поэтому их можно использовать в каталитических процессах.

Целью работы является получение магнитных глин и исследование их физико-химических свойств.

Экспериментальная часть

В работе использовали минералы: каолинит месторождения Zettlitz, Германия, и монтмориллонит месторождения Mad, Венгрия.

Рентгенодифрактометрические исследования проведены на дифрактометре Philips PW 1830, работающем с анодом меди (40 кВ, 30 мА). Для поглощения радиации меди $K\beta$ использовали фильтр никеля.

Электронно-микроскопические фотографии были сняты на электронном микроскопе CM Philips 10 при 100 кВ, с ускоренными напряжениями.

Результаты и их обсуждение

Известно несколько методов получения магнитных глин, суть которых заключается во взаимодействии глин с солями железа или его оксидами [1-2]. Исследования, проведенные ранее [3], показали, что при взаимодействии бентонитовой глины с предварительно синтезированным магнетитом содержание железа в продукте мало (~0,15%) и не изменяется с ростом количества магнетита.

Использование метода получения магнетита в присутствии бентонита несколько повышает содержание железа в конечном продукте, однако этого количества металла недостаточно для обеспечения магнитных свойств композита. Поэтому использовали метод, предложенный в работе [3], суть которого заключается в последовательной обработке глины солями Fe^{2+} и Fe^{3+} . Этот метод обеспечивает содержание ионов железа в композите до ~7%.

Для получения информации о составе магнитных минералов проведен их рентгенофазовый анализ. На дифрактограмме каолинитовой глины обнаружены пики $2\theta=8,5$ и $12,5$, соответствующие алюмокислородным и кремнекислородным группам (рисунок 1). После обработки солями железа наблюдается некоторое повышение интенсивности пиков.

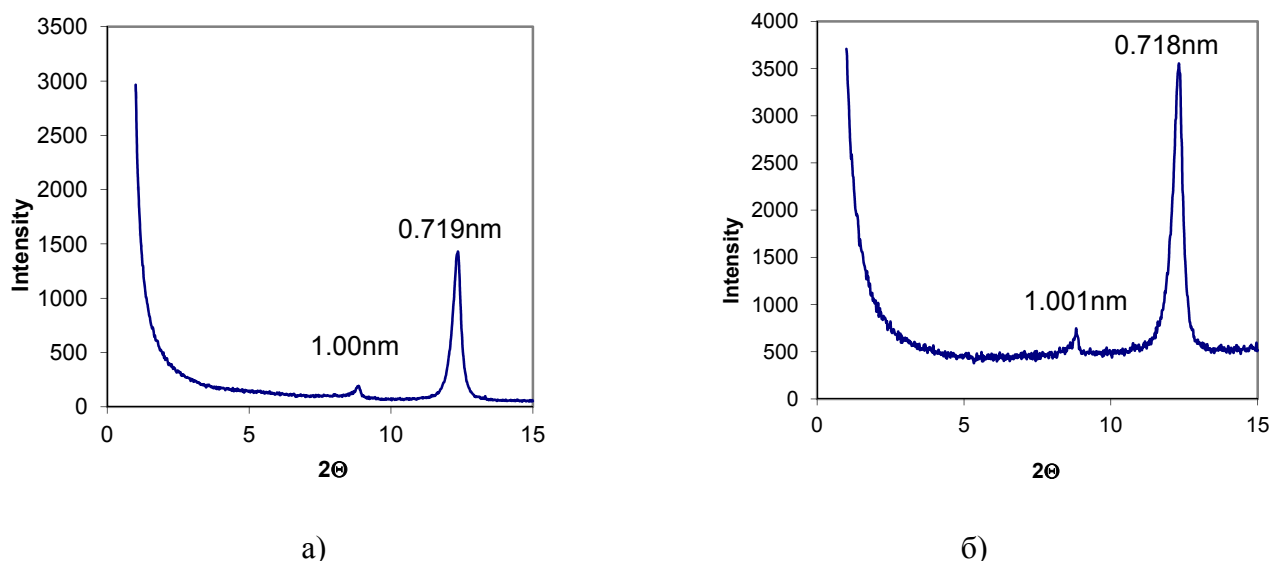


Рисунок 1 – Рентгенофазовые дифрактограммы каолинита (а) и магнитного каолинита (б)

В случае монтмориллонита (рисунок 2) наблюдается лишь один пик при $2\theta=8$. Введение магнетита в глинистую дисперсию приводит к смещению этого пика влево. Кроме того, наблюдается значительное сглаживание пика, свидетельствующее об изменениях в составе минерала.

Известно, что каолинит, имеющий совершенную кристаллохимическую структуру, не подвергается разрушению даже при интенсивных механических воздействиях [4, 5]. В монтмориллоните даже при обработке водой легко раздвигается межпакетное пространство, куда проникают молекулы воды [6].

В структурном отношении монтмориилонит, палыгорскит и гидрослюда содержат до 15-35% наночастиц, которые являются агрегатами более мелких образований со средними размерами 20-50 нм, а каолинит практически не содержит наночастиц [4]. Все это является причиной подверженности монтмориллонита обработке магнетитом.

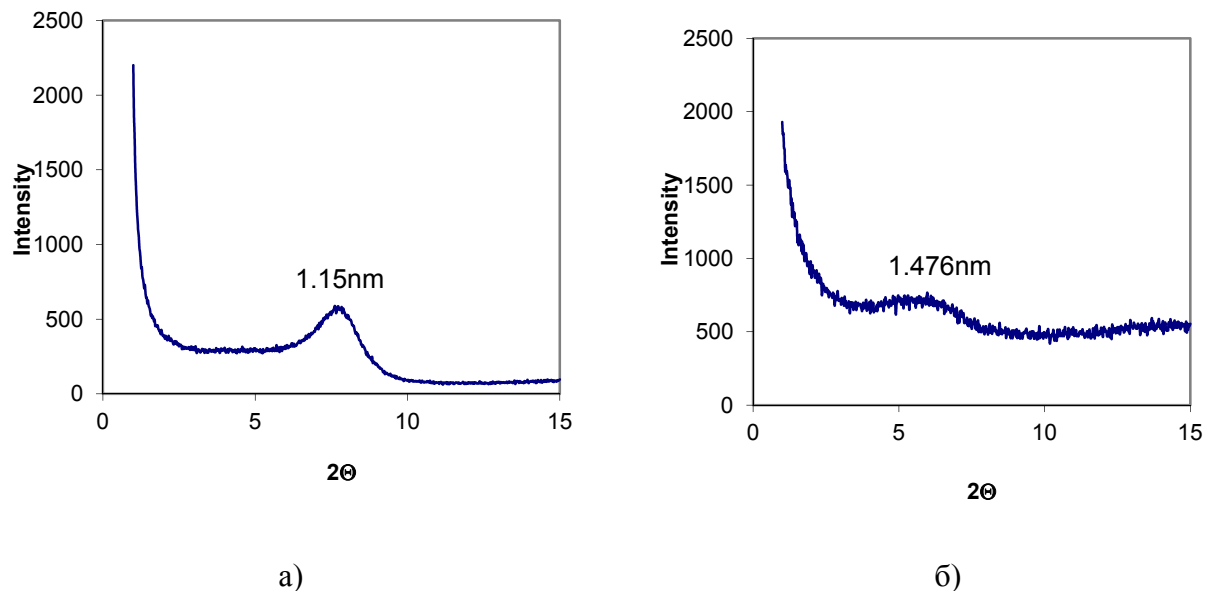


Рисунок 2 – Рентгенофазовые дифрактограммы монтмориллонита (а) и магнитного монтмориллонита (б)

О различии в структурах исходных и обработанных магнетитом минералов свидетельствуют и электронно-микроскопические снимки (рисунок 3). Если каолинит (а) представляет более или менее однородное образование, то после обработки магнетитом в его структуре появляются крупные затемненные участки, которые могут соответствовать агрегатам магнетита.

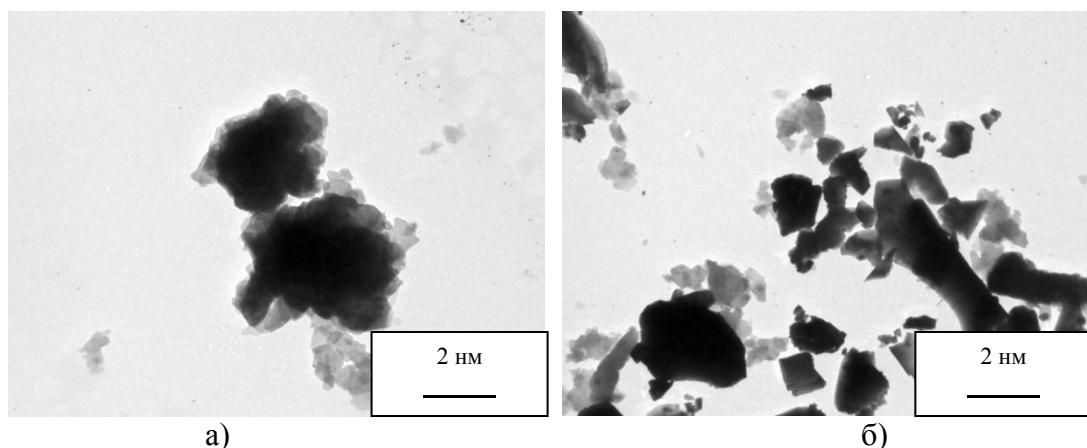


Рисунок 3. Электронно-микроскопические снимки каолинита (а) и магнитного каолинита (б)

В случае монтмориллонита наблюдаемая фазовая неоднородность исходного минерала сменяется более равномерно распределенными включениями магнетита, которые по своим размерам и фазовому состоянию значительно уступают частицам магнетита, находящимся в составе каолинита (рисунок 4). Это может быть свидетельством внедрения магнетита в межпакетное пространство минерала, размер которого находится в пределах 15-20 нм [3].

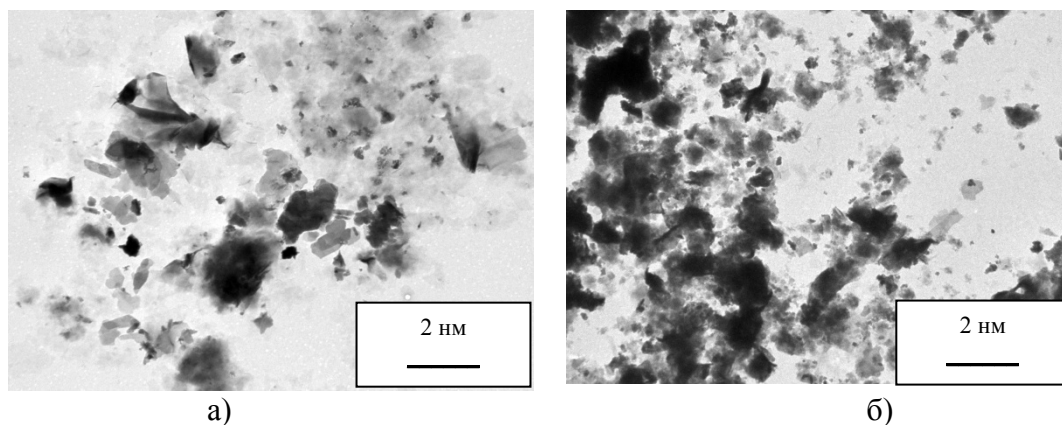


Рисунок 4. Электронно-микроскопические снимки монтмориллонита (а) и магнитного монтмориллонита (б)

Таким образом, из двух минералов, использованных для получения магнитных глин – каолинита месторождения Zettlitz (Германия) и монтмориллонита месторождения Mad (Венгрия), более подверженными обработке магнетитом оказались монтмориллонитовые глины.

Литература

- 1 Szabo T., Bakandritsos A., Tzitzios V., Papp S., Korosi L., Galbacs G., Musabekov K., Bolatova D., Petridis D., Dekany I. Magnetic iron oxide/clay composites: effect of the layer silicate support on the microstructure and phase formation of magnetic nanoparticles // *Nanotechnology*. – 2007. – Vol. 18 – P. 1-9.
- 2 Binitha N.N., Sugunan S. Preparation, characterization and catalytic activity of titania pillared montmorillonite clays // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2006. – Vol. 93. – P. 82–89.
- 3 Болатова Д.К. Гидросуспензии магнитных глин. PhD дисс. – 2009 – 87 с.
- 4 Шолудько Д.П., Ковзун И.Г., Проценко И.Т., Панько А.В., Зубкова В.А. Структурные особенности сорбентов на основе алюмосиликатов, модифицированных нанокремнекислотными продуктами термораспада органических прекурсоров // *Наноструктурное материаловедение*. 2009– №4 – С.83-92.
- 5 Круглицкий Н.Н., Круглицкая В.Я. Дисперсные структуры в органических и кремнийорганических средах. – Киев: Наукова Думка, 1981. – С.316.
- 6 Арипов Э.И., Агзамходжаев А.А. Активные центры монтмориллонита. – Ташкент, 1983. – С.163.

Қ.Б.Қоржынбаева, И.Декани, Қ.Б.Мұсабеков, С.М.Тәжібаева, Д.К.Болатова
Саз минералдарының магнитті нанокомпозиттерінің құрылымы

Минерал қатысында магнетитті синтездеу әдісімен каолинит пен монтмориллониттің магнитті композиттері алынды. Каолиниттен айырмашылығы монтмориллонит жағдайында минерал құрылымында магнетит бөлшектерінің біркелкі таралатындығы байқалды, ол монтмориллониттің пакетаралық кеңістігіне магнетит бөлшектерінің енуімен түсіндірілді.

Кілттік сөздер: *магнетит, каолинит, монтмориллонит, магнитті композит.*

K.V.Korzhybayeva, I.Dekany, K.V.Musabekov, S.M.Tazhibayeva, D.K.Bolatova
Structure of magnetic nanocomposites of clay minerals

Magnetic composites of kaolinite and montmorillonite obtained by method of the synthesis of magnetite in the presence of a mineral. Unlike in the case of kaolinite, montmorillonite found a more even distribution of magnetite particles in the mineral structure, which is explained in the introduction of particles of magnetite layer-by-layer space of montmorillonite.

Keywords: *magnetite, kaolinite, montmorillonite, magnetic composite.*

Н.Л.Измайлова, А.В.Лоренцсон, Ю.М.Чернобережский

Санкт-Петербургский технологический университет растительных полимеров, Россия,
Санкт-Петербург
E-mail: nadik-izmailova@mail.ru

Коагуляционные взаимодействия частиц микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и TiO_2 в водных растворах $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$

Методом спектрофотометрии исследована агрегативная и седиментационная устойчивости смеси «МКЦ- TiO_2 » в водных растворах $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ в широком интервале рН. Показано, что введение в систему «МКЦ- TiO_2 » коагулянта $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ значительно снижает устойчивость исследуемой системы.

Ключевые слова: микрокристаллическая целлюлоза, диоксид титана, титанил сульфат, коагуляция, спектрофотометрия, седиментационная и агрегативная устойчивость.

Введение

Бумага представляет собой сложный композиционный материал, который, помимо целлюлозы, включает различные наполнители и проклеивающие вещества [1].

Технологический процесс изготовления бумаги включает в себя несколько стадий: получение исходных волокнистых полуфабрикатов, изготовление бумажной массы, отлив бумаги на бумагоделательной машине (БДМ) и отделка бумаги. В результате технологического процесса образуются сточные воды, которые представляют собой многокомпонентную систему, качественный и количественный состав которой варьируется в зависимости от реализуемых технологий и используемого сырья [2].

В мокрой части БДМ бумажная масса непрерывным потоком поступает на сетку. Сетка напоминает продолжительный фильтр, на котором удерживаются твердые частицы, содержащиеся в массе. Вода и неударяемые частицы проходят через сетку и образуют регистровую воду. Эта вода образует основной поток сточных вод ЦБП – волоконсодержащий поток, который состоит из частиц наполнителя и волокон целлюлозы [3]. Сточные воды бумажных производств обычно подвергаются локальной очистке, и часть волокна и наполнителей возвращается обратно в технологический процесс [1,2]. Однако, значительная их масса безвозвратно теряется, что ведет к дополнительным затратам на приобретение сырья. Поэтому удержание играет значительную роль при производстве бумаги и является важной природоохранной задачей.

В последнее время в качестве наполнителя широко применяется диоксид титана (TiO_2), который обладает исключительно высокой белизной (до 97-98 %) и малыми размерами частиц (в среднем 0,3-0,5 мкм). Даже при малом его содержании (2-3 % к массе волокон) он придает бумаге высокую степень непрозрачности. Введение наполнителя может осуществляться как непосредственно в виде TiO_2 , так и в виде соединений титана [1,4,5]. В связи с этим для практики представляет большой интерес исследование процесса изготовления бумаги, где в качестве связующего компонента бумажной массы будет применен коагулянт, представляющий собой соль титана (например, титанилсульфат).

Коагулянты на основе солей титана – относительно новый тип реагентов. Для их использования в процессах водоочистки и водоподготовки имеется ряд положительных предпосылок в сравнении с традиционным сульфатом алюминия [6-8], который образует сильно обводненные и трудно фильтруемые осадки, а также в ходе его использования происходит вторичное загрязнение воды алюминием. Титанилсульфат частично устраняет перечисленные недостатки [9]. Помимо этого титанилсульфат имеет высокий заряд гидролизующегося иона, большую сорбционную емкость продуктов гидролиза и, как следствие, эффективную коагулирующую активность [6-8,10,11].

В связи с вышесказанным, целью работы является исследование взаимодействий частиц целлюлозы, наполнителя TiO_2 и коагулянта в многокомпонентной системе и определение оптимальных условий этих взаимодействий.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны микрокристаллическая целлюлоза, диоксид титана и двухводный титанилсульфат. Несмотря на то, что микрокристаллическая целлюлоза широко не используется в бумажном производстве, она является удобным объектом для исследования, моделирующим применяемую в производстве целлюлозу. Ее свойства и применение подробно изложены в [12-14]. Использованная в работе микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) представляла собой фракцию хлопковой МКЦ (МКЦ – П ОАО "Полиэкс", г. Бийск) с размерами частиц 1-200 мкм. Диоксид титана пигментный – синтетический неорганический пигмент белого цвета, анатазной формы, с размерами частиц 0,3—0,5 мкм (ГОСТ 9808-84). Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость отдельных компонентов (МКЦ, TiO_2), а также их смеси подробно исследованы в [15]. Титанил сернокислый ($TiOSO_4 \cdot 2H_2O$) соответствует ТУ 6-09-01-279-75.

Исследование влияния pH и $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ на взаимодействие частиц в водных дисперсиях МКЦ, TiO_2 и их смеси проводилось методом спектрофотометрии. Данный метод позволяет оценить изменения агрегативной и седиментационной устойчивости системы под воздействием тех или иных факторов [9]. Измеряли изменение оптической плотности дисперсий во времени на сканирующем спектрофотометре LEKI SS2109UV при длине волны 540 нм.

Для приготовления суспензии МКЦ навеску полидисперсного порошка 4 г помещали в 1000 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение 10 минут. Для приготовления суспензии TiO_2 , навеску 0,05 г помещали в 500 мл дистиллированной воды, и выдерживали в течение 10 минут в ультразвуковой ванне (УЗВ – 1,3 марки «Сапфир») для достижения наилучшего диспергирования. Для приготовления рабочего раствора $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ с концентрацией $10^{-1}M$ навеску 1,96 г $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ растворяли в 100 мл 1н H_2SO_4 .

Суспензию смеси TiO_2 , МКЦ и $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ готовили методом мгновенного смешения [16]. Для этого сливали в емкость на 100 мл четыре колбы с растворами - TiO_2 , МКЦ, $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$, и $NaOH/H_2SO_4$ (определенной концентрации, для регулирования значения pH системы). Полученную систему помещали в кювету и определяли изменение оптической плотности во времени в течение 60 минут. Значения pH систем определяли на pH-метре «pH-410» с комбинированным измерительным электродом ЭСЛК- 01.7.

Результаты и их обсуждение

Согласно ранее проведенным исследованиям [15] смесь TiO_2 и МКЦ обладает наибольшей агрегативной и седиментационной устойчивостью при pH=9,0, по мере подкисления системы наблюдается потеря устойчивости и ее минимум находится в кислой области при pH=1,3. Введение $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ в смесь «МКЦ- TiO_2 » существенно изменяет картину зависимостей оптической плотности от времени ($D=f(t)$).

На рисунке 1 представлена зависимость разницы оптических плотностей от времени $D1-D2=f(t)$, где $D1$ – оптическая плотность смеси «МКЦ- TiO_2 » с коагулянтом - $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$, $D2$ – оптическая плотность исходной бинарной системы «МКЦ- TiO_2 ».

Из рисунка 1 видно, что при pH=2,3 (кривая 1) разница оптических плотностей в начале имеет отрицательное значение, а спустя 100 с становится положительной, достигая значения $D1-D2=0,03$ и далее не меняется во времени, что свидетельствует об образовании седиментационно устойчивой фазы, состоящей из мелких частиц продуктов гидролиза титанилсульфата (ПГТ). При этом выделения бинарной смеси не происходит.

С увеличением pH (кривая 2) этот эффект становится более явным, значение разницы оптических плотностей достигает $D1-D2=0,062$. При дальнейшем увеличении pH=4,5 (кривая 3) разница оптических плотностей также имеет отрицательное значение и стремится к нулю при $t < 1700$ с, но не становится положительным. Начиная с $t=1700$ с наблюдается резкое снижение величины $D1-D2 = -0,065$. Это свидетельствует о коагуляции и выделении бинарной смеси. При pH=5 и pH=6,0 (кривая 4,5) процесс агрегации частиц протекает еще более интенсивно. Образуются более крупные агрегаты, о чем свидетельствует более быстрое осаждение, начиная с $t=1400$ с и $t=1100$ с соответственно. Причем максимум потери агрегативной устойчивости ($D1-D2 = -0,115$) наблюдается при pH=6,0, близкому к $pH_{ит}$ ПГТ [17]. В щелочной области pH>6,0 (кривые 6-8) разница $D1-D2$ имеет положительное значение и не меняется во времени, система агрегативно и седиментационно устойчива.

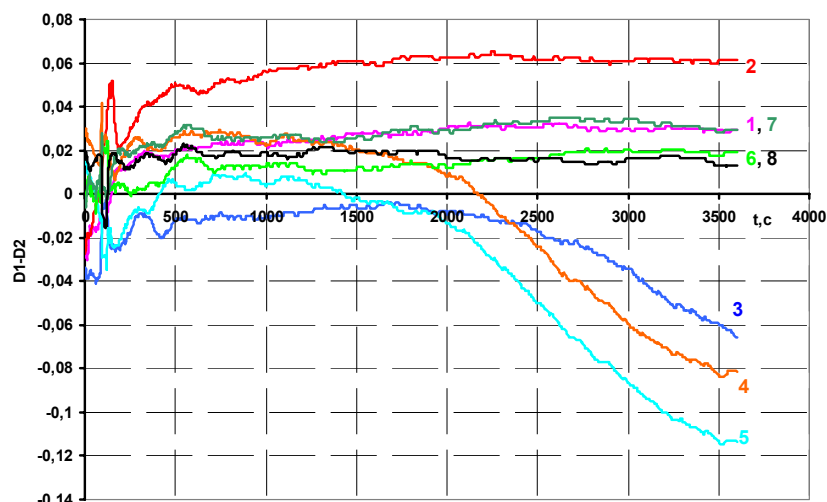


Рисунок 1 – Зависимости разности оптических плотностей водной дисперсии МКЦ-TiO₂ с коагулянтом TiOSO₄·2H₂O (D1) и без (D2) от времени при различных значениях pH: 1 - 2,3; 2 - 3,0; 3 - 4,5; 4 - 5,0; 5 - 6,0; 6 - 8,0; 7 - 9,0; 8 - 10,0.

Отсутствие взаимодействия частиц в кислой области (pH<4,0) связано с тем, что частицы ПГТ и TiO₂ положительно заряжены, а частицы МКЦ не имеют заряда. В нейтральной области 6,0>pH>4,5 происходит коагуляция, выделение бинарной смеси «МКЦ-TiO₂» частицами ПГТ, так как частицы МКЦ и TiO₂ заряжены отрицательно, а ПГТ имеют слабый положительный заряд. В щелочной области отсутствует взаимодействие ПГТ со смесью «МКЦ-TiO₂», система вновь становится агрегативно устойчивой, что связано с отрицательным зарядом всех частиц [15,17].

Таким образом, проведенные исследования показали, что после введения в систему «МКЦ-TiO₂» коагулянта TiOSO₄·2H₂O рабочая область pH, в которой происходит взаимодействие частиц МКЦ и TiO₂, значительно расширяется и эффективность процесса увеличивается.

Заключение

При введении в смесь МКЦ и TiO₂ титанилсульфата взаимодействие компонентов усиливается и приводит к увеличению их удержания в бумажной массе. Вследствие этого улучшение качества подсеточной воды способствует ее возврату в технологический процесс.

Литература

- 1 Иванов С.Н. Технология бумаги. – М.: Лесн. пром., 1970. – 697 с.
- 2 Гусакова М.А., Боголицин К.Г. и др. Эколого-аналитические аспекты формирования и оценки состава сточных вод предприятий ЦБП // Журн. Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2011. – №7. – С. 52-55
- 3 Дягилева А.Б., Лоренцсон А.В., Чернобережский Ю.М. Промышленная экология. Часть 2: учеб. пособие. – СПб.: ГТУРП, 2001. – 240с.
- 4 Романов Г.А., Семенов В.П. Механическая очистка сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий. – М.: Лесн. пром. 1985. – 112 с.
- 5 Сарана Н.В., Товстошкурова и др. Микрокристаллическая целлюлоза, плакированная двуокисью титана, как наполнитель для бумаги // Журн. Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2011. – №1. – С. 50-55
- 6 Мамченко А.В., Герасименко Н.Г., Дешко И.И., Пахарь Т.А. Исследование эффективности коагулянтов на основе титана при очистке воды // Химия и технология воды. – 2010. – Т.32, №3. – С. 309-323
- 7 Годнева М.М., Мотов Д.А. Химия подгруппы титана: сульфаты, фториды, фторсульфаты из водных сред. – М.: Наука, 2006. – 302 с.
- 8 Горощенко Я.Г. Химия титана. – Киев: Наук. Думка, 1970. – 415 с.
- 9 Минеев Д.Ю. Закономерности коагуляции водных дисперсий сульфатного лигнина солями титана, алюминия и композициями на их основе// Дисс. на соис. уч. ст. к.х.н. СПб, 2005.
- 10 Пат. 2179954 Россия, МПК⁷ С 02 F 1/52/ Н.Н. Стремиллова, С.В. Стремиллов. – Оpubл. 27.02.02, Бюл. №6
- 11 Стремиллова Н.Н.// Тез докл. IV Междунар. Конгресса «Экватек 2000» – М., 2000. – С. 311

- 12 Мосур П.М., Чернобережский Ю.М., Лоренцсон А.В. Электроповерхностные свойства дисперсий микрокристаллической целлюлозы в водных растворах хлорида, нитрата и сульфата алюминия // Коллоид. журн. – 2008. – Т. 70, № 4. – С. 504 - 507
- 13 Бутуренко Д.Ю. Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость дисперсий микрокристаллической целлюлозы в водных растворах электролитов // Дисс. на соис. уч. ст. к.х.н. СПб: 2004.
- 14 Казакова Е.Г., Демин В.А. Новый способ получения микрокристаллической целлюлозы // Журн. приклад. химии. – 2009. – Т. 82. – Вып. 3. – С. 502-505
- 15 Измайлова Н.Л., Лоренцсон А.В., Чернобережский Ю.М. Исследование влияния pH на взаимодействие частиц в водных дисперсиях микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), TiO_2 и их смеси. // Журн. Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2011. – №9. – С. 52-55
- 16 Быкова Н.И. Исследование зависимости коагулирующей способности свинца и алюминия от их состояния в растворе // Дисс. на соис. уч. ст. к.х.н. СПб: 1983.
- 17 Измайлова Н.Л., Лоренцсон А.В., Чернобережский Ю.М. Исследование гидролиза разбавленных водных растворов $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ и $TiCl_4$ и электроповерхностных свойств образующихся продуктов // Тезисы VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев -2012» СПб: Издательство Соло, 2012. – С. 205 – 207

Н. Л. Измайлова, А. В. Лоренцсон, Ю. М. Чернобережский

$TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ сулы ерітінділеріндегі микрокристалдық целлюлозаның (МКЦ) және TiO_2 бөлшектерінің коагуляциялық өзара әрекеттесулері

pH-мәнінің кең интервалында спектрофотометрлік әдісімен $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ сулы ерітінділеріндегі МКЦ- TiO_2 қоспаның агрегативтік және седиментациялық тұрақтылығы зерттелген. МКЦ- TiO_2 жүйеге коагулянт $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ енгізуі зерттелгенін жүйенің тұрақтылығын едәуір төмендетеді.

Кілттік сөздер: микрокристалдық целлюлоза, титанның диоксиді, титанның сульфаты, коагуляция, спектрофотометрия, седиментациялық және агрегаттық тұрақтылық.

N. L. Izmailova, A. V. Loretsson, and Yu. M. Chernoberezhskiy

Koagulation interaction of microcrystalline cellulose (MCC) and TiO_2 particles in aqueous solutions of $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$

The aggregative and sediment stability of "MCC- TiO_2 " mixture in aqueous solutions of $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ in a wide pH range was investigated with spectrophotometry. It is shown that $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ coagulant adding to MCC- TiO_2 system reduces considerably stability of the system studied.

Keywords: microcrystalline cellulose, titanium dioxide, titanyl sulfate, coagulation, spectrophotometry, sediment and aggregative stability.

УДК 628.3

У.К. Ахмедов, Р.Р. Собиржанов

Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: goldenboy810@mail.ru

Коллоидно-химические технологии удаления азота и фосфора из сточных вод

Настоящая работа направлена на комплексную оценку, развитие и совершенствование технологии удаления азота и фосфора из сточных вод, в том числе и из вторичных загрязнений, поступающих с возвратными стоками от узлов обработки осадков.

Ключевые слова: азот, фосфор, сточная вода, биогенные элементы, денитрификация, дефосфатирование, эвтрофикация, редоксметр, реагент, отстойник.

Введение

В системе защиты окружающей среды от загрязнений очистка сточных вод является одной из основополагающих задач. В настоящее время в данной области наметились новые тенденции и подходы, образующие понятие «техника и технологии XXI века», направленные на решение проблем, существование которых ранее не принималось во внимание. В соответствии с современными

воззрениями, основной причиной ухудшения качества вод, забираемых для питьевых нужд, является эвтрофикация поверхностных источников. Ведущим фактором, определяющим интенсивность эвтрофикации, является поступление в водоемы со сточными водами значительного количества биогенных элементов – азота и фосфора. Новый подход к очистке сточных вод заключается в смене приоритетов. Если ранее основной задачей очистки считалось изъятие и окисление массы органических веществ, то сейчас основным видом загрязнений, подлежащих удалению, становятся биогенные элементы – азот и фосфор.

Экспериментальная часть

Состав сточных вод в сухую погоду может быть определен по эквивалентному количеству загрязнений на одного жителя, г/чел-сут (65 по взвешенным веществам, 120 по ХПК, 55 по БПК₅, 11 по азоту общему, 1,8 по общему фосфору) и количеству отводимых сточных вод (в среднем 400-450 л/чел-сут). В отличие от существующих способов расчета в формулу введена зольность взвешенных веществ (от 30-55 %). Предложен способ учета количества загрязнений, выводимых с осадком первичных отстойников (1,69 г/г по ХПК, 0,71 г/г по БПК₅, 0,072 г/г по общему азоту и 0,018 г/г по общему фосфору в пересчете на сухое беззольное вещество осадка).

Системный подход к оценке состава осветленной воды, выходящей из первичного отстойника, базируется на основании результатов эксплуатации первичных отстойников действующих канализационных очистных станций г. Ташкента с учетом удаления загрязнений (включая азот и фосфор) с оседающим в отстойниках осадком.

Основой биологической очистки сточных вод является инженерное управление развитием и сохранением полезного биоценоза и в создании надлежащих условий для существования каждой группы бактерий, осуществляющих удаление азота и фосфора.

При этом основными параметрами для оценки эффективности очистки служат ХПК, БПК₅, концентрация взвешенных веществ и соединений азота и фосфора. Учитывая сложность определения количества микроорганизмов, задействованных в процессах нитрификации, денитрификации и дефосфатирования (аммонификаторов, нитрификаторов, денитрификаторов, фосфор-содержащих и фосфор-мигрирующих), ход биологической очистки оценивается по нагрузке на ил. Параметры возраста ила, его дозы и прироста используются как вспомогательные.

Успешное проведение дефосфатирования путем вытеснения в анаэробных и последующего поглощения фосфатов в аэробных условиях возможно в условиях жесткого анаэробноз при полном отсутствии растворенного кислорода, минимальном присутствии нитритов и нитратов в поступающих потоках сточных вод и в циркулирующем активном иле, достаточном количестве биологически усваиваемых органических веществ.

Эффективная денитрификация в аноксидной зоне возможна при отсутствии растворенного кислорода (в объеме иловой смеси или внутри хлопков ила) и обильном снабжении ила легкоокисляемыми органическими веществами в количестве 8-15 г БПК₅ на 1 г денитрифицированного азота. Наиболее экономичным способом является предшествующая денитрификация, базирующаяся на запасе органических веществ в сточных водах.

Нитрификация, как наиболее длительный и ответственный процесс, зависит от концентрации растворенного кислорода. Поэтому предложено осуществлять нитрификацию в области средней концентрации растворенного кислорода 2,5-3,0 мг/л, т. е. в диапазоне слабого его влияния на ход процесса. Для нитрификации азота аммонийного бактериями- нитрификаторами в оксидной зоне необходим небольшой избыток растворенного кислорода, предварительное изъятие 50-60% загрязнений по БПК₅, благоприятный температурный режим ($T=10-20^{\circ}$). В условиях поступления разбавленных вод и низкой нагрузки на ил допустимо применять температурную поправку для нитрификации в виде $K_T=1,072^{T-15}$.

Для достижения положительных результатов очистки целесообразно принимать конструкции биоблока с жесткими перегородками, исключая тем самым влияние переходных процессов (от анаэробных условий к аноксидным, от аноксидных к оксидным и наоборот). При этом обеспечивается отсутствие кислорода и перенос нитратов в анаэробные зоны, а также создается благоприятный кислородный режим в оксидных зонах и в потоках циркулирующей иловой смеси.

Удаление азота и фосфора из сточных вод снижает возможность эвтрофикации водных объектов, ставшей проблемой мирового масштаба. Бурное развитие технологий и технических средств ликвидации биогенного загрязнения базируется на использовании современного

высокотехнологичного оборудования, а также систем автоматического контроля и управления. Разработки в этом направлении весьма актуальны, обмен научным и практическим опытом крайне необходим.

Целью исследований является комплексная производственная проверка новых технологических процессов, направленных на максимальное изъятие азота и фосфора из сточных вод, с учетом потоков сливных вод. Для достижения цели был решен ряд практических и теоретических задач.

Задачами исследования в соответствии с поставленной целью являлись:

- обоснование и экспериментальная проверка способов подготовки сточных вод для достижения наилучших результатов биологической или химико-биологической очистки;
- выявление факторов, определяющих скорость и эффективность процессов нитрификации, денитрификации и дефосфатирования, а также количественная оценка их влияния на упомянутые процессы;
- разработка новых технологических схем очистки сточных вод, более надежных и эффективных чем существующие;
- определение массы выноса азота и фосфора с иловыми водами и фугатом (вторичных загрязнений) при обезвоживании осадков, разработка комплекса мер по их минимизации.

Результаты и их обсуждение

Введение сбраживателя положительно отразилось на усилении процесса денитрификации: общий азот в очищенной воде снизился с 10-13 мг/ до 8-10 мг/л, общий фосфор с 1,1-1,5 мг/ до 0,8-1,0 мг/л. Контроль за брожением проводился по показаниям редокметра. Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) колебался в пределах минус 100 до 60 mV, вода имела темно-серый цвет и слабый запах сероводорода. Качество исходной и осветленной воды показано в табл. 1

Разница между качеством осветленного стока и смеси осветленного и сброженной воды по БПК₅ и ХПК была невелика, в пределах погрешности измерений. Денитрификация и дефосфатирование улучшились.

Измерение окислительного – восстановительного потенциала по ходу очистки воды показало, что в анаэробной и аноксидной зонах восстановительный потенциал недостаточен для интенсивного проведения процессов вытеснения фосфора и восстановления нитратов.

После использования одного из первичных отстойников как сбраживателя ОВП стал изменяться и достигал более желательных значений в анаэробной зоне аэротенка. Слабые восстановительные условия в анаэробной и аноксидной зонах решено было усилить за счет регулирования рециркуляции ила и иловой смеси.

Таблица 1 – Качество исходной и осветленной воды со сбраживанием и без сбраживания осадка первичных отстойников

| Показатели состава, мг/л | Без сбраживателя 2009 г. | | Со сбраживателем 2010 г. | |
|-----------------------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| | исходная | осветленная | исходная | осветленная |
| Взвешенные вещества | 160 | 45 | 170 | 59 |
| ХПК | 360 | 160 | 380 | 220 |
| БПК ₅ | 100 | 60 | 110 | 75 |
| Азот общий | 30 | - | 30 | - |
| Азот аммонийный | 18 | - | 20 | - |
| Фосфор общий | 3,7 | - | 4,0 | - |
| Фосфор фосфатов | 1,9 | - | 2,1 | - |

Кратность рециркуляции была снижена с 90 до 60%. Постепенное увеличение дозы ила с 1-2 до 4 г/л усилило и стабилизировало нитрификацию, количество азота нитратов возросло до 8,8-9,2 мг/л. В анаэробной части блока происходило вытеснение фосфатов, в аноксидной – денитрификация, в оксидной части – потребление фосфора и нитрификация. Оперативный контроль за сбраживанием примесей проводилось эксплуатационным персоналом по органолептическому показателю наличия сероводорода (потемнение воды, запах).

Полученные фактические параметры работы биоблока на рис. 2, а результаты эксперимента приведены в таблице 2 (осенне-зимний период) и таблице 3 (весенне-летний период).

Таблица 2 – Результаты работы биоблока КОС в осенне-зимний период

| Показатели состава, мг/л | ноябрь 2010 г. | | декабрь 2010 г. | |
|--------------------------|----------------|-------|-----------------|-------|
| | вход | выход | вход | выход |
| Взвешенные вещества | 140 | 4,4 | 150 | 9,5 |
| ХПК | 320 | 52 | 440 | 49 |
| БПК ₅ | 120 | 3,9 | 130 | 4,7 |
| Азот общий | 23 | 11 | 30 | 11 |
| Азот аммонийный | 22 | 0,32 | 23 | 0,3 |
| Азот нитратный | 0,11 | 8,8 | 0,1 | 9,2 |
| Фосфор общий | 4,0 | 0,67 | 3,4 | 0,54 |
| Фосфор фосфатов | 1,8 | 0,56 | 1,3 | 0,21 |

Значительное влияние на качество очистки сточных вод от фосфора оказывают вторичные загрязнения. Совместное уплотнение осадка первичных отстойников и избыточного ила имитирует процессы вытеснения фосфора в анаэробной зоне, в результате этого вынос фосфатов со сливной водой приводит к повышению концентрации фосфора в очищенной воде. Еще худшие результаты наблюдаются при длительном пребывании в резервуарах смеси осадка и ила.

Для предотвращения появления вторичных загрязнений на станции аэрации была внедрена система раздельного уплотнения и обезвоживания осадков. Продолжительность уплотнения избыточного ила сокращено до 5-7 ч во избежание выноса фосфора. Обезвоживание осадков возможно осуществлять последовательно, т. е. сначала избыточный ил, а затем осадок первичных отстойников, так как длительное хранение осадка не влияет на вынос фосфора. Раздельное уплотнение ила и осадка при раздельном их обезвоживании позволили снизить уровень загрязненности сливных вод и фугата по фосфору до уровня 10-20 мг/л, что благоприятно отражается на конечных результатах очистки.

Технологические схемы блока биологической очистки отличаются большим разнообразием, но в основном включают три основных элемента в биоблоке: зону анаэробной обработки смеси ила и сточных вод; аноксидную зону для денитрификации; оксидную (аэробную) зону для проведения нитрификации. Каждая часть блока биологической очистки (биоблока) может состоять из нескольких отсеков с различным оснащением.

Удаление азота и удаление фосфора взаимосвязаны. Глубокое удаление азота, возможное при снижении нагрузки на ил, снижает прирост ила и не способствует повышению содержания фосфора в клетках.

Проводились производственные испытания реагентного удаления фосфора. Дозирование реагента производилось перед первичными отстойниками (ПО), в циркулирующий активный ил (ЦАИ) и в распределительную чашу вторичных отстойников (ВО). Подробные результаты производственных испытаний приведены в в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты производственных испытаний на КОС при подаче реагента перед первичными, вторичными отстойниками и в циркулирующий активный ил

| Точка ввода реагента | Доза реагента, г/м ³ по Fe ⁺³ | Фосфор общий в очищенной воде, мг/л | Железо общее в очищенной воде, мг/л |
|----------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| А (перед ПО) | 4,0-7,0 | 0,2 | 0,7-0,8 |
| В (перед ВО) | 3,0-4,0 | 0,5 | 0,6-0,7 |
| Г (в ЦАИ) | 1,5-2,0 | 0,2 | 0,15-0,3 |

При вводе реагента в циркулирующий активный ил с постоянной и пропорциональной расходу ила дозой реакция происходит в условиях повышенного содержания фосфатов в иле, что характерно для откачиваемого из вторичных отстойников ила. При этом:

- доза реагента может быть снижена до 1,5-2,0 г/м³ по Fe⁺³;
- зольность ила возрастает незначительно (на 10-15 %), ил становится более тяжелым и быстро оседает, вынос взвеси из вторичных отстойников стабилизируется на уровне 6-7 мг/л, а БПК₅ на уровне 4-5 мг/л;

- исключается риск проскока железа с очищенной водой, система очистки становится надежной и стабильной;
- улучшаются показатели узла обработки осадка и ила, т.к. химически связанный фосфор в иле переносится из твердой фазы в жидкую с меньшей скоростью.

В таблице 4 показаны результаты работы станции аэрации при дозировании реагента в циркулирующий активный ил.

Таблица 4 – Результаты работы КОС при подаче реагента в циркулирующий активный ил

| Показатели состава, мг/л | 2011 г | |
|--------------------------|-------------|-----------|
| | поступающая | очищенная |
| Взвешенные вещества | 137,5 | 4,0 |
| ХПК | 320 | 22 |
| БПК ₅ | 113,3 | 3,0 |
| Азот общий | 33 | 7 |
| Азот аммонийный | 21 | 0,65 |
| Азот нитратный | 0,11 | 4,9 |
| Фосфор общий | 4,5 | 0,2 |
| Фосфор фосфатов | 2,3 | 0,10 |
| Железо общее | 4,35 | <0,1 |

Новые технологии анаэробно-аноксидно-оксидной обработки, производственные испытания которых ведутся во многих странах мира, способны обеспечить достижение высокого качества очистки при учете местных условий, оснащенности канализационных очистных станций, средствами автоматизации процессов, подготовке эксплуатационного персонала, обеспеченности энергетическими и материальными ресурсами.

Исследования по разработке наиболее совершенных технологий очистки сточных вод и обработки осадков проводились на очистных станциях, работающих по полной комплексной схеме очистки сточных вод, включая ликвидацию (сжигание) осадков. Определение состава осветленной воды достигается путем учета количества загрязнений (включая азот и фосфор), удаляемых с осадком в отстойниках. Для оценки качества осветленных сточных вод составлена математическая зависимость и введены конкретные параметры снижения показателей состава воды.

В современной практике применяются различные способы и схемы биологического удаления азота и фосфора. Основой биологической очистки сточных вод является инженерное управление развитием и сохранением полезного биоценоза и в создании надлежащих условий для его существования.

Для повышения эффективности биологической очистки необходимо обеспечить наличие в сточных водах достаточного количества органического субстрата. Для этого применяется сбраживание органических загрязнений в сточных водах до подачи их на биологическую очистку, что благотворно отражается на эффективности дефосфатирования и денитрификации. Процесс подбраживания примесей и осадка первичных отстойников может осуществляться путем накопления слоя бродящего осадка непосредственно в отстойниках, либо в обособленных сбраживателях. Рекомендовано использование одного из первичных отстойников в качестве сбраживателя, и предложен метод контроля за процессами сбраживания осадка первичных отстойников по органолептическим (цвет и запах), санитарно-химическим (концентрация сероводорода и летучих жирных кислот) и потенциометрическим способам (измерение окислительно-восстановительного).

Производственные испытания по биологическому удалению азота и фосфора, проведенные на ряде очистных станций показали, что этим способом можно достигнуть снижения концентрации общего азота до 8 – 10 мг/л, аммонийного азота до 0,3 – 0,5 мг/л, общего фосфора до 0,8 – 1,5 мг/л и фосфора минерального до 0,5 – 0,8 мг/л. Преимущество технологии безреагентной очистки состоит в сохранении естественных свойств осадка и ила – зольности не более 35%, влажность обезвоженного осадка не более 75%.

Основными параметрами работы сооружений биологической очистки являются: нагрузка на ил, возраст ила, объемная скорость очистки по отдельным показателям. С учетом согласования основных параметров процесса – нагрузки на ил, прироста и возраста ила, сформулированы зависимости для описания процессов, происходящих в биоблоке. Наиболее применимыми на практике

представляются многопараметрические степенные зависимости. Выведены соотношения между БПК₅, ХПК, выносом взвешенных веществ и степенью снижения азота в очищенной воде (после вторичных отстойников). Предложен комплексный параметр для оценки качества очищенной воды.

Установлено, что миграция фосфора из тела клеток ила в воду и обратно активно проявляется при контакте избыточного ила и осадка первичных отстойников в узле обезвоживания. Наибольший прирост вторичных загрязнений по фосфору наблюдается при совместном хранении избыточного ила и осадка первичных отстойников. Для предотвращения роста вторичных загрязнений автором рекомендована раздельная обработка избыточного ила и осадка. При этом содержание фосфора в сливных водах и фугате сохраняется на уровне 30–40 мг/л.

Использование реагентных методов очистки несколько увеличивает эксплуатационные расходы. При работе без применения реагентов, содержание фосфора в очищенной воде составляет 1 мг/л. Реагентные схемы позволяют снизить данный показатель до уровня 0,4 – 0,5 мг/л, т.е. в 2 – 2,5 раза. Увеличение себестоимости очистки сточных вод на 5 – 20% позволяет снизить содержание вредных примесей в очищенной воде на 50 – 60%.

Заключение

В ходе исследований, направленных на решение поставленных задач, выявлен ряд не учитываемых ранее факторов, зависимостей и закономерностей. Поскольку современные очистные сооружения впервые рассматриваются как комплексная система по удалению из городских сточных вод азота и фосфора, элементы научной новизны можно привести отдельно по основным изученным процессам.

В процессах биологического удаления азота и фосфора установлено:

- скорость нитрификации зависит от содержания общего азота в сточных водах и предварительного изъятия органических веществ в денитрификаторе;
- нитрификация и денитрификация интенсифицируются с ростом поступления органических веществ улучшенной структуры, что достигается подбраживанием загрязнений в сточной воде и в осадке первичных отстойников;
- предварительная денитрификация возвратного активного ила с частью потока сточных вод улучшает анаэробизм в анаэробной зоне биоблока и способствует интенсивному удалению фосфора;
- дефосфатирование интенсифицируется при поступлении в анаэробную зону биоблока всего потока денитрифицированного возвратного ила, а также при подаче в биоблок со сточными водами тонкодисперсных частиц взвеси и органических кислот.

Производственными испытаниями технологических схем с реагентным удалением фосфора доказано:

- повышенные дозы реагента являются причиной роста содержания металлов в очищенной воде и вызывают увеличение зольности осадка, что отрицательно влияет на условия его сжигания;
- традиционный общепринятый способ введения реагента перед первичными отстойниками является затратным, приводит к излишнему изъятию органических веществ (по БПК₅), что отрицательно влияет на дальнейшую биологическую очистку и снижает эффективность удаления азота вследствие ослабления денитрификации;
- общепринятый способ введения реагента в иловую смесь перед вторичными отстойниками требует повышенной дозы реагента, вследствие конкуренции между фосфатами и другими анионами;
- предложенный способ ввода реагента в поток циркулирующего активного ила позволяет сохранить высокую эффективность удаления фосфора при минимальных (по сравнению со всеми прочими вариантами) дозах реагента и обеспечивает низкий уровень содержания металла в очищенной воде.

По работе узла обезвоживания осадков установлено:

- при совместном обезвоживании ила и осадков (с длительным пребыванием в резервуарах) приводит к интенсивному вытеснению фосфора фосфатов в сливные воды, и соответствующему повышению содержания фосфора в очищенной воде;
- оперативные меры по реагентному удалению фосфора из иловых вод и фугата не обеспечивают содержания фосфатов в очищенной воде на уровне требований ПДК;
- доказана эффективность раздельной обработки (уплотнения и обезвоживания) осадков и ила, которая гарантирует минимальный вынос фосфора с возвратными водами и фугатом;

По совершенствованию технологии обработки сточных вод и осадков:

• установлены особенности функционирования различных технологических очистных сооружений, подтверждена надежность их работы.

Литература

- 1 Ахмедов У.К., Ахмедов Р.К. Композитные мелиоранты на основе высокополимеризованного КМЦ для водосберегающих технологий // Материалы республиканской научно-технической конференции «Композиционные материалы на основе техногенных отходов и местного сырья: состав, свойства и применение». – Ташкент, 2010. – С. 223-224.
- 2 Ахмедов У.К. Коллоидно-химический подход к проблеме повышения селективности флотореагентов // Материалы научно-практической конференции «Инновационные технологии горно-металлургической отрасли». – Навои, 2011. – С. 162-163.
- 3 Абрамзон А.А. Поверхностно - активные вещества: свойства и применение. – Л.:Химия, 1981. – 304 с.
- 4 Вережников В.Н. Практикум по коллоидной химии ПАВ. – Воронеж. гос. ун-т, 1984. – 223 с.
- 5 Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.:Химия, 1972. – 414 с.

У. К. Ахмедов, Р. Р. Собиржанов

Ағын суларды азоттан және фосфордан тазарту коллоидтық-химиялық технологиялары

Жұмыс ағын сулардан азот пен фосфорды оның ішінде тұнбаларды ондеу буындарынан қайтқан сулардан шығару технологиясын дамытуға және кешенді бағалауға арналған.

Кілттік сөздер: азот, фосфор, ағын су, биогеңдік элементтер, денитрификациялау, дефосфаттау, эвтрофикациялау, редоксметр, реагент, тұндырғыш.

U. K. Akhmedov, R. R. Sobirjonov

Colloid-chemical removal technologies of nitrogen and phosphorus from wastewater

This work is aimed for development and improvement of technology of nitrogen and phosphorus removal from wastewater, including those from secondary pollution coming from the return flow from sludge treatment units.

Keywords: nitrogen, phosphorus, sewage, bioelements, denitrification, defosfatification, eutrophication, redoksmeter, reagent, drain well.

УДК 544.7 + 549.25

Ш.А.Муздыбаева¹, К.Б. Мусабеков², С.Б. Айдарова³, Р.С. Таубаева²

¹Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д.Серикбаева, Казахстан, г. Усть-Каменогорск

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

³Казахский национальный технический университет им.К.И.Сатпаева, Казахстан, г. Алматы
E-mail: ²Kuanyshebek Mussabekov@kaznu.kz

Очистка шахтных вод горнорудной промышленности от ионов тяжелых металлов бентонитовой глиной

Изучена сорбция бентонитовой глиной Таганского месторождения Восточно-Казахстанской области ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) шахтной воды Белоусовского полиметаллического месторождения. Установлено, что использование бентонитовой глины, предварительно обработанной 10% серной кислотой в течение 4-х часов при 120⁰С, для очистки шахтной воды от ионов тяжелых металлов при выбранных оптимальных условиях: рН среды 8,0-8,5, время перемешивания 15 минут, расход адсорбента 6 г/дм³ позволяет снизить загрязненность шахтной воды ионами до предельно-допустимой концентрации для вод рыбохозяйственного назначения. Степень извлечения ионов металлов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} составляет 99,6%, 94,7%, 98,9% и 99,5%, соответственно.

Ключевые слова: бентонитовая глина, шахтная вода, ионы тяжелых металлов.

Одной из важных экологических проблем Казахстана является загрязнённость шахтных вод горнорудной промышленности тяжелыми металлами. Шахтные воды полиметаллических месторождений Восточного Казахстана содержат катионы тяжелых металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) в концентрациях, многократно превышающих предельно-допустимые концентрации этих ионов для вод рыбохозяйственного назначения (таблица 1).

Таблица 1 – Содержание ионов тяжелых металлов в шахтной воде Белоусовского полиметаллического месторождения Восточно-Казахстанской области [1]

| Компоненты | ПДК, мг/дм ³ | Содержание компонентов, мг/дм ³ | |
|---------------------|-------------------------|--|-------------|
| | | в осадке | в фильтрате |
| Cu^{2+} | 0,001 | 8,20 ±0,20 | 0,21 ±0,04 |
| Pb^{2+} | 0,10 | 4,80±0,16 | 0,11 ±0,03 |
| Cd^{2+} | 0,005 | 0,25 ±0,02 | 0,17 ±0,02 |
| Zn^{2+} | 0,01 | 67,10±0,63 | 12,3 ±0,39 |
| Взвешенные вещества | Не более 50,00 | 260,00 | 50,00 |
| <i>pH</i> | 8,0-8,5 | - | 7,1÷7,55 |

Как видно из таблицы, содержание ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} в осадке шахтной воды превышают ПДК для этих ионов в 8200, 48, 50 и 6710 раз, соответственно.

Одним из возможных путей очистки шахтных вод Восточного Казахстана от ионов тяжелых металлов является использование бентонитовых глин, имеющихся в достаточно большом количестве в Восточно-Казахстанской области (ВКО) (Таганское Монракское месторождение). В связи с этим в настоящей работе изучены особенности сорбции ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) на естественной, термообработанной и термокислотно модифицированной формах Таганского монтморрилонита.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. В работе использована шахтная вода (ШВ) Белоусовского полиметаллического месторождения ВКО. Состав шахтной воды, отобранной из отстойников очистных сооружений водозабора, представлен в таблице 1.

В качестве адсорбента для очистки ШВ был использован природный щелочной бентонит 14-горизонта Таганского месторождения ВКО (таблица 2).

Таблица 2 – Химический состав бентонитовой глины 14-горизонта Таганского месторождения ВКО [1]

| Содержание оксидов и воды, % | | | | | | | | | |
|------------------------------|------------------|-------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|-----------------|------------------|
| SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | H ₂ O |
| 55,48 | 0,13 | 19,38 | 4,41 | 1,98 | 2,18 | 0,14 | 0,51 | 0,18 | 8,49 |

Методика эксперимента. В конические колбы, содержащие 50 мл шахтной воды вводили навески бентонитовой глины и перемешивали на магнитной мешалке в течение определенного времени. Затем по разности концентраций ионов тяжелых металлов, определенных до и после контакта ШВ с бентонитовой глиной, рассчитывали их адсорбцию на глине. Концентрацию ионов тяжелых металлов определяли спектрофотометрическим методом [2]. Термическую и кислотную активацию бентонитовой глины проводили по известным методикам [3].

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены результаты исследования влияния времени контакта глины с шахтной водой на сорбцию ионов тяжелых металлов естественной, термоактивированной и термокислотноактивированной формами Таганского монтморрилонита.

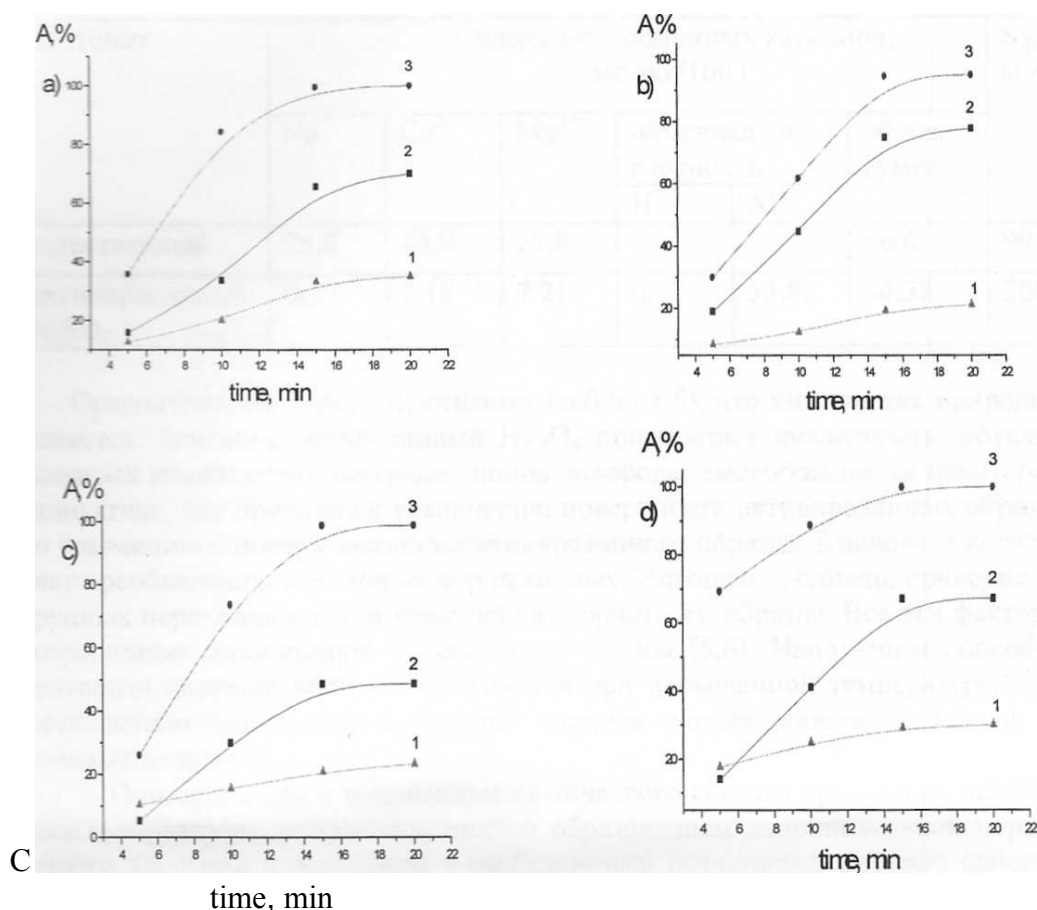
Было установлено, что для достижения сорбционного равновесия в системе бентонитовая глина – шахтная вода, требуется 16-18 минут. Поэтому в дальнейших экспериментах время контакта глины с ШВ поддерживалось постоянным и равным 30 минутам.

В таблице 3 представлены результаты исследования влияния массы навески бентонитовой глины на степень извлечения ионов тяжелых металлов.

Из таблицы 3 видно, что для большинства ионов тяжелых металлов оптимальная навеска бентонита составляет 0,3 грамма на 50 мл ШВ.

В таблице 4 представлены обобщенные результаты исследования степени извлечения из ШВ ионов тяжелых металлов различными формами Таганского бентонита.

Из таблицы 4 следует, что Таганский бентонит только в термокислотноактивированной форме обеспечивает практически полное извлечение ионов тяжелых металлов из ШВ Белоусовского полиметаллического месторождения. Это обусловлено глубокими физико-химическими изменениями в структуре бентонитовой глины, в результате которых обменная емкость глины возрастает [3].



1- в естественном состояний; 2- термически активированный; 3- сернокислотной активации (20 % - H₂SO₄ в течение 4 – часов при t=120⁰С.

а - медь; б - свинец; в - кадмий; г - цинк

Рисунок 1 – Зависимость степени извлечения ионов тяжелых металлов, от времени контакта

Таблица 3 – Влияние массы навески бентонитовой глины (естественная, термообработанная, термосернокислотно-модифицированная формы) на степень извлечения ионов тяжелых металлов

| Масса навески, г | Степень извлечения ионов тяжелых металлов, А % | | | | | | | | | | | |
|------------------|--|----------------------------|--|------------------|----------------------------|--|------------------|----------------------------|--|------------------|----------------------------|--|
| | Cu ²⁺ | | | Pb ²⁺ | | | Cd ²⁺ | | | Zn ²⁺ | | |
| | Естественный | Термический активированный | H ₂ SO ₄ активированный (4 часа) | Естественный | Термический активированный | H ₂ SO ₄ активированный (4 часа) | Естественный | Термический активированный | H ₂ SO ₄ активированный (4 часа) | Естественный | Термический активированный | H ₂ SO ₄ активированный (4 часа) |
| 0,1 | 12,6 | 16,8 | 32,8 | 8,9 | 19,1 | 30,0 | 10,6 | 24,0 | 26,2 | 17,7 | 14,2 | 69,3 |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 0,2 | 20,1 | 23,6 | 94,3 | 12,4 | 44,8 | 61,8 | 15,6 | 30,0 | 73,2 | 24,8 | 38,4 | 88,8 |
| 0,3 | 33,2 | 65,6 | 99,6 | 19,5 | 74,9 | 94,7 | 21,0 | 48,7 | 98,9 | 29,2 | 67,1 | 99,9 |
| 0,4 | 35,0 | 69,6 | 99,6 | 21,2 | 77,9 | 95,1 | 23,4 | 48,7 | 98,9 | 30,1 | 67,3 | 99,9 |

Таблица 4 – Степень извлечения из шахтной воды ионов тяжелых металлов естественной и активированными формами Таганского бентонита

| Ионы металлов | Концентрация ионов тяжелых металлов, мг/дм ³ | | | | | Степень извлечения, А% | | |
|------------------|---|--|----------------------|--|-------|------------------------|----------------------|--|
| | В неочищенной воде | В очищенной шахтной воде в присутствии бентонита | | | | Естественный | Термо активированный | H ₂ SO ₄ активированный (4 часа) |
| | | Естественный | Термо активированный | H ₂ SO ₄ активированный (4 часа) | ПДК | | | |
| Си ²⁺ | 0,21 | 0,14 | 0,07 | 0,001 | 0,001 | 33,3 | 65,6 | 99,6 |
| РЬ ²⁺ | 0,11 | 0,09 | 0,03 | 0,01 | 0,10 | 18,2 | 74,9 | 94,7 |
| Сd ²⁺ | 0,17 | 0,14 | 0,09 | 0,006 | 0,005 | 17,6 | 48,7 | 98,9 |
| Zn ²⁺ | 12,3 | 8,70 | 4,03 | 0,01 | 0,01 | 29,2 | 67,1 | 99,5 |

Таким образом, на примере Белоусовского месторождения полиметаллической руды показана возможность глубокой очистки шахтной воды от ионов тяжелых металлов с помощью местного легкодоступного сырья – бентонитовой глины Таганского месторождения ВКО.

Литература

- 1 Муздыбаева Ш.А. Глино-полимерные композиции для очистки шахтной воды от ионов тяжелых металлов (Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺). Дис. канд. хим. наук. – Алматы: 2004. – 110 с.
- 2 Марченко В.П., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. – М: Бином, 2007. – 711 с.
- 3 Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. – Алма-Ата: 1986. – 168 с.

Ш. А. Муздыбаева, К. Б. Мусабеков, С. Б. Айдарова, Р. С. Таубаева

Тау-кен өндірісінің шахта суларын ауыр металл иондарынан бентонит сазымен тазалау

Белоус полиметалл кенорны шахта суларындағы ауыр металл (Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺) иондарын Шығыс Қазақстан облысы Таган кенорнының бентонит сазымен сорбциясы зерттелді. Алдын ала 10%-дық күкірт қышқылымен 120⁰С температурада 4 сағат бойы өңделген бентонит сазын шахта суларын ауыр металл иондарынан оптимальдық жағдайда: рН 8,0-8,5 ортада, араластыру уақыты 15 минут, адсорбент шығымы 6 г/дм,³ тазарту үшін қолдану, балық өндірісі суларында пайдаланылатын шахта суларын рұқсат берілген шекті концентрациядағы иондармен ластануын төмендетуге мүмкіндік беретіні анықталды. Металл иондарынан Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ тазалау дәрежесі, сәйкесінше, 99,6%, 94,7%, 98,9% және 99,5%-ды құрады.

Кілттік сөздер: бентонит сазы, шахта суы, ауыр металдардың иондары.

Sh. A. Muzdibaeva¹, K. B. Mussabekov², S. B. Aidarova³, R. S. Taubaeva²

Purification of mine waters of the mining industry from ions of heavy metals bentonite clay

The sorption of bentonite clay of Tagansky deposits of the East Kazakhstan region of the heavy metals ions (Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺) of mine water Belousov polymetallic Deposit was studied. It is established that the use of bentonite clay, pre-treated by 10% sulphuric acid for und 4 hours at 120⁰C for the purification of mine water from ions of heavy metals at selected optimal conditions: pH 8,0-8,5, mixing time of 15 minutes, consumption of adsorbent 6 g/dm³ allows to reduce the pollution of mine water from ions. The degree of extraction of metal ions Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ is 99,6%, 94,7% per cent, 98,9% and 99,5%, respectively.

Keywords: bentonite clay, mine water, ions of heavy metals.

А.А. Асанов, Г.К. Матниязова

Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати, Казахстан, г. Тараз

E-mail: gulsim.matniyazova@mail.ru

Флокуляционное осветление природных и производственных мутных вод в присутствии карбоксид- или амин- и амидсодержащих полиэлектролитов

Показано высокое флокулирующее и осветляющее действие полиэлектролитов 4-ВП·HCl:AA-3, 2-М-5-ВП·HCl:AA-3 и МКАА-3-Н по сравнению с ПАА и сернокислым алюминием. Выявленные различия объяснены отличием плотности, количественным соотношением, природой, знаком заряда и диссоциирующей способностью, а также наличием квартинизированного азота в составе функциональных групп.

Ключевые слова: флокуляция, очистка, природные и производственные мутные воды, полиэлектролиты, функциональные группы, взвешенные частицы, коагулянты, флокулянты.

Введение

Природные водные ресурсы Республики Казахстан, в том числе Южного региона расположены неравномерно, а также недостаточны для удовлетворения бытовых и производственных нужд [1]. Кроме того, поверхностные воды из-за бесструктурности почвенных покровов загрязнены различными примесями, в частности, мелкими, устойчивыми, трудноосаждаемыми взвешенными частицами, что придает достаточно высокую мутность, особенно тех рек, которые протекают через территории Кара-Кум, Кызыл-Кум, Муюн-Кум и затрудняют применение их без осветления и очистки [2].

Поэтому для ускорения процесса очистки, осветления, отстаивания, а также разделения мелких, устойчивых к осаждению частиц и для улучшения качества очищенной природной и производственной мутных вод (ПМВ, ПРМВ) возникает необходимость использовать различные низко- и высокомолекулярные соединения, обладающие коагулирующим и флокулирующим действием [3]. В настоящее время для осветления и очистки таких вод в большинстве случаев применяют низкомолекулярный коагулянт - сернокислый алюминий $Al_2(SO_4)_3$ [4], а также высокомолекулярный полиэлектролит (ПЭ) флокулянт - полиакриламид (ПАА) [5]. Однако эти коагулянты и флокулянты не всегда проявляют достаточно высокий коагулирующий и флокулирующий эффект, вследствие чего не позволяют существенно ускорить процесс осветления, отстаивания и разделения мелких устойчивых к осаждению частиц ПМВ и ПРМВ, а также обеспечить необходимое качество осветленной воды [6].

В этом аспекте большое теоретическое, практическое, а также экологическое и экономическое значение имеет проведение исследований процесса флокуляционного осветления и очистки ПМВ и ПРМВ в присутствии новых водорастворимых полиэлектролитов [7-9], которые получены в оптимальных условиях и мольном соотношении мономерных звеньев (1,0:4,0) путем сополимеризации ненасыщенной малеиновой кислоты (МК), содержащей две активные карбоксидные функциональные группы, отличающиеся степенью диссоциации и расположенные в виде α -, β -, цис- форм, а также 2-метил-5-винилпиридина (2-М-5-ВП) или 4-винилпиридина (4-ВП) гидрохлорида, имеющие положительно заряженные аминные группы с амидом акриловой кислоты – акриламидом (АА), условно обозначенные МКАА-3-Н, 2-М-5-ВП·HCl:AA-3 и 4-ВП·HCl:AA-3 соответственно.

В связи с этим, исследовано флокуляционное осветление природных мутных вод реки Талас, с содержанием твердой фазы 2500 г/1000г и производственной мутной воды фабрики первичной обработки шерсти ТОО «Фабрика ПОШ-Тараз» под влиянием полиэлектролитов - МКАА-3-Н, 2-М-5-ВП·HCl:AA-3 и 4-ВП·HCl:AA-3.

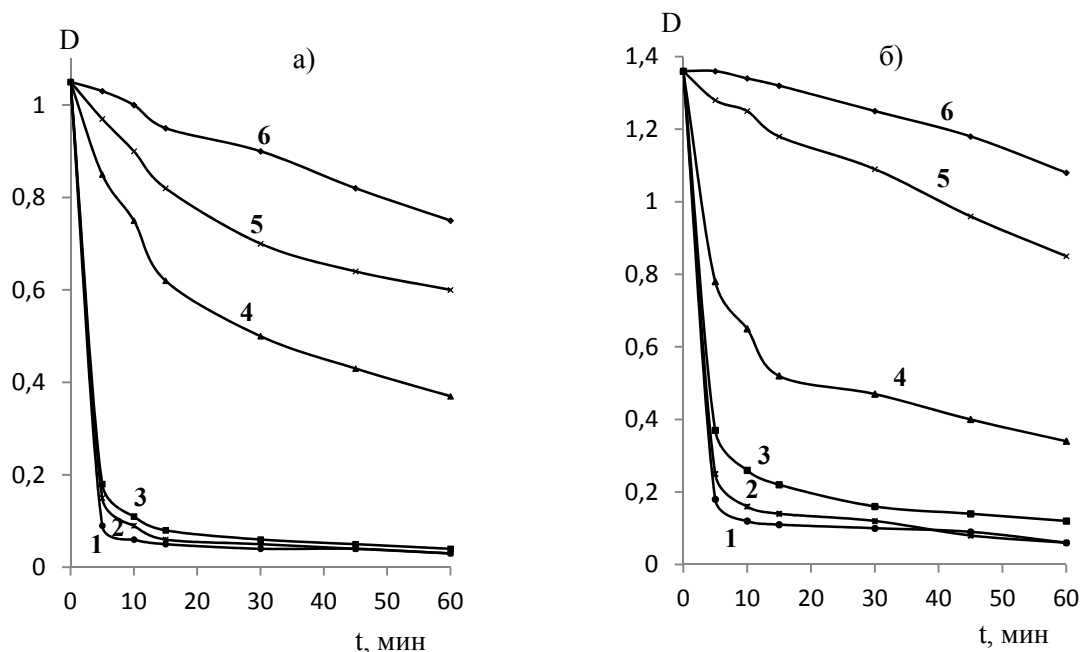
Экспериментальная часть

Процесс осветления и очистки изучали, определяя изменение оптической плотности (D), удельной скорости фильтрации ($U_{уд}$) в зависимости от добавляемых количеств ПЭ и от времени t (мин) отстаивания. Флокулирующее действие исследуемых ПЭ сравнивали с осветляющим

действием флокулянта ПАА [10] и коагулянта - сернокислого алюминия, широко используемыми при очистке и осветлении различных ПМВ и ПРМВ [11]. Характер взаимодействия частиц твердой фазы ПМВ и ПРМВ с агрегирующими веществами оценивали по изменению значений вязкости (η), оптической плотности (D), электропроводности ($\chi \cdot 10^{-4}$, $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$) и значения pH фильтратов.

Результаты и их обсуждение

Процесс разделения флокулированных и агрегированных частиц твердой фазы ПМВ и ПРМВ, и, соответственно, снижение величины оптической плотности существенно ускоряется в присутствии коагулирующих, особенно флокулирующих веществ. При этом процесс зависит от времени отстаивания, вида ПЭ - флокулянтов и количества добавляемой дозы. Значения величины оптической плотности (D) ПМВ и ПРМВ без добавления агрегирующих реагентов почти незначительно изменяются в исследованном интервале времени отстаивания (рисунок 1 а, б), что указывает на степень устойчивости исследуемой ПМВ и ПРМВ.



(а) 1 – 4-ВП·НСl:АА-3, 2 – 2-М-5-ВП·НСl:АА-3, 3 – МКАА-3-Н, 4 – ПАА, 5 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 6 – контроль и ПРМВ
(б) 1 – МКАА-3-Н, 2 – 4-ВП·НСl:АА-3, 3 – 2-М-5-ВП·НСl:АА-3, 4 – ПАА, 5 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 6 – контроль.

Рисунок 1 – Изменение оптической плотности D в присутствии 1г/1000г реагентов от времени t (мин) отстаивания ПМВ

Наиболее быстрое, глубокое осветление, снижение оптической плотности ПМВ и ПРМВ происходит в присутствии полиэлектролитов МКАА-3-Н, 2-М-5-ВП·НСl:АА-3 и 4-ВП·НСl:АА-3 с оптимальной дозой 1,0 г /1000 г в основном в течение 5-10 минут. Такая же степень осветления и скорость разделения частиц твердой фазы ПМВ и ПРМВ в присутствии ПАА и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ не достигается даже через 60 минут после отстаивания.

Обнаружено, что изменение оптической плотности D , удельной скорости фильтрации $U_{\text{уд}}$ ПМВ и ПРМВ существенно зависит от дозы добавляемых агрегирующих реагентов. При этом наиболее ярко выраженное ускорение процесса осветления и фильтрации ПМВ и ПРМВ наблюдается в интервале оптимальных концентраций 1,0-2,5 г /1000 г полиэлектролитов МКАА-3-Н, 2-М-5-ВП·НСl:АА-3 и 4-ВП·НСl:АА-3. Дальнейшее увеличение добавляемой дозы не приводит к существенному осветляющему действию. Под влиянием ПАА и сернокислого алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ степень осветления D и скорость фильтрации $U_{\text{уд}}$ в исследованном интервале концентраций (рисунок 2 а, б) не изменяются.

Выявленные различия в изменении величин D и $U_{\text{уд}}$ связаны с тем, что при концентрациях ниже оптимальной для 4-ВП·НСl:АА-3, 2-М-5-ВП·НСl:АА-3 и МКАА-3-Н, а также для ПАА, в системе недостаточно макромолекул для агрегирования всех или большинства частиц твердой фазы ПМВ и ПРМВ. Поэтому в этой области концентраций в составе ПМВ и ПРМВ наряду с укрупненными

частицами, еще сохраняются мелкие, устойчивые к осаждению взвешенные частицы с первоначальными размерами. Вследствие этого процесс разделения взвешенных частиц, осветление и удельная скорость фильтрации ПМВ и ПРМВ не высоки.

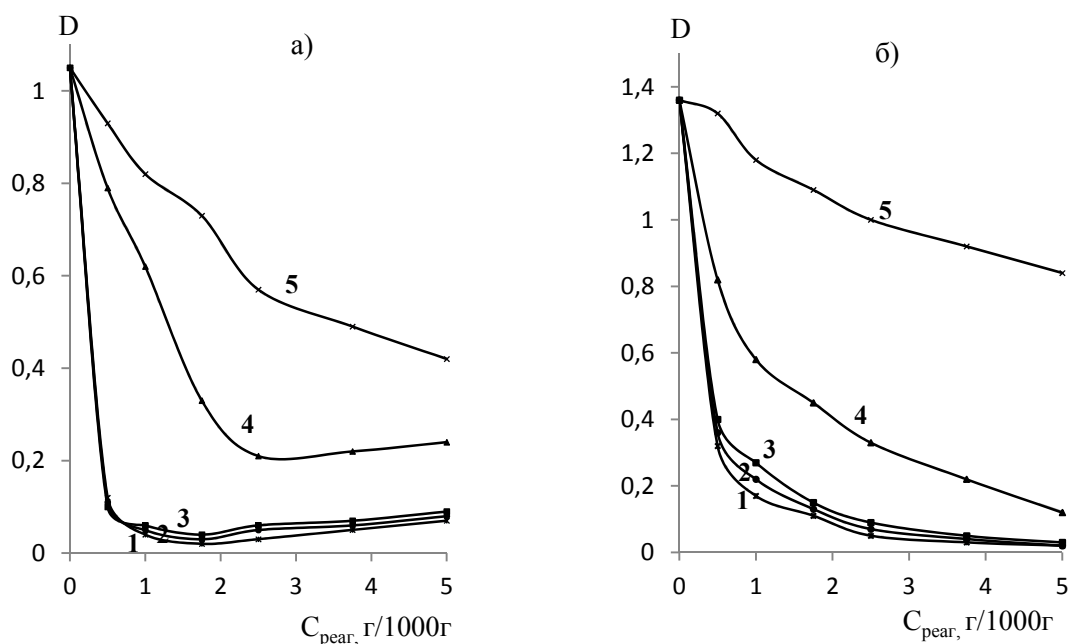


Рисунок 2 – Изменение оптической плотности D ПМВ (а), где 1 - 4-ВП·НСl:АА-3, 2 - 2-М-5-ВП·НСl:АА-3, 3 - МКАА-3-Н, 4 - ПАА, 5 – $Al_2(SO_4)_3$ и ПРМВ (б), где 1 - МКАА-3-Н, 2 - 4-ВП·НСl:АА-3, 3 - 2-М-5-ВП·НСl:АА-3, 4 - ПАА, 5 – $Al_2(SO_4)_3$ в зависимости от дозы добавляемого реагента $C_{реаг}$ через 15 минут отстаивания

При добавлении оптимальной концентрации полиэлектролитов 4-ВП·НСl:АА-3, 2-М-5-ВП·НСl:АА-3 и МКАА-3-Н макромолекулы почти полностью связывают мелкие, устойчивые, трудно осаждаемые частицы дисперсной фазы ПМВ и ПРМВ, образуя бесформенные, крупные, хорошо упакованные, частично гидрофобизированные, быстро оседающие флокулы, в результате чего в этой области концентраций степень осветления и удельная скорость фильтрации достигают максимального значения.

При дальнейшем увеличении концентраций ПЭ значения оптической плотности ПМВ и ПРМВ существенно не изменяются. Однако удельная скорость фильтрации в этой области концентраций несколько уменьшается (рисунок 3 а, б). Установлена корреляция области концентраций исследуемых ПЭ, при которой достигается максимальное значение степени осветления и удельной скорости фильтрации.

Такая зависимость изменения этих параметров в присутствии более высоких концентраций агрегирующих реагентов связана с тем, что в этой области в образовании флокул участвуют большие количества макромолекул, конкурируя друг с другом, в результате чего образуются относительно мелкие флокулы. Формирование относительно мелких частично гидрофилизированных флокул приводит к усилению скатывающих свойств по отношению друг к другу, образуя более уплотненные осадки, затрудняя прохождение жидкости через слой осадка и тем самым, способствуя заметному уменьшению скорости фильтрации.

В отличие от выявленной закономерности, которая была установлена в присутствии ПЭ - флокулянтов, при добавлении сернокислого алюминия изменение скорости осветления и процесса фильтрации протекает медленно и почти пропорционально зависит от добавляемого количества этого реагента. Такое различие изменения оптической плотности, удельной скорости фильтрации ПМВ и ПРМВ под влиянием сернокислого алюминия связано с особенностью механизма взаимодействия с частицами твердой фазы [12].

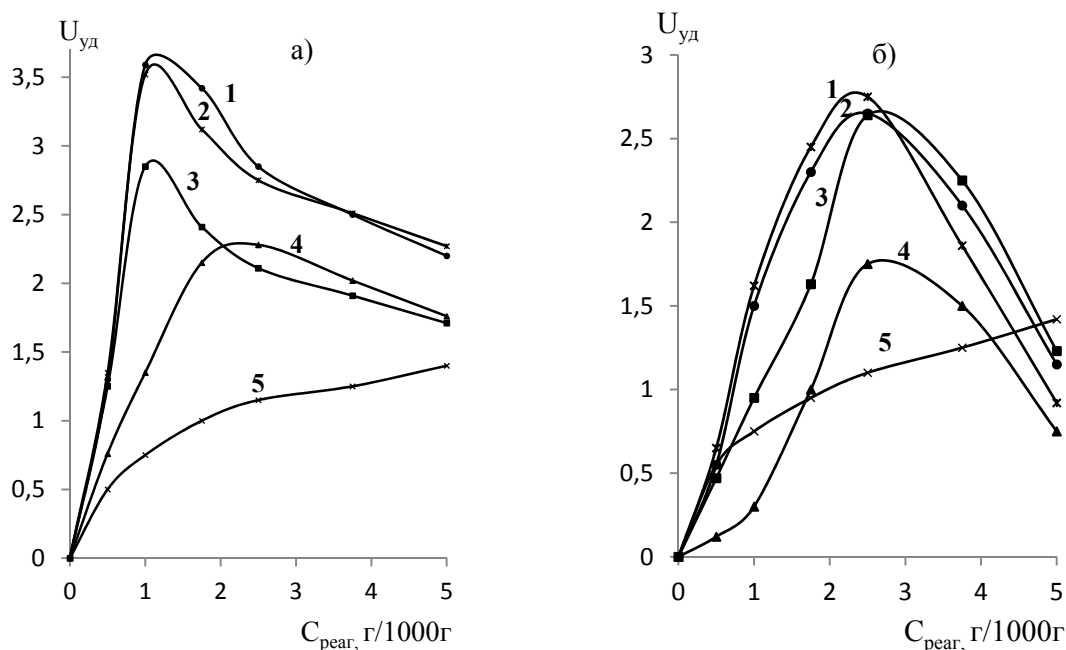


Рисунок 3 – Изменение $U_{уд}$ ПМВ (а), где 1 - 4-ВП·НСl:АА-3, 2 - 2-М-5-ВП·НСl:АА-3, 3 - МКАА-3-Н, 4 - ПАА, 5 – $Al_2(SO_4)_3$ и ПРМВ (б), где 1 - МКАА-3-Н, 2 - 4-ВП·НСl:АА-3, 3 - 2-М-5-ВП·НСl:АА-3, 4 - ПАА, 5 – $Al_2(SO_4)_3$ в зависимости от количества добавляемого реагента.

Заключение

Установленный высокий осветляющий эффект исследуемых полиэлектролитов 4-ВП·НСl:АА-3, 2-М-5-ВП·НСl:АА-3 и МКАА-3-Н по сравнению с ПАА связан с различием плотности, количественным соотношением, природой, знаком заряда и диссоциирующей способностью [13], а также наличием квартинизированного азота в составе функциональных групп [14], оказывающих существенное влияние на сохранение выгодного развернутого конформационного состояния макромолекул и на процесс взаимодействия с мелкими устойчивыми к осаждению частицами твердой фазы ПМВ и ПРМВ.

Литература

- 1 Габов Ю.А., Кист В.Э., Борисенко А.В., Серых В.И., Узбеков В.А., Кудеринов Т.К. Экологическая безопасность Казахстана (Мифы и реальность). – Астана, 2006. – 22 с.
- 2 Электронный ресурс: <http://www.ngpedia.ru/id123870p4.html>.
- 3 Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами. – М.: «Наука», 1977. – С. 72, 287.
- 4 Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод. – М.: ВШ, 1987. – С. 74-75.
- 5 Куренков В.Ф. Полиакрилоамид. - М: Химия, 1992. – 192 с.
- 6 Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. - М.: Стройиздат, 1984. – С. 4-5.
- 7 Асанов А.А., Погорельский К.В., Ахмедов К.С. Свойства растворов сополимеров fumarовой и малеиновой кислот с акриламидом // Узбек. Хим. журн. – 1974. – №3. – С. 31-33.
- 8 Асанов А.А., Нуриллина В.Р., Ахмедов К.С. Флокулирующее действие водорастворимых полиэлектролитов на основе 2-метил-5-винилпиридина метакриловой кислоты и ее амида. // Доклад Академии Наук Республики Узбекистан. – 1995. – № 9. – С. 29-31.
- 9 Асанов А.А., Диченко Т.И., Сирлибаев Т.С., Ахмедов К.С. О некоторых коллоидно-химических свойствах сополимеров 2-метил-5-винилпиридина с акриламидом // ДАН РУЗ. – 1993. – №3. – С. 35-37.
- 10 Савицкая М.Н. Холодова Ю.Д. Полиакриламид. – Киев: Техника, 1969. –188 с.
- 11 Клячко В.А., Апельцин И.Э. Очистка природных вод. - М.: Стройиздат, 1971. – С. 3-6, 111-116.
- 12 Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды.- Л.: Химия, 1987. – С. 42-67.
- 13 Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. – М.: Наука, 1975. – С. 5-40.
- 14 Зубакова А.Б., Осокина М.П., Жовнировская А.Б. Полифункциональные полиэлектролиты на основе 2-метил-5-винилпиридина // Журн. известия вузов. – 1988. – Т. 38. – №12. – 96 с.

А.А. Асанов, Г.К. Матниязова

Табиғи және өндірістік лайлы сулардың карбоксид- немесе амин- және амид- тобы бар полиэлектролиттердің қатысында флокуляция арқылы мөлдірленуі

Полиэлектролиттер 4-ВП·НСІ:АА-3, 2-М-5-ВП·НСІ:АА-3 және МКАА-3-Н-дің флокуляциялаушы - мөлдірлеуші қасиеттерінің полиакриламид мен алюминий сульфатына карағанда жоғары екендігі көрсетілген. Байқалған тиімділік ПЭ-дің функционалды топтарының тығыздығы, заряд белгісі, табиғаты, арақатынасы, сонымен қатар диссоциацияланушы қабілеті, орналасу тәртібіндегі айырмашылықтарынан келіп-шығатыны анықталған.

Кілттік сөздер: флокуляция, тазарту, табиғи және өндірістік лай сулар, полиэлектролиттер, функционалдық топтар, қалқыған бөлшектер, коагулянттар, флокулянттар.

A.A. Asanov, G.K. Matniyazova

Flocculative clarification of natural and industrial turbid waters in the of presence carboxide-, amide-, amine containing polyelectrolytes

The higher flocculation and clarification effect of polyelectrolytes 4-VP·HCl:AA-3, 2-M-5-VP·HCl:AA-3 and MAAA-3-H compared with PAA and aluminum sulfate has been studied. The revealed distinctions are caused by different density, quantitative correlation, nature, charge sign and dissociative ability and availability of quarternized nitrogen in the composition of functional groups.

Keywords: flocculation, clarification, natural and production muddy waters, polyelectrolits, the functional groups, suspended particles, coagulants, flocculants.

УДК 537.363 + 541.183.5 : 661.185.4

¹Г.Т. Балыкбаева, ¹К.А. Еримбетов, ²Г. М. Маликова, ³К.Б. Мусабеков

¹Кызылординский государственный университет им. Коркыт-Ата, Казахстан, г. Кызылорда

²Кызылординский областной департамент санэпиднадзора, Казахстан, г. Кызылорда

³Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

Очистка сырдарьинской воды от патогенных бактерий бентонитовыми глинами

Бентонит 14-горизонта Таганского месторождения после 6 часовой активации 20 % - ной серной кислотой, предварительно прошедший термообработку при 120 °С в течение 6 часов является наилучшим сорбентом для обеззараживания от патогенных бактерий из Сырдарьинской воды. Оптимальный режим очистки: рН среды 6,0-6,5, время контакта 24 час, расход адсорбента 0,2 г/дм³

Ключевые слова: бентонитовая глина, кислотная активация, термическая активация, патогенные бактерии, антимикробная активность.

Введение

В последние годы качество воды р. Сырдарья, особенно в пределах Кызылординской области, не соответствует санитарно-эпидемиологическим нормам (общее количество бактерий в отдельных случаях превышает нормативы ПДК в десятки раз) содержания вредных веществ в воде водоемов хозяйственно-бытового и рыбохозяйственного водопользования [1].

По данным областной санэпидемстанции в текущем году удельный вес проб питьевой воды, не соответствующих гигиеническим нормативам по микробиологическим показателям, в целом по области составил 7,7%. Неудовлетворительная ситуация по обеспечению населения качественной питьевой водой объясняется увеличением числа технически неисправных водопроводов, несвоевременностью их ремонта и устранения аварий, перебоями в подаче воды, дефицитом обеззараживающих средств [2,3].

На экологическую обстановку в области большое влияние оказывает химический состав воды Сырдарья. Негативные последствия на качество воды в реке оказывают коллекторно-дренажные сбросы с орошаемых рисовых чеков - два в Жанакорганском районе и один в Сырдарьинском

подпитывают реку химический загрязненной водой в количестве 50,5 млн.м³. Эта вода по степени загрязненности относится к третьему классу, т.е. умеренно-загрязненной.

Обычно при проведении оценки состояния водных ресурсов дается характеристика современного использования водных источников, основных показателей водного объекта, основных источников загрязнения водных объектов. Из-за высокой бактериальной и органической загрязненности водоисточника, на водопроводах, питающихся из р. Сырдарьи, обеззараживание воды перед подачей населению осуществляют повышенными дозами хлора, но без последующей его нейтрализации. Обеспечение таким способом эпидемиологической надежности обуславливает высокую концентрацию остаточного хлора в водопроводной воде (1-2 мг/л), что превышает норму, регламентируемую ГОСТ 2874-82 “Вода питьевая”, по которой концентрация хлора в питьевой воде не должна превышать 0,7 мг/л. Гиперхлорирование речной воды способствует образованию хлорорганических соединений, которые обладают канцерогенным эффектом. По данным санитарной службы области питьевая вода в г. Кызылорде не соответствует требованиям ГОСТа. Потребление жителями г. Кызылорды недоброкачественной воды с высокой степенью минерализации и жесткости привело к резкому возрастанию уровня инфекционных и почечно-легочных заболеваний [4].

Наиболее распространенным методом обеззараживания воды является обработка газообразным хлором или его кислородными соединениями. Обеззараживающее действие хлора проявляется в хлорировании и окислении органических веществ, содержащихся в воде.

Эффект обеззараживания воды зависит от сочетания многих факторов, среди которых наибольшее значение имеют биологические особенности микроорганизмов, бактерицидное действие реагентов, состояние водной среды, условия, в которых происходит процесс обеззараживания [5-6].

В [9] рассмотрено применение бактерицидного полиэлектролита – полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) для очистки и обеззараживания воды. Приведен механизм бактерицидного и флокулирующего действия ПГМГ. Полное обеззараживание воды по E.coli достигается в течение 1 ч после введения 1 мг ПГМГ в 1 л обрабатываемой воды. Для предупреждения развития бактериального и водорослевого биологического обрастания теплообменных аппаратов концентрацию ПГМГ в водной среде достаточно поддерживать на уровне 0,5-0,9 мг/л. ПГМГ может быть использован в процессах водоподготовки для очистки и обеззараживания питьевой воды, промышленной сточной воды плавательных бассейнов и систем охлаждения, а также для защиты трубопроводов от патогенных бактерий и биологического обрастания.

Применение в качестве коагулянта – сорбента монтмориллонита повышает эффективность удаления микроорганизмов и вирусов в процессе контактного осветления воды, что предопределяет в дальнейшем введение более низких концентраций препаратов хлора для заключительного обеззараживания воды [7].

Недостаточная эффективность обеззараживания воды при задержании возбудителей на поверхности глинистых минералов (монтмориллонита) не предотвращает необходимость применения препаратов хлора для окончательного ее обеззараживания.

В этой связи очистка Сырдарьинской воды от патогенных бактерий является важной и сложной задачей, требующей комплексного подхода к решению. Сочетание различных способов очистки и анализа вод, основанных на успехах современной химической науки, позволяет раскрыть новые перспективные возможности в этой области.

В последнее время приоритетным направлением является использование для обеззараживания от патогенных бактерий природных сорбентов, что обусловлено их достаточно высокой сорбционной ёмкостью, селективностью, катионообменными свойствами и возможностью практически полного удаления ионов. Немаловажным фактором является также их сравнительно низкая стоимость и доступность [8].

Целью настоящего исследования является изучение возможности использования различных форм бентонитовой глины для очистки Сырдарьинской воды от патогенных бактерий в статических условиях.

Экспериментальная часть

Объектом исследования является Сырдарьинская вода в г. Кызылорда. Кислотную активацию бентонитовой глины проводили по методике предложенной В.С. Комаровым и др. [6].

Методика изучения антимикробной активности термоактивированного и кислотоактивированного бентонита состояла в следующем: брали 6 стерильных бактериологических

пробирок, помещали в 5 из них по 0.2 г бентонита, добавляли по 1 мл мясопептонного бульона и по 0,1 мл микробной взвеси, содержащей 1000 КОЕ (то есть живых микробных клеток, число которых устанавливали по оптическому стандарту). Шестая пробирка содержала 1 мл мясопептонного бульона + 0,1 мл микробной взвеси, содержащей 1000 КОЕ (контроль микробного роста). Каждую серию опытов повторяли три раза. Все заполненные пробирки ставили в термостат при температуре 37°C, а затем через 5, 30, 60 мин, 3 и 24 часа экспозиции из каждой пробирки делали высеv по 1.0 мл на чашки со специальными агаровыми средами. Засеянные чашки термостатировали при 37°C 24 часа и затем считали выросшие колонии. Его антимикробную активность испытывали, используя в качестве тест-микробов стафилококк, кишечная палочка(E.coli) и дизентерийная палочка.

Результаты и их обсуждение

Известно, что важной особенностью природных сорбентов является возможность их модификации и активации с помощью различных методов (термическая, кислотная, солевая и др).

Как видно из таблицы 1 при воздействии термоактивированного бентонита на E.coli, дизентерийная палочка в течение 5, 30, 60 мин, 3 и 24 часа не оказывает антимикробного эффекта. Для стафилокока в течение 5, 30, 60 мин, 3 и 24 часа термоактивированного бентонита отмечен значительный антимикробный эффект.

Таблица 1 – Антимикробная активность термоактивированного бентонита

| Микробы | 5 мин | среднее | 30 мин | среднее | 60 мин | среднее | 3 час | среднее | 24 час | среднее |
|-----------------------------|-------------------|---------|-------------------|---------|-------------------|---------|-------------------|---------|----------------------|---------|
| Конт. проба E.coli | 400 | | 560 | | 690 | | 728 | | 1000 | |
| E.coli | 397 399 400 | 399 | 559 560 560 | 560 | 689 688 690 | 689 | 728 726 728 | 727 | 1000 1000 1000 | 1000 |
| Конт. проба Дизент. палочка | 450 | | 560 | | 780 | | 830 | | 1000 | |
| Дизент. палочка | 448 449 449 | 449 | 557 554 559 | 557 | 778 779 777 | 778 | 825 829 828 | 827 | 998 1000 999 | 999 |
| Конт. проба стафилокок | 540 | | 635 | | 700 | | 790 | | 1000 | |
| стафилокок | 350 356 355 | 354 | 290 298 296 | 295 | 193 196 195 | 195 | 138 136 134 | 136 | 62 63 63 | 63 |

Однако в большинстве случаев при адсорбции клеток происходит взаимодействие поверхностей с одноименным отрицательным суммарным зарядом. В этих случаях адсорбция иногда объяснялась мозаичностью заряда поверхности клеток и поверхности адсорбента.

При взаимодействии двух отрицательно заряженных поверхностей на установление контакта влияют силы отталкивания одноименно заряженных поверхностей, которые могут быть учтены по теории Дебая-Гюккеля.

Как видно из таблицы 2 кислотоактивированный бентонит эффективно угнетает испытываемые тест-микробы, для стафилокока этот бентонит не оказывает антимикробного эффекта.

Наилучший способ активации бентонитовых глин является кислотная активация при повышенной температуре. При кислотной активации бентонита заметно уменьшается содержание в образцах оксидов магния, железа, щелочных и щелочноземельных металлов. При кислотной обработке уменьшается величина катионообменной емкости, что является результатом частичного разрушения кристаллической решетки минерала, изменяется состав обменного комплекса.

При кислотной активации высвобождается некоторое количество силикагеля, который приводит к увеличению поверхности активированных образцов в 2-4 раза по сравнению с поверхностью

немодифицированных образцов, например, для естественного бентонита удельная поверхность составила 90 м²/г, а при кислотной активации стала 200 м²/г.

Таблица 2 – Антимикробная активность кислотоактивированного бентонита

| Микробы | 30 мин | среднее | 60 мин | среднее | 3 часа | среднее | 24 часа | среднее |
|-----------------------------|-------------------|---------|-------------------|---------|-------------------|-------------|-------------------|-------------|
| Конт. проба E.coli | 560 | | 690 | | 728 | | 1000 | |
| E.coli | 31 32 33 | 32 | 14 13 12 | 13 | - - - | - - - | - - - | - - - |
| Конт. проба Дизент. палочка | 560 | | 640 | | 780 | | 1000 | |
| Дизент. палочка | 180 150 130 | 153 | 30 70 90 | 63 | - - - | - - - | - - - | - - - |
| Конт. проба стафилокок | 635 | | 700 | | 790 | | 1000 | |
| стафилокок | 630 633 634 | 432 | 730 729 730 | 730 | 790 789 790 | 790 | 998 997 998 | 998 |

Следует отметить, что кислотная активация не изменяет преобладающих размеров пор исходных бентонитов, однако, приводит к проявлению крупных переходных пор и увеличению пористости образца. Кислотоактивированный бентонит в водном растворе приобретает кислую среду (рН = 3,2), что создает благоприятные условия для прекращения существования микроорганизмов.

Таким образом, кислотоактивированный бентонит для обеззараживания микроорганизмов в питьевой воде играет двоякую роль, во-первых, как адсорбент удерживает бактерии, а во-вторых, создает кислую среду.

Анализ полученных экспериментальных результатов позволяет сделать вывод о том, что бентонит 14-горизонта Таганского месторождения после 6 часовой активации 20 % - ной серной кислотой, предварительно прошедший термообработку при 120 °С в течение 6 часов является наилучшим сорбентом для обеззараживания патогенных бактерий (E.coli, дизент.пал.) из Сырдарьинской воды. Оптимальный режим очистки: рН среды 6,0-6,5, время контакта 24 час, расход адсорбента 0,2 г/дм³.

Литература

- 1 Баймолдаева А., Баймолдаева К. Современное экологическое состояние окружающей среды г.Кызылорды // Поиск. Сер.ест и техн.наук. – 2001. – № 1. – С. 125-128.
- 2 Абишев М.А., Бахтаев Ш.А., Утеуов М.Х. Комплексная очистка питьевых вод // Тез. докл. III конгресс глобального антиядерного альянса. – Астана, 2000. – С. 39.
- 3 Водные ресурсы. Фондовые материалы Кызылординского областного регионального управления охраны окружающей среды. –2000-2005. – № 1. – С.157-235.
- 4 Зубаиров О.З. Современное состояние химического состава воды реки Сырдарья и пути его улучшения. // Вестник сельскохозяйственной науки Казахстана.- 1998. –№ 4. – С. 108-115.
- 5 Сафонов Г.А., Гембицкий П.А., Кузнецов О.Ю.Способ получения дезинфицирующего средства. Патент № 1616898 РФ, МПК С07 С 279/00.
- 6 Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 168 с.
- 7 Заявка 2375/05 Великобритания, МПК⁷С02F1/50. Способ обеззараживания воды / Bredner Graham Colin. - Оpubл. 06.11.2002; Бюл. №11.
- 8 Пат. 2150320 РФ, МПК⁷В01J20/20,С01В31/08. Способ получения бактериостатического сорбента для очистки питьевой воды / Галкин Е.А., Романова Ю.А., Кузнецов Л.Н., Нестяров С.И. - Оpubл.10.06.2000; Бюл. №10.
- 9 Воинцева И.И., Гембицкий П.А. Полигексаметиленгуанидин как средство борьбы с инфекций, биокоррозией и биообрастанием // Сб.ст.Всерос.конф. – 1998. – №11– С.92-95.

Г. Т. Балықбаева, К. А.Еримбетов, Ф. М.Маликова, К. Б. Мұсабеков
Бентонит сазымен Сырдария суын патогенді бактериялардан тазалау

Зерттеулер нәтижесінде алдын – ала 6 сағат 120⁰С –да термиялық, сонан соң 20% -дық күкірт қышқылымен өңделген Таған 14-горизонт бентонит сазы Сырдария суы құрамындағы патогенді бактерия E.coli, дизентерия таяқшасын залалсыздандыруда тиімді сорбент. Қолайлы уақыт: рН = 6,0-6,5, уақыт 24 сағ, адсорбент шығымы 0,2 г/дм³.

Кілттік сөздер: бентонит сазы, қышқылдық активация, термиялық активация, патогенді бактериялар, антимикробтық активтілік.

G.T. Balykbaeva, K.A. Erimbetov, G.M. Malikova, K.B. Musabekov
Purification of waters of Syrdarya from pathogenic bacteriums by bentonitic clays

The best sorbent to extract the pathogenic bacteriums from waters of Syrdarya is the bentonite of the 14th level of Tagan deposit activated during 6 hours by 20%(mass.) sulphuric acid and after thermal treatment at 120°C. Optimal purification conditions are pH 6.0-6.5, contact duration 24, adsorbent consumption 0,2 g/dm³.

Keywords: bentonite clay, acid activation, thermal activation, pathogenic bacteria, antimicrobial activity.

УДК 541.183

В. В. Ши-сянь, Д. Ж.Жумаева, И. Д.Эшметов, А. А.Агзамходжаев

Институт общей и неорганической химии АН РУз, Узбекистан, г. Ташкент,
E-mail: anvar381@rambler.ru

Очистка сточных вод от неорганических примесей и нефтепродуктов угольными адсорбентами

На основе ангреноского угля получены новые адсорбенты для эффективной очистки сточных вод от растворенных ионов неорганических примесей и нефтепродуктов: композиционные, с добавкой в уголь углекислых солей щелочноземельных металлов; полученные термообработкой угля при 55 0 С, с гидрофобными свойствами; парогазовой активацией при 800⁰С; окислением воздухом при 180-200⁰С, с высокой ионообменной селективностью и ёмкостью 1,8 мг экв /г. Найдены области практического применения полученных адсорбентов.

Ключевые слова: угольный адсорбент, неорганические примеси, термообработка, парогазовая активация, ионообменная селективность

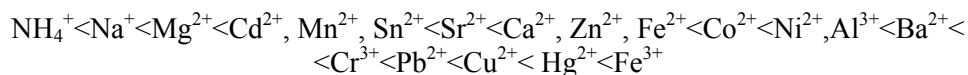
Введение

Угольные адсорбенты широко используются для очистки и снижения жесткости сточных вод в металлургической, нефтегазовой, химической и других областях народного хозяйства. В связи с ростом потребности в Республике в угольных адсорбентах, целесообразно организация их производства на основе местного сырья. Проблема очистки производственных стоков и снижение их жесткости решает не только природоохранную задачу, но и экономическую, содействуя сбережению сырьевых и материальных ресурсов страны. Поэтому получение новых эффективных угольных адсорбентов на основе ангрениских углей, исследование их коллоидно-химических и адсорбционных свойств, а также изыскание новых областей их применения представляет большой научно-практический интерес и является задачей весьма актуальной.

Результаты и их обсуждение

В работе изучен состав и химические свойства ангрениских углей, исследованы их физико-химические свойства и определены содержание в них гуминовых кислот (30-50%) и суммы карбоксильных и гидроксильных – фенольных групп (до 3,5 мг.экв/г), разработаны новые способы их активации и получения на их основе эффективных угольных адсорбентов и их композиции, используемых при очистке сточных и артезианских вод. Исследованы природа поверхности и

изменения, происходящие при поверхностных реакциях на ангреном угле и гуминовых кислотах из него методами ИКС, ЭПР, термографии и др. В частности, показано исчезновение полос ИКС функциональных групп при термообработке в интервале температур 200-800°C, что повышает гидрофобность угля, а методом ЭПР установлено увеличение концентрации неспаренных электронов при термообработке в интервале 200-550°C и образование «кислородного комплекса» на поверхности термоугля, что частично повышает его гидрофильность. Проведенные работы по исследованию ионообмена катионов различной валентности на ангреном углях показало, что величины сорбции отдельных катионов из водных растворов существенно различны и укладываются в следующий «ряд по силе сорбции», который отличается от «ряда сорбции» на сильно-кислотных катионитах типа КУ-2:



Исходные местные угли и полученные на их основе адсорбенты применены при очистке сточных вод на АПО «Узметкомбинат» и рудника «Кочбулак» АГМК. В шахтных водах рудника «Коч-Булак» АГМК содержание катионов Ca^{2+} , Na^+ и анионов SO_4^{2-} , Cl^- и жесткость воды колеблется в широких пределах и в отдельные месяцы превышают нормы ПДК. Проведены серии опытов по очистки сточных вод рудника «Коч-Булак» ангреном углем марки БСШ и композиционным угольным адсорбентом (таблица 1).

Из данных таблицы 1 видно, что исходный ангреном уголь и, полученный на его основе, композиционный адсорбент, позволили снизить в сточных водах рудника «Коч-Булак» содержание катионов Ca^{2+} с 230,42 до 24,25 мг/л, Na^+ с 156,0 до 6,2 мг/л и анионов (хлоридов) с 153,17 до 20,10 мг/л, (сульфатов) с 2249,80 до 214,5 мг/л. Общая жесткость воды снизилась с 16,4 до 8,1 мг.экв/л. Таким образом, наблюдается снижение жесткости шахтной воды с 16,4 до 8,1 мг.экв/л, а содержание кальция, магния, натрия, хлоридов и сульфатов – до нормы ПДК.

Таблица 1 – Очистка сточных вод рудника «Коч-Булак» ОАО «Алмалыкский ГМК» ангреном углем и композиционным адсорбентом, полученным на его основе

| Ингредиенты | Сброс (сток) шахтных вод «Коч-Булак» | Очищенная с исходным углем | Очищенная композицией угля |
|-----------------|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Калий | 9,30 | 6,8 | 3,0 |
| Натрий | 156,00 | 6,4 | 6,2 |
| Кальций | 230,42 | 105,45 | 24,25 |
| Хлориды | 153,17 | 29,58 | 20,10 |
| Сульфаты | 2249,80 | 349,37 | 214,58 |
| рН | 8,0 | 8,0 | 7,8 |
| СО ₂ | 2,46 | 2,82 | Не обн. |
| Сухой остаток | 3931,0 | 846,0 | 766,0 |
| Жесткость общ. | 16,4 | 8,4 | 8,1 |

Для очистки сточных вод АПО «Узметкомбинат» от загрязнений были испытаны термообработанные, активированные и композиционные адсорбенты, полученные из ангреном углей. Термообработанные адсорбенты были получены термообработкой угля при температуре 550°C без доступа воздуха в течение 30 минут, активированные – адсорбенты при температуре 800°C обработкой угля парами воды в течение 60 минут, а композиционные адсорбенты с добавкой в уголь солей щелочноземельных металлов. Установлено, что при термообработке угля получают гидрофобные (угол смачивания ($\alpha > 99^\circ$), высокопористые (объем пор 30%) адсорбенты с емкостью 25% к керосину. А при активировании угля парами воды получают адсорбенты с микропористой структурой с активностью по метиленовому голубому не менее 225 мг/г и с удельной поверхностью более 700 м²/г. Полученные адсорбенты были испытаны для очистки сточных вод от растворенных неорганических примесей и нефтепродуктов. Испытания по очистке стоков от неорганических примесей и нефтепродуктов АПО «Узметкомбинат» проводились в три этапа в статических и динамических условиях. Первый этап экспериментов проведен в статических условиях, с использованием термообработанного ангреном угля, а второй и третий этапы в динамических условиях с активированным углем и композиционным адсорбентом. Результаты исследований

приведены в табл.2. Из данных табл.2 видно, что при очистке сточной воды АПО «Узметкомбинат» термообработанным, активированным и композиционным адсорбентом, степень очистки достигает до норм ПДК. При этом установлено, что нефтепродукты адсорбируются на термообработанных и активированных адсорбентах, а композиционный адсорбент адсорбирует катионы растворенных неорганических примесей и снижает жесткость воды. Разработана принципиальная технологическая схема очистки сточных вод. В 2012 г.г. проведено 3-х стадийное опытно-промышленное испытание предложенных адсорбентов при очистке сточных вод АПО «Узметкомбинат» от загрязнений. Установлено, что на первой стадии степень очистки сточных вод достигает 90 %, а на второй и третьей стадиях очистки, проведенных с использованием активированного угля и композиционного адсорбента, степень очистки сточной воды очищенной на первой стадии достигает норм ПДК. При этом ожидаемый экономический эффект составляет 425,0 млн. сум в год.

Таким образом, на основе ангреноского угля разработаны способы получения новых угольных адсорбентов: а) композиционных, с добавкой в уголь углекислых солей щелочно-земельных металлов, позволяющих повысить сорбционную ёмкость адсорбента на 70-80%, и использовать его также для очистки сточных вод от ионов неорганических примесей и снижения жесткости артезианских вод с 35 мг·экв/л до нуля; б) термообработкой угля при 550⁰С, с гидрофобными свойствами (с углом смачивания $\alpha = 99^0$), пористостью 30 %, емкостью к керосину до 25% и удельной поверхностью 150 м²/г, пригодных для очистки поверхности сточных вод от нефтепродуктов;

Таблица 2 – Результаты очистки сбросных вод АПО «Узметкомбинат» угольными адсорбентами

| Наименование видов загрязнений | Состав сточной воды АПО «Узметкомбинат», мг/л | После очистки термообработанным углем (I – стадия), мг/л | После очистки активированным углем (II – стадия), мг/л | После очистки композиционным адсорбентом, (III – стадия) мг/л |
|--------------------------------|---|--|--|---|
| Нефтепродукты | 12,9 | 2,5 | - | - |
| Калий | 3,0 | 2,8 | 2,6 | 1,0 |
| Натрий | 40,0 | 38,6 | 34,5 | 17,3 |
| Кальций | 100,4 | 95,6 | 90,2 | 26,2 |
| Магний | 22,7 | 22,6 | 21,0 | 8,2 |
| Хлориды | 53,2 | 52,0 | 48,7 | 8,4 |
| Сульфаты | 169,8 | 167,0 | 158,0 | 42,0 |
| pH | 7,9 | 8,0 | 8,1 | 8,0 |
| CO ₂ | 2,5 | 2,4 | 1,5 | Не.обн |
| Сухой остаток | 531,0 | 490,6 | 418,8 | 188,6 |
| Жесткость общая, мг.экв./л | 8,9 | 8,4 | 8,0 | 0,5 |

в) парогазовой активацией гранулированного угля при 800⁰С с активностью по метиленовому голубому не менее 225 мг/г, с удельной поверхностью более 700 м²/г, для очистки сточных вод от растворенных органических примесей; г) окислением воздухом при 180-200⁰С, предварительно термообработанного ангреноского угля при 550⁰С, с высокой ионообменной селективностью, ёмкостью 1,8 мг·экв/г. Показано применение его для очистки сточных вод от ионов неорганических микропримесей. Проведены заводские испытания по очистке сточных вод рудника «Коч-Булак» АГМК композиционными адсорбентами. Установлено снижение катионов Ca²⁺ с 230,42 до 24,25 мг/л, катионов Na⁺ с 156,0 до 6,2 мг/л, а анионов (хлоридов) с 153,17 до 20,10 мг/л, анионов (сульфатов) с 2249,80 до 214,5 мг/л. Общая жесткость воды снизилась с 16,4 до 8,1 мг.экв/л. Результаты по очистке сточных вод соответствуют нормам ПДК. Предложена 3-х стадийная очистка сточных вод, содержащие растворенные неорганические примеси и нефтепродукты. Установлено, что на первой стадии очистки термообработанным ангреноским углем степень очистки достигает 90%. На второй и третьей стадиях очистки с использованием активированного ангреноского угля и композиционного адсорбента степень очистки сточной воды, очищенной на первой стадии, достигает норм ПДК. Опытное-промышленное испытание, предложенных адсорбентов при очистке сточных вод АПО «Узметкомбинат» дали положительные результаты с ожидаемым экономическим эффектом 425,0 млн. сум в год.

Литература

- 1 Ши-сянь В.В., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А. Технология адсорбционной очистки сточных вод металлургической промышленности // *Узбекский хим. журн.* – 2011. – № 3. – С.52-54.
- 2 Ши-сянь В.В., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А. Получение угольных адсорбентов для очистки сточных вод промышленности // *Композиционные материалы.* – 2011. – № 3. – С.47-50.
- 3 Ши-сянь В.В., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А. Угольные адсорбенты для очистки сточных вод // *Экология производства.* – 2012. – № 2. – С.66-69.
- 4 Ши-сянь В.В., Очилев Г.М., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А. Очистка сточных вод адсорбентами полученных на основе бурых ангрениских углей // *Материалы VIII Межд. конф. «Сотрудничество для решения проблемы отходов».* – Харьков, 2011. – С. 94-95.
- 5 Ши-сянь В.В., Жумаева Д.Ж., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А., Очистка производственных сточных вод новыми угольными адсорбентами // *Материалы Республиканской научно-технической конференции «Управление экологии республики».* – Ташкент, 2012. – С.29-31.
- 6 Агзамходжаев А.А., Гумаров Р.Х., Ши-сянь В.В., Жумаева Д.Ж., Салиханова Д.С. Способ получения композиционных адсорбентов для снижения жесткости воды // *Заявка на патент в Государственное патентное ведомство РУз.* – IAP, 2012.- №0235 от 18.06.2012 г.

В.В. Ши-сянь, Д.Ж. Жумаева, И.Д. Эшметов, А.А. Агзамходжаев

Ағын суларды бейорганикалық қоспалардан және мұнай өнімдерінен көмір адсорбенттерімен тазарту

Бейорганикалық қоспалар иондарынан және мұнай өнімдерінен ағынды суларды тиімді тазартуға арналған ангрени көмірі негізіндегі жаңа адсорбенттер алынды: композициялық сілтілік жер металдардың көмірқышқыл тұздарының көмірге қоспасымен; 550°C температура кезіндегі гидрофобты қасиеттері бар көмірді термоөндеумен алынған; 800° С-тағы бу-газ активациясымен; жоғары ионалмасқыш селективтілігі және 1,8 мг.экв/г сыйымдылығы бар, 180-200° С-та ауаның тотығумен. Алынған адсорбенттердің практикалық қолданысының аймақтары табылды.

Кілттік сөздер: көмір адсорбент, бейорганикалық қоспалар, термоөндеу, бу-газ активациясы, ионалмасқыш селективтілік.

V.V. Shi-syan, D.J. Jumaeva, I.D. Eshmetov, A.A. Agzamhodjaev

Sewage treatment from inorganic impurity and mineral oil coal adsorbents

On the basis of the angrensky coal are received new adsorbents: composite, with the additive in coal of carbonic salts of shchelochno-ground metals for sewage treatment from ions of inorganic impurity and decrease in rigidity of artesian waters; coal heat treatment at 550°C, with waterproof properties (S=150 m²/g) for clearing of a surface of sewage of mineral oil; steam-gas activation at 800°C (S=700 m²/g) for sewage treatment from the dissolved organic impurity; oxidation by air at 180-200°C, preliminary thermo processed coal at 550°C, with high ion-exchange selectivity (capacity 1,8 mg.ekv./g).

Keywords: carbon adsorbent inorganic impurities, heat treatment, steam-gas activation, ion exchange selectivity

УДК 544.182

Д. М-К. Артыкова, *К. Б. Мусабеков

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

E-mail: *Kuanyshbek Mussabekov@kaznu.kz

Структурно-механическая модификация поверхности частиц гидросуспензии коскудыкского каолинита

Исследовано влияние натрия карбоксиметилцеллюлозы на структурно-механические свойства гидросуспензии каолинита. Выявлено, что малые концентрации NaКМЦ изменяют структурно-механические свойства гидросуспензии Коскудыкского каолинита. Показана возможность управления структурно-механическими свойствами каолиновой пасты.

Ключевые слова: каолинит, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, структурно-механические свойства, структурно-механический тип.

Введение

При производстве облицовочного кирпича и керамических плит из глинистых минералов важную роль играет формуемость глинистого теста [1-3]. Она устанавливается на основе детального анализа всех структурно-реологических характеристик теста. Однако, формование керамических изделий и предметов художественного промысла из пасты глины в керамических заводах ведется в основном эмпирически без научного обоснования. Изменением структурно-механических свойств и типа можно устранить многие дефекты керамической пасты. Поэтому в настоящей работе приведены основы регулирования структурно-механических свойств пасты каолинита.

Экспериментальная часть

В работе использован каолинит Коскудыкского месторождения (Алматинская область).

Структурно-механический тип суспензии глины установлен на основе структурно-механических характеристик суспензии глины определенных на приборе Вейлера-Ребиндера [4]. Структурно-механическую модификацию частиц каолинитовой глины осуществляли с помощью натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, варьируя ее концентрации в ($10^{-5} \sim 10^{-1} \%$).

Результаты и их обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа показали, что основную массу Коскудыкской глины составляет каолинит (79%), остальную часть составляют α -кварц, кальцит, слюды, хлориты, смешанно-слойные минералы.

Размеры частиц суспензии каолинитовой глины (КГ) были определены методом седиментационного анализа, и находятся в пределах $d < 2,4 \cdot 10^{-5}$ м.

Критическая концентрация структурообразования (ККС) Коскудыкской глины, определенная на коническом пластометре Ребиндера [4] составила $KKC=65 \%$. При этой концентрации глинистая суспензия является пластичной, среднеупругой, обладает лучшей формуемостью. Структурно-механические константы и структурно-механические характеристики КГ определены из кривых развития деформации $\gamma=f(\tau)$, при постоянном напряжении сдвига ($P=const$) [5].

Установлена, что водная паста Коскудыкского месторождения относится к нулевому структурно-механическому типу (точка А на рисунке 1), для которого величины быстрой эластической деформации γ'_0 , медленной эластической деформации γ'_1 и пластической деформации $\gamma'_{пл}$ равны: $\gamma'_0=58 \%$, $\gamma'_1=22,5 \%$, $\gamma'_{пл}=19,5 \%$.

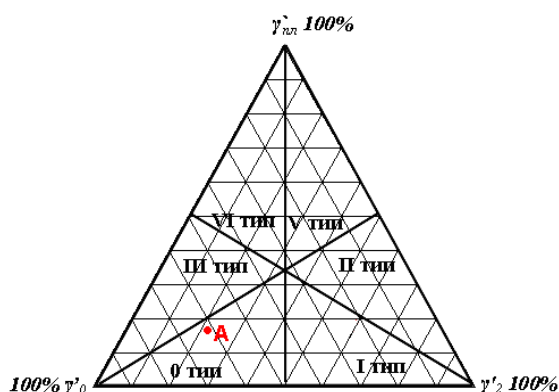


Рисунок 1 – Тройная диаграмма расположения по относительным деформациям водноглинистой пасты Коскудыкского каолинита

Пасты, относящиеся к этому типу, как известно [4], обладают плохой формуемостью и склонны к хрупкому разрушению структуры. Основными причинами плохой формуемости таких паст является трещинообразование вследствие высокого периода релаксации ($\theta = 1133,2$ сек), и из-за высокой вязкости ($\eta=1,68 \cdot 10^8$ пуаз). Имеются и другие отклонения от требуемых критериев качества, а именно низкая эластичность $\lambda=0,288$ и низкая пластичность ($\Pi = 1,19 \cdot 10^{-6}$ сек $^{-1}$). Модификацию

структурно-механического типа глинистой суспензии осуществляли с помощью малых количеств NaКМЦ (таблица).

Модифицирующее действие ВРП состоит его адсорбции в межпакетном пространстве глины и в упрочнении сплошной коагуляционной структуры [6].

Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) – анионный полиэлектролит, является универсальным стабилизатором в технологии получения и применении тампонажных жидкостей и буровых растворов [7].

Обработка семейства кривых кинетики деформации суспензии КГ при постоянных нагрузках, проведенная по [8-11] позволила определить структурно-механические константы и характеристики пасты.

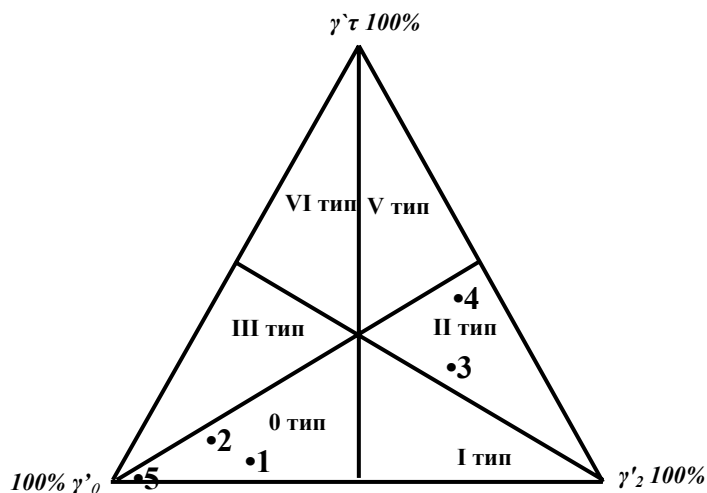
Экспериментальные данные показали, что при введении в систему NaКМЦ с концентрацией ($C_{\text{NaКМЦ}}=10^{-1}$ %) увеличиваются значение модуля упругости E_1 до $2,86 \cdot 10^6$ Н/м², модуля эластичности E_2 до $1,84 \cdot 10^6$ Н/м², равновесного модуля E до $1,12 \cdot 10^6$ Н/м², вязкости η до $6,26 \cdot 10^9$ пуаз, истинного предела текучести $P_{\text{кл}}$ до 325 Н/м², периода релаксации θ до 5597,3 сек и пластичности Π до $5,2 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹ и уменьшаются значения деформируемостей $1/E_1$, $1/E_2$, $1/E$ и текучести $1/\eta$, по сравнению с пастой КГ без добавки NaКМЦ. Это приводит к существенному изменению структурно-механических характеристик пасты КГ, модифицированной с помощью NaКМЦ: $E_1=1,01 \cdot 10^4$ Н/м², $E_2=2,1 \cdot 10^2$ Н/м², $E=5,28 \cdot 10^2$ Н/м², $\eta=1,68 \cdot 10^8$ пуаз, $P_{\text{кл}}=110$ Н/м², $\theta=1133,2$ сек и $\Pi=1,19 \cdot 10^{-6}$ сек⁻¹. Из таблицы видно, что у структурированной в присутствии NaКМЦ ($C_{\text{NaКМЦ}}=10^{-3}$ %) пасты КГ значения деформируемости выше 0,5 ($\lambda=0,75$), пластичность равна $5,2 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹ и период релаксации меньше 400-450 сек ($\theta=122,5$ сек). Это означает, что данная паста удовлетворяет требованиям предъявляемым к пастам, используемым при изготовлении керамических масс.

Таблица – Влияние NaКМЦ на структурно-механические свойства 65%-ной пасты КГ (T=293 К)

| Структурно-механические свойства | Концентрация NaКМЦ, % | | | | |
|--|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | $1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-1}$ |
| Структурно-механические константы | | | | | |
| E_1 , Н/м ² | $4,6 \cdot 10^5$ | $2,31 \cdot 10^6$ | $3,26 \cdot 10^7$ | $6,05 \cdot 10^5$ | $2,86 \cdot 10^6$ |
| E_2 , Н/м ² | $5,56 \cdot 10^7$ | $3,8 \cdot 10^5$ | $1,09 \cdot 10^7$ | $2,97 \cdot 10^6$ | $1,84 \cdot 10^6$ |
| E , Н/м ² | $4,56 \cdot 10^5$ | $3,25 \cdot 10^5$ | $6,3 \cdot 10^6$ | $5,03 \cdot 10^5$ | $1,12 \cdot 10^6$ |
| $P_{\text{кл}}$, Н/м ² | 115 | 154 | 155 | 157 | 325 |
| η , пуаз | $9,86 \cdot 10^{10}$ | $5,86 \cdot 10^7$ | $1,0 \cdot 10^9$ | $3,69 \cdot 10^8$ | $6,26 \cdot 10^9$ |
| Структурно-механические характеристики | | | | | |
| θ , с | 216 596 | 180,53 | 122,5 | 734,8 | 5597,3 |
| λ | 0,0082 | 0,86 | 0,75 | 0,169 | 0,609 |
| $1/E_1$ | $2,18 \cdot 10^{-6}$ | $4,3 \cdot 10^{-7}$ | $3,06 \cdot 10^{-8}$ | $1,65 \cdot 10^{-6}$ | $3,5 \cdot 10^{-7}$ |
| $1/E_2$ | $1,8 \cdot 10^{-8}$ | $2,65 \cdot 10^{-6}$ | $9,2 \cdot 10^{-8}$ | $3,37 \cdot 10^{-7}$ | $5,45 \cdot 10^{-7}$ |
| $1/E$ | $2,2 \cdot 10^{-6}$ | $3,1 \cdot 10^{-6}$ | $1,2 \cdot 10^{-7}$ | $1,99 \cdot 10^{-6}$ | $8,95 \cdot 10^{-7}$ |
| $1/\eta$, пуаз ⁻¹ | $1,01 \cdot 10^{-11}$ | $1,71 \cdot 10^{-8}$ | $1,0 \cdot 10^{-9}$ | $2,7 \cdot 10^{-9}$ | $1,6 \cdot 10^{-10}$ |
| Π , сек ⁻¹ | $1,4 \cdot 10^{-7}$ | $2,74 \cdot 10^{-4}$ | $5,2 \cdot 10^{-5}$ | $3,61 \cdot 10^{-6}$ | $1,55 \cdot 10^{-4}$ |
| K_v , % | 1,53 | 0,12 | 0,28 | 1,15 | 1,035 |

На рисунке 2 приведена диаграмма расположения по относительным деформациям (быстрая эластическая деформация γ'_0 , медленная эластическая деформация γ'_2 и пластическая деформация γ'_t) 65% пасты КГ в присутствии NaКМЦ.

Из рисунка 2 видно, что в присутствии NaКМЦ изменяются структурно-механические типы и структурно-механические константы и характеристики (1 точка) глинистой суспензии. Структурированные с помощью NaКМЦ пасты (при концентрациях $C_{\text{NaКМЦ}}=10^{-1}$ %, $C_{\text{NaКМЦ}}=10^{-2}$ % и $C_{\text{NaКМЦ}}=10^{-5}$ %) лежат в области нулевого структурно-механического типа. При концентраций ($C_{\text{NaКМЦ}}=10^{-4}$ %) наблюдается не только изменение структурно-механических констант и характеристик, но также и структурно-механического типа системы.



1 – $C_{\text{NaKMЦ}} = 10^1\%$; 2 – $C_{\text{NaKMЦ}} = 10^2\%$; 3 – $C_{\text{NaKMЦ}} = 10^3\%$; 4 – $C_{\text{NaKMЦ}} = 10^4\%$; 5 – $C_{\text{NaKMЦ}} = 10^5\%$;
 0 – V области структурно-механических типов

Рисунок 2 – Тройная диаграмма расположения по относительным деформациям систем КГ – NaKMЦ

Таким образом, показана возможность управления структурно-механическими свойствами гидросуспензии Коскудыкского каолинита с помощью малых количеств ВРП – NaKMЦ.

Литература

- 1 Круглицкий Н. Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов. – Киев: Наукова думка, 1968. – 240 с.
- 2 Ничипоренко С.Н. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики. – Киев: Наукова думка, 1968. – 20 с.
- 3 Ребиндер П. А., Урьев Н. Б. Основные стадии образования и разрушения коагуляционных структур и их роль в оптимизации технологических процессов в структурированных дисперсных системах // Доклады АН СССР, 1164, 1972 – 205 с.
- 4 Ничипоренко С.П. Основные вопросы теории процессов обработки и формования керамических масс. – Киев: Изд-во АН УССР, 1960. – 112 с.
- 5 Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики (практикум). – Киев: Вища школа, 1977. – Ч. 3. – 141 с.
- 6 Мусабеков К.Б. Тусупбаев Н.К., Барани Ш. Устойчивость полимерсодержащих дисперсных систем // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2005. – Т. 39, № 3. – С. 13-17.
- 7 Муминов С.З., Арипов Э.А. // Исследование в области термодинамики и термохимии адсорбции на глинистых минералах. – Ташкент: ФАН, 1987. – 140 с.
- 8 Артыкова Д.М-К., Оспанова Ж.Б., Мусабеков К.Б. Структурообразование и реологические свойства дисперсных систем. Учебное пособие. – Алматы: Қазақ университеті, 2009. – 72 с.
- 9 Артыкова Д.М-К., Мусабеков К.Б. Влияние желатина на структурно-реологические свойства гидросуспензии Коскудыкского каолинита. Вестник НАН РК. Серия химическая. – 2010. – №1. – 63-65 с.
- 10 Д.М-К. Артыкова, М. Казбекова. К.Б. Мусабеков. Структурирование каолинита в присутствии полиакриламида и их реологические свойства // Материалы научной конференции «Коллоиды и поверхности». Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2010, № 2. – 80-83 с.
- 11 Д.М-К. Артыкова. Структурообразование в гидросуспензии Коскудыкской каолиновой глины в присутствии водорастворимых полимеров и ПАВ: Дисс. ... кандидат. хим. наук. – Алматы: КазНУ, 2010. – 132 с.

Д. М-К. Артыкова, Қ. Б. Мұсабеков.

Қосқұдық каолинитінің гидросуспензиясының бөлшектерінің бетін құрылымды-механикалық модификациялау

Каолинит гидросуспензиясының құрылымды-механикалық ерекшеліктеріне карбоксиметилцеллюлозаның натрий тұзының кең ауқымды концентрациясындағы әсері зерттелді. NaKMЦ аз мөлшерде қосқанда Қосқұдық каолинитінің гидросуспензиясының құрылымдық-механикалық қасиеттері өзгеретіні анықталды. Каолинит пастасының құрылымдық-механикалық қасиеттерін басқару мүмкіндігі көрсетілді.

Кілттік сөздер: каолинит, карбоксиметилцеллюлозаның натрий тұзы, құрылымдық-механикалық қасиеттер, құрылымдық-механикалық тип.

Structural-mechanical modification of the particle surface hydro suspension koskudyk kaolinite

The influence Sodium carboxymehtyl cellulose on structural-mechanical properties of hydro suspension kaolin are investigated. It is revealed that small concentration of NaCMC changes structural-mechanical properties of hydrosuspension of Koskudyk kaolin. The possibility of management by structurally-mechanical properties kaolin pastes is shown.

Keywords: kaolinite, sodium carboxymehtyl cellulose, structurally-mechanical properties, structural-mechanical type.

УДК 544.77

С.М.Тажибаева, К.Б.Мусабеков, А.А.Жубанова

Казахский национальный университет им.аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

Коллоидно-химические свойства биологических дисперсий

Представлены результаты исследования коллоидно-химических свойств клеток микроорганизмов. Показано, что поведение клеток дрожжей *Torulopsis kefir var kumis*, *Sacharomyces cerevisiae* и сферосом растительной клетки на границе фаз масло/вода определяется свойствами граничащей фазы: диэлектрической проницаемостью, природой и размерами молекул органической среды. Установлен факт неизменности заряда электрокинетического потенциала дрожжевых клеток при изменении рН среды от 2 до 8 и наличие ИЭТ для сферосом и водорослей при рН 5,0-5,2. Выявлена высокая сорбционная способность клеток к ионам металлов.

Ключевые слова: биологические дисперсии, клетки микроорганизмов, электрокинетический потенциал.

Интенсивное развитие нано- и биотехнологии требует развития исследований, находящихся на стыке различных дисциплин. Одним из таких стремительно развивающихся направлений является коллоидная химия биодисперсий, наиболее интересными и практически важными разделами которой являются иммобилизация ферментов и клеток микроорганизмов, гемосорбция, стабилизация биодисперсий. В исследованиях такого рода большую роль играют процессы, основанные на взаимодействии клеток микроорганизмов с окружающей средой: смачивание, адсорбция, адгезия. Немаловажную роль играют также вопросы агрегативной и седиментационной устойчивости суспензий клеток микроорганизмов и поиск путей их регулирования.

Практическая ценность таких исследований определяется возможностью получения эффективных био- и наносорбентов и биокатализаторов на основе клеток микроорганизмов и их композиций с органическими и минеральными носителями. Кафедра аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов в тесном сотрудничестве с кафедрой биотехнологии КазНУ им. аль-Фараби проводит исследование коллоидно-химических свойств биологических дисперсных систем.

В настоящей работе приведены основные результаты этих исследований.

Экспериментальная часть

В исследованиях использованы следующие биологические дисперсные системы: дрожжевые клетки *Sacharomyces cerevisiae* и *Torulopsis kefir var kumis*, бактерии *Pseudomonas mendocina* и сферосомы растительной клетки.

В качестве спейсера и флокулянтов использованы катионные полимеры: полиэтиленимин (ПЭИ) с молекулярной массой $1 \cdot 10^4$ и полидиметилдиаллиламмония хлорид (ПДМДААХ) с молекулярной массой $2,5 \cdot 10^5$, а носителями клеток служили диатомиты Мугоджарского месторождения.

Результаты и их обсуждение

Клетки микроорганизмов являются уникальными системами, которые по своей дисперсности и поверхностным свойствам могут быть отнесены к объектам коллоидной химии. В классификации дисперсных систем по размерам частиц они занимают широкий интервал от истинных ($\sim 10^{-7}$ м) до

грубодисперсных коллоидов ($\sim 10^{-5}$ - 10^{-4} м) [1], а по степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой и термодинамической устойчивости они относятся к лиофильным [2].

Белковая природа клеточной поверхности определяет ее дифильность, поэтому для поверхности клеток вполне применимо понятие гидрофильно-липофильного баланса. Одним из наиболее простых методов определения фильности поверхности клеток является измерение угла смачивания. Опыты по нанесению клеток микроорганизмов на поверхность кварца и тефлона показали, что если углы смачивания немодифицированных поверхностей кварца и тефлона составляют 13° и 98° , то у покрытых клетками поверхностей кварца и тефлона они составляют $11,3^{\circ}$ и $10,3^{\circ}$ соответственно [3].

Наиболее информативным для качественной характеристики гидрофобно-гидрофильных свойств поверхности клеток является метод, основанный на взаимодействии клеток с жидкими углеводородами. При этом о термодинамике процесса распределения клеток между водной и органической фазами судят по изменению энергии Гиббса, рассчитанной из данных по распределению клеток между двумя фазами [4, 5]. При $\Delta G < 0$ возможен переход частиц в органическую фазу, при $\Delta G > 0$ клетки остаются в водной среде.

Таблица 1 – Гидрофобность клеток микроорганизмов и сферосом растительной клетки на границе масло/вода

| Органическая фаза | ϵ | K_p | Гидрофобность, % | ΔG , кДж/моль |
|-----------------------------------|------------|-------|------------------|-----------------------|
| <i>Torulopsis kefir var kumis</i> | | | | |
| Хлороформ | 4,80 | 1,24 | 55,42 | -0,53 |
| Гексан | 1,89 | 0,31 | 23,78 | 2,84 |
| Гептан | 1,92 | 0,29 | 22,60 | 3,00 |
| Октан | 1,94 | 0,19 | 16,39 | 3,98 |
| Декан | 1,99 | 0,15 | 13,49 | 4,53 |
| <i>Sacharomyces cerevisiae</i> | | | | |
| Хлороформ | 4,80 | 1,48 | 59,71 | -0,96 |
| Гексан | 1,89 | 0,58 | 36,99 | 1,28 |
| Гептан | 1,92 | 0,46 | 31,83 | 1,85 |
| Октан | 1,94 | 0,30 | 23,61 | 2,86 |
| Декан | 1,99 | 0,27 | 21,70 | 3,13 |
| Сферосома растительной клетки | | | | |
| Хлороформ | 4,80 | >1 | >50 | <0 |
| Четыреххлористый углерод | 2,23 | >1 | >50 | <0 |
| Гексан | 1,89 | 0,13 | 11,50 | 0,48 |
| Гептан | 1,92 | 0,40 | 28,57 | 2,23 |
| Октан | 1,94 | 0,45 | 31,03 | 1,94 |
| Декан | 1,99 | 0,52 | 34,21 | 1,59 |

Стремление клеток в водную фазу после смешения их суспензий с органическими растворителями можно было бы связать с невысокими значениями диэлектрической проницаемости органической фазы, которые находятся в пределах 1,89 – 4,80 [6], т.е. намного меньше, чем у воды. В то же время на границе с хлороформом, диэлектрическая проницаемость которого также намного меньше, чем у воды – 4,80 – наблюдается обратное явление. Значения K_p в этом случае составляют 1,24 для клеток *Torulopsis kefir var kumis* и 1,48 для *Sacharomyces cerevisiae*, что указывает на возможность перехода клеток в масляную фазу.

Остальные характеристики данной системы: значения гидрофобности и энергии Гиббса также указывают на предпочтительность перехода клеток в масляную фазу: значения Γ составляют 55,42 % и 59,71 % для *Torulopsis kefir var kumis* и *Sacharomyces cerevisiae* соответственно, т.е. больше половины клеток суспензии находятся в хлороформе, отрицательность знака ΔG указывает на термодинамическую выгодность перехода клеток в органическую фазу. Такая разница в значениях K_p и Γ для хлороформа и предельных углеводородов объяснена возможностью проникновения молекул органических веществ в гидрофобные участки поверхности клеток при их соприкосновении. Чем меньше размер их молекул, тем больше вероятность их проникновения в белок-липидный комплекс.

ИК-спектроскопическими исследованиями показано большое разнообразие функциональных групп на поверхности клеток, способных к диссоциации: карбоксильных, фосфатных, аминных, гидроксидных, сульфгидрильных и т.д. [7, 8]. Концентрация и степень их диссоциации определяют

общий заряд клеточной стенки, при этом в прилегающем к клетке растворе электролита формируется экранирующая заряженные группы обкладка противоионов, возникающий при этом двойной слой и определяет электроповерхностные свойства клетки.

Кроме того, образование зарядов на поверхности обусловлено наличием трансмембранного потенциала, т.е. разности потенциалов между цитоплазмой клетки и окружающей средой [8]. Измерять трансмембранный потенциал прямыми методами не удастся, зато можно определить другую величину, симбатно изменяющуюся с изменением поверхностного потенциала – электрокинетический потенциал.

Определение ξ -потенциала поверхности клеток при различных значениях pH среды показало наличие отрицательного заряда на их поверхности. Причем клетки дрожжей *Torulopsis kefir var kumis* и *Sacharomyces cerevisiae* показывают неизменность заряда во всем интервале pH от 2 до 10, а клетки водорослей и сферосомы обнаруживают pH-зависимость электрокинетического потенциала, типичную для белковых структур – с потерей заряда в изоэлектрической точке и изменением знака заряда после нее [3].

Постоянство знака заряда при изменении pH среды, отмеченное для дрожжевых клеток, несколько неожиданно для белковых систем: большинство клеток микроорганизмов имеет отрицательный заряд, который меняется на противоположный в кислой среде вследствие протонизации аминогрупп [1]. Вместе с тем известны случаи и неизменности заряда знака заряда при изменении среды от сильнокислой до сильнощелочной. Такие факты отмечены для клеток бактерий *Methylococcus capsulatus* ВСБ-86, *Methylosinus trichosporium* и *Azotobacter vinelandii* [9, 10].

Клетки микроорганизмов способны накапливать на своей поверхности ионы металлов в количествах, намного превышающих их сорбционную емкость, при этом функциональные группы поверхности могут связываться с ионами металлов за счет ионного обмена, электростатического, донорно-акцепторного взаимодействия, процессов солеобразования, осаждения, окислительно-восстановительных реакций. Возможность изменения концентрации диссоциированных групп на поверхности клеток при их взаимодействии с ионами металлов может определенным образом повлиять и на устойчивость суспензий клеток микроорганизмов. Наиболее чувствительным к присутствию ионов металлов в среде является электрокинетический потенциал поверхности клеток, поэтому представляло определенный интерес исследование влияния ионов металлов на ξ - потенциал клеток. На примере дрожжевых клеток *Torulopsis kefir var kumis* и *Sacharomyces cerevisiae*, поверхностные свойства которых изучены наиболее подробно, исследовано влияние концентрации ионов различной природы и валентности на ξ - потенциал их поверхности (рисунок 1). Значения ξ -потенциала для *Torulopsis kefir var kumis* и *Sacharomyces cerevisiae* равны -46 мВ и -38 мВ соответственно. Введение ионов металлов в суспензию клеток, вопреки ожиданию, приводит к увеличению отрицательности поверхности. Рост отрицательного ξ -потенциала поверхности наблюдается в области концентрации солей 10^{-6} - 10^{-4} М. При концентрациях выше 10^{-4} М электрокинетический потенциал поверхности начинает монотонно снижаться (рисунок 1: а, б).

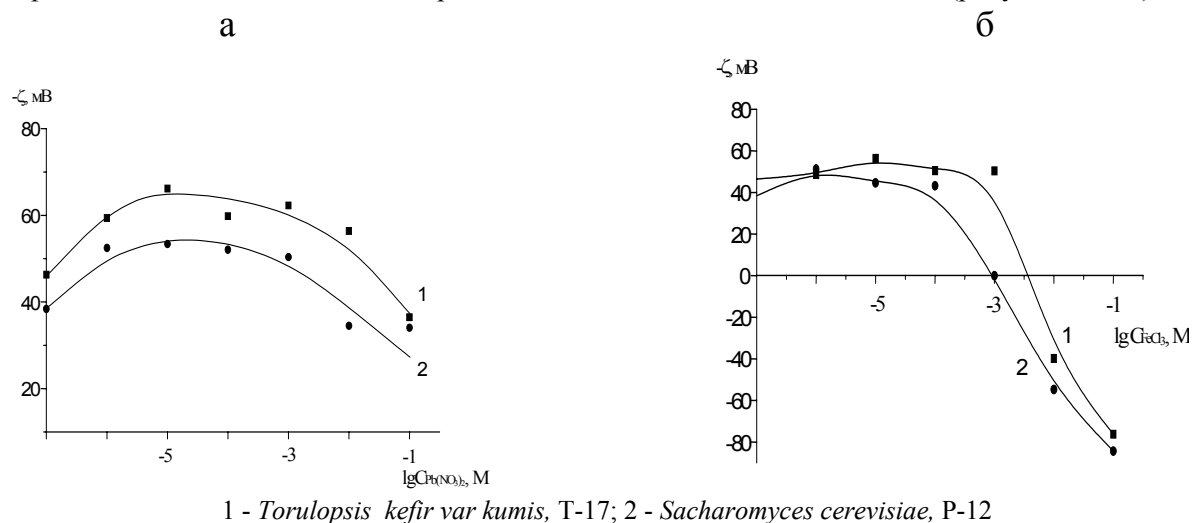


Рисунок 1 – Зависимость электрокинетического потенциала дрожжевых клеток от концентрации $Pb(NO_3)_2$ (а) и $CrCl_3$ (б)

Согласно [11, 12] аномальное увеличение ξ -потенциала может быть связано с выводом на поверхность отрицательно заряженных групп для захвата элементов в качестве питательного фонда, а снижение - с физико-химическими процессами, т.е. со сжатием диффузной части ДЭС. Такая чувствительность поверхности клеток к окружающей среде является также результатом присутствия на поверхности клеточной мембраны пор, размер которых находится в пределах 0,7-0,8 нм.

Значительные изменения электрокинетического потенциала поверхности клеток под влиянием ионов металлов свидетельствуют об эффективности процесса их сорбции. В связи с этим нами изучена адсорбция ионов металлов на поверхности дрожжевых клеток *Torulopsis kefir var kumis*, *Sacharomyces cerevisiae* и сферосом растительной клетки.

В опытах по определению величин адсорбции ионов металлов на поверхности клеток исходные концентрации солей были такими же, как и при изучении их влияния на ξ -потенциал: от 10^{-5} до 10^{-1} моль/л. Изотермы адсорбции ионов Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} на поверхности дрожжевых клеток *Torulopsis kefir var kumis* и *Sacharomyces cerevisiae* имели вид восходящих кривых [13, 14]. Классическая изотерма адсорбции Ленгмюра, как известно, имеет участок, соответствующий максимальной адсорбции при насыщении поверхности. Отсутствие такого плато на изотермах адсорбции ионов металлов на поверхности дрожжей может быть свидетельством полимолекулярной адсорбции, в данном случае полиионной. Действительно, обнаруживаемая многими микроорганизмами высокая сорбционная емкость является следствием многослойности адсорбции. Так, например, накопление Cd^{2+} у бактерий кишечных палочек составляло 0,7 – 89 мг/г сухой массы [15], клетки водорослей сорбировали от 200 до 500 мг/г ионов Au^{3+} , Cu^{2+} и Ag^{+} [16].

Для облегчения процесса отделения клеток микроорганизмов от растворов проведены опыты по иммобилизации клеток дрожжей на поверхности диатомита в присутствии полиэтиленimina. Выбор ПЭИ обусловлен тем, что его макромолекулы, адсорбируясь на поверхности отрицательно заряженного минерала, при определенной концентрации могут перезаряжать ее. Приобретение частицами минерала положительного заряда создает условия для адсорбции на ней клеток микроорганизмов, имеющих отрицательный заряд. Оптимизация условий иммобилизации клеток микроорганизмов в присутствии ПЭИ показала, что максимальная иммобилизация клеток *Torulopsis kefir var kumis* и *Pseudomonas mendocina* НЗ на поверхности диатомита наблюдается в растворе 0,03 М ПЭИ [17]. Очевидно, при меньших концентрациях полимера большая часть поверхности минерала остается обнаженной, а при избытке ПЭИ большая часть пор оказывается закрытой полимерной пленкой и вследствие этого становится недоступной для клеток.

Результаты опытов по извлечению ионов Cu^{2+} из растворов иммобилизованными в присутствии ПЭИ клетками *Torulopsis kefir var kumis* и *Pseudomonas mendocina* НЗ приведены в таблице 2. Как видно из таблицы, в области оптимальных соотношений Ме- диатомит-клетки степень извлечения ионов металлов составляет 97,5% (таблица 2).

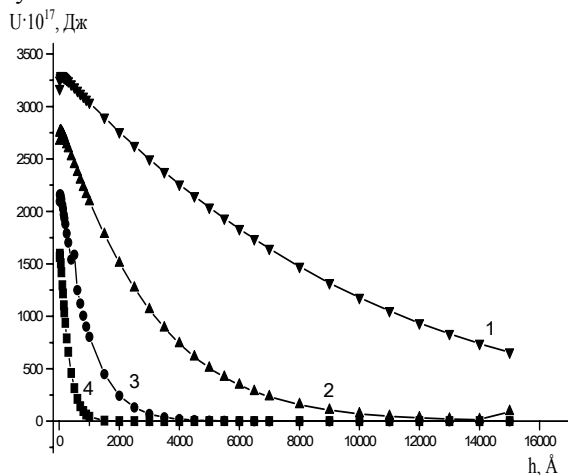
Таблица 2 – Результаты адсорбции ионов Cu^{2+} на поверхности иммобилизованных на диатомите клеток *Torulopsis kefir var kumis* и *Pseudomonas mendocina*

| C^0 , мг/л | $C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot 10^2$ моль/л | <i>Torulopsis kefir var kumis</i> | | | <i>Pseudomonas mendocina</i> | | |
|-----------------|---|-----------------------------------|------------------------|------------|------------------------------|------------------------|------------|
| | | $C_{\text{равн.}}$, мг/л | $C_{\text{связ.}}$, % | A , мг/г | $C_{\text{равн.}}$, мг/л | $C_{\text{связ.}}$, % | A , мг/г |
| 64 | 0,1 | 1,54 | 97,5 | 0,6246 | 1,6 | 97,5 | 0,624 |
| 128 | 0,2 | 5,03 | 96,1 | 1,2297 | 6,1 | 95,2 | 1,219 |
| 256 | 0,4 | 22,0 | 91,4 | 2,340 | 18,75 | 92,6 | 2,3725 |
| 384 | 0,6 | 54,5 | 85,8 | 3,295 | 45,23 | 88,2 | 3,3877 |
| 512 | 0,8 | 96,0 | 81 | 4,160 | 81,0 | 84,1 | 4,31 |
| 640 | 1 | 146,75 | 77 | 4,9325 | 128,3 | 79,5 | 5,117 |

Результаты электрофоретических исследований клеточной поверхности позволили получить сведения о коагуляции и флокуляции суспензий клеток металлов с помощью высоко- и низкомолекулярных электролитов. Расчет энергии взаимодействия частиц в среде NaCl показывает (рисунок 2), что клетки дрожжей *Torulopsis kefir var kumis* довольно устойчивы к влиянию электролита. При концентрации 10^{-3} - 10^{-2} моль/л размытая диффузная часть препятствует сближению частиц и лишь при концентрации 10^{-1} моль/л на расстояниях между частицами $h \geq 2500A^0$ суммарная энергия взаимодействия частиц приобретает отрицательный знак, однако величина ее весьма

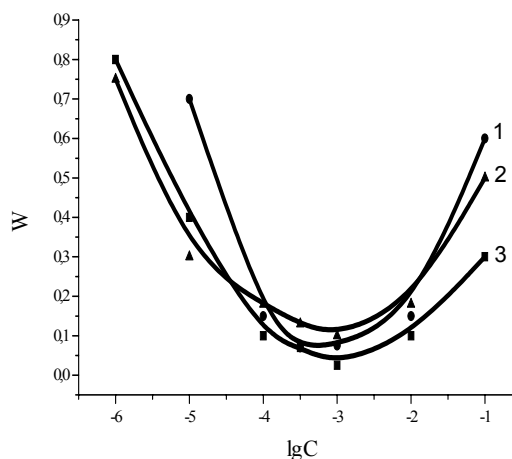
незначительна, порядка 10^{-22} Дж. При такой агрегации – коагуляции во второй потенциальной яме, образуются периодические коллоидные структуры, обладающие дальним порядком.

Установлено, что суспензии клеток микроорганизмов теряют устойчивость также под влиянием полиэтиленimina и полидиметилдиаллиламмония хлорида (ПДМДААХ). Для определения зон агрегации и стабилизации рассчитаны значения фактора стабилизации (W). Кривые зависимости W от концентрации полимера (рисунок 3) представляют собой типичную зависимость устойчивости дисперсных систем от концентрации полимера. Для всех систем характерно наличие глубокого минимума, соответствующего потере устойчивости. Причем наибольшая глубина минимума обнаружена у клеток *Sacharomyces cerevisiae*, а наименьшая – у сферосом. Область минимума находится в пределах концентраций ПДМДААХ 10^{-4} - 10^{-3} основно-моль/л. Эти же концентрации соответствуют насыщению поверхности полимером и снижению ξ -потенциала до нуля.



1. $C_{NaCl}=1 \cdot 10^{-3}$ М; 2. $C_{NaCl}=1 \cdot 10^{-2}$ М;
3. $C_{NaCl}=1 \cdot 10^{-1}$ М; 4. $C_{NaCl}=1$ М

Рисунок 2 – Кривые энергии взаимодействия дрожжевых клеток *Torulopsis kefir var kumis* в среде 1-1- валентного электролита



- Chlorella vulgaris* (1);
сферосомы (2);
Sacharomyces cerevisiae (3)

Рисунок 3 - Зависимость фактора стабилизации биодисперсий концентрации от ПДМДААХ

Обнаруженное явление также указывает на необходимость правильной дозировки полимеров при их использовании в системах, содержащих биологические и минеральные дисперсии, поскольку избыток полимера может оказывать на частицы флокулирующее действие.

Таким образом, суспензии клеток микроорганизмов являются типичными дисперсными системами, свойства которых можно регулировать с помощью высоко- и низкомолекулярных электролитов, однако для приложения к ним основных понятий коллоидной химии необходим учет их биологической специфичности.

Литература

- 1 Баран А.А., Тесленко А.Я. Флокулянты в биотехнологии. – Л.: Химия, 1990. – 121 с.
- 2 Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. – Л.: Химия, 1971. – 192 с.
- 3 Тажибаева С.М., Мусабеков К.Б., Оразымбетова А.Б., Жубанова А.А. Поверхностные свойства дрожжевых клеток // Коллоидн. журн. – 2003 – Т.65, № 1. – С. 132-135.
- 4 Яскович Г.А., Елькин Г.Э. Характеристика гидрофобной поверхности клеток микроорганизмов // Микробиол. – 1995. – Т.64, № 1.- С. 137-139.
- 5 Яскович Г.А., Яковлева Е.П. Изучение гидрофобности поверхности штаммов клеток бактерий // Микробиол. – 1996. – Т.65, № 4. – С. 569-571.
- 6 Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. - Л.: Химия, 1978. – 390 с.
- 7 Ульберг З.Р., Марочко П.Г., Савкин А.Г., Перцов Н.В. Химические взаимодействия в процессах сорбции металлов клетками микроорганизмов // Коллоидн. журн. – 1998. – Т. 60, № 6. – С. 836-842.
- 8 Lee D.C., Park C.J., Yang J.E., Jeong Y.H., Rhee H.I. Screening of hexavalent chromium biosorbent from marine algae //Appl. microbial. and biotechnol. – 2000. – Т. 54, № 3. – P. 445-448.

- 9 Гордиенко А.С., Курдиш И.К., Кистень А.Т. Поверхностные свойства и адгезия метанотрофных бактерий // Химия и технол. воды. – 1997. – Т.19, № 2. – С. 216-221.
- 10 Гордиенко А.С., Титова Л.В., Курдиш И.К. Электрокинетические свойства азотфиксирующих бактерий // Микробиол. журн. – 1996. – Т.58, № 2. – С. 22-28.
- 11 Карамушка В.И., Гэдд Д.М., Грузина Т.Г., Ульберг З.Р. Использование коллоидно-биохимических параметров микробных клеток для оценки токсичности тяжелых металлов // Коллоидн. журн. – 1998. – Т.60, № 6. – С. 775-778.
- 12 Ульберг З.Р., Марочко Л.Г., Савкин А.Г., Грузина Т.Г., Шилов В.Н. Исследование влияния металлов (Ag, Cu, Au) на электроповерхностные свойства клеток эритроцитов методом электровращения // Коллоидн. журн. – 2005. – Т.67, №1 –С. 113-123.
- 13 Тажибаева С.М. Биосорбенты ионов металлов // Известия НАН РК. Сер. хим. – 2004. – №1 (345). – С. 112-116.
- 14 С.М.Тажибаева, А.Б.Оразымбетова, А.А.Жубанова, К.Б. Мусабеков Особенности адсорбции ионов металлов на поверхности дрожжевых клеток. Вестник КазГУ. Сер.экол. – 2002 – №1 (10). – С. 51-54
- 15 Samuelson P., Wernerus H., Svedberg M., Stahl St. Staphylococcal surface display of metal-binding polyhistidyl peptides //Appl. and environ. Microbial. – 2000. – Т.66, № 3. – P. 1243-1248.
- 16 Nondin I.S. // Biotechnol. bioeng. - 1984. – Vol.26, № 2. – P.134.
- 17 Tazhibayeva S.M., Korzhynbayeva K.B.,Orazymbetova A.B., Musabekov K.B., Zhubanova A.A., Burkitbaev M.M. Immobilization of microorganism cells on the diatomite surface // European science and technology: Materials of the International research and practice Conference, January 31st, 2012.Wiesbaden, Germany. – Vol.1. – P.90-94.

S.M.Tazhibayeva, K.B.Musabekov, A.A.Zhubanova
Colloid-chemical properties of biological dispersions

The results of the study of colloid-chemical properties of microorganism cells were. The behavior of yeast cells *Torulopsis kefir var kumis*, *Sacharomyces cerevisiae* and spherosome at the interface oil / water is determined by the properties at bounding phases: the dielectric constant, the nature and size of the molecules of the organic medium. The fact of the immutability of charge electrokinetic potential of yeast cells when the pH from 2 to 8 and the presence of electronic devices for spherosome and seaweed at pH 5.0-5.2. The high sorption capacity of the cells to metal ions.

Keywords: *biological dispersions, microorganism cells, electrokinetic potential.*

С.М.Тәжібаева, Қ.Б.Мұсабеков, А.А.Жұбанова
Биологиялық дисперсиялардың коллоидты-химиялық қасиеттері

Мақалада микроағзалар жасушаларының коллоидты-химиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Май/су фазалар шекарасында *Torulopsis kefir var kumis*, *Sacharomyces cerevisiae* ашытқы жасушаларының және өсімдік жасушасының сферосомасының фазалар шекарасындағы күйі жанасқан фазалардың қасиеттерімен (диэлектрлік өткізгіштігімен, органикалық ортаның табиғатымен және молекулалардың өлшемімен) анықталатындығы көрсетілді. Ортаның рН мәнін 2-ден 8-ге дейін өзгерткенде ашытқы жасушаларының электркинетикалық потенциалының заряды өзгермейтіндігі, ал сферосомалар мен балдырлар үшін ИЭН рН 5,0-5,2 аймағында табылатындығы анықталды. Жасушалардың металл иондарын сорбциялау қабілеті көрсетілді.

Кілттік сөздер: *биологиялық дисперсиялар, микроағза жасушалары, электркинетикалық потенциал.*

¹И.Ю.Широкова, ¹В.И.Кучук, ²Г.А. Панкова, ²А.Ю.Меньшикова, ²Н.Н.Шевченко

¹Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, Россия, г. Санкт-Петербург

²Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Россия, г. Санкт-Петербург
E-Mail: nata_non@hq.macro.ru

Разработка методов синтеза субмикронных латексов с заданными поверхностными свойствами для применения в биотехнологии

В работе были исследованы особенности синтеза монодисперсных полимерных катионных частиц методом безэмульгаторной эмульсионной сополимеризации стирола с N-винилформамидом. Представлены характеристики синтезированных частиц (диаметр, распределение частиц по размерам, ζ -потенциал частиц, концентрация поверхностных функциональных групп). Описаны результаты модификации частиц люминофором, а так же сорбции биолиганда белковой природы (бычьего сывороточного альбумина).

Ключевые слова: полимерные катионные частицы, синтез, люминофор, модификация, сорбция, биолиганд.

Введение

Латексы по своей природе являются коллоидными системами, в которых в качестве дисперсной фазы выступают полимеры различной природы, а непрерывной фазой в подавляющем большинстве случаев является вода. Характерной особенностью латексов является развитая межфазная поверхность, обуславливающая значительный избыток свободной энергии. В таких системах самопроизвольные процессы приводят к сокращению межфазной поверхности, то есть к коагуляции частиц. Агрегативная устойчивость – способность сохранять во времени первоначальный размер частиц – является одной из основных характеристик латексов при их практическом применении. Она может быть обеспечена наличием на поверхности частиц гидрофильных, ионогенных групп или адсорбционных слоев, образованных поверхностно-активными веществами (ПАВ) различного строения. Полимерные дисперсии также характеризуются распределением частиц по размерам (РЧР). К коллоидным системам с узким РЧР относят латексы, содержащие частицы полимера сферической формы, с отклонением диаметров от среднего значения не более чем на 5%. Такие латексы первоначально являлись объектами изучения фундаментальной науки как модельные системы при изучении их реологического поведения, устойчивости, адсорбции веществ различной природы.

Использование гидрофильных функциональных сомономеров и/или ионогенных инициаторов в процессе синтеза монодисперсных полимерных частиц обуславливает существование на их поверхности различных функциональных групп. Такие группы обеспечивают поверхностный заряд частиц, величину которого можно варьировать изменением концентрации вводимого функционального сомомера, а также параметров дисперсионной среды (рН, ионная сила раствора, полярность непрерывной фазы). Поверхностную концентрацию функциональных групп измеряют методами кондуктометрического и/или потенциометрического титрования латекса. Поверхностный заряд латексных частиц определяет их коллоидно-химическое поведение и весь комплекс электроповерхностных свойств. При ионизации поверхностных функциональных групп формируется двойной электрический слой (ДЭС), который обеспечивает электростатическую стабилизацию частиц в процессе синтеза, а также при хранении полимерной дисперсии и последующим ее применением в нанотехнологии.

Таким образом, коллоидные полимерные системы могут обладать различными свойствами. Выбор необходимых свойств осуществляется в соответствии с областью дальнейшего использования, например, для получения носителей биолигандов, при изучении процессов самосборки частиц в трехмерно-упорядоченные структуры. В связи с этим, становится актуальной разработка методов синтеза монодисперсных полимерных частиц с заданными свойствами.

Экспериментальная часть

Синтез полимерных монодисперсных латексов с диаметром частиц в диапазоне от 200 до 800 нм, которые могут выступать в качестве носителей биологически-активных веществ,

осуществляется различными методами полимерной химии: эмульсионной полимеризацией, безэмульгаторной эмульсионной полимеризацией, дисперсионной полимеризацией в органических средах. Выбор метода синтеза влияет не только на дисперсность образующихся латексов, но и на конечные характеристики частиц: величину поверхностного заряда, образование «ворсистого» (гидрофильного) поверхностного слоя, концентрацию поверхностных функциональных групп и т.д.

В настоящее время в литературе наиболее изученными являются частицы с отрицательным зарядом поверхности, тогда как синтез катионных частиц представляет одно из перспективных направлений современной химии высокомолекулярных соединений. В данной работе с целью создания на поверхности полимерных частиц положительного заряда в поверхностный слой частиц вводили алифатические аминогруппы методом безэмульгаторной эмульсионной сополимеризации (БЭП) стирола (Ст) с N-винилформамидом (ВФА). Поскольку Ст с ВФА имеют разные константы сополимеризации, для формирования частиц на их основе в процессе БЭП в реакционную систему вводили сшивающий агент, диметакриат этиленгликоля (ДМЭГ), который способствовал ковалентному связыванию с частицами полимерных цепей обогащенных звеньями ВФА.

Результаты и обсуждение

Варьирование соотношения сомономеров, концентрации радикального азоинициатора, а также температуры реакционной смеси позволило получить серию монодисперсных частиц (П(Ст-ВФА-ДМЭГ)) диаметром 200–550 нм при его среднеквадратичном отклонении менее 5%. Уменьшение температуры реакционной системы на 20°C закономерно привело к увеличению диаметра частиц на 40 нм. Электронная микроскопия синтезированных частиц показала, что частицы, имеют широкое РЧР и «малиноподобную» структуру поверхностного слоя. С целью увеличения конечного диаметра образующихся частиц, в реакционную систему вводили буферную соль, в концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Введение буферной соли с одной стороны снижает рН реакционной системы с нейтральной до слабокислой среды, а с другой, увеличивает ионную силу дисперсионной среды, что приводит к уменьшению эффективной электростатической стабилизации концевых групп от инициатора АИП, В результате возрастает время формирования первичных полимерно-мономерных частиц и диаметр образующихся частиц. Оказалось, что в этих условиях диаметр частиц возрастает незначительно, а «малиноподобная» структура поверхностного слоя сохраняется (рисунок 1а.). Одновременное увеличение концентрации сомономеров по отношению к массе дисперсионной среды и снижение концентрации функционального сомономера ВФА позволило увеличить средний диаметр частиц до 411 нм и получить частицы с однородной структурой поверхностного слоя (рисунок 1б). Следует отметить, что увеличение концентрации сшивающего агента в реакционной системе приводит как к возрастанию размера частиц, так и сохранению высоких значений РЧР.

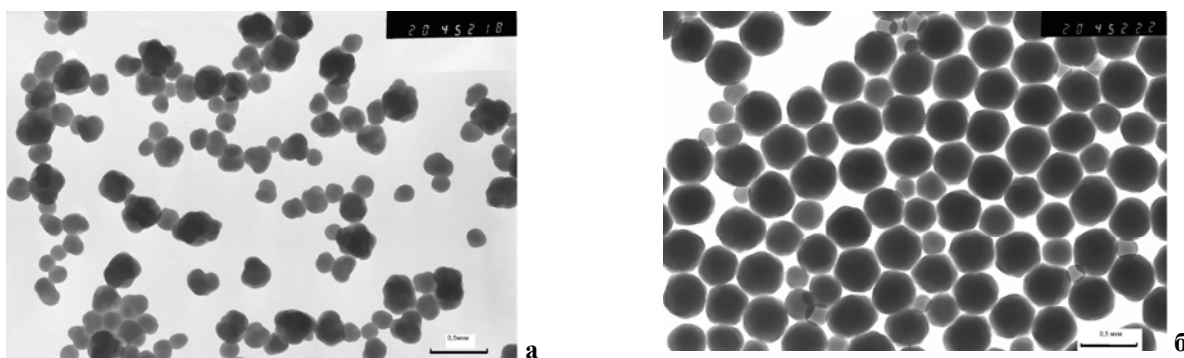


Рисунок 1 – Электронные микрофотографии частиц П(Ст-ВФА-ДМЭГ)

Условия полимеризации и последующий гидролиз поверхности П (Ст-ВФА- ДМЭГ) частиц существенно влияют на знак и величину их ζ -потенциала и его зависимость от состава дисперсионной среды. Протонирование имидозолиновых, а также алифатических аминогрупп, образующихся при гидролизе звеньев ВФА, обуславливает положительный заряд поверхности. Отрицательный заряд обеспечивают карбоксильные группы, формирующиеся при гидролизе концевых звеньев инициатора в процессе сополимеризации при высокой температуре, а также при последующей обработке частиц в кислой среде. В результате, полученные частицы агрегативно

устойчивы в широком диапазоне pH, а их функциональные группы позволяют ковалентно связывать биолганды и люминофоры.

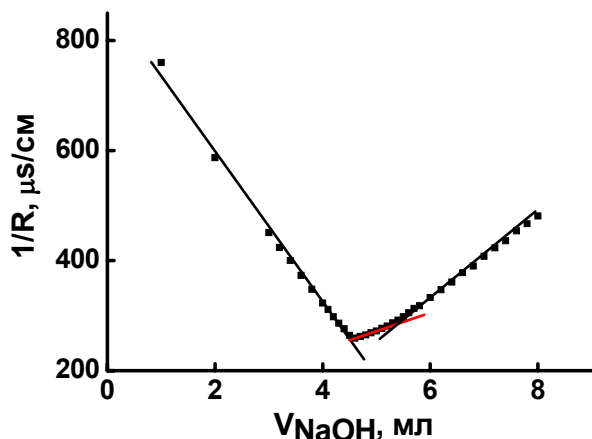


Рисунок 2 – Кривая кондуктометрического титрования

Общая концентрация поверхностных функциональных групп частиц П(Ст-ВФА-ДМЭГ) до и после гидролиза была определена методом кондуктометрического титрования (рисунок 2). В процессе сополимеризации при высоких температурах (60°C) возможен частичный гидролиз как звеньев ВФА, так и концевых групп АИП, в результате формируется бифункциональная поверхность. Так, для большинства полученных частиц, концентрация поверхностных групп после гидролиза возрастает в 1,5 раза. Для частиц П(Ст-ВФА-ДМЭГ) диаметром 200 нм общая поверхностная концентрация

титруемых групп до и после гидролиза: $1 \cdot 10^{-6}$ и $1,3 \cdot 10^{-6}$ моль/м² соответственно, а для частиц диаметром 400 нм $1,1 \cdot 10^{-6}$ и $1,7 \cdot 10^{-6}$ моль/м² соответственно. Таким образом, условия сополимеризации (соотношение функциональных сомономеров, концентрация инициатора) влияют на общее количество поверхностных функциональных групп формирующихся частиц. По-видимому, большее увеличение общей концентрации функциональных групп для образца со средним диаметром 200 нм связано с тем, что эти частицы характеризуются очень широким распределением частиц по размерам, при этом фракция мелких частиц существенна, в результате общая титруемая площадь возрастает. Однако для последующего применения синтезированных частиц П (Ст-ВФА-ДМЭГ) в биотехнологии необходимо тестировать такие частицы, которые обладают минимальным распределением частиц по размерам, поскольку это обеспечит воспроизводимость получаемых результатов.

Значение ζ-потенциала измеряли в водной среде и в среде NaCl (концентрация NaCl 10^{-3} моль/л), поскольку увеличение ионной силы раствора приводит к сжатию диффузного слоя. В результате для частиц с гидрофильной поверхностью резко возрастает их ζ-потенциал, а для частиц с гидрофобной поверхностью значение ζ-потенциала снижаются. Оказалось, что условия полимеризации существенно не влияют на знак и абсолютную величину ζ-потенциала частиц. В основном значения ζ-потенциала всех синтезированных частиц лежат в диапазоне (40-50) мВ. Следует отметить, что большинство синтезированных частицы П(Ст-ВФА-ДМЭГ) характеризуются гидрофильным поверхностным слоем, поскольку с увеличением ионной силы раствора значения ζ-потенциала возрастают.

С целью исследования влияния условий синтеза на стабильность синтезированных частиц проводили измерение ζ-потенциала частиц в зависимости от pH дисперсионной среды. Для этого pH варьировали в диапазоне 2 – 10 путем добавления в полимерную дисперсию растворов HCl или NaOH при концентрации фонового электролита NaCl равной 10^{-3} моль/л. Показано, что величина ζ-потенциала частиц уменьшается в щелочной среде (pH более 9), при этом инверсия знака заряда происходит при pH 9,4 (рисунок 3).

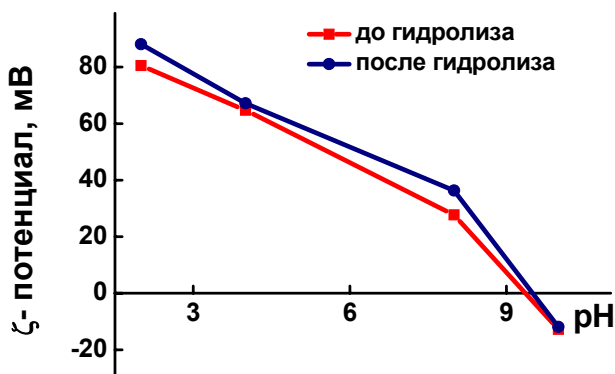


Рисунок 3 – Зависимость ζ-потенциала частиц П(Ст-ВФА-ДМЭГ) от pH дисперсионной среды до и после гидролиза

Положение изоэлектрической точки (ИЭТ) в щелочной области свидетельствует о большей концентрации аминогрупп на поверхности частиц П(Ст-ВФА-ДМЭГ) по сравнению с карбоксильными группами. После гидролиза амидные функциональные группы переходят в алифатические аминогруппы, а концевые амидиновые группы АИП - в карбоксильные, в результате значения ζ-потенциала частиц возрастают. Неизменное положение ИЭТ (pH 9,4) позволяет предположить, что концентрации образовавшихся в ходе гидролиза амино- и карбоксигрупп соизмеримы, что

не противоречит условиям синтеза. Полученные зависимости позволяют сделать вывод о том, что образующиеся частицы имеют гидрофильную поверхность. Очевидно, для частиц П(Ст-ВФА-ДМЭГ) концентрация алифатических аминогрупп превосходит концентрацию карбоксильных групп. Кроме того, следует отметить, что для всех синтезированных частиц наблюдается агрегативная устойчивость в широком диапазоне pH, что открывает путь для последующей модификации таких частиц различными биологически активными веществами, а также люминофорами.

Связывание люминофора с аминогруппами, локализованными в поверхностном слое частиц, проводили в водно-спиртовой среде при постоянном перемешивании в течение трех часов. Оказалось, что концентрация люминофора на поверхности частиц П(Ст-ВФА-ДМЭГ) оставляет 0,1 и 0,15 $\mu\text{моль}/\text{м}^2$ соответственно. Полученные соотношения согласуются с данными по концентрациям поверхностных аминогрупп: 1,3 и 1,7 $\mu\text{моль}/\text{м}^2$ соответственно. Таким образом, из 10 титруемых аминогрупп примерно одна участвует в присоединении люминофора. Это может быть обусловлено стерическими затруднениями доступа большой молекулы люминофора ко всем титруемым аминогруппам, распределенным в объеме гидрофильного поверхностного слоя частиц. Такой результат подтверждается также уменьшением положительного ζ-потенциала частиц П(Ст-ВФА-ДМЭГ) после связывания с молекулами люминофора всего на 5-10 мВ в нейтральной и слабокислой среде. Кроме того, после модификации частиц П(Ст-ВФА-ДМЭГ) люминофором положение ИЭТ сместилось в кислую область (pH 6,5). Это также вызвано снижением концентрации аминогрупп за счет их ковалентного связывания с молекулами люминофора. Однако величины ζ-потенциала частиц П(Ст-ВФА-ДМЭГ) после модификации люминофором оставались довольно высокими (более 50 мВ в слабокислой среде, -30--40 мВ в слабо щелочной среде), что обеспечивает таким частицам агрегативную устойчивость при последующем их применении.

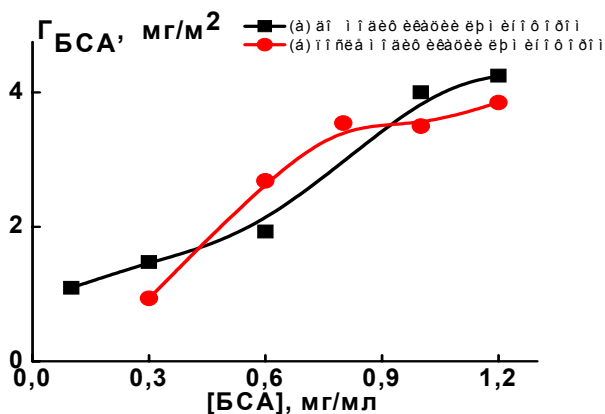


Рисунок 4 – Адсорбция БСА на поверхности частиц П(Ст-ВФА-ДМЭГ) до (а) и после (б) их модификации люминофором

Также была изучена способность частиц сополимеров П(Ст-ВФА-ДМЭГ) с поверхностными карбоксильными и аминогруппами к связыванию биологандов белковой природы на примере модельного белка, в качестве которого использовали бычий сывороточный альбумин (БСА). В результате были получены кривые адсорбции, выходящая на плато для гидролизованных частиц П(Ст-ВФА-ДМЭГ) до и после их модификации люминофором ФИТЦ (рисунок 4). Выходу на плато соответствует состояние насыщения поверхности

частиц белком, т.е. такое состояние, когда все доступные карбоксильные группы связаны с реакционными центрами белка. Для исследуемого образца адсорбция БСА на поверхности составила 5,7 и 5,0 мг/м² для частиц до и после их модификации люминофором соответственно. Снижение значений адсорбции БСА на 11% для частиц модифицированных люминофором свидетельствует о том, что присутствие связанного люминофора затрудняет последующую адсорбцию белка вследствие стерического фактора. Однако полученные значения сорбции БСА являются достаточно высокими, что позволяет сделать вывод о перспективности использования таких частиц в качестве биомаркеров.

Заклучение

Метод безэмульгарной эмульсионной сополимеризации позволяет синтезировать в присутствии сшивающего агента субмикронные монодисперсные частицы на основе сополимеров стирола с N-винилформамидом под действием катионного азоинициатора.

При хемосорбции люминофора 1(4-изотиоциано)флуоресцеина на поверхности синтезированных частиц П(Ст-ВФА-ДМЭГ). Примерно 1 из 10 аминогрупп ковалентно связывается с молекулой люминофора. Синтезированные частицы хорошо адсорбируют бычий сывороточный альбумин (30-50 мкг/м²), что определяет возможность применения таких частиц в иммунном анализе при их модификации специфическими белками (антителами или антигенами).

И.Ю.Широкова, В.И.Кучук, Г.А.Панкова, А.Ю.Меньшикова, Н.Н.Шевченко

Биотехнологияда қолдануға арналған беттік қасиеттері алдын-ала берілген субмикронды латексті синтездеу әдісін жасау

Стиролдың N-винилформамидпен эмульгатордың өтетін эмульсиялық сополимеризациясымен монодисперсті полимерлік катиондық бөлшектер алу ерекшеліктері зерттелген. Синтезделген бөлшектердің сипаттамалары берілген (диаметр, бөлшектердің өлшемдер бойынша таралуы және ξ -потенциалдары, беттік функционал топтарының концентрациясы). Бөлшектерді люминоформен өңдеу және ақуыз табиғатты биологандты сорбциялау нәтижелері келтірілген.

Кілттік сөздер: полимерлік катиондық бөлшектер, синтез, люминофор, өңдеу, сорбция, биологанд.

I.Yu. Shirokova, V.I.Kuchuk, G.A.Pankova, A.Yu.Menshykova, N.N.Shevchenko

Development of synthesis methods submicron latex given surface properties for use in biotechnology

In this work were investigate features of the synthesis of monodisperse polymer particles by without emulgatoric cationic emulsion copolymerization of styrene and N-vinyl formamide. The characteristics of the synthesized particles (diameter, particle size distribution, ζ -potential of the particles, the concentration of surface functional groups). The results of modified phosphor particles, as well as sorption bioligands protein nature (bovine serum albumin).

Keywords: polymeric cationic particles, synthesis, phosphor, processing, sorption, bioligands.

¹Р.С.Бареева, ²Л.М.Молодкина

¹Военно-медицинская Академия имени С.М. Кирова, Россия, г. Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Россия, г. Санкт-Петербург

Поверхностные свойства коллоидов мочи здоровых людей и больных мочекаменной болезнью

Методом микроэлектрофореза и поточной ультрамикроскопии в широком диапазоне рН при концентрации NaCl, равной 10^{-3} М, изучены электрокинетические свойства и агрегативная устойчивость коллоидов мочи здоровых людей и больных мочекаменной болезнью (МКБ). Коллоиды мочи здоровых людей характеризуются одинаковой зависимостью электрокинетического (ζ -) потенциала от рН среды, но высокой степенью неоднородности систем по электрокинетическим свойствам; для коллоидов мочи больных МКБ характерны различные зависимости « ζ –рН», но меньшая неоднородность электрокинетических свойств коллоидов каждого образца мочи.

Кинетика коагуляции дисперсных систем, полученных из мочи здоровых доноров, соответствует их электрофоретическим свойствам. Взвешенным частицам мочи здоровых людей свойственны в целом меньшие значения константы Гамакера, чем частицам мочи больных МКБ, что может свидетельствовать об их большем сродстве к воде.

Ключевые слова: мочевые камни, электрокинетический потенциал, кинетика коагуляции.

Введение

Мочекаменная болезнь (МКБ) человека – распространенное заболевание. В настоящее время остается открытым вопрос о причине камнеобразования. Существует два альтернативных подхода к объяснению процесса образования мочевых камней, причем в обоих рассматривается специфическая взаимосвязь присутствующих в моче солей и белков. В одном подходе белки считают коллоидными стабилизаторами кристаллических образований; в результате их адсорбции на поверхности кристаллов повышается растворимость солей. В другом подходе белкам отводится роль матрицы (посторонних зародышей), на которой происходит кристаллизация солей [1, 2].

Несмотря на ключевую роль процесса взаимодействия коллоидных (кристаллоидных) компонентов мочи с растворителем (водой) в агрегативной устойчивости ее дисперсной системы, до сих пор не проводилось сравнения поведения систем мочи здоровых и больных МКБ именно с этих позиций.

Настоящая работа посвящена сравнительному изучению сродства к воде коллоидов мочи здоровых людей и больных МКБ путем сопоставления их электрокинетических свойств и кинетики коагуляции.

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования выполнены на установках, созданных в Санкт-Петербургском государственном политехническом университете. Концентрацию коллоидных частиц определяли на поточном ультрамикроскопе (ПУМ), их электрофоретическую подвижность – на установке для микроэлектрофореза (МЭФ). В обеих установках регистрируется светорассеяние от индивидуальных коллоидных частиц размером свыше 65 нм (при относительном показателе преломления 1,20) в диапазоне их численной концентрации $5 \cdot 10^4$ – $5 \cdot 10^8$ см⁻³. Источниками света служат лазеры с длиной волны 0,6328 мкм мощностью 2 мВт. Высокая интенсивность падающего света достигается путем фокусировки лазерного луча диаметром 2,5 мм до 30 мкм. В поточном ультрамикроскопе используется проточная кварцевая кювета (квадратная в сечении), в установке для микроэлектрофореза – видоизмененная ячейка Абрамсона с внутренним сечением капилляра 16 мм x 1,2 мм, длиной 120 мм.

Установки ранее были использованы для изучения электрокинетических свойств и агрегативной устойчивости дисперсий вируса гриппа разных штаммов [3, 4], дисперсных систем питьевых и природных вод г. Санкт-Петербурга и Ленинградской области [5, 6], минеральных дисперсий [7].

Численную концентрацию коллоидных частиц (ν) в экспериментах рассчитывали как среднее арифметическое из десяти последовательных определений числа частиц, прошедших через счетное поле за некоторое время при известной скорости движения потока. В каждом МЭФ-эксперименте

определяли электрофоретическую подвижность 50 – 80 частиц. Результаты использовали для расчета среднего значения электрофоретической подвижности (U_{cp}), стандартного отклонения (σ_U) и коэффициента вариации ($C_V = \sigma_U / U_{cp}$). Электрокинетический (ζ -) потенциал рассчитывали по значениям электрофоретической подвижности с учетом (либо без учета) поправки на поляризацию двойного электрического слоя (ДЭС).

Относительная погрешность определения концентрации и электрофоретической подвижности коллоидных частиц составляла 10 – 15 %.

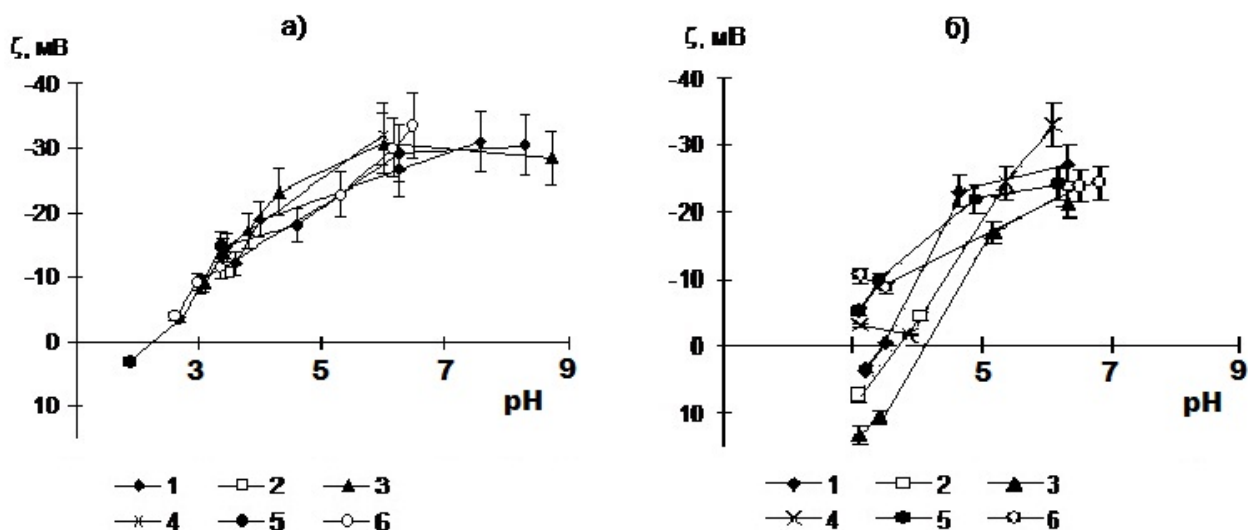
Перед экспериментами дисперсные системы мочи освобождали от избытка растворенных солей (источников образования новых кристаллоидов) с помощью эксклюзионной хроматографии с использованием акрилекса Р6 (пределы фракционирования $10^3 - 6 \cdot 10^3$), либо диализа (предел исключения – $6 \cdot 10^3$). Сформировавшиеся коллоиды всего диапазона размеров и естественный белковый фон при этом сохранялись.

Рабочие дисперсии готовили путем введения обессоленных дисперсных систем мочи в 10^{-3} М растворы NaCl заданной кислотности в соотношении 1:20 или 1:10. Растворы NaCl перед работой обеспыливали с помощью трековых мембран.

Результаты и их обсуждение

Предварительное изучение электрокинетических свойств и кинетики коагуляции коллоидов мочи показало, что при определении численной концентрации коллоидных частиц необходимо проводить оценку «яркости» конусов света, рассеянного на этих частицах, и фиксировать их долю по следующим категориям: «сверхмелкие», «мелкие», «средние», «крупные» и «сверхкрупные» (каждая «фракция» может быть охарактеризована средним размером в предположении одинаковых значений относительных показателей преломления), а также электрофоретическую подвижность частиц следует измерять неоднократно, выбирая время анализа по кинетической кривой коагуляции.

На рисунке 1 представлены экспериментально полученные электрокинетические характеристики коллоидов шести образцов мочи: здоровых людей (№№ 1 – 3) и больных МКБ (№№ 4 – 6), предварительно обессоленных путем диализа (номер образца без индекса) и с помощью эксклюзионной хроматографии (номер образца с индексом «а»).



а) кривые 1, 2 – образец № 1; кривая 3 – № 2; кривая 4 – № 2а; кривые 5, 6 – № 3; время с момента приготовления системы (Δt): 1, 3, 4, 5 – (40 – 85) мин, 2 – 5 час, 6 – (50 – 52) час;

б) кривая 1 – образец № 4; кривая 2 – № 4а; кривые 3, 4 – № 5; кривые 5, 6 – № 6;

Δt : 1, 2, 3, 5 – (40 – 85) мин; 4, 6 – 23 сут.

Рисунок 1 – Зависимости ζ_{cp} – pH для дисперсных систем мочи здоровых людей (а) и больных МКБ (б) в 10^{-3} М растворах NaCl. (Поправка на поляризацию ДЭС не проводилась).

На рисунках 2 и 3 в качестве примеров приведены кинетические кривые коагуляции коллоидов мочи здорового донора (образец № 3) и больного МКБ (образец № 5) в 10^{-3} М растворах NaCl.

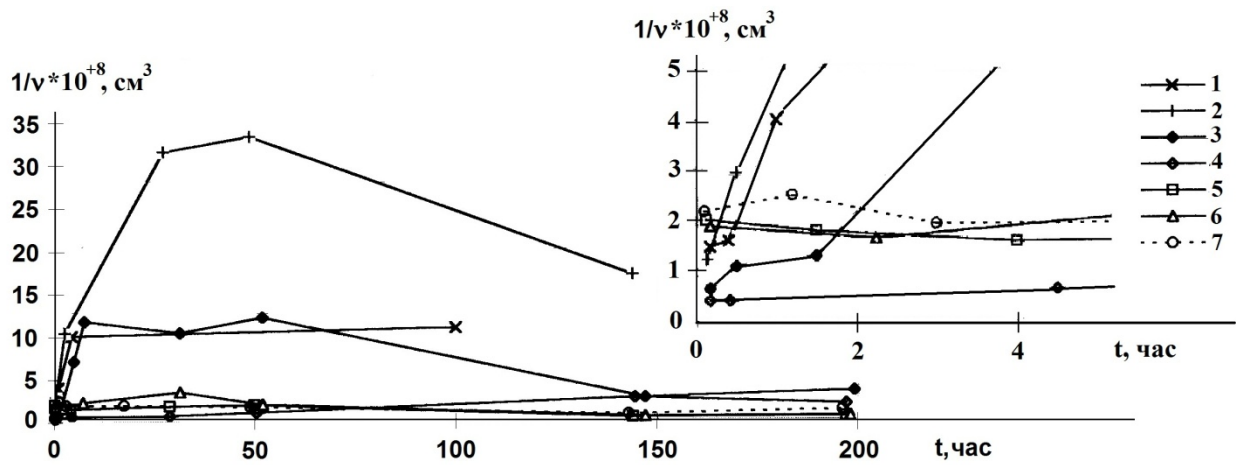


Рисунок 2 – Кинетические кривые коагуляции коллоидов мочи здорового донора (образец №3) в 10^{-3} М растворах NaCl при разных значениях pH: 1,9 (1); 2,7 (2); 3,05 (3); 3,4 (4); 4,3 (5); 6,3 (6); 8,3 (7). На вставке приведены начальные участки кривых

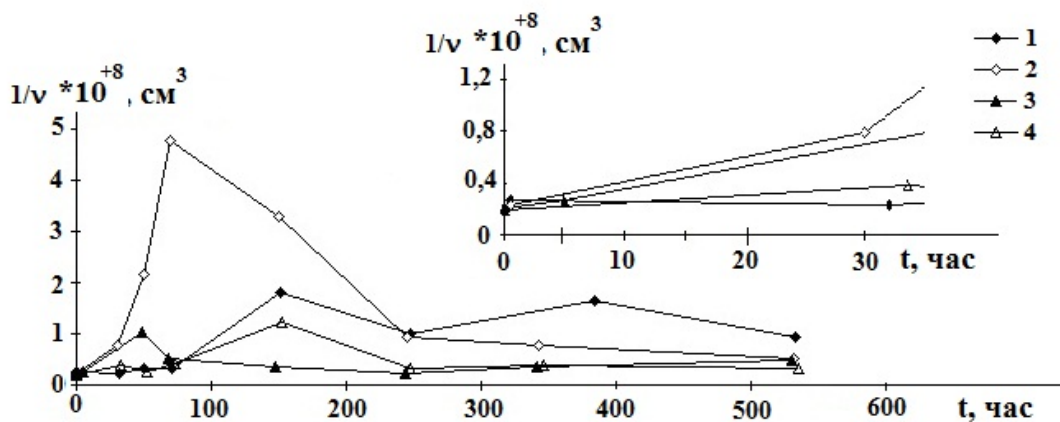


Рисунок 3 – Кинетические кривые коагуляции коллоидов мочи пациента, больного МКБ (образец №5) в 10^{-3} М растворах NaCl при разных значениях pH: 3,1 (1); 3,4 (2); 5,15 (3); 6,3 (4). На вставке приведены начальные участки кривых.

Как видно из рисунка 1а, для разных образцов мочи здоровых людей средние значения электрокинетического потенциала (ζ_{cp}) ложатся на одну кривую, причем модуль ζ_{cp} снижается с уменьшением pH в диапазоне pH 2–6 (ионы H^+ и OH^- – потенциалопределяющие). Изoeлектрическое состояние достигается при $pH < 3$. Следует отметить, что экспериментальные точки, полученные в первый час после приготовления рабочих систем, отражают свойства коллоидов, сформировавшихся в разное время. Так при pH 4,3 – 8,3 регистрировались частицы, сформированные в момент приготовления системы, размер которых соответствовал примерно 100 нм. При pH 3,05 и 3,35 в первый час после приготовления систем регистрировались сверхмелкие частицы, при этом численная концентрация ν превышала в несколько раз концентрацию частиц, соответствующую pH 4,3 – 8,3 (см. рисунка 2). В области, близкой к изoeлектрическому состоянию (pH 2,7 и 1,9) коагуляция исходных коллоидов происходила настолько интенсивно, что при первом измерении регистрировались уже крупные агрегаты. Тем не менее, из рис. 1 видно, что электрокинетические свойства коллоидных частиц, сформировавшихся при разной кислотности среды в разные моменты времени, подчиняются общей закономерности.

Для систем, приготовленных из образцов мочи разных больных МКБ (рисунок 1б), характерно различное положение изoeлектрических точек, а также отличие наклона кривых « ζ_{cp} – pH». Длительное хранение дисперсной системы мочи в отдельных случаях сопровождалось изменением не только значений, но и знака ζ_{cp} (кривые 3 и 4).

Расчитанные зависимости стандартного отклонения электрофоретической подвижности (σ_U) от среднего значения (U_{cp}) и коэффициента вариации (C_V) от U_{cp} показали существенно бóльшую неоднородность по электрокинетическим свойствам дисперсных систем мочи здоровых людей, чем систем мочи больных МКБ. Если для первых отмечено сходство с такими биосистемами как вирус

гриппа [8], то для вторых – с коллоидами полистирольного латекса [9]. Это позволяет предположить, что по природе поверхности коллоиды здоровых доноров ближе к биообъектам (например, содержат больше белковых компонентов).

Анализ данных, представленных на рисунках 2 и 3, а также результатов оценки «яркости» конусов рассеянного света от регистрируемых частиц (см. выше), позволяет предположить, что в дисперсных системах мочи здоровых доноров и больных МКБ, освобожденных от растворенных солей, присутствуют как «видимые» коллоиды (различимые использованными установками), так и «невидимые», которые в соответствующих условиях коагулируют, становятся «видимыми», что приводит к увеличению численной концентрации коллоидов (см. пилообразные участки на кривых коагуляции).

Заключение

Сравнение кинетических кривых коагуляции с электрокинетическими данными для дисперсных систем мочи здоровых людей показало, что в широком диапазоне рН (от 1,9 до 8,75) средние значения ζ -потенциала (в диапазоне $\zeta_{\text{ср}}$ от +3 до -33 мВ) и характер (кинетика) коагуляции коллоидов практически однозначно соответствовали величине рН. Для дисперсных систем мочи больных МКБ отсутствовало четкое соответствие между их поведением при агрегации и значениями электрокинетического потенциала (тем более значениями рН среды). В то же время наблюдалось увеличение размаха колебаний регистрируемой обратной численной концентрации коллоидов мочи при приближении к изоэлектрической точке.

По классическому варианту теории ДЛФО был проведен расчет энергии парного взаимодействия коллоидов «видимого» диапазона (взят радиус $a = 50$ нм) и «невидимого» диапазона ($a = 25$ нм) для широкого диапазона значений констант Гамакера (A) при использовании значений штерновского потенциала, равных значениям электрокинетического потенциала, рассчитанных с поправкой на поляризацию ДЭС для данных размеров частиц.

Произведено сравнение наиболее вероятных значений константы Гамакера, при которых электрокинетические данные не противоречат характеру (кинетике) агрегации коллоидов мочи. Если не учитывать случаи многозначности (широкий диапазон значений констант Гамакера не противоречит полученным данным), то взаимодействие коллоидов мочи здоровых людей можно характеризовать величиной константы Гамакера порядка $(1 - 5) \cdot 10^{-20}$ Дж, а взаимодействие коллоидов мочи больных МКБ – величиной $A \approx 10^{-19}$ Дж.

Полученное различие можно трактовать с учетом взаимодействия частиц через прослойку растворителя. Поскольку, согласно микроскопической теории, сложные константы A_{121} тем выше, чем больше различается состав веществ дисперсной фазы A_{11} и дисперсионной среды A_{22} $\left[A_{121} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}} \right)^2 \right]$ [10], то можно считать, что поверхность коллоидов мочи больных МКБ является менее гидрофильной, чем поверхность коллоидов мочи здоровых доноров [11].

Предположение о присутствии сверхмелких (изначально невидимых с помощью используемых установок) частиц подтвердилось при анализе мочи методом спектроскопии оптического смещения (ОС). В данной части работы исследованы 3 образца мочи здоровых людей и 11 образцов мочи больных МКБ. Для всех образцов мочи, независимо от патологии, были получены бимодальные спектры, причем размер меньшей моды соответствовал диаметру ~ 50 нм.

Литература

- 1 Вайнберг З.С. Камни почек. Москва: Медицина, 1971. – С. 53.
- 2 Томах Ю.Ф. Некоторые физико-химические и биохимические признаки нефролитиаза // Урология и нефрология – 1993. – №6. – С. 19 – 21.
- 3 Молодкина Л.М., Чернобережский Ю.М., Голикова Е.В. Электрокинетические свойства и агрегативная устойчивость наноразмерных биокolloидов – дисперсий вируса гриппа // Физика и химия стекла. – 2005. – Т. 31, № 3. – С. 389 – 400.
- 4 Молодкина Л.М., Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М. Особенности кинетики коагуляции дисперсий вируса гриппа // Коллоид. журн. – 2006. – Т. 68, № 5. – С. 1 – 8.
- 5 Молодкина Л.М., Андрианова М.Ю., Полякова А.А. Мониторинг коллоидных примесей водопроводной воды Санкт-Петербурга, являющихся потенциальными токсикантами // Региональная экология – 2002. – № 3/4 (19). – С. 46 – 49.

6 Хаустова Е.В., Андрианова М.Ю., Вовк М.П., Молодкина Л.М., Данилов В.М. Сравнение природной и питьевой воды по дисперсному состоянию примесных компонентов // Формирование технической политики инновационных наукоемких технологий. Научно-практ. конф. и школа-семинар – Сб. трудов. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2004. – С. 78 – 82.

7 Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М., Молодкина Л.М., Иогансон О.М. Исследование кинетики безбарьерной коагуляции зольей в растворах электролитов // Коллоидн. журн. – 2008. – Т. 70, № 6. – С. 712 – 719.

8 Golicova E.V., Molodkina L.M., Molodkin V.M., Chernoberezhsky Yu.M. Dispersion of the electrophoretic mobility of three influenza virus strains // 9-th Intern. conf. on Surface and Colloid Science : Book of abstr. – Sofia, 1997. – 665. F1. – P. 356 – 357.

9 Ревут Б.И., Усъяров О.Г. Изучение вариации электрокинетического потенциала в растворах электролитов и поверхностно активных веществ // Коллоид. журн. – 1981. – Т.43, №2. – С. 303 – 308.

10 Яминский В.В. Коагуляционные контакты в дисперсных системах. – М.: Химия, 1982. – 184с.

11 Бареева Р.С., Яфясов А.М., Черняков Г.М. Использование миллиметрового излучения сверхслабой интенсивности для исследования камнеобразующих свойств мочи человека // Вестник СПбГУ. – 2004. – Сер. 4, вып. 3. – С. 92 – 95.

Р.С.Бареева, Л.М.Молодкина

Сау адамдар мен несеп тасы ауруымен ауыратын адамдардың зэр коллоидтарының беттік қасиеттері

Микроэлектрофорез және ағындық ультрамикроскопия әдісімен рН-тың кең аралығында, концентрациясы 10⁻³ М NaCl ерітіндісінде сау адамдар мен несеп тасы бар аурумен ауыратын адамдардың зэрлерінің коллоидтарының электркинетикалық қасиеттері мен агрегаттық тұрақтылығы зерттелді. Сау адамдардың зэрлерінің коллоидтары электркинетикалық (ζ) потенциалы ортаның рН мәнімен байланысты бірдей тәуелділікте, алайда электркинетикалық қасиеттері бойынша әртүрліліктің жоғары дәрежесімен сипатталады, ал несеп тасымен ауыратындардың зэрлерінің коллоидтары үшін ζ – рН тәуелділіктері тән, бірақ ол коллоидтардың зәрдің әрбір үлгісіне электркинетикалық қасиеттерінің әртектілігі аз болады.

Сау донорлардың зәрінен алынған дисперсті жүйелердің коагуляция кинетикасы олардың электрофоретикалық қасиеттерінің сәйкес келеді. Несеп тасымен ауыратын адамдардың зэр бөлшектеріне карағанда сау адамдар зәрінің өлшенген бөлшектері Гамакер константасының мәнінен кем болады, ол олардың суға деген ынтықтығымен түсіндіріледі.

Кілттік сөздер: несеп тастары, электркинетикалық потенциал, коагуляция кинетикасы.

R.S.Bareeva, L.M. Molodkina

Surface properties of urine colloids of healthy people and patients with urolithiasis

Applying the microelectrophoresis and flow ultramicroscopy methods within a wide pH range at 10⁻³ M NaCl, electrokinetic properties and aggregative stability of urine colloids of healthy people and patients with urolithiasis have been explored. Urine colloids of healthy people show the same dependence of the electrokinetic (ζ -) potential on the pH medium, but a high degree of heterogeneity in systems by their electrokinetic properties. As for urine colloids of patients with urolithiasis, they show various dependence of ζ – pH but less heterogeneity of electrokinetic properties in colloids of each urine sample.

Coagulation kinetics of disperse systems obtained from the urine of healthy people, is qualitatively consistent with their electrophoretic properties. Suspended particles in the urine of healthy people generally show lower values of the Hamaker constant than those in the urine of patients with urolithiasis, which may evidence their higher affinity for water.

Keywords: urinary calculus, electrokinetic potential, coagulation kinetics.

УДК 631.461.5.631.461.7

А.Э. Курбанбаева

Институт общей и неорганической химии АН РУз, Узбекистан, г. Ташкент

Коллоидно-химические свойства водных растворов биосурфактантов

Выявлены микроорганизмы *Pseudomonas* sp. и *Bacillus* sp., являющиеся эффективными продуцентами биоПАВ, полученными при росте как на гидрофильных (глюкоза), так и на гидрофобных (подсолнечное масло)

субстратах. Показано, что при росте на глюкозе *Vacillus sp.* образуются эндо-биоПАВ, связанные с клеточной мембраной бактерий.

Ключевые слова: биосурфактанты, микроорганизмы, *Pseudomonas sp.*, *Vacillus sp.*, фосформобилизующие бактерии.

Биосурфактанты (биоПАВ) являются одним из многообещающих структур, которые относятся к классу амфифильных соединений, молекулы которых содержат гидрофильные и гидрофобные группы. Дифильность биосурфактантов обеспечивает высокие характеристики детергентности, эмульгирующей способности, пенообразования и диспергируемости.

Гидрофобные части молекулы биосурфактанта содержат остатки насыщенных и ненасыщенных кислот. Гидрофильные участки могут состоять из моно-, ди- и полисахаридов, карбоновых кислот, аминокислот и пептидов.

ПАВ биологического происхождения – биосурфактант, имеют целый ряд преимуществ над химическими аналогами: низкие показатели токсичности и себестоимости, повышенную биологическую разрушаемость, высокую совместимость с природными соединениями, повышенное пенообразование, высокую селективность при экстремальных температурах, pH и повышенных концентрациях солей в почве, способность синтезироваться из пищевых отходов, высокую поверхностную активность, низкую ККМ [1-3].

Микроорганизмы способны синтезировать и экскретировать в культуральную жидкость вещества, обладающие высокой биологической активностью.

Поиск продуцентов новых эффективных биосурфактантов, изучение коллоидно-химических свойств этих соединений представляется актуальным.

Для исследования были выбраны местные штаммы азотфиксирующих и фосформобилизующих бактерий, выделенные из ризосферы озимой пшеницы, хлопчатника, сахарной свеклы, люцерны [4].

Объектом наших исследования выбран штамм *Pseudomonas sp.* выделенный из мясопептонного бульона (МПБ), который характеризовался наиболее высокими показателями синтеза ПАВ.

Способность к синтезу ПАВ оценивали по следующим показателям: поверхностное натяжение (δ_s) [6] свободной от клеток культуральной жидкости, условная концентрация ПАВ, которую определяли для экспресс оценки количественного содержания в культуральной жидкости. Этот показатель определяли как степень разведений свободной от клеток культуральной жидкости в точке увеличения поверхностного натяжения на кривой зависимости (δ_s) от значения разведений. Абсцисса точки перегиба кривой отвечает значению условной концентрации ПАВ. Содержание общих липидов (г/л) определяли весовым методом после экстракции смесью хлороформ-метанол (3:1об.). Химический состав липидов определяли методом тонкослойной хроматографии.

Образование ПАВ, как и других продуктов микробного синтеза, зависит от условий выращивания продуцента, в частности, от природы и концентрации источников питания, соотношения компонентов, pH среды, температуры, времени культивирования и других факторов.

Измерение спектров оптического поглощения проводили на спектрофотометре СФ-26 (толщина кварцевой кюветы 10,0 мм при $\lambda = 200-1000$ нм и при температуре 25⁰С). Готовили водные растворы образца МПБ определенной концентрации (0,001% - 0,6%) и измеряли их оптическую плотность [5]. В таблице 1 показана зависимость плотности рамнолипида МПБ от концентрации и pH среды раствора. С увеличением концентрации рамнолипида наблюдается резкое помутнение раствора.

Как видно из таблицы 1 растворы МПБ максимально поглощают лучи в области 580 нм. При увеличении содержания биосурфактанта в единице объема макромолекулы ассоциируются, в результате образуются неустойчивые ассоциаты, которые приводят к резкому увеличению мутности раствора. При дальнейшем разбавлении растворов МПБ мутность резко уменьшается. В очень сильно разбавленных растворах биосурфактантов, вследствие адсорбции и ориентации молекул на границе раздела фаз, образуются мицеллы, максимальная концентрация которых для истинно растворенного ПАВ называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

Таблица 1 – Зависимость оптической плотности (D) водных растворов рамнолипида МПБ от концентрации (С%) и pH среды

| Длина волны, λ , нм. | Оптические плотности растворов | | | |
|---------------------------------|--------------------------------|---------|---------|----|
| | C=0,038 | C=0,019 | C=0,001 | pH |
| 340 | 0,950 | 0,340 | 0,180 | |
| 360 | 0,850 | 0,300 | 0,183 | |

| | | | | |
|-----|-------|-------|-------|--------------------|
| 380 | 0,800 | 0,220 | 0,182 | C=0,038, pH=7,5 |
| 400 | 0,770 | 0,200 | 0,184 | |
| 420 | 0,620 | 0,201 | 0,185 | |
| 440 | 0,625 | 0,203 | 0,170 | C=0,019, pH=7,6 |
| 460 | 0,600 | 0,170 | 0,175 | |
| 480 | 0,570 | 0,160 | 0,150 | |
| 500 | 0,572 | 0,150 | 0,155 | C=0,001, pH=8,3 |
| 520 | 0,600 | 0,145 | 0,153 | |
| 540 | 0,620 | 0,145 | 0,130 | |
| 560 | 0,660 | 0,147 | 0,135 | |
| 580 | 0,680 | 0,175 | 0,145 | |
| 600 | 0,680 | 0,175 | 0,145 | |
| 620 | 0,665 | 0,160 | 0,137 | |
| 640 | 0,663 | 0,165 | 0,135 | |
| 660 | 0,661 | 0,163 | 0,136 | |
| 680 | 0,660 | 0,165 | 0,135 | |

Известно, что источник углерода может оказывать значительное влияние на образование биосурфактантов. Синтез биосурфактантов часто наблюдается у различных микроорганизмов при росте на гидрофобных субстратах: углеводороды, растительные жиры. С другой стороны, интенсивное образование биосурфактантов наблюдается и при росте на гидрофильных источниках углерода (глюкоза), как например, у представителей вида *Ps.aeg*. При этом отмечают, что закономерности образования биоПАВ одними и теми же микроорганизмами на водорастворимых и нерастворимых в воде субстратах могут принципиально различаться. В данной работе проводили сравнение продуцентов биоПАВ, выращивая их на двух различных субстратах: масло растительное, как гидрофобный субстрат, и глюкоза, как гидрофильный. Полученные результаты представлены в таблице 2,3.

Из полученных данных видно (таблица 2), что подсолнечное масло стимулирует интенсивное образование биоПАВ. Содержание биосурфактантов в культуральной среде для всех микроорганизмов, достигнутое при использовании этого субстрата, достаточно высоко, до 500 мг/л для штамма *Pseudomonas sp.* Наблюдалось и значительное снижение поверхностного натяжения: 41,8-30,0 мН/м. (в контроле 72,5 мН/м дистиллированная вода).

Таблица 2 – Поверхностно-активные свойства микроорганизмов при росте на растительном масле

| Штамм | Содержание гликолипидов, мг/л | Поверхностное натяжение, мН/м | Индекс эмульгирования, % | | Эмульгирующая активность ($\lambda=580$ нм), ед. опт. плотн. |
|---|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|-----------------|---|
| | | | КЖ ¹ | БС ² | |
| <i>Pseudomonas sp.</i> | 500±10 | 30,0±1 | 45±5 | 45±5 | 0,68±0,2 |
| <i>Bacillus sp. 56</i> | 300±15 | 34,2±1 | 67±3 | 67±3 | 0,60±0,1 |
| ¹ -индекс эмульгирования измерен для культуральной жидкости ² - индекс эмульгирования измерен для бесклеточного супернатанта | | | | | |

При культивировании на подсолнечном масле также отмечены наибольшие значения эмульгирующей активности у штамма *Pseudomonas sp.*. Анализ этих характеристик свидетельствует о том, что псевдомонады более эффективные продуценты биосурфактантов при росте на гидрофобном источнике углерода. Исходя из совпадения индексов эмульгирования культуральной жидкости и бесклеточного супернатанта, а также высоких значений эмульгирующей активности, можно заключить, что биосурфактанты, образуемые микроорганизмами на подсолнечном масле, выделяются в среду культивирования. Это позволяет проводить экстракцию биосурфактантов из бесклеточного супернатанта, что упрощает процедуру очистки. При использовании глюкозы в качестве источника углерода и энергии содержание гликолипидов не превышает 60 мг/л, а значения поверхностного натяжения значительно выше, чем при росте на подсолнечном масле. Это свидетельствует о том, что рост изучаемых микроорганизмов на гидрофильных субстратах не сопровождается интенсивным образованием экзо-биоПАВ. Результаты полученных данных представлены в следующей таблице.

Таблица 3 – Поверхностно-активные свойства микроорганизмов при росте на глюкозе

| Штамм | Содержание гликолипидов, мг/л | Поверхностное натяжение, мН/м | Индекс эмульгирования, % | | Эмульгирующая активность ($\lambda=580$ нм), ед. опт. плотн. |
|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|-----------------|---|
| | | | КЖ ¹ | БС ² | |
| <i>Bacillus sp.</i> , 26 | 58±10 | 56,0±1 | 35,0±5 | 0,0 | 0,20±0,2 |
| <i>Bacillus sp.</i> , 56 | 30±5 | 58,2±1 | 7,0±3 | 0,0 | 0,20±0,1 |
| <i>Bacillus sp.</i> , 1 | 18±9 | 65,0±1 | 17,0±2 | 0,0 | 0,20±0,1 |
| <i>Pseudomonas sp.</i> | 55±10 | 52,1±1 | 34,0±5 | 34,0±5 | 0,70±0,1 |

¹ -индекс эмульгирования измерен для культуральной жидкости
² - индекс эмульгирования измерен для бесклеточного супернатанта

Таким образом, для получения биосурфактантов с высоким выходом при культивировании продуцентов оптимально использование водонерастворимых субстратов.

Сравнение значений эмульгирующей активности и индекса эмульгирования при росте псевдомонад на глюкозе позволило сделать вывод об образовании экзо-биоПАВ (таблица 2). В то же время в бесклеточном супернатанте *Bacillus sp.*, 1 наблюдалась близкая оптическая плотность и отсутствие плотного эмульсионного слоя, а в культуральной жидкости значения индексов эмульгирования высоки, что свидетельствует об образовании при росте на глюкозе биоПАВ, ассоциированных с клеточной мембраной (эндо-тип). Для проверки были определены индексы эмульгирования суспензий целых клеток микроорганизмов, выращенных на гидрофильных субстратах. Клеточные суспензии *Bacillus sp.*, 26, *Bacillus sp.*, 56, *Bacillus sp.*, 1 способны эффективно стабилизировать эмульсии подсолнечного масла с водой (табл.4), а для целых клеток *Pseudomonas sp.* эмульгирование не наблюдалось. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что при росте на глюкозе *Bacillus sp.* способны синтезировать биосурфактанты, относящиеся к эндо-типу.

Таблица 4 – Эмульгирующие свойства суспензий клеток, выращенных на агаризованных средах

| Штамм | Питательная среда | Е, % |
|--------------------------|-------------------|--------|
| <i>Pseudomonas sp.</i> | Среда Е+глюкоза | 0,00 |
| | Среда ЛБ | 0,00 |
| <i>Bacillus sp.</i> , 26 | Среда Е+глюкоза | 30,0±3 |
| | Среда ЛБ | 35,0±2 |
| <i>Bacillus sp.</i> , 56 | Среда Е+глюкоза | 38,0±5 |
| | Среда ЛБ | 42,0±4 |
| <i>Bacillus sp.</i> , 1 | Среда Е+глюкоза | 45,0±6 |
| | Среда ЛБ | 47,0±3 |

Таким образом, наиболее эффективными продуцентами биосурфактантов экзо-типа являются *Pseudomonas sp.*, *Bacillus sp.* 56 при росте на подсолнечном масле, а при росте на глюкозе они образуют клеточносвязанные биоПАВ (эндо-тип). Псевдомонады продуцируют только внеклеточные биосурфактанты.

Литература

- 1 Купер Р.В., Шульга А.Н., Елисеев Р.А., Карпенко Е.В., Туровский А.А. Поверхностно-активные пептидолипиды культуры *Bacillus sp. C-14* // Докл. АН РУз. – 1990. – №9. – С40-41.
- 2 Воробьева Л.И. Промышленная микробиология. – М.: МГУ, 1989. – 410с.
- 3 Shulga A.N., Karpenko E.V., Vildanova-Martishin R., Turovsky A., Soltys M. Biosurfactant – enhanced Remediation of Oil-contaminated Environments // Adsorption, & Technology. – 2000. – Vol.18, №2. –P.171-175.
- 4 Черкасова Г.В., Джуманиязова Г.И., Курбанбаева А.Э., Сагдиева М.Г. Биосурфактанты азотфиксирующих и фосформобилизующих ризобактерий // Узб.биологический журн. – №1-2. – 2006. – С. 96-99.
- 5 Грандберг И.И. Практикум по органической химии. – М.: «Высшая школа», 1978. – 250с.
- 6 Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества – Л.: Химия, 1981. – 304с.

А.Э. Құрбанбаева

Коллоидты биосурфактанттардың су ерітінділерінің химиялық қасиеттері

Гидрофильді (глюкоза) және гидрофобты (күнбағыс майы) субстраттарында биологиялық БАЗ-дар шығаратын *Pseudomonas sp.* және *Bacillus sp.* микроағзалар анықталды. Глюкозада *Bacillus sp.* өсуі нәтижесінде бактериялардың жасуша мембраналарымен байланысқан эндо-биоБАЗ түзілетіндігі көрсетілген.

Кілттік сөздер: биосурфактанттар, микроорганизмдер, *Pseudomonas sp.*, *Bacillus sp.*, фосфортасымалдаушы бактериялар.

A.E. Kurbanbaeva

Colloid-chemical properties of water solutions biosurfactants

The microorganisms *Pseudomonas sp.* and *Bacillus sp.* are effective producers of surface-active substances obtained at growth both on hydrophilic (glucose), and hydrophobic (sunflower oil) substrates. It is shown at growth on glucose *Bacillus sp.* form the endo-bio surface-active substances connected with a cellular wall of bacteria.

Keywords: biosurfactants, microorganisms, *Pseudomonas sp.*, *Bacillus sp.*, phosphorus mobilizing bacteria.

УДК 541.64+678.744

¹Г.С. Татыханова, ¹А.С. Сеитов, ²Н. Нурадже, ¹³С.Е. Кудайбергенов

¹Лаборатория инженерного профиля КазНТУ им. К.И. Сатпаева, Казахстан, г. Алматы

²Массачусетский технологический институт, США, г. Бостон

³Институт полимерных материалов и технологий, Казахстан, г. Алматы

Получение и свойства органорастворимых комплексов полиэлектролит-пав

Получены растворимые в этаноле комплексы катионный полиэлектролит-анионный ПАВ. Свойства комплексов в растворе изучены методами вискозиметрии и динамического лазерного светорассеяния. Структура, морфология и поверхностные свойства комплексов в конденсированном состоянии изучены методами сканирующего электронного и атомно-силового микроскопа, рентгенодифрактометрии. Показана возможность гидрофобизации поверхности путем нанесения на гидрофильную поверхность наноразмерных частиц полиэлектролит-ПАВ.

Ключевые слова: катионный полиэлектролит, анионный ПАВ, комплексы полиэлектролит-ПАВ, наноразмерных частиц, гидрофобизации поверхности.

Введение

Комплексы полиэлектролит-ПАВ (ПЭ-ПАВ) представляют большой научный и практический интерес [1-3]. В частности, комплексы ДНК и белков с ПАВ играют ключевую роль в биологических системах для моделирования функции биологических мембран в живых клетках. Прикладные аспекты ПЭ-ПАВ включают био- и нанотехнологию, медицину, пищевую промышленность и т.д. Зачастую взаимодействие ПЭ с ПАВ приводит к образованию нерастворимых комплексов стехиометричного состава, что ограничивает их технологичность и исследование в растворах. Растворимые в органических растворителях комплексы ПЭ-ПАВ расширяют наши фундаментальные представления об их структуре и коллоидно-химических свойствах. Кроме того, комплексы ПЭ-ПАВ в неводных средах удобны для переработки и позволяют ассемблировать безводные разделительные мембраны, растворимые в нефти депрессанты и антитурбулентные присадки. В литературе имеются сведения о комплексах ДНК-катионный ПАВ [4] и поли-L-лизин-анионный ПАВ [5], растворимых в хлороформе, а также о комплексах с участием дендримерного полиамидоамина [6] и разветвленного полиэтиленimina [7] с жирными кислотами.

Настоящая статья посвящена получению и исследованию свойств комплексов катионный полиэлектролит-анионный ПАВ в растворе этанола и в тонкопленочном состоянии.

Экспериментальная часть

В качестве катионных полиэлектролитов использовали четвертичную аммонийную соль гидроксипропилцеллюлозы – JR-400, поли(N-винилбензил-N,N,N-триметиламмоний хлорид) (ПВБТМАХ) и поли(метакриламидо-N,N,N-триметиламмоний хлорид) (ПМАТМАХ), в качестве анионных ПАВ – додецилсульфонат натрия (ДДС) и додецилбензолсульфонат натрия (ДДБС). Комплексы ПЭ-ПАВ готовили смешением водных растворов исходных компонентов в стехиометрической пропорции, предварительно найденной по экстремумам кривых кондуктометрического и спектрофотометрического титрования. Полученный осадок тщательно промывали бидистиллированной и деионизованной водой, отделяли на препаративной центрифуге, затем сушили на воздухе и вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Выход стеклообразного продукта составил 60-70%. Осадок растворяли в этаноле и свойства этанольных растворов ПЭ-ПАВ изучали методами вискозиметрии и динамического лазерного светорассеяния (ДЛС). Тонкие пленки ПЭ-ПАВ получали путем нанесения этанольных растворов на поверхность диоксида кремния или стекла. Структуру и морфологию пленок исследовали с помощью сканирующего электронного и атомно-силового микроскопа. Эксперименты по измерению смачиваемости стекла проводили на установке “Dataphysics” (Германия).

Результаты и их обсуждение

Растворимость комплексов в органических растворителях (Таблица 1) позволяет проводить вискозиметрические исследования.

Таблица 1 – показана растворимость комплекса JR-400/ДДБС в различных органических растворителях.

| Растворитель | Этанол | ДМФА | ДМСО | Ацетон | Толуол |
|----------------|--------|------|------|--------|--------|
| Растворимость* | Р | Р | Р | НР | НР |

*) Р – растворим; НР – нерастворим

Как видно на рисунке 1, комплекс JR-400/ДДБС в этаноле проявляет типичный полиэлектролитный характер, который исчезает в присутствии 0,05н КВг. Полиэлектролитное набухание связано с наличием свободных некомпенсированных положительных зарядов в составе комплексов JR-400/ДДБС, приводящих к электростатическому отталкиванию одноименных зарядов.

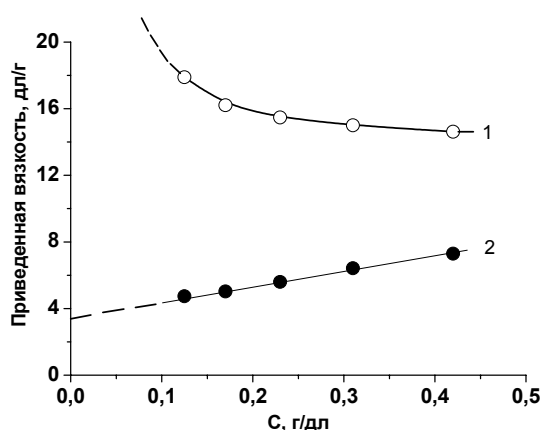


Рисунок 1. Зависимость приведенной вязкости поликомплекса JR-400/ДДБС от концентрации в этаноле (1) и в этанольном растворе 0,05н КВг (2).

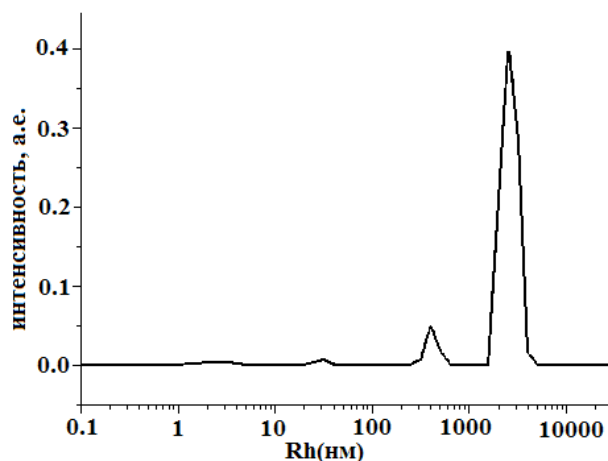


Рисунок 2. Результаты динамического лазерного рассеяния комплекса JR-400/ДДБС в этаноле. [JR-400/ДДБС] = 1 мг·мл⁻¹.

Результаты ДЛС показывают, что в растворе этанола имеются частицы размерами 2 нм (1%), 29 нм (1%), 417 нм (7%) и 2600 нм (91%) (рисунок 2). Слабовыраженный пик при 2 нм по всей вероятности отвечает за свободные молекулы ПАВ, т.к. расчетные значения полностью вытянутой

ДДБС приближаются к данной величине. Пик при 29 нм можно отнести к отдельным неагрегированным частицам JR-400/ДДБС, а пик при 417 нм – к агрегированным комплексам. Наиболее интенсивный и наибольший по площади пик при 2600 нм не является характеристичным и не принимается в расчет, т.к. он намного больше, чем длина волны лазерного излучения 633 нм, при которой проводилось измерение. Этанольный раствор JR-400/ДДБС с концентрацией 5 мг·л⁻¹ наносили на кварцевую подложку и анализировали элементный состав чистой поверхности и пятикратно нанесенной пленки методом СЭМ. Поверхность кварца состоит только из диоксида кремния, тогда как после пятикратного нанесения этанольного раствора JR-400/ДДБС на ее поверхности появляются атомы углерода и серы. Результаты АСМ чистой поверхности и пленки ПВБТМАХ/ДДБС, нанесенной на кварцевую подложку показаны на рисунках 3а и 3б.

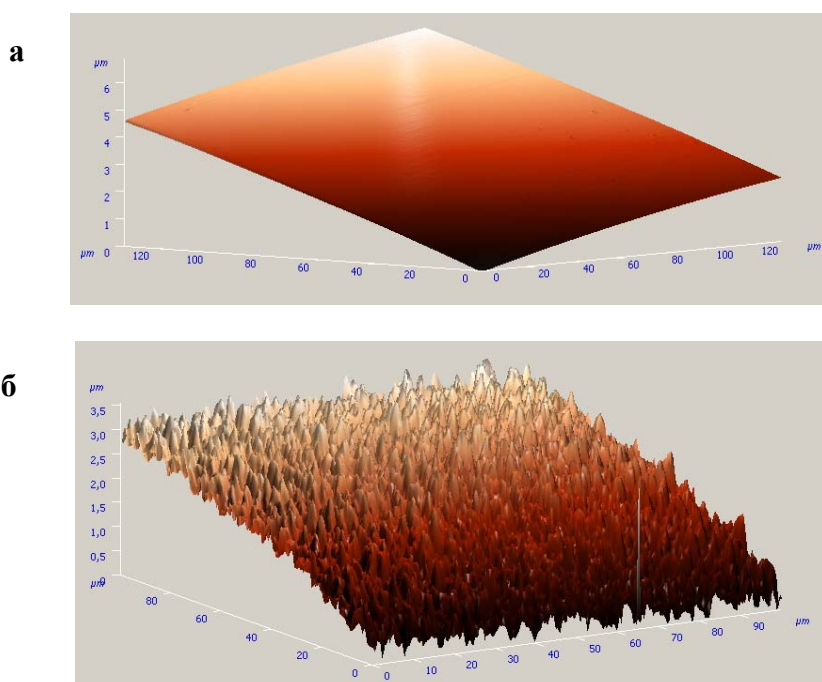


Рисунок 3 – Морфология чистого (а) и нанесенного на поверхность ПВБТМАХ/ДДБС кварца (б)

Средняя высота пленки, нанесенной на поверхность кварца из этанольного раствора ПВБТМАХ/ДДБС с концентрацией 10 мг·мл⁻¹, лежит в пределах от 10 до 100 нм. Можно предположить, что положительно заряженные звенья катионных полимеров, не вступившие во взаимодействие с ДДБС и расположенные в «петлях» комплекса, адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности кварца, а гидрофобные «хвосты» ПАВ ориентируются на воздух, как показано схематически на рисунке 4. Следует ожидать, что гидрофобно-ассоциированные молекулы ПЭ-ПАВ, нанесенные на гидрофильную подложку будут усиливать гидрофобность поверхности.

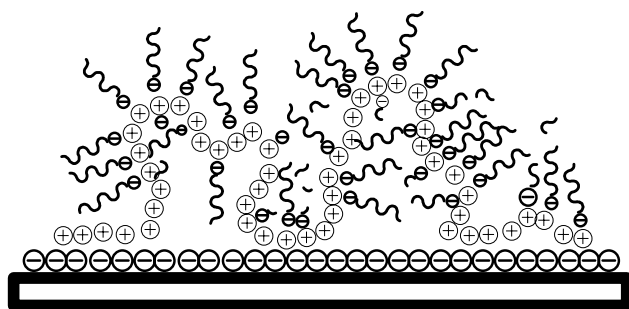


Рисунок 4 – Схематическое представление нанопленки, состоящей из ПЭ-ПАВ, нанесенной на кварцевую подложку

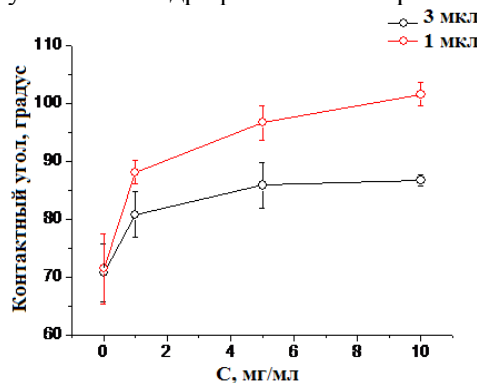


Рисунок 5 – Изменение угла смачивания капли воды, объемом 1 и 3 мкл, на стеклянной поверхности в зависимости от количества нанесенной на ее поверхность комплекса JR-400/ДДБС

Об этом свидетельствует изменение угла смачиваемости стекла после нанесения на ее поверхность наноразмерного слоя ПЭ-ПАВ (рисунок 5). Угол смачивания увеличивается с увеличением толщины слоя ПЭ-ПАВ на поверхности стекла. Об этом также свидетельствуют данные визуального наблюдения капли воды объемом 1 и 3 мкл, нанесенной на чистую, а также на покрытую поликомплексом ПЭ-ПАВ, поверхность стекла (рисунок 6).

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о возможности использования органорастворимых комплексов ПЭ-ПАВ для обработки гидрофильной поверхности с целью придания ей гидрофобности.

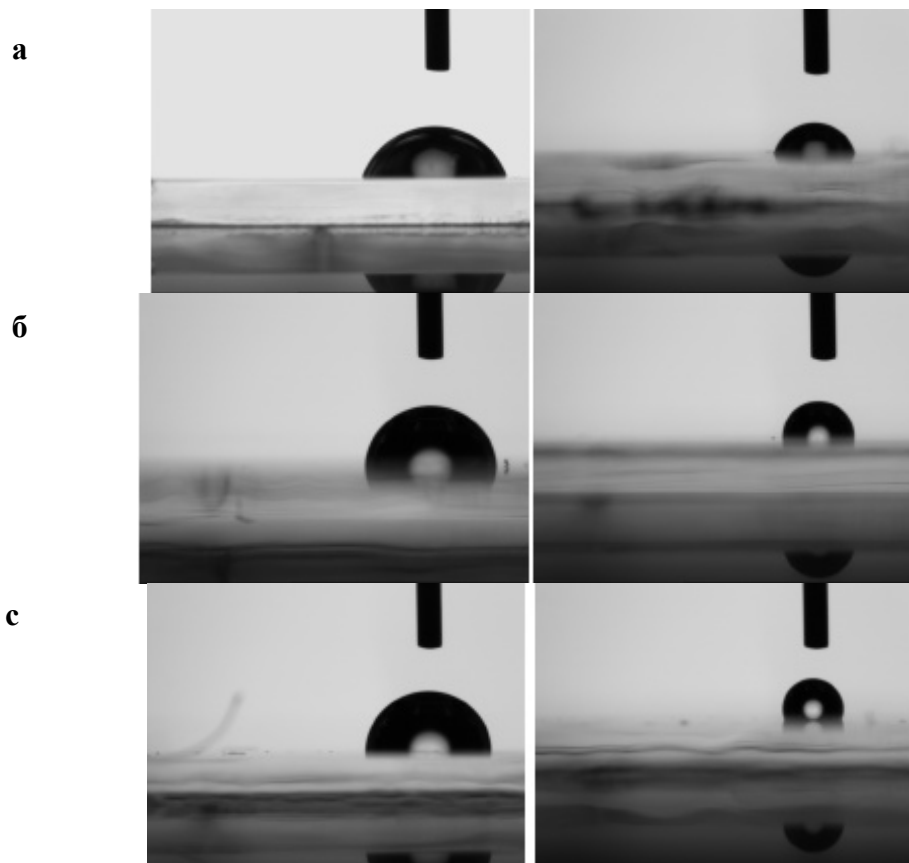


Рисунок 6 – Капля воды на стеклянной поверхности, покрытой комплексом JR-400/ДДБС. Концентрация нанесенного этанольного раствора JR-400/ДДБС равна 1 (а), 5 (б) и 10 мг·мл⁻¹ (с).

Литература

- 1 Goddard E.D. Interactions of surfactants with polymers and proteins. – CRC Press, New York, 1993. – 448 p.
- 2 Kwak J.C.T. Polymer-surfactant systems. – New York: Marcel Dekker 1998. – 200 p.
- 3 Thunemann A.F. Polyelectrolyte-surfactant complexes // Prog. Polym. Sci. – 2002. –Vol.27. –P.1473-1572.
- 4 Sergeev V.G., Pyshkina O.A., Lezov A.V., Mel'nikov A.B., Ryumtsev E.I., Zezin A.B., Kabanov V.A. DNA complexed with oppositely charged amphiphile in low-polar organic solvents // Langmuir. –1999. –Vol.15. – P.4434-4440.
- 5 Ponomarenko E.A., D. Tirrell A., MacKnight W.J. Stoichiometric complexes of synthetic polypeptides and oppositely charged surfactants in organic solvents and in the solid state // Macromolecules. –1996. –Vol.29. P.8751-8758.
- 6 Chechik V., Zhao M., Crooks R.M. Self-assembled inverted micelles prepared from a dendrimer template: Phase transfer of encapsulated guests. //J.Am.Chem.Soc. –1999. –V.121. – P.4910-4911.
- 7 Chen Y., Shen Z., Frey H., Perez-Prieta J., Stiriba S-E. Synergistic assembly of hyperbranched polyethyleneimine and fatty acids leading to unusual supramolecular nanocapsules // Chem.Comm. – 2005. – P.755-757.

Г.С. Татыханова, А.С. Сейітов, Н. Нұрадже, С.Е. Құдайбергенов

Органоерігіш полиэлектролит-беттік активті заттар комплекстерін алу және қасиеттерін зерттеу

Этанолда еритін катионды полиэлектролит-анионды ББЗ комплексі алынды. Ерітіндідегі комплекстің қасиеттері тұтқырлық және динамикалық лазер жарықты шашырату әдістерімен зерттелді. Комплекстің құрамы, морфологиясы және беткі қабатының қасиеттері қатты күйде сканерлеуші электронды және атомды-күшті микроскоп, рентгенодифрактометр әдістерімен анықталды. Полиэлектролит-БАЗ наноөлшемді бөлшектерімен гидрофильді беткі қабатты өңдеу арқылы гидрофобизациялау мүмкіндігі көрсетілді.

Кілттік сөздер: катионды полиэлектролит, анионды БАЗ, полиэлектролит-БАЗ комплексі, наноөлшемді бөлшектер, беттік гидрофобизациялау.

G.S.Tatykhanova, A.S.Seitov, N. Nuraje, S.E.Kudaibergenov

Preparation and properties of organosoluble polyelectrolyte-surfactant complexes

Ethanol soluble complexes of cationic polyelectrolyte-anionic surfactant were obtained. The properties of complexes in solution were studied by viscometry and dynamic laser scattering. Structure, morphology and surface properties of complexes in condensed state were studied by scanning electron microscope, atomic force microscope and XRD. Hydrophobization of hydrophilic surface by deposition of nanosized polyelectrolyte-surfactant complex particles was shown.

Keywords: cationic polyelectrolyte, anionic surfactant, complex of polyelectrolyte-surfactant, nanosized particles, hydrophobization of surface.

УДК 579.66+577.15

А.Б. Оразымбетова, С.М. Тажибаева, К.Б. Мусабеков, М.М. Буркитбаев

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

Особенности адсорбции ионов металлов на иммобилизованных клетках *Rhodotorula glutinis*

Исследована сорбция ионов трехвалентного железа и шестивалентного хрома на иммобилизованных на диатомите дрожжевых клетках *Rhodotorula glutinis*. Проведено ИК-спектроскопическое исследование поверхности клеток в присутствии металлов.

Ключевые слова: дрожжевые клетки, иммобилизация, диатомит, сорбция, ионы металлов.

В настоящее время вопросы охраны окружающей среды, решение которых заключается в использовании природных ресурсов таким образом, чтобы они были возобновляемыми, являются наиболее актуальными. Сброс неочищенных промышленных стоков, особенно металлургических и химических производств, делает поверхностные и грунтовые воды опасными для здоровья, почвы непригодными для сельскохозяйственной обработки. Одним из перспективных направлений очистки сточных вод промышленных предприятий является микробиологический способ, который в технологическом плане не требует высоких затрат и достаточно прост в выполнении. Ключевым моментом при этом способе очистки является подбор культуры микроорганизмов, обладающих высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам металлов, от которых требуется очистить воду, и закрепление клеточной массы на поверхности подходящего носителя.

В настоящей работе исследована сорбционная способность иммобилизованных на диатомите дрожжевых клетках *Rhodotorula glutinis var. Glutinis*, по отношению к ионам трехвалентного железа и шестивалентного хрома.

Экспериментальная часть

В работе использовали 48-часовые культуры дрожжей *Rhodotorula glutinis var. Glutinis*, выделенные из сточных вод (из коллекции кафедры микробиологии Казахского национального университета им. аль-Фараби). Суспензию клеток готовили в 0,9 %-ном растворе NaCl. Изотонический раствор клеток имеет pH \approx 4,5-5.

В качестве носителя для закрепления клеток был выбран диатомит. Диатомит является природным высокопористым материалом, залежи которого в больших количествах имеются в Актюбинской области.

Определение ионов тяжелых металлов в надосадочной жидкости осуществлялось при помощи атомно-адсорбционного спектрометра (Perkin Elmer 403).

Образцы клеток микроорганизмов, а также клеток, контактированных с ионами металлов, исследовали при помощи ИК-спектрометра Spectrum-65 в диапазоне частот 4000-400 см⁻¹ в таблетках с KBr 1:100.

Результаты и их обсуждение

Оценка сорбционной способности иммобилизованных на диатомите клеток *Rhodotorulaglutinis* var. *Glutinis* проводилась по содержанию ионов металлов в надосадочной жидкости, обнаруживаемого после контакта исходных растворов с биосорбентом, по которому далее определялась степень извлечения соответствующих ионов. Время контактирования растворов с диатомитом и иммобилизованными на нем клетками составляло 2,5 часа. В таблице 1 представлены данные, полученные для растворов ионов трехвалентного железа.

Таблица 1 – Зависимость степени извлечения ионов Fe³⁺ на диатомите и на клетках микроорганизмов *Rhodotorula glutinis* var. *Glutinis*, иммобилизованных на диатомите

| C _{FeCl₃} , моль/л | C ⁰ _{FeCl₃} , г/л | Диатомит | | | Диатомит + <i>Rhodotorula glutinis</i> var. <i>Glutinis</i> | | |
|---|---|-----------------------|------------------------|-------|--|------------------------|-------|
| | | C _т , г/л | C _{алс} , г/г | R, % | C _т , г/л | C _{алс} , г/г | R, % |
| 10 ⁻¹ | 5,6·10 ⁻¹ | 3,48·10 ⁻¹ | 2,12·10 ⁻¹ | 37,86 | 3,27·10 ⁻¹ | 2,54·10 ⁻¹ | 45,36 |
| 10 ⁻² | 5,6·10 ⁻² | 1,07·10 ⁻² | 4,53·10 ⁻² | 80,89 | 0,09·10 ⁻² | 5,49·10 ⁻² | 98,04 |
| 10 ⁻³ | 5,6·10 ⁻³ | 0,05·10 ⁻³ | 5,55·10 ⁻³ | 99,11 | 0,06·10 ⁻³ | 5,54·10 ⁻³ | 98,93 |
| 10 ⁻⁴ | 5,6·10 ⁻⁴ | 0,04·10 ⁻⁴ | 5,56·10 ⁻⁴ | 99,29 | 0,02·10 ⁻⁴ | 5,57·10 ⁻⁴ | 99,46 |
| 10 ⁻⁵ | 5,6·10 ⁻⁵ | 0,02·10 ⁻⁵ | 5,58·10 ⁻⁵ | 99,64 | 0,01·10 ⁻⁵ | 5,59·10 ⁻⁵ | 99,82 |

Концентрация клеток *Rhodotorula glutinis* var. *Glutinis* 2,1·10⁵ кл/мл. При концентрации соли трехвалентного хлористого железа 1·10⁻¹ моль/л степень извлечения ионов железа имеет значения 37,86% у чистого диатомита и 45,36% в случае диатомита с иммобилизованными клетками. Снижение содержания ионов железа в растворе ведет к росту его степени извлечения в обоих случаях. Так, при концентрации 1·10⁻² моль/л наблюдается повышение степени извлечения ионов железа из растворов практически в 2 раза. Максимальные значения степени извлечения достигаются в области концентраций FeCl₃ 1·10⁻³-1·10⁻⁵ моль/л. Сравнение данных по диатомиту и в присутствии клеток показывает, что во втором случае степень извлечения ионов Fe³⁺ выше. Особенно это проявляется для раствора FeCl₃ с концентрацией 1·10⁻² моль/л, здесь показатель R, % выше, чем у чистого диатомита примерно на 18%.

Из таблицы видно, что минимальная степень извлечения ионов трехвалентного железа наблюдается при концентрации соли FeCl₃ 1·10⁻¹ моль/л. Это объясняется избытком ионов по отношению к поверхности 1 г диатомита и клеток. Предельной концентрацией, при которой достигается насыщение такого количества сорбента, является содержание соли 1·10⁻² моль/л. Снижение концентрации ионов железа ведет к увеличению степени его извлечения из раствора. Несмотря на достаточно высокую сорбционную способность самого диатомита, сравнение показателей его степени извлечения и диатомита с иммобилизованными клетками показывает небольшое возрастание R во втором случае. Это можно объяснить тем, что иммобилизация клеток на диатомите дает дополнительную сорбционную емкость, как за счет возрастания удельной поверхности, так и за счет протекания физико-химических процессов на поверхности клеток.

Следующими ионами, по отношению к которым изучалась сорбционная способность сорбента, являются ионы шестивалентного хрома. Выбор такого объекта не случаен, поскольку, как известно, Казахстан является второй страной в мире по производству хрома. Доля страны в мировой добыче хрома почти достигла 30% в 2011 году. Хром в виде шестивалентного окисла считается одним из семнадцати самых токсичных химикатов, опасных для здоровья человека. Содержание этих ионов в питьевой воде не должно превышать 0,05 мг на литр. Поэтому поиск способов очистки воды от ионов

шестивалентного хрома остается на сегодняшний день достаточно актуальной. Результаты исследований приводятся в таблице 2.

Таблица 2 – Зависимость степени извлечения ионов Cr^{6+} на диатомите и на клетках микроорганизмов *Rhodotorula glutinis var. Glutinis*, иммобилизованных на диатомите

| C_{CrCl_6} , моль/л | $C^0_{\text{CrCl}_6}$, г/л | Диатомит | | | Диатомит + <i>Rhodotorula glutinis var. Glutinis</i> | | |
|------------------------------|-----------------------------|-----------------------|------------------------|-------|--|------------------------|-------|
| | | $C_{\text{г}}$, г/л | $C_{\text{адс}}$, г/л | R, % | $C_{\text{г}}$, г/л | $C_{\text{адс}}$, г/л | R, % |
| 10^{-1} | $5,2 \cdot 10^{-1}$ | $5,266 \cdot 10^{-1}$ | - | - | 5,2500 | - | - |
| 10^{-2} | $5,2 \cdot 10^{-2}$ | $4,72 \cdot 10^{-2}$ | $0,48 \cdot 10^{-2}$ | 9,2 | $4,566 \cdot 10^{-2}$ | $0,634 \cdot 10^{-2}$ | 12,19 |
| 10^{-3} | $5,2 \cdot 10^{-3}$ | $1,7 \cdot 10^{-3}$ | $3,5 \cdot 10^{-3}$ | 67,31 | $1,69 \cdot 10^{-3}$ | $3,51 \cdot 10^{-3}$ | 67,50 |
| 10^{-4} | $5,2 \cdot 10^{-4}$ | $1,76 \cdot 10^{-4}$ | $3,44 \cdot 10^{-4}$ | 66,15 | $1,54 \cdot 10^{-4}$ | $3,66 \cdot 10^{-4}$ | 70,38 |
| 10^{-5} | $5,2 \cdot 10^{-5}$ | $0,54 \cdot 10^{-5}$ | $5,199 \cdot 10^{-5}$ | 99,99 | $0,1 \cdot 10^{-5}$ | $5,199 \cdot 10^{-5}$ | 99,99 |

Полученные результаты показывают, что при концентрации CrCl_6 $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л сорбция как на диатомите, так и для иммобилизованных клеток практически отсутствует. Начиная с концентрации соли хрома $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л степень извлечения ионов шестивалентного хрома незначительно возрастает. Дальнейшее снижение концентрации ионов хрома ведет к увеличению показателя степени извлечения. Как для чистого диатомита, так и для иммобилизованных на его поверхности клеток показатель степени извлечения при концентрации CrCl_6 $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л имеет максимальные значения 99,99%. Как и в случае с трехвалентными ионами железа, на диатомите с иммобилизованными клетками степень извлечения несколько выше по сравнению с самим диатомитом.

Более низкая сорбционная способность диатомита и клеток микроорганизмов, иммобилизованных на нем, может быть обусловлена либо малым количеством сорбента, либо небольшим временем контакта. Время контакта раствора, содержащего соль CrCl_6 с 1 г сорбента ограничено и составляет 2-2,5 часа. Известно, что соли шестивалентного хрома легко восстанавливаются в кислой среде до трехвалентного состояния и тогда идет с образованием аквакомплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, в котором процесс обмена молекул воды на другие лиганды может идти достаточно долго, в течение суток. Также вероятно нахождение шестивалентного хрома в виде анионов гидрохромата (HCrO_4^-) и хромата (CrO_4^{2-}), что тоже должно осложнять или, по крайней мере, замедлять его адсорбцию на поверхности диатомита и клеток [1].

Для выяснения химизма процессов адсорбции ионов металлов на поверхности клеток микроорганизмов были проведены ИК-спектроскопические исследования самих биообъектов (рисунок 1), а также клеток, контактированных с ионами трехвалентного железа и шестивалентного хрома. В таблице 3 приведены основные функциональные группы, обнаруживаемые на поверхности клеток микроорганизмов [2-3].

Спектры, снятые после того, как клетки *Rhodotorula glutinis var. Glutinis* выдерживались в растворе соли FeCl_3 с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, показывают отличие от ИК-спектров исходных клеток.

Отличия связаны со смещениями и увеличениями интенсивности полос поглощения. Так, полоса поглощения при 2099 см^{-1} сместилась в низкочастотную область на 30 см^{-1} . Увеличилась интенсивность полосы при 1547 см^{-1} и произошло ее смещение тоже в низкочастотную область на 11 см^{-1} . Интенсивность полосы при 1404 см^{-1} увеличилась и сместилась в высокочастотную область на 10 см^{-1} . Наоборот интенсивность полосы поглощения при 1248 см^{-1} уменьшилась и здесь также произошло небольшое смещение на 7 см^{-1} в область низких частот. Произошло сглаживание пиков при частоте 879 см^{-1} . Все эти изменения в характере спектра обусловлены взаимодействиями функциональных групп с ионами железа.

Наибольшее смещение произошло при полосе поглощения, отвечающей за колебания гидроксильных групп, что может быть связано с образованием меж- и внутримолекулярных связей либо электростатическим взаимодействием ионов железа с гидроксогруппой, вероятно, с образованием межмолекулярных водородных связей. По механизму комплексообразования возможно прохождение связывания ионов Fe^{3+} с аминогруппами поверхности, также возможно связывание этих ионов с гидроксогруппой карбоновых кислот.

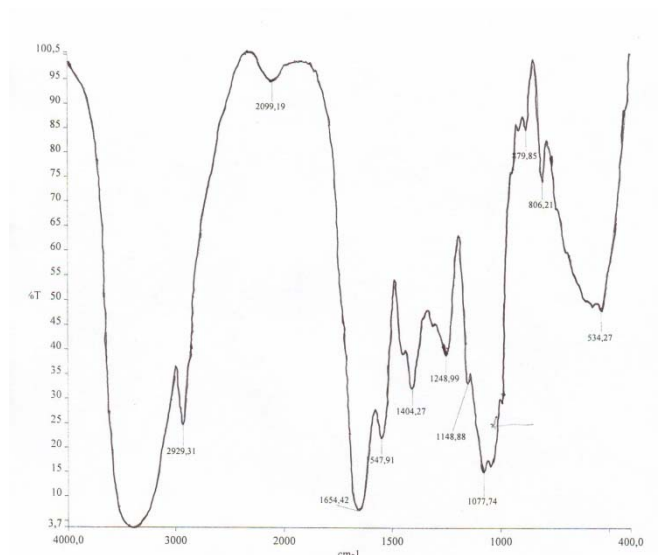


Рисунок 1. ИК-спектр клеток микроорганизмов *Rhodotorula glutinis var. Glutinis*

Анализ ИК-спектров клеток *Rhodotorula glutinis var. Glutinis*, контактированных с раствором CrCl_6 , показывает также наличие изменений в характере некоторых пиков. Так, можно отметить значительное снижение интенсивности полосы поглощения при 3000 см^{-1} .

Таблица 3 – Результаты ИК-спектроскопических исследований *Rhodotorula glutinis var. Glutinis*

| Функциональные группы | Частота колебаний см^{-1} функциональных групп на поверхности клеток микроорганизмов |
|---|---|
| $\nu(\text{OH})$ | 1654 -3000 |
| $\nu(\text{CH})$ | 1654 -3000 |
| $\delta(\text{NH}_2)$; $\delta(\text{NH})$ | 1650-1500 960-650 |
| $\nu(-\text{COOH})$ антисимметричные и симметричные колебания | 1680-1610 1400-1300 |
| $\nu(\text{C-O-H})$ | 1400-1000 |
| $\nu(\text{C-N})$ | 1360-1000 |

Как уже отмечалось выше эта полоса может быть отнесена ко многим группам, в том числе гидроксогруппам и валентным колебаниям NH_3^+ . Это может свидетельствовать об образовании водородных связей либо об электростатическом взаимодействии ионов хрома с этими группами.

Более существенное изменение полосы при 1404 см^{-1} . Здесь смещение полосы происходит на 47 см^{-1} в высокочастотную область. Эта область отвечает колебаниям группы CH . Такое смещение может быть обусловлено влиянием аминогруппы на валентные и деформационные колебания углеводородного радикала, это может свидетельствовать о комплексообразовании с аминогруппой. Остальные полосы поглощения не имеют значительных изменений.

Таким образом, клетки *Rhodotorula glutinis var. Glutinis*, иммобилизованные на диатомите, проявляют сорбционную способность к ионам трехвалентного железа и шестивалентного хрома. Различие в степенях извлечения для ионов металлов объясняется замедленной адсорбцией ионов хрома на биосорбенте. Сорбционная активность биосорбента обусловлена высокой удельной поверхностью диатомита и клеток микроорганизмов, а также прохождением электростатических и донорно-акцепторных взаимодействий между функциональными группами поверхности клеток микроорганизмов и ионами металлов.

Литература

- 1 Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. – М.: Наука, 1979. – 214 с.
- 2 Казицына Л.А., Куплетская Н.Е. Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. – М.: МГУ, 1968. – 279 с.
- 3 Накамото Кацуо. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 535 с.

А.Б.Оразымбетова, С.М.Тәжібаева, Қ.Б.Мұсабеков, М.М.Бүркітбаев
**Металл иондарының иммобилизацияланған *Rhodotorula glutinis* жасушаларындағы
адсорбциясының ерекшеліктері**

Диатомитте иммобилизацияланған *Rhodotorula glutinis* var. *Glutinis* жасушаларымен үш валентті темір және алты валентті хром иондарының сорбциясы зерттелді. Таза жасушалардың және металл иондарымен жанасқан жасушалардың ИҚ -спектроскопиялық зерттеулері жүргізілді.

Кілттік сөздер: ашытқы жасушалары, иммобилизация, диатомит, сорбция, металл иондары.

A.B.Orazymbetova, S.M.Tazhibayeva, K.B.Musabekov, M.M.Burkitbaev
The peculiarities of metal ions adsorption on immobilizing cells *Rhodotorula glutinis*

The investigations of ferric and hexavalentchromium ions sorption by yeast cells*Rhodotorulaglutinis* var.*Glutinis*immobilized on diatomite were carried out. The Infraredspectroscopic study of clean cells surfaces and cells exposed to metal ions was made.

Keywords: yeast cells, immobilization, diatomite, sorption, metal ions.

УДК 544.773.43

М.М.Бейсебеков, Р.С.Иминова, Г.Ж.Кайралапова, Б.М.Кудайбергенова, Ш.Н.Жумағалиева,
М.К.Бейсебеков, Ж.А.Абилов

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы
E-mail: shynarnur@mail.ru

Органо-минеральные носители лекарственных веществ

Обобщены результаты исследований полимер-глинистых композиционных носителей лекарственных веществ на основе бентонитовой глины Манракского месторождения и анионных (полиакриловая и полиметакриловая кислоты, NaКМЦ, агар-агар), неионогенных (полиакриламид, поли-2-гидроксиэтилакрилат, поливиниловый спирт), полиамфолитных (желатин) полимеров.

Ключевые слова: лекарственные вещества, полимер-глинистые носители.

Исследования по созданию полимерных форм лекарственных препаратов берут свое начало с 80-х годов прошлого столетия [1]. Применение полимеров вместе с лекарствами или иммобилизация на полимерных носителях лекарственных веществ стало возможным за счет особенностей полимеров, в частности, аддитивности свойств полимеров, низкой проникающей способности полимерных ЛВ через клеточные мембраны, низкой способности к обмену веществ, иного механизма проникновения в клетку, для полимеров – эндоцитоз, для НМ ЛВ – диффузия, особенности взаимодействия полимеров с организмом (кооперативное связывание).

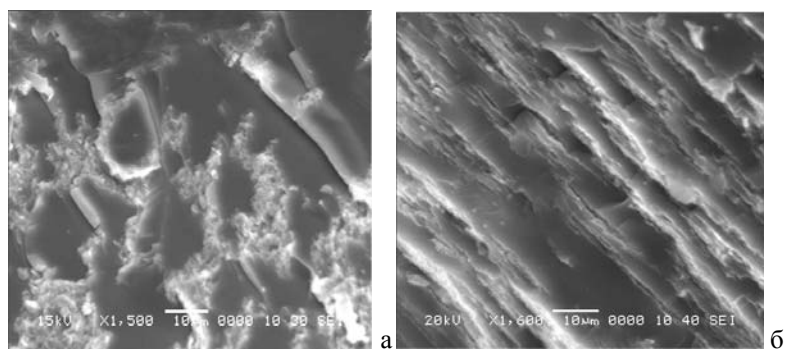
Необходимость разработки удобных, эффективных лекарственных форм синтетических и растительных препаратов, разработанных на кафедре органической химии и химии природных соединений, дала толчок исследованиям в данном направлении. Так, в конце 90-х начаты научные исследования по созданию полимерных форм отечественных лекарственных веществ рихлокаина, АК-29 (академик НАН РК А.Ш. Шарифканов, профессор Ахмедова Ш.С.), алхидина (профессор Бурашева Г.Ш.) [2]. В качестве полимерной матрицы были выбраны, «модные» в то время слабосшитые полимерные гели, так называемые «интеллектуальные материалы», которые обладая всеми положительными особенностями ВРП, имеют ряд преимуществ [3].

Были установлены закономерности связывания лекарственных препаратов – рихлокаина и алхидина с физическими и химически сшитыми гелями органического и неорганического происхождения, кинетики высвобождения ЛВ из полимерной матрицы, получены гелевые и пленочные лекарственные формы алхидина и РХ, были проведены медико-биологические испытания, которые показали терапевтическую эффективность разработанных новых лекарственных форм [4, 5].

Однако на сегодняшний день все используемые в медицинской практике полимеры-носители наряду с преимуществами имеют и недостатки. Так, к недостаткам органических полимерных гелей относятся: 1) низкая механическая прочность и термическая устойчивость (физические гели); 2) склонность к микробной порче (природные гели); 3) относительно низкая сорбционная и пролонгационная способность. К недостаткам неорганических гелей (бентонитовые глины) относятся: 1) отсутствие эластических свойств, свойственных полимерам; 2) относительно низкая набухающая и гелеобразующая способность; 3) низкая десорбционная способность. В связи с этим в течение ряда последних лет нами изучаются возможности получения полимерных композиционных носителей на основе органических и неорганических полимеров, которые, предположительно, сохраняют положительные свойства и будут лишены недостатков своих исходных составляющих. При выборе исходных составляющих композитов исходили из следующих предпосылок:

1. Разрешенность для использования в медицине.
2. Способность к гелеобразованию.
3. Наличие функциональных групп для связывания ЛВ.
4. Взаимосовместимость.

Последнее необходимо для образования однородной композиции, что является одним из основных требований, предъявляемым к лекарственным формам. Для этого компоненты должны быть одноименно заряжены или неионогенны. В противном случае образуется нерастворимый ПЭК, который нарушает однородность композиций. Из этих соображений в качестве непрерывной полимерной фазы композиций отрицательно заряженной БГ выбраны полианионы (полиакриловая и полиметакриловая кислоты, NaКМЦ, агар-агар), неионогенные полимеры (полиакриламид, поли-2-гидроксиэтилакрилат, поливиниловый спирт), полиамфолит – желатин. Глинистым наполнителем в наших композициях выступает бентонитовая глина Манракского месторождения Восточно-Казахстанской области, так называемый «розовый» бентонит, разрешенный для использования в медицине. Глинистые композиционные носители поликарбонновых кислот, полигидроксиэтилакрилата, полиакриламида были получены посредством радикальной полимеризации с применением и без процесса интеркаляции [6-9]. Исследование влияния различных факторов – температуры, степени сшивания, содержания глинистого минерала, ионной силы, природы полимера на степень набухания, а также ИК-спектры композиционных гелей показывают, что взаимодействие между компонентами композиции осуществляется за счет водородных связей между гидроксильными группами на поверхности бентонитовой глины и недиссоциированными карбоксильными группами поликислот. В стабилизации композиций БГ-полимер существенную роль играют гидрофобные взаимодействия углеводородных цепей, которые в большей степени проявляются в случае композиции на основе более гидрофобного ПМАК. Снимки СЭМ (рисунок 1) отчетливо показывают формирование интеркалированного нанокompозита с полным и равномерным проникновением макромолекул в межслоевое пространство глинистых частиц. Такая кооперация оказывает благотворное влияние на формирование однородных композиций.



БГ-ПАК (а) и БГ-ПМАК (б)

Рисунок 1 – Фотографии сканирующей электронной микроскопии композиций

Результаты исследований закономерностей сорбционной иммобилизации анестетиков рихлокаина и АК-29 показывают, что количество сорбции анестетиков на глинистые композиции ПАК и ПМАК находится в прямопропорциональной зависимости от концентрации ЛВ согласно закону действующих масс. Повышение рН среды благотворно влияет на набухающую и сорбционную способности композиционных гелей, что указывает большую роль поликарбонновых кислот в композиции при сорбции рихлокаина. Повышение содержания БГ увеличивает сорбирующую способность композиции. Композиты БГ-ПКК обладают также термочувствительностью, проявляемую в увеличении степени набухания, сорбции и десорбции с повышением температуры. При этом, зависимость высвобождения рихлокаина от рН имеет характерную S-образную форму, что объясняется низкой ионизацией макромолекулярной цепи и незначительной степенью набухания в сильноокислой области рН, приводящей к малым значениям десорбции. Выброс ЛВ, соответствующий области рН=3-6, соответствует процессу диссоциации карбоксильных групп, разворачиванию макромолекулярного клубка, а также сильному набуханию бентонитовой глины. Достижение максимальных значений десорбции в области рН, близкой к рК является следствием диссоциации анестетика.

В случае композиций бентонитовой глины с неионогенными полимерами процесс интеркаляции способствует равномерному распределению последней в полимерной матрице и получению композиционных гелевых носителей ЛВ с повышенными сорбирующей и пролонгирующей способностями. Температурная чувствительность композиции БГ-ПГЭА выражается в некотором сжатии геля при повышении температуры, свидетельствующем о превалировании гидрофобных взаимодействий. Обратная картина зависимости набухающей способности от температуры в композитной системе БГ-ПАА объясняется различием в природе взаимодействий, в частности баланса между водородными и гидрофобными взаимодействиями систем БГ-ПГЭА и БГ-ПАА. Сорбционная иммобилизация рихлокаина и АК-29 на гелях БГ-ПГЭА и БГ-ПАА в результате приобретения композициями полиэлектролитного характера осуществляется за счет электростатических сил, гидрофобных взаимодействий и водородных связей. По релизу анестетиков полимер-глинистые гели занимают промежуточное положение между выходом ЛВ из гелей гомополимеров и чистой бентонитовой глины и в течение 3 суток составляет 5-30 %. При повышении температуры происходит замедление высвобождения лекарственного вещества из гелей БГ-ПГЭА, а в случае БГ-ПАА некоторое усиление выхода. Первый факт подтверждает предположение о влиянии гидрофобных взаимодействий на связывание ЛВ с композитами БГ-ПГЭА. А для глинистых композиций ПАА, вероятно преобладание водородных связей обуславливает обратный характер зависимости высвобождения ЛВ

Подытоживая результаты исследований синтеза, физико-химических, сорбционно-десорбционных свойств химически сшитых полимер-глинистых композитов на основе полиакрилатов и бентонитовой глины, можно отметить следующие положительные характеристики композитов по сравнению с исходными компонентами (таблица 1). По сравнению с бентонитовой глиной наблюдается: улучшение набухающей способности; улучшение десорбционных показателей; образование прочного химически сшитого геля с равномерно распределенными частицами глины. По сравнению с гомополимерами: улучшение сорбционной способности; повышение пролонгационного эффекта. Кроме того, наличие множества факторов, позволяющих регулировать эти практически важные характеристики, свидетельствуют о перспективности предлагаемых композиционных материалов для применения в качестве носителей ЛВ.

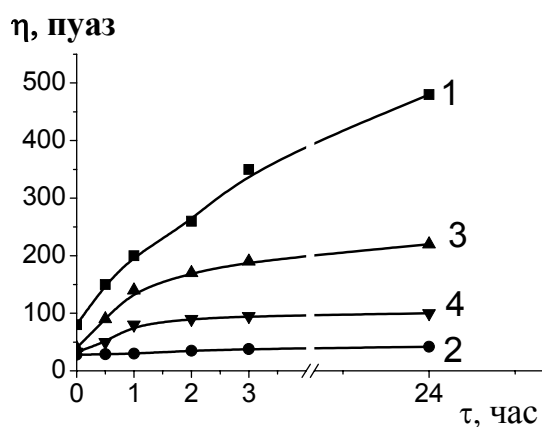
Композиты на основе самоструктурирующихся полимеров (желатина, NaКМЦ, агар-агар, ПВС) получены механическим перемешиванием с бентонитовой глиной. Концентрационные зависимости набухания бентонитовой глины в растворах полимеров проходят через максимум и свидетельствуют о том, что при низких концентрациях полимера единичные контакты за счет водородных связей между полимером и частицами глины могут привести к гидрофиллизации и дополнительному набуханию глины.

Таблица 1 – Значения степени набухания, сорбции и десорбции рихлокаина гелей БГ, гомополимеров и композиционных гелей

| Носитель | α , г/г | Сорбция, % | Десорбция, % |
|-----------------------|----------------|------------|--------------|
| БГ | 10-14 | 80-90 | 2-5 |
| ПАК Г (СА= 0,5 мол.%) | 300 | 20-36 | 75-85 |
| ПМАК Г (СА=0,5) | 250 | 18-28 | 70-76 |

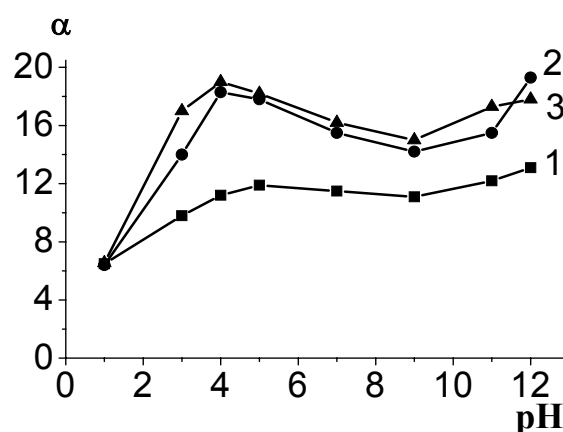
| мол.%) | | | |
|--------------------------|-----|-------|-------|
| ПАА Г (СА=0,1 мол.%) | 36 | 12-17 | 22-30 |
| ПГЭА Г (СА=0,1 мол.%) | 30 | 8-15 | 24-32 |
| БГ-ПАК Г (СА= 0,5 мол.%) | 150 | 50-60 | 13-18 |
| БГ-ПМАК Г (СА=0,5 мол.%) | 75 | 25-35 | 12-16 |
| БГ-ПАА Г (СА=0,1 мол.%) | 30 | 15-20 | 13-17 |
| БГ-ПГЭА Г (СА=0,1 мол.%) | 22 | 16-21 | 13-15 |

С повышением концентрации полимера вступает в действие флокуляционный механизм, который приводит к некоторому укрупнению дисперсной системы. При переходе от бентонитовой глины к полимерным композициям наблюдается усиление структурирования (рисунок 2). Однородность и совместимость данных систем может быть обусловлена некулоновской природой взаимодействия компонентов композиции. Зависимость от рН среды носит экстремальный характер. Минимум набухания соответствует изоэлектрической точке бентонитовой глины (Al_2O_3 , $pI=9,2$, рисунок 3).



1 – желатин 7%; (2) – бентонитовая глина 7%; (3) [желатин:глина]=75:25;(4) – [желатин:глина]=50:50

Рисунок 2 – Кинетика структурирования бентонитово-желатиновых гелей



1 - вода; [жел.] = 2 – 0,05 %; 3 – 0,1 %

Рисунок 3 – Зависимость степени набухания глины в желатиновых растворах от pH среды

Исследования морфологической структуры композиций ПВС-глина методом сканирующей электронной микроскопии показали (рисунок 4), что образуется комплекс с упорядоченной структурой, состоящий из однородных микроструктурных единиц размерами ~1-3 μm .

В зависимости от различных факторов (состава композиции, ионной силы), сорбция рихлокаина составляет 40-95 %. С повышением содержания бентонитовой глины в составе композиций увеличивается сорбция анестетика, электростатически связывающегося с матрицей. Значения десорбции рихлокаина в зависимости от различных факторов колеблется в пределах 5-50 %. Десорбция анестетика тем интенсивнее, чем больше содержание анестетика в составе композита. Используя кристаллохимическую формулу Манракской бентонитовой глины, предложенной академиком Ш.Б. Баталовой рассчитаны мольные составы полимер-глинистых композитов в пересчете на 100 элементарных ячеек глины. С уменьшением БГ в композите количество рихлокаина в комплексе уменьшается в 2-3 раза. Имеющее место сверхмольное связывание при больших p ($0,2 \div 0,3$), по-видимому, обусловлено участием полимерного компонента в сорбции анестетика и полимолекулярным характером связывания. По результатам исследования кинетики десорбции алхидина из композиционных гелей выше всех по скорости и степени высвобождения из

композиционных гелей, расположены полисахариды – 40 %, проантоцианидинов в течение суток высвобождается 30 %, а аминокислот всего 3 %, что связано с размерами их молекул.

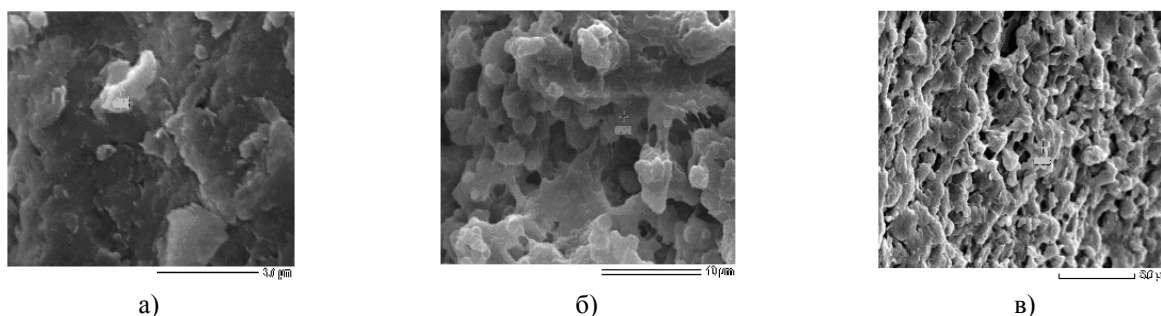


Рисунок 4 – Снимки сканирующей электронной микроскопии БГ (а); ПВС (б); композиция БГ-ПВС (в)

В разработанные композиты композиционным и сорбционным способами были иммобилизованы ЛП – рихлокаин и алхидин и получены гелевые и пленочные лекарственные формы [10-14]. Проведенные в КазНМУ им. С.Д. Асфендиярова и Пакистанском Международном научном центре г. Карачи медико-биологические исследования показали пролонгированную анальгетическую, противовоспалительную, противоожоговую и противоопухолевую активности полученных лекарственных форм на уровне международных стандартов.

По всему можно заключить о перспективности полимер-глинистых композитов в качестве носителей ЛВ. В настоящее время ведутся поиски возможностей расширения спектра областей применения разработанных композиционных материалов, в частности, возможности применения их в качестве сорбентов ПАВ и тяжелых металлов.

Литература

- 1 Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. – М.:Химия, 1986. – 210 с.
- 2 Пат. № 3191 РК. / Шарифканов А.Ш., Ахмедова Ш.С., Мурзагулова К.Б., Самарина Г.И., Галенко-Ярошевский П.А.; опубл. 13.04.1998.
- 3 Жубанов Б.А., Батырбеков Е.О., Исаков Р.М. Полимерные материалы с лечебным действием. Алматы: Комплекс, – 2000. – 210 с.
- 4 Токтабаева А.К., Абилов Ж.А., Бейсебеков М.К., Ахмедова Ш.С. // Proceed. the 5th Intern. Symp. of Turkic Languages Countries on Polymers and Composites. – Алматы. – 1999. – С.37-43
- 5 Предпатент № 2000/1312.1 РК, МПК А61К31/00. / Бейсебеков М.К., Токтабаева А.К., Шоинбекова А.К., Абдыкадырова Б.А., Абилов Ж.А., Зазулевская Л.Я., Ахмедова Ш.С.. – Опубл. 14.12.2000.
- 6 Kudaibergenova B.M., Zhumagalieva Sh. N., Beysebekov M.K., Abilov Zh.A. // Journal of Applied Polymer Science, 2007. – Vol.106, – I 3. – P. 1601-1605.
- 7 Кудайбергенова Б.М., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А., Чаудхари М.И. // Журнал прикладной химии, 2008. – Т. 81, Вып. 6. – С. 1005-1008.
- 8 Кудайбергенова Б.М., Бейсебеков М.К., Жумагалиева Ш.Н., Абилов Ж.А. // Химический журнал Казахстана. – 2008. – Специальный выпуск. – С. 197-202.
- 9 Иминова Р.С., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А., Мун Г.А. // Химический журнал Казахстана. – 2008. – Специальный выпуск. – С. 184-189.
- 10 Кудайбергенова Б.М., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А., Зазулевская Л.Я., Исакова М.К // Инновационный патент № 21304, Опубл. 15.06. 2009, бюл. № 6.
- 11 Кудайбергенова Б.М., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А., Зазулевская Л.Я., Исакова М.К., Бурашева Г.Ш. // Инновационный патент № 21919, Опубл. 15.12. 2009, бюл. № 12, МПК А61Р 1/02 (2006.01), 28.04.2009.
- 12 Кудайбергенова Б.М., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А., Зазулевская Л.Я., Исакова М.К., Ахмедова Ш.С. // Инновационный патент № 21421 2008/07407.1, МПК А61К 1/02 (2006.01), опубл. 15.07.2009, бюл. № 7.
- 13 Иминова Р.С. Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А., Мун Г.А. // Инновационный патент № 21859. Опубл. 16.11.2009, Бюл. № 11, МПК С08L101/14; 83/02 С08К 3/34; 7/26, В01J20/12; 20/26.
- 14 Кайралалова Г.Ж., Жумагалиева Ш.Н., Абилов Ж.А., Бейсебеков М.К. // Заключение о выдаче инновационного патента РК, заявка № 2009/0088.1 от 20.01.2009 МПК С08L101/14 (2006.01); С08L83/02 (2006.01); С08К3/34 (2006.01); С08К 7/26 (2006.01); В01J20/12 (2006.01); В01J20/26(2006.01).

М.М.Бейсебеков, Р.С.Иминова, Г.Ж.Қайралапова, Б.М.Құдайбергенова, Ш.Н.Жұмағалиева,
М.Қ.Бейсебеков, Ж.Ә. Әбілов

Дәрілік заттардың органо-минералды тасымалдаушылары

Маңырақ жерінің бентонит сазы және анионды (полиакрил және полиметаакрил қышқылдары, NaКМЦ, агар-агар), бейионогенді (полиакриламид, поли-2-гидроксиэтилакрилат, поливинил спирті), амфолитті (желатин) полимерлері негізіндегі дәрілік заттардың полимер-сазды композициялық тасымалдаушыларын зерттеу нәтижелері тұжырылымдалынған.

Кілттік сөздер: дәрілік заттар, полимер-саз тасымалдаушылар.

M. M.Beusebekov, R.S.Iminova, G. Zh.Kayralapova, B.M.Kudaybergenova, Sh.N.Zhumagaliyeva,
M.K.Beusebekov, Zh.A.Abilov

Organo-mineral carriers of medicinal substances

Results of researches polymer-clay composite carriers of medicinal substances on the basis of Manrak bentonite clay and anionic (polyacrylic and polimetaacrylic acids, NaCMC, agar-agar), nonionic (polyacrylamide, poly-2-hydroxyethylacrylate, polyvinyl alcohol), polyampholit (gelatin) polymers have been given.

Keywords: medicinal substances, polymer-clay carriers.

УДК 544.77

А.Қ.Таныбаева, С.М.Тәжібаева, Қ.Б.Мұсабеков, Ә.Қ.Қоқанбаев, ¹Ұ.С.Байменова, ²А.Е. Битемирова

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, г. Алматы

¹Регионалды әлеуметтік-инновациялық университеті, Қазақстан, г. Шымкент

Южно-Казахстанский государственный педагогический институт, Қазақстан, г. Шымкент

Сорбит қатысында агар-қауын езбесі сірнелерін алу

Агар-қауын езбесі жүйесінде тағамдық сірнелер алынып, олардың құрылым түзу ерекшеліктері анықталды. Сірне құрамындағы қанттың үлесін азайту мақсатында оны сорбитпен алмастыру тәжірибелері жасалды. Қант пен сорбиттің агар-қауын езбесі жүйесінің беріктігіне әсер ету қисықтарында 0,05% аймағында минимум табылып, қисықтардың ұқсастығы олардың агармен және қауын езбесі құрамындағы пектиндермен әрекеттесу механизмдерінің ұқсастығымен түсіндірілді. Сірне түзілу үрдісі сутектік байланыстармен гидрофобтық әрекеттесулер арқылы жүретіндігі көрсетілді.

Кілттік сөздер: агар-агар, қауын езбесі, қанталмастырғыш, сорбит, сірне, беріктік.

Кіріспе

Емдік-профилактикалық, диабеттік және диеталық бағыттағы тағамдық өнімдерді өндіру мен жетілдіру барлық әлемнің дамыған мемлекеттерінің тамақ өнеркәсіптері үшін халық денсаулығы мен өмір сүруінің негізін қалайтын стратегиялық бағыт болып табылады.

Тағам өнеркәсібі саласының көкейтесті мәселелерінің бірі – антидиабеттік тағамдар жасау. Осыған орай желелік тағамдар дайындауға агар-агарға қауын езбесін енгізу қажетті қанттың мөлшерін азайтады. Ал сірнеге қосылатын қанттың өзін де басқа заттармен алмастыруға болады. Қазіргі заманда арнайы тағамдар алу мақсатында бірталай қанттың алмастырғыштары қолданылады, олар – стевия, сорбит, фруктоза, эритритол, мальтит, сукролаза [1-4]. Осы заттардың қатысында бірталай жеміс-жидектердің тағамдық сірнесі алынған[5] және олардың беріктігі мен органолептикалық қасиеттері тағамдық сірнелерге қойылатын талаптарға сай болған. Осыған орай қауын-агар жүйесінің құрылым түзуіне сорбиттің әсері зерттелді.

Тәжірибелік бөлім

Полимерлердің құрылымдану дәрежесін сипаттау үшін қарапайым әдіс – Ребиндердің беріктікті өлшеу әдісі қолданылады [6]. Әдіс құрылымданған сірнеден қатпарлы пластинканы шығаруға жұмсалатын күшті өлшеуге негізделеді және сол арқылы беріктікті есептеуге мүмкіндік береді. Агар және қауын жоғарғы молекулалық қосылыстар болып табылатындықтан, олардың ерітінділеріне

салыстырмалы, меншікті, келтірілген және сипаттамалы тұтқырлық тән болады. Жұмыста көмекші шама ретінде салыстырмалы және меншікті тұтқырлық мәндерін қолданып, вискозиметрлік өлшем ретінде келтірілген тұтқырлық анықталды. Есептеулер келесі теңдеулермен жүргізілді:

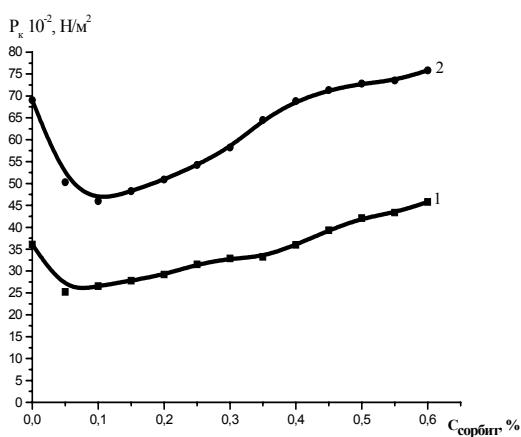
$$\eta_{\text{сал.}} \approx \tau_e / \tau_0; \eta_{\text{мен.}} \approx \eta_{\text{сал.}} - 1; \eta_{\text{кел.т.}} \approx \eta_{\text{мен.}} / C$$

мұндағы $\eta_{\text{сал.}}$ -салыстырмалы тұтқырлық, τ_e және τ_0 - полимер ерітіндісінің және еріткіштің ағу уақыты, $\eta_{\text{мен.}}$ - меншікті тұтқырлық, $\eta_{\text{кел.т.}}$ - келтірілген тұтқырлық.

Нәтижелер және оларды талқылау

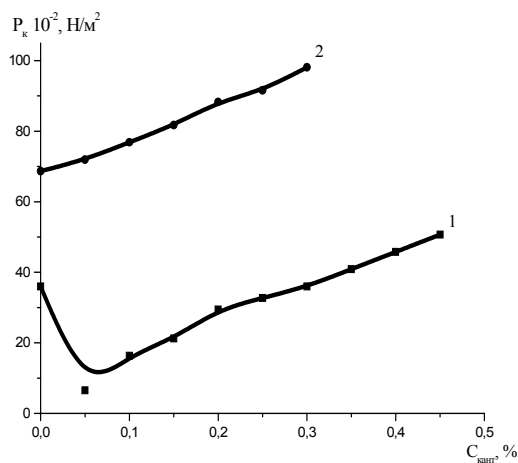
Жемістер мен жидектер жағымды иісі, ерекше дәмі мен жоғары тағамдық құндылықтарына қарай жалпы барлық кондитерлік өнімдердің түрлі өндірістерінде қолданылады. Сонымен қатар көптеген жемістер мен жидектер желеге айналу қабілетіне ие, яғни қант пен қышқыл қатысында өндегенде сірне тәріздес масса түзеді.

1 суретте сорбиттің жеке агар-агардың және оның қауынмен түзген сірнелерінің беріктігіне әсері көрсетілген. Екі жүйенің де сорбит қатысында құрылымдану заңдылықтары бірдей, сорбит мөлшері көбеюімен беріктік те өседі, бірақ қисықтардың екеуінде де минимум бар. Яғни сорбит 0,05-0,1 % концентрациялары сірне беріктігін төмендетіп, ал жоғары концентрациялары сірнені нығайтып отыр. Сорбиттің толық атауы сорбитол, ол – алты атомдық спирт [7]. Оның агар сірнелерінің құрылымдануын төмендетуге бейімділігін кәдімгі спирттерге тән гидротропиялық қасиетімен негіздеуге болады: олар су молекулаларының сутектік байланыстарын бұзып алып, өздеріне бағыттайды да, ондағы еріген молекулалардың арасындағы гидрофобтық әрекеттесулерді бұзады. Бұның нәтижесінде құрылымтүзу дәрежесі азаяды. Бірақ сорбит мөлшерінің көбеюі оның агар-агармен сутектік байланыстар түзіп, судың құрылымын бастпақы күйге апарды. Бұл өз кезегінде агар-агар жүйесіндегі гидрофобтық әрекеттесулер үлесінің көбеюіне апарды.



$C_{\text{агар}} = 1,5\%$

1 сурет - Агар (1) және агар-қауын езбесі қоспасының (2) сірнелер беріктігінің сорбит концентрациясына тәуелділігі



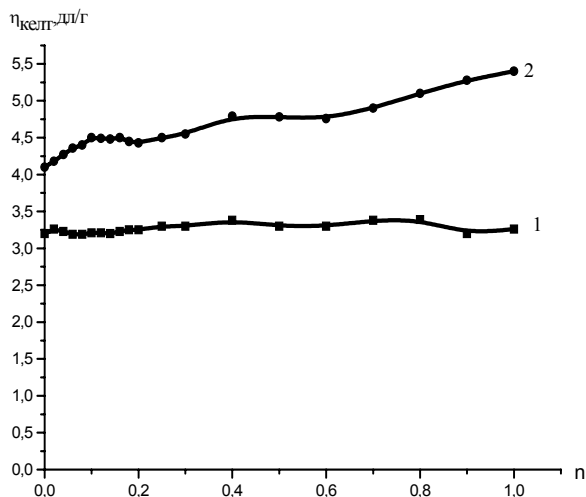
$C_{\text{агар}} = 1,5\%$

2 сурет – Агар (1) және агар-қауын езбесі қоспасының (2) сірнелер беріктігінің қант концентрациясына тәуелділігі

Сорбит пен қанттың агар және агар-қауын езбесі жүйелерінің құрылымдануына әсерлерін салыстыру қанттың ешқандай мөлшерінде (2 сурет) жеке агардың құрылымдануын төмендетпейтіндігін көрсетеді. Бұл факт сорбиттің тек 0,05-0,1 % мөлшерінен асқанда ғана құрылымтүзілгіштік бойынша қантқа жақындай алатындығын көрсетеді. Дегенмен, концентрация шамасы 0,5 %-дан асқан жағдайда екі жүйедегі (қант қатысында және сорбитол қатысында алынған) сірнелер беріктігі бірдей деуге болады.

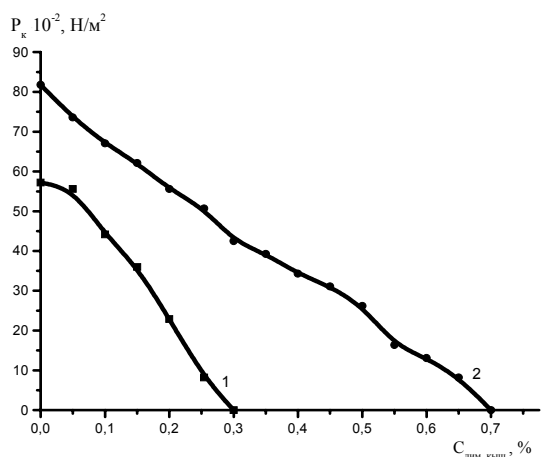
3-суретте агар-агар ерітіндісін және агар-агар ерітіндісі мен қауын езбесінің Шотт фильрімен сүзілген шырынының қоспасын (1:1 көлемдік қатысында) сорбит ерітіндісімен вискозиметрлік титрлеу қисықтары берілген. Агар-агар ерітіндісіне сорбитті енгізу келтірілген тұтқырлықты

соншалықты өзгертпейді, ал агар-агар-қауын шырыны қоспасына сорбитті енгізу төменгі концентрацияларды аздап $\eta_{\text{келт}}$ мәнін жоғарылатады. бұдан таза полимерге қарағанда қоспаның сорбитпен әрекеттесу дәрежесі жоғары екендігін байқауға болады. Әрине, сорбитпен сутектік байланыстар түзуге жеке биополимерге қарағанда оның қауын шырынымен қоспасының мүмкіндігі жоғары, өйткені ондағы пектиннің галактурон қышқылының функционалдық топтары да сутектік байланыс түзуге өз үлесін қосады. Сонымен, вискозиметриялық зерттеу нәтижелері сірнелердің беріктік мәндерімен жақсы үйлесімде.



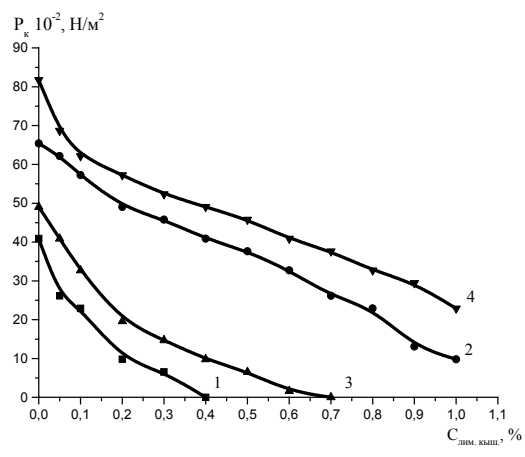
3 сурет – Агар (1) және агар-қауын езбесі (2) сорбит ерітіндісімен вискозиметрлік әдіспен титрлеу қисықтары. m – қауын шырыны/агар және сорбит/ агар массалық үлесі

Сірнелік кондитерлік тағамдарға көптеген жағдайдарда лимон қышқылын қосады [6]. Ол бір жағынан тағамның қышқылдығын реттейтін болса, екінші жағынан жоғары консерванттық әсерге ие. Сорбит қатысында алынған агар-қауын сірнелеріне лимон қышқылын қосу беріктік мәнін күрт төмендетіп отыр (4 сурет). Агардың өз сірнелеріне қарағанда агар-қауын езбесі сірнелерінің беріктігін төмендету үшін екі есе көп лимон қышқылы шығындалып отыр.



$C_{\text{агар}} = 1,5\%$, $C_{\text{қауын езбесі}} = 50\%$, $C_{\text{сорбит}} = 0,5\%$.

4 сурет – Агар-сорбит (1) және агар-қауын езбесі-сорбит (2) жүйелерінің құрылымтүзілуіне лимон қышқылының әсері



$C_{\text{агар}} = 1,5\%$, $C_{\text{қауын езбесі}} = 50\%$, $C_{\text{кант}} = 0,3\%$

5 сурет – Агардың (1), агар-қауын езбесі (2), агар-қант (3) және агар-қауын езбесі-қант (4) қоспаларының құрылымдануына лимон қышқылының әсері.

Агардың сірнелерінің беріктігіне лимон қышқылының кері әсері оның су ортасында Н-байланыстар түзуге бәсекелестігімен түсіндіруге болады.

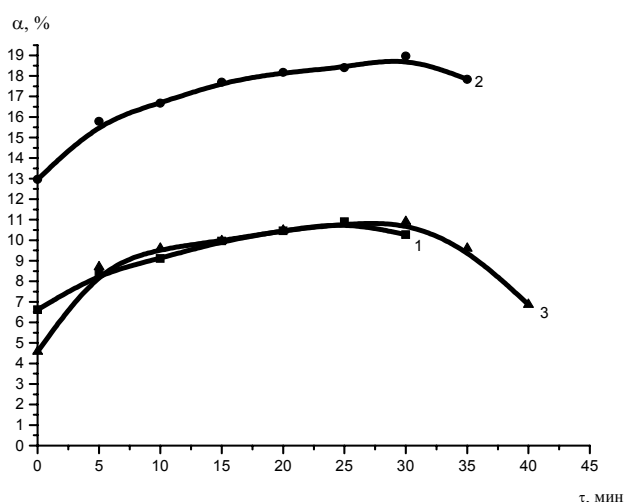
Агар-қауын езбесі сірнесіне де лимон қышқылының әсері осы механизммен негізделеді (5 сурет).

1 кесте – Агар-қауын езбесі-сорбит сірнелерінің шекті ығысу кернеуі

| | Су-агар(1,5 %) – сорбит (0,5 %) | Су-қауын-агар (1,5 %) - сорбит (0,5 %) | Су-қауын-агар (1,5 %)-сорбит (0,5 %) -лимон қышқылы |
|----------------------|---------------------------------|--|---|
| F, г | 10г | 10г | 10г |
| Шкала көрсеткіші, см | 0,38 | 0,31 | 0,25 |
| $P_{к}, Н/М^2$ | 28,40 | 42,66 | 65,60 |

1-ші кестеде көріп отырғандай, агар-қауын езбесі-сорбит жүйесіне лимон қышқылы сірненің беріктігіне оң әсерін тигізеді.

Тағамдық сірнелердің аса маңызды тұтынушылық қасиеттерінің бірі – ортаның ылғалдығына тұрақтылығы. Сірнелердің бұл сипаттамасын анықтау үшін олардың суда ісінуі зерттелді (6 сурет).



6 сурет – агар-су-сорбит (1), агар-су-қауын езбесі-сорбит (2) және агар-су-қауын езбесі-сорбит-лимон қышқылы (3) жүйелерінің ісіну кинетикасы

Ісінуге аса бейім болып агар-қауын езбесі-сорбит жүйесі табылады. Ал агар-сорбит және агар-қауын езбесі-сорбит-лимон қышқылы жүйелерінің ісіну дәрежелері жақын болады. Бірақ сірнелердің суға тұрақтылық уақыттарын салыстыратын болсақ, агардың сорбит қатысында түзген сірнесіне қарағанда агар-қауын езбесі-сорбит-лимон қышқылы сірнесінің ісіну қисығы ұзынырақ болып отыр, яғни оның суда «өмір сүру уақыты» 10-минутқа артық. Бұл ерекшелікті, әрине, құрамы күрделі жүйедегі түзілген сутектік байланыстар торымен гидрофобтық әрекеттесулерді бұзу үшін әсер ету уақыты қажеттілігімен түсіндіруге болады.

Сонымен, сорбит қатысында алынған агар-қауын езбесі сірнелері беріктігі бойынша агар-қауын езбесі-кант жүйелеріне жақын. Тағамдық қоспаларының сірне түзуі сутектік байланыстар мен гидрофобтық әсерлесулер нәтижесінде жүреді.

Әдебиеттер

- 1 Заявка 10002197 Германия, МПК⁷ А23L1/30. Diabetikergeeigneter Zucker / Miller Jeannette.
- 2 Егорова М.И., Беляева Л.И., Чугунова Л.С. Разработка ассортимента сахара // Пищевая промышленность. – 2005. – № 4. – С. 30-31.
- 3 Goossens J., Gonze M. Erytritol // The manufacturing confectioner.–2000. – № 1. –Р. 71-75.
- 4 Штерман С.В., Тужилкин В.И., Манеров Ю.В. Эритритол – натуральный сахарозаменитель XXI века // Пищевая промышленность. –2008. – № 8. – С. 24-25.
- 5 Portman V.O., Kilcast D. Psychophysical characterization of new sweeteners of commercial importance for the EC food industry // Food chemistry. – 1996. – Vol. 56. – P. 291-302.

6 Снегирева И.А., Жванко Ю.Н., Родина Т.Г. Современные методы исследования качества пищевых продуктов. – М.: Экономика, 1976. – 317 с.

7 Корпачев В.В. Сахара и сахарозаменители. – Харьков: Изд-во «Книга плюс». – 2004. – 256 с.

8 Дайрашева С.Т. Тэтти тағамдар технологиясы: Оқулық. – Алматы: АТУ. – 2000. – 190 б.

А.К.Таныбаева, С.М.Тажобаева, К.Б.Мусабеков, А.К.Коканбаев, У.С.Байменова, А.Е.Битемирова

Получение гелей агар–дынная мякоть в присутствии сорбита

Получены пищевые гели на основе агара и дынной мякоти и определены особенности их структурирования. С целью уменьшения содержания сахара проведены опыты с введением сорбита в состав гелей. На кривых зависимости прочности агар-дынная мякоть от содержания сахара и сорбита в области 0,05% наблюдается минимум, схожесть кривых объясняется тем, что в составе агара и дынной мякоти содержатся пектины, взаимодействующие по одинаковому механизму с сахаром и сорбитом. Показано, что процесс образования геля обусловлен образованием водородных связей и гидрофобными взаимодействиями.

Ключевые слова: агар-агар, дынная мякоть, сахарозаменитель, сорбит, гель, прочность.

A.K. Tanubaeva, S.M. Tazhibaeva, K.B. Musabekov, A.K. Kokanbaev, U.S. Baymenova

Preparation of an agar - melon pulp gels in the presence of sorbite

Food gels based on agar and melon pulp were obtained and the features of their structure formation were studied. In order to reduce the sugar content sorbitol was introduced in the gels. On the curves of depending of the strength of the agar-melon pulp from sugar and sorbitol of 0.05%, a minimum similarity of the curves due to the fact that the composition of the agar and melon pulp contains pectin, interacting on the same mechanism of sugar and sorbitol. It is shown that the formation of the gel stipulated by hydrogen bonds and hydrophobic interactions.

Keywords: agar-agar, melon pulp, sweetener, sorbit, gel, strength.

УДК 541.18+532.64+546.12

Ж.Б.Оспанова, К.Б.Мусабеков, Ж.Токтарбай, М.О.Исахов, ¹О.Н.Кобланова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

¹ Южно-Казахстанский государственный университет, Казахстан, г. Шымкент

Получение новых пенообразователей на основе кератина шерсти

Показана возможность получения технического пенообразователя на основе кератинсодержащего сырья (шерсти) методом щелочного гидролиза. Установлены оптимальные параметры гидролиза кератинсодержащего сырья, обеспечивающего получение качественного пенообразователя – продолжительность процесса - 3 часа, концентрация раствора реагента NaOH - 5%, температура реакции - 130⁰С, соотношение сырье:раствор - 1:7,5.

Ключевые слова: пенообразователь, кератин, шерсть, гидролиз, пена, устойчивость, кратность.

Введение

В настоящее время предложено значительное многообразие способов деструкции кератинового сырья [1]. Большинство исследователей отдают предпочтение щелочному гидролизу кератинов. Пенообразователи, полученные в результате гидролиза кератинового сырья, являются природными ПАВ, а их растворы – лиофильными коллоидами. На межфазных границах они способны образовать тонкие слои и пленки, формирующиеся в результате поверхностных явлений (монослои, адсорбционные слои, несимметричные, смачивающиеся пленки и симметричные, двухсторонние тонкие пленки) [2]. Такие пенообразователи находят широкое применение в пожаротушении и строительстве для производства пенобетона [3].

Цель данной работы состояла в определении оптимальных параметров гидролиза кератинсодержащего сырья (шерсти) - продолжительности процесса, концентрации раствора реагента, температуры реакции, соотношения сырье:раствор, обеспечивающих получение качественного пенообразователя.

Экспериментальная часть

Для установления влияния различных параметров на процесс гидролиза, в гидротермальные бомбы из нержавеющей стали объемом не менее 200 мл загружали 20 г шерсти, наливали 150 мл раствора NaOH различной концентрации, бомбы герметически закрывали, затем реакционную массу нагревали до необходимой температуры. В таком режиме процесс гидролиза проводили в течение определенного времени. Затем гидротермальные бомбы охлаждали до температуры 18-20⁰С, охлажденный гидролизат фильтровали и нейтрализовали раствором уксусной кислоты при энергичном помешивании до значения pH=6÷7. В нейтрализованный гидролизат добавляли стабилизатор пены - раствор сернокислого закисного железа (FeSO₄*7H₂O) при перемешивании.

Пену генерировали пропусканием воздуха через раствор полученного пенообразователя в течение 1 мин. Устойчивость пены определяли по времени разрушения пенного столба.

Результаты и их обсуждение

Известно [4], что волокна шерсти можно превратить в растворимый белок, используя денатурирующие агенты – кислоты, щелочи, соединения мышьяка, вторичные амины, триалкилфосфины и др. Большинство исследователей, по сравнению с кислотным гидролизом кератинов, отдают предпочтение щелочному гидролизу. Возможно, это объясняется тем, что при кислотном гидролизе требуется изготовление реакторов из устойчивых к кислотам материалов, увеличение цепи технологического процесса, что ведет к росту себестоимости продукта.

Растворимость кератина в щелочи зависит от ее концентрации, длительности обработки, температуры. Как уже отмечалось выше, полученные в процессе гидролиза белковые гидролизаты состоят из остатков аминокислот, которые, по сути, являются высокомолекулярными поверхностно-активными веществами и могут быть использованы в качестве эффективных стабилизаторов пен.

Для установления оптимального времени проведения гидролиза эксперименты проводились в течение 1, 2, 3, 4 и 5 часов. Установлено, что оптимальным временем гидролиза является продолжительность 3 часа. При сокращении времени проведения гидролиза в продукте присутствуют остатки нерастворившейся шерсти, что указывает на то, что продолжительность гидролиза была недостаточной и реакция прошла не до конца. При увеличении времени гидролиза полученный продукт становится вязким, и в нем появляются сгустки, что является нежелательным.

Для определения соотношения сырье:раствор NaOH провели серию из 4 опытов. Для этого изменяли в исходной смеси количество шерсти, необходимой для проведения гидролиза. Соотношение сырье:раствор NaOH (5%) составило 1:30, 1:15, 1:7,5, 1:6. Все другие параметры проведения реакции гидролиза оставались неизменными – температура 130⁰С, продолжительность проведения процесса – 3 часа. После окончания реакции определяли устойчивость пен, генерированных из нейтрализованных образцов гидролизата. Устойчивость пен составила 1:30 – 5 мин., 1:15 – 8 мин., 1:7,5 – 10 мин., 1:6 – 5 мин. Как видно из этих данных при малом содержании сырья (шерсти) образуются пенообразователи, дающие недостаточно устойчивую пену, а увеличение содержания шерсти в реакционной смеси приводит к образованию некачественного продукта с низкой пенообразующей способностью. Установлено, что оптимальным соотношением сырье:раствор NaOH является 1:7,5.

Следующим этапом работы было определение оптимальной концентрации щелочи при неизменных других параметрах. В 4 опытах брали 20 г шерсти, добавляли различные количества NaOH и воды с тем условием, чтобы конечная концентрация раствора соответствовала 1%, 3%, 5%, 10%. Реакцию проводили при температуре 130⁰С в течение 3 часов. Затем охлаждение, нейтрализация, и определение устойчивости пены. Без добавления стабилизатора устойчивость пены составляет с 1% NaOH - пены нет, 3% - 3 мин, 5% - 5 мин, 10% - 5 мин. Эти данные свидетельствуют о том, что нет необходимости брать реагент в значительных количествах и для реакции гидролиза достаточна 5%-ная концентрация NaOH.

Было изучено также влияние температуры на гидролиз. Процесс проводили при температуре 80, 100, 130, 160⁰С при неизменных других параметрах: на 20г шерсти брали 150 мл раствора NaOH 5% концентрации, продолжительность проведения процесса – 3 часа. По окончании каждой реакции из нейтрализованных образцов гидролизата получали пену и исследовали её устойчивость. Результаты исследований влияния концентрации щелочи и температуры на качество пенообразователя представлены в таблицах 1-3.

Таблица 1 – Свойства кератинового пенообразователя, синтезированного с использованием 1% NaOH

| Параметр | Температура, °С | | |
|------------------------|-----------------|------|------|
| | 80 | 130 | 160 |
| Шерсть, г | 20 | 20 | 20 |
| Время гидролиза, час. | 3 | 3 | 3 |
| Масса остатка, г | 17,67 | 10,6 | 7,48 |
| Выход, % | 11,65 | 47,0 | 62,6 |
| Относительная вязкость | 2,47 | 2,27 | 2,23 |
| Начальное значение рН | 13,2 | 12,9 | 12,8 |
| рН после нейтрализации | 6,8 | 6,8 | 6,8 |
| Устойчивость пены, сек | 0 | 5 | 6 |

Таблица 2 – Свойства кератинового пенообразователя, синтезированного с использованием 3% NaOH

| Параметр | Температура, °С | | |
|------------------------|-----------------|------|------|
| | 80 | 130 | 160 |
| Шерсть, г | 20 | 20 | 20 |
| Время гидролиза, час. | 3 | 3 | 3 |
| Масса остатка, г | 15,67 | 6,4 | 5,8 |
| Выход, % | 21,65 | 68,0 | 71,0 |
| Относительная вязкость | 2,27 | 1,58 | 1,47 |
| Начальное значение рН | 13,2 | 12,9 | 12,8 |
| рН после нейтрализации | 6,8 | 6,8 | 6,8 |
| Устойчивость пены, мин | 0 | 5 | 6 |

Таблица 3 – Свойства кератинового пенообразователя, синтезированного с использованием 5% NaOH

| Параметр | Температура, °С | | |
|------------------------|-----------------|-------|-------|
| | 80 | 130 | 160 |
| Шерсть, г | 20 | 20 | 20 |
| Время гидролиза, час. | 3 | 3 | 3 |
| Масса остатка, г | 11,67 | 3,46 | 2,48 |
| Выход, % | 41,75 | 82,73 | 87,86 |
| Относительная вязкость | 2,2 | 1,5 | 1,27 |
| Начальное значение рН | 13,2 | 12,9 | 12,8 |
| рН после нейтрализации | 6,8 | 6,8 | 6,8 |
| Устойчивость пены, мин | 0 | 6 | 7 |

Как видно из этих данных, увеличение концентрации щелочи приводит к уменьшению непрореагировавшей шерсти (остатка) и более полному выходу гидролизата $\approx 88\%$, увеличение температуры свыше 130°C не приводит к существенному улучшению качества пенообразователя, ведет к дополнительному перерасходу электроэнергии, поэтому повышение температуры свыше 130°C является нецелесообразным.

Таким образом, в результате проведенных исследований были установлены оптимальные параметры гидролиза кератинсодержащего сырья, обеспечивающего получение качественного пенообразователя – продолжительность процесса – 3 часа, концентрация раствора реагента NaOH – 5%, температура реакции – 130°C , соотношение сырье:раствор – 1:7,5.

Литература

- 1 Либерман С.Г. Производство сухих животных кормов и технических жиров. – М.: Пищевая промышленность, 1976. – 216 с.
- 2 Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в белковых системах – М.: Химия, 1982. – 155 с.

- 3 Гурова Е.В. Влияние концентрации щелочи на физико-химические свойства белковых кератинсодержащих гидролизатов // Повышение качества материалов дорожного и строительного назначения: Сб. науч. тр. – Омск, 2001. – С. 75-79.
- 4 Александров П.А., Хадсон Р.Ф. Физика и химия шерсти. - М.: Легкая промышленность, 1958. – 225 с.

Ж.Б.Оспанова, Қ.Б.Мұсабеков, Ж.Тоқтарбай, М.О.Исахов, О.Н.Кобланова
Жүн кератині негізінде жаңа көбіктүзгіштерді алу

Сілтілік гидролиз әдісімен құрамында кератин бар шикізат (жүн) негізде техникалық көбіктүзгіштерді алу мүмкінділігі көрсетілген. Сапалы көбіктүзгіштердің алыну қамтамасыз ететін құрамында кератин бар шикізаттың сілтілік гидролизінің ұтымды параметрлері анықталған - процес ұзақтығы 3 сағат, NaOH реагенттің ерітіндінің концентрациясы - 5%, реакция температурасы - 130⁰С, шикізат:ерітінді қатынасы - 1:7,5.

Кілттік сөздер: көбіктүзгіш, кератин, жүн, гидролиз, көбік, тұрақтылық, еселілік

Zh.B.Ospanova, K.B.Musabekov, Zh.Toktarbay, M.O.Issakhov, O.N.Koblanova
Preparation of new foam based on keratin wool

The possibility of obtaining of technical foam based on keratin materials (wool) by alkaline hydrolysis was shown. The optimal parameters of the hydrolysis of keratin material were determined: the process time – 3 hours, the concentration of NaOH – 5%, reaction temperature – 130⁰С, the ratio of raw material: solution – 1:7.5.

Keywords: foam, keratin, wool, hydrolysis, resistant foam, multiplicity.

УДК 541.64

А. Народ, А.М. Саршешева, М.М. Бейсебеков, Г.Ж. Кайралапова, Р.С. Иминова, Ш.Н. Жумағалиева,
М.К. Бейсебеков, Ж.А. Абилов

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы
E-mail: shynarnur@mail.ru

Глинистые композиты полиакрилатов как сорбенты ионов тяжелых металлов

Синтезированы химически сшитые гели на основе бентонитовой глины месторождения Манырак и неионогенных (полигидроксиэтилакрилата и полиакриламида) и ионогенных (полиакриловой и полиметакриловой кислоты) полимеров с применением процесса предварительного интеркалирования мономеров в водной суспензии бентонита. Оценена сорбционная способность полученных полимер-глинистых композитов в отношении катионов металлов Pb²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺. Показано, что увеличение температуры среды и содержания бентонитовой глины в составе композита способствует процессу сорбции.

Ключевые слова: глина, бентонит, гель, полимер-глинистые композиты, сорбция, тяжелые металлы.

Введение

Полимер-глинистые системы на основе природных и синтетических полимеров являются более доступными сорбентами, с повышенными физико-химическими, сорбционно-десорбционными и механическими свойствами. Одним из способов получения композиционных материалов является радикальная интеркалятивная полимеризация *in situ* мономеров на поверхности глинистых наполнителей [1]. Достоинство этого метода заключается в том, что полимеризация развивается внутри галерей, при этом частицы глины постепенно набухая, в конце эксофолируют в дискретные слои. Это, в свою очередь, приводит к образованию более однородного материала с равномерным распределением минерала во всем объеме полимерной матрицы. Непрерывной фазой в композитах могут служить такие синтетические полимеры как полиакриламид, поликарбоновые кислоты, полигидроксиэтилакрилаты и др. Перспективными в качестве наполнителя являются бентонитовые глины (БГ), с преимущественным содержанием минерала монтмориллонит [2,3]. Следует отметить огромные залежи такого ценного минерала на территории Казахстана, в частности, в Восточно-Казахстанской области [3]. В настоящей работе нами предпринята попытка использования бентонитовой глины Манраковского месторождения (ВКО) в качестве наполнителя при создании новых химически сшитых полимер-глинистых композиционных гелей на основе неионогенных полимеров -

поли-2-гидроксиэтилакрилата и полиакриламида и ионогенных (полиакриловой и полиметакриловой кислоты) полимеров, изучена их природа взаимодействия компонентов, морфологическая структура и сорбционная способность в отношении ионов тяжелых металлов.

Экспериментальная часть

Композиционные гели полиакриламид-бentonитовая глина (ПАА-БГ), полигидроксиэтилакрилат-бentonитовая глина (ПГЭА-БГ), полиакриловая кислота-бentonитовая глина (ПАК-БГ) и полиметакриловая кислота-бentonитовая глина (ПМАК-БГ) синтезировали радикальной интеркалятивной полимеризацией *in situ* раствора мономера в водной среде с включенной дисперсией бentonитовой глины разной концентрации. Условия проведения синтеза и характеристика исходных компонентов композиционных гелей подробно расписана в ранних работах [4, 5]. Морфологию и структуру бentonитовой глины, полимеров и композиционных гелей исследовали с помощью фотографий СЭМ полученных на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6380A с EDS-детектором (Япония). Степень набухания исследуемых полимер-глинистых гелей и бentonитовой глины рассчитывали по общепринятым формулам. Количественное определение ионов металлов в образце осуществляли с помощью атомно-адсорбционного микроскопа AAS Shimadzu 6200 (Япония). Ионы металлов внедрены в композитный гель сорбционным методом. Для этого готовили растворы солей металлов разной концентрации в пределах 1-100 мкг/мл, опускали в них навески образцов и через оределенный период времени брали аликвот. Калибровочные кривые растворов ионов металлов были сняты автоматически прибором. В работе использовали растворы солей металлов: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – никель (II) гидрохлорид, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – нитрат свинца (II), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – сульфат цинка (II).

Результаты и их обсуждение

На физико-химические свойства полимер-глинистых композиций, естественно, бесспорное воздействие оказывают условия проведения полимеризации. В результате проведения серий опытов и исследования выхода гель-фракции и набухающей способности установлено оптимальное соотношение мономер-растворитель, равное содержанию воды 90, а мономера – 10 об. %. Именно при таком соотношении мономера и растворителя были получены образцы композиционных гелей с разным содержанием минерального компонента (0.5-3 масс. % от веса мономера) и изучена их морфологическая структура, набухание и сорбирующая способность в отношении ионов тяжелых металлов.

При изучении морфологической структуры исследуемых гелей с помощью сканирующей электронной микроскопии, которую всегда используют при исследовании морфологии поверхности многих композитных материалов [6], отмечено, что бentonит имеет хлопьевидную слоистую структуру, а глинистые композиции полимеров, представляют собой в разной степени интеркалированную структуру вследствие проникновения мономеров в межслоевое пространство глины и равномерного распределения глинистых частиц в полимерной матрице разной агрегатной природы. Из снимка СЭМ также видно, что размерность их структурных единиц лежит в пределах 1-20 мкм. При внедрении глинистых компонентов удастся достичь высокой проницаемости и эластичности полимерных композиционных гелей с сохранением адсорбционных и набухающих свойств.

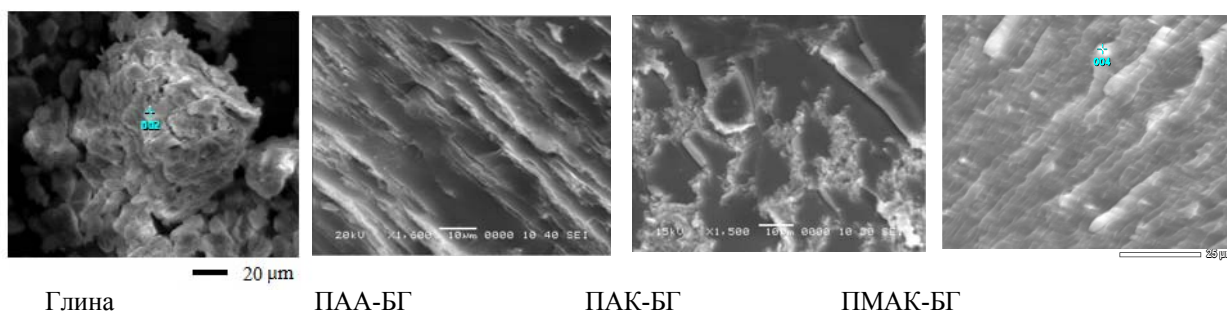


Рисунок 1 - Снимки СЭМ поверхностей бentonитовой глины (а), композиций БГ-ПАА (б) и БГ-ПГЭА (в)

По результатам исследований набухающей способности, морфологии и структуры установлено, что полученные композиции ПАА-БГ, ПГЭА-БГ, ПАК-БГ и ПМАК-БГ сочетают в себе свойства исходных компонентов и характеризуются совместимостью и однородностью. Механизм взаимодействия в системе между полимерной фазой и наполнителем очень сложный и до конца не выяснен, поскольку образование такого рода материалов идет за счет уплотнения низкомолекулярных олигомеров в присутствии наполнителя. При этом оказывается сильное влияние как на надмолекулярную, так и на молекулярную структуру полимера и процесс образования полимера. Названные характеристики глинистых композиций полимеров обеспечиваются некулоновской природой их взаимодействия и образованием полимер-глинистой композиции за счет водородных связей, стабилизированных гидрофобными взаимодействиями.

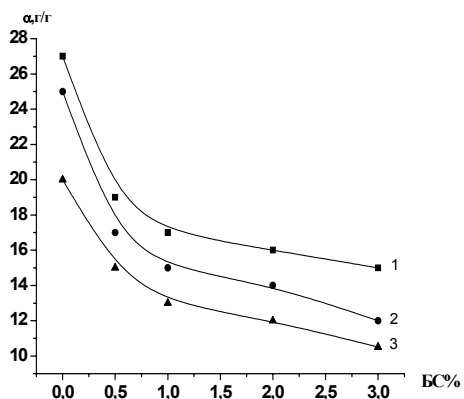
Одной из важнейших отраслей возможности применения глинистых полимерных композитов можно отметить очистку промышленных сточных вод от тяжелых металлов, селективное извлечение и концентрирование цветных металлов [7]. Полимер-глинистые материалы благодаря высокой сорбционной и комплексообразующей способности являются отличными сорбентами катионов металлов. К тому же гидронабухающая способность полимер-глинистых гелей благоприятствует сорбции и связыванию высоко- и низкомолекулярных лигандов. В связи с вышеизложенным и с целью оценки сорбционной способности полученных полимер-композиционных материалов проведены исследования сорбции катионов металлов Zn^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} композитами ПАА-БГ и ПГЭА-БГ, ПАК-БГ и ПМАК-БГ. Исследования проводились методом атомно-адсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра ААС Shimadzu 6200 (производство Японии). Для выяснения природы взаимодействия ионов металлов с композитами была изучена набухающая способность гелей в растворах металлов. Результаты исследования влияния концентрации растворов металлов на набухающее поведение гелей, показали, что повышение концентрации ионов Me в растворе приводит к уменьшению объемов композиционных гелей (таблица 1).

Таблица 1 – Степень набухания композиционных гелей в растворах металлов

| Me | $[Ni^{2+}]$, мкг/мл | | $[Zn^{2+}]$, мкг/мл | | $[Pb^{2+}]$, мкг/мл | |
|---------------|----------------------|-----|----------------------|-----|----------------------|-----|
| | 10 | 100 | 10 | 100 | 10 | 100 |
| Гели | 10 | 100 | 10 | 100 | 10 | 100 |
| ПАК | 138 | 103 | 139 | 113 | 223 | 172 |
| ПМАК | 59 | 31 | 65 | 37 | 64 | 37 |
| ПАК-БГ, 1:10 | 98 | 68 | 130 | 98 | 114 | 85 |
| ПМАК-БГ, 1:10 | 43 | 20 | 42 | 23 | 46 | 21 |
| ПАА | 20 | 17 | 22 | 15 | 24 | 20 |
| ПГЭА | 17 | 13 | 18 | 12 | 20 | 18 |
| ПАА-БГ, 1:10 | 17 | 14 | 19 | 10 | 19 | 15 |
| ПГЭА-БГ, 1:10 | 16 | 11 | 18 | 8 | 16 | 12 |

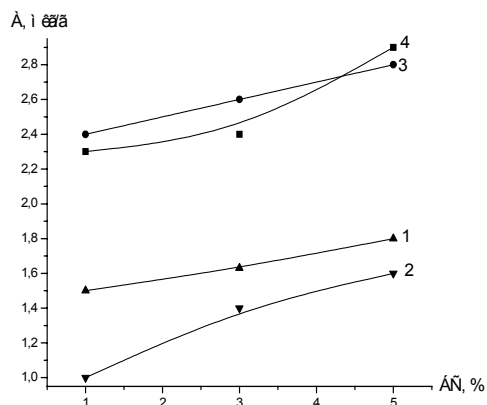
С увеличением содержания бентонитовой глины в гелях их набухающая способность закономерно снижается, что можно наблюдать из данных рисунка 2, где для примера приведены кривые набухания гелей ПАА-БГ с содержанием БГ в геле от 0,5 до 3 масс. % в растворах Zn^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} (100 мкг/мл). Например: набухаемость в растворе Zn^{2+} снижается от 29 до 25 г/г. Вероятно, постепенная контракция геля в растворах металлов происходит за счет ионной силы последнего, вместе с тем, известно уплотнение гелевой сетки с увеличением содержания бентонитовой глины, что дополнительно препятствует увеличению объема сетки.

Из анализа результатов исследования сорбции катионов металлов Zn^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} полученными композиционными гелями выявлены некоторые закономерности. Так, предельные значения сорбции устанавливаются в течение суток. С увеличением содержания бентонита во всех композитах происходит существенное увеличение количества сорбции ионов металла, что свидетельствует о преимущественной роли глины в сорбции катионов металла. Как оказалось, композиты ПАК-БГ обладают значительно большей сорбционной способностью по сравнению с ПМАК-БГ (рисунок 3) и с глинистыми композитами неионогенных полиакриламида и полигидроксиэтилакрилата.



$t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$;
 $[\text{Me}^{2+}] = \text{Zn}^{2+}$ (1); Ni^{2+} (2); Pb^{2+} (3)

Рисунок 2 - Зависимость степени набухания композиционных гелей ПАА-БГ в растворах Me^{2+} от содержания БГ

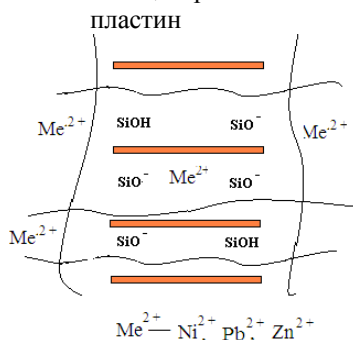


$t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $[\text{Ni}^{2+}] = 10\text{ мкг/мл}$; 1- ПАК-БГ Г(3:10); 2- ПМАК-БГ Г(3:10); $[\text{Pb}^{2+}] = 10\text{ мкг/мл}$; 3- ПАК-БГ Г(3:10); 4- ПМАК-БГ Г(3:10)

Рисунок 3 – Зависимость сорбции Me^{2+} на гелях ПКК-БГ от содержания БГ

Это можно объяснить большей набухающей и комплексообразующей способностью ПАК за счет двух электродонорных атомов O, N и большей гидрофильностью молекул поликислоты. Повышение концентрации Me^{2+} в растворе приводит к увеличению мольного количества сорбции согласно закону действующих масс. Исследование сорбции ионов трех металлов, выявило некоторую закономерность: степень сорбции ионов свинца больше чем степень сорбции ионов цинка и никеля, что, вероятно, связано с большей набухающей способностью гелей в растворе Pb^{2+} . Как видно из рисунка 3, композит ПАК-БГ сорбирует 97 % свинца, в то время как для никеля этот показатель составляет 80 %. Возможно, комплексообразующая способность свинца, а также устойчивость его комплексов выше чем у никеля. Кроме того, следует иметь ввиду влияние координационного числа и ионного радиуса металлов в образовании комплекса. В целом, возможны такие взаимодействия ионов металлов с композиционными гелями как координационная связь и электростатическое связывание между неподеленными парами на атомах азота и кислорода полимеров, активными центрами бентонитовой глины и свободными орбиталями металлической решетки (рисунок 4).

Электростатическое связывание металла с активными центрами глинистых пластинок



Координационная связь полимер-металл

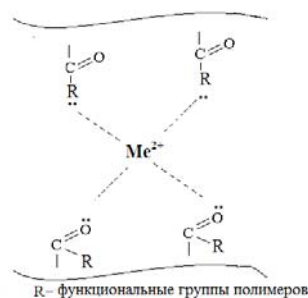


Рисунок 4 - Схема образования хелатов композиционных гелей с металлами

Таким образом, оценена сорбционная способность химически сшитых полимер-глинистых композитов в отношении катионов металлов Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} . Полученные результаты сорбционной способности композитов свидетельствуют о перспективности предлагаемых материалов в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов.

Литература

- 1 Kun Xu, Jihua Wang, Sheng Xiang, Qiang Chen, Wende Zhang and Pixin Wang Study on the synthesis and performance of hydrogels with ionic monomers and montmorillonite // Applied Clay Science – 2007 Vol. 38, № 1-2 – P.139-145
- 2 Lisa M. Stadtmueller, Kyle R. Ratinac and Simon P. Ringer The effects of intragallery polymerization on the structure of PMMA–clay nanocomposites // Polymer. – 2005 – Vol. 46, № 23 – P. 9574-9584
- 3 Сало Д.П. Применение глинистых минералов для приготовления лекарственных веществ: автореф. ... док. фарм. наук - Москва. – 1968. –38 с.
- 4 Кайралапова Г.Ж., Иминова Р.С., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А. Синтез композиционных носителей лекарственных веществ на основе акрилатов и бентонитовой глины // Сборник трудов XIII Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологии в промышленности». – Санкт-Петербург, 2009. – С. 213-215.
- 5 Салахаденова Г. К., Иминова Р.С., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К. Синтез и набухание композитов на основе неионогенных полимерных гелей и бентонитовой глины // Республиканская научно-практическая конференция «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане». Химические науки. Часть 4. Алматы. – 2007. –С. 308-312.
- 6 Микитаев А.К., Каладжян А.А. Леднев О.Б., Микитаев М.А. Нанокompозитные материалы на основе органоглин // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2004 – С.912-921.
- 7 Сомин В.А., Кондратюк Е.В., Куртукова Л.В., Комарова Л.Ф. Перспективы очистки воды от ионов тяжелых металлов с помощью природных материалов // Сб. трудов XI Межд. НПК «Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность». – Кемерово, ЗАО КВК «Экспо-Сибирь» – 2008. – С. 135-139.

А. Народ, А.М. Саршешева, М.М. Бейсебеков, Г.Ж. Кайралапова, Р.С. Иминова, Ш.Н. Жумагалиева, М.К. Бейсебеков, Ж.А. Әбілов

Полиакрилаттардың сазды композиттері ауыр метал иондары сорбенттері ретінде

Маңырақ жерінің бентонит сазы мен бейионогенді (полигидроксиэтилакрилат және полиакриламид) және ионогенді (полиакрил және полиметакрил қышқылы) полимерлердің негізінде, бентониттің сулы суспензиясында мономерлерді интеркаляциялау процесін қолданып химиялық тігілген гелдер синтезделді. Алынған полимер-сазды композиттердің Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} металл катиондарына қатысты сорбциялық қабілеті бағаланған. Композит құрамындағы бентонит сазының және орта температурасының артуы сорбция процесінің мүмкіндігін арттыратыны көрсетілген.

Кілттік сөздер: саз, бентонит, гель, полимер-саз композиттері, сорбция, ауыр металдар.

A. Narod, A.M. Sarshesheva, M. M. Beysebekov, R. S. Iminova, G. Zh. Kayralapova, Sh.N. Zhumagaliyeva, M. K. Beysebekov, Zh.A. Abilov

Polymer-clay composites of polyacrylates as sorbent of ions heavy metals

Chemically cross-linked gels on a basis bentonite clay of a deposit of Manyrak and nonionic (polyhydroxyatylacrylate and polyacrylamide) and ionic (polyacrylic and polyacrylic acids) polymers with application of process preliminary intercalation of monomers in water suspension of bentonite are synthesized. It is estimated sorption ability of the obtained polymer-clay composites concerning cations of metals Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} . It is shown that increasing of temperatures of environment and bentonite clay in composite promotes process of sorption.

Keywords: clay, bentonite, gel, polymer-clay composite, sorption, heavy metals.

Коллоидтық химиядан қазақша терминдердің пайда болуы, қалыптасуы және кемелденуі

Мақалада коллоидтық химияның қазақша терминдерінің пайда болуымен қалыптасу кездеріндегі әртүрлі көзқарастар қарастырылған. Оларды кемелдендіру жолдарыда қаралыстырылған, Жоғары оқу орындарының жоғарғы курстарында оқылатының арнайы пәндер бойынша оқулықтар мен оқу құралдарымен жазу үшін терминалогиялық сөздіктердің қажеттілігі көрсетілген.

Кілттік сөздер: коллоидтық химия, терминдер, қазақша терминалогиялық сөздіктер, түсіндірме сөздіктер, оқу құралдары, оқулықтары, арнайы пәндер.

Қандай-да бір ғылым мен білімнің дамуында терминдердің алатын орны ерекше, өйткені сол терминдер аталмыш ғылым мен білімнің негізін құрайды. Сондықтан да болар еліміз егемендігін алғаннан кейін қазақ тілінің мәртебесі өсіп, Қазақстан Республикасының мемлекеттік тілі болып жарияланған соң, ғылым мен білімнің барлық салаларынан Қазақстан Респубикасының Президенті Н.Ә. Назарбаевтың Жарлығымен бекітілген «Тілдерді қолдану және дамытудың мемлекеттік бағдарламасына» сәйкес салалық ғылыми терминологиялық сөздіктер легі шықты. 31 томнан тұратын бұл терминологиялық сөздіктер легінің 13- томы [1] химия бойынша жазылған болады.

Бұған дейінгі терминдер сол әр ғылым мен білім саласындағы ғалымдар мен мамандардың (педагогтардың) жеке аудармалары мен жүйесіз түрде жасалған жұмыстар нәтижесінде қалыптаса бастаған болатын. Олардың көпшілігі, атап айтқанда [2]-ден басқалары мемлекеттік терминология комиссиясы тарапынан қаралмаған да, әрі бекітілмеген де еді.

Мысалы, орыс тіліндегі «система» ол кезде қазақ тілінде де «система» болып центр- центр, анализ-анализ, комплекс-комплекс және т.б.с.с. болып айтылып та, жазылып та жүрді. Осыған сәйкес химияда гомогендік система, гетерогендік система, периодтық система, коллоидтық система және т.б.; активтік центр, каталитикалық центр және т.б. қолданылып келді. Кейіннен «система» қазақшаға «жүйе», ал «центр» «орталық» болып аударылғаннан кейін коллоидтық жүйе, гомогендік жүйе, дисперстік жүйе және с.с., активтік орталық, қышқылдық орталық, сілтілік орталық сияқты терминдер пайда болып, қалыптасты.

Коллоидтық химияның қазақша алғашқы терминдерді сол химия бойынша жазылған қазақша-орысша және орысша-қазақша терминологиялық сөздікте жарияланған болатын. Енді солардың аталуы мен қолдану барысын қарастырып көрейік. Онда адгезия-адгезия, когезия-когезия, гель-сірне, золь-кірне, коагуляция-ірілендіру, коалесенция-үю, суспензия-жүзгін, студень-сірнеме және т.б.с.с.

Мұндағы адгезия - әртүрлі фазалар жанасқанда пайда болатын фазалардың молекулаларының, ал когезия - бір фазалы дене құрамындағы молекулалар (атомдар, иондар) арасындағы байланыстар. Бұл терминдер халықаралық терминдер, қазақ тілінде де солай қабылдаған болатынбыз.

Ал енді суспензияға келетін болсақ, ол орыс тілінде суспензия деп те, взвеси деп те қолданылады. Взвеси қазақша жүзгіндер деп аударылады.

Жүзгіндер деп дисперстік фазасы қатты, ал дисперстеуші (дисперсиялық) ортасы сұйықтық болатын, седиментация (шөгу) үдерісіні тұрақсыз болатын микрогетерогендік және дөрекі дисперстік жүйелерді айтады.

Эмульсиялар да алғаш қазақ тілінде эмульсия болып пайдаланылғанымен, кейін оны «майғын» деп аудардық, өйткені ол да жүзгіндер сияқты шөгу үдерісіне тұрақсыз микрогетерогендік немесе дөрекідисперстік жүйелер, олардың жүзгіндерден айырмашылығы олардағы екі фазалардың (дисперстік фаза және дисперстеуші орта) екеуі де сұйықтық болып келеді. Әдетте олардың бірі полярлы сұйықтық (су) болса, екіншісі полярсыз сұйықтық (май) болады, сондықтан олар «майғындар» деген атқа лайық. Мұндағы май деп кезкелген полярсыз органикалық сұйықтықтарды айтады. Егер дисперстеуші орта су (С) болса, онда оларды *бірінші текті*, немесе *тура майғындар* деп атап, (М/С) деп белгілейді, керісінше болған жағдайда *екінші текті*, немесе *кері майғындар* деп оларды (С/М) деп белгілейді. Майғындардың тұрақтылығын арттыратын заттарды «майғындағыштар» деп атайды.

Дисперстілігі коллоидтық жүйелердің дисперстілігіне сәйкес келетін дисперстік жүйелер кірнелер (зольдер) деп аталады. Кірнелерден басқа дисперстік жүйелерден ерекшелігі олардың дисперстілігімен сипатталады. Егер дисперстеуші орта сұйықтық болса оларды *лиокирнелер* (лиос –

грекшеден аударғанда сұйықтық деген мағына береді), су болса *гидрокірнелер*, органикалық сұйық болса *органокірнелер* деп атайды. Дисперстеуші ортасы газ болатын кірнелер *аэрокірнелер*, ал дисперстеуші орта қатты болса оларды *крио-* немесе *солидокірнелер* деп атайды. Міне, осылай бір *кірне* терминінен бірнеше туынды терминдер пайда болды. Кірнелер *бос* немесе *дербес коллоидтық жүйелерге* жатады, яғни дисперстік фаза бөлшектерінің арасында байланыстар болмайды, сондықтан осындай жүйелерде фаза бөлшектері ортада еркін қозғалады.

Ал байланысқан дисперстік жүйелерде дисперстік фаза бөлшектері өзара байланысып, кенестіктік тор түзеді де, бөлшектер ортада еркін қозғала алмайды. Ондай жүйелерді *сірнелер* деп атайды. Осылайша золь - кірне, ал гель - сірне коллоидтық химияның қазақша терминдері болып қалыптасты.

Енді «коагуляция» терминін қарастырсақ, ол да - халықаралық термин. *Коагуляция* деп дисперстік фаза бөлшектерінің әртүрлі факторлардың әсерінен бірігіп, іріленіп, агрегаттар түзуін айтады. Көп факторлардың ішінде электролиттің әсерінен коагуляцияланудың әрі теориялық, әрі практикалық маңызы зор. Коагуляция қазақ тілінде алғаш ұю болып аударылып келді. Мысалы, сүттің ұюы да коагуляцияға жатады. Алайда сүт - майғындардың өкілі. Майғындардың коагуляциясын ғылыми тілде *коалесценция* деп атайды. Ендеше ұю коалесценцияның қазақша баламасы, ал жалпы коагуляцияны *ірілендіру* деп атаған жөн. Оған сәйкес коагулятор термині *ірілендергіш* болады.

Студень деп орысша үлкен молекулалық қосылыстардың (ҮМК) ерітінділерінің кеңістіктік құрылым түзген күйін айтады. Олардың сірнелерге ұқсастығын ескеріп алғаш *сірнеме*, кейін *іргілдек заттар* деп аударылса, олардың алу жолдарын негізге алып, ҮМК ерітінділерін тоңазыту, салқындату арқылы алатындықтан, оларды соңғы кездерде *тоңазытпалар* деп айдаруға тура келді.

Коллоидтық химиядағы жұғу жұғылу құбылысын сипаттайтын шамалардың бірі - «краевой угол смачивания» - «жұғудың шеттік бұрышы» (Ө). Жұғу құбылысын оқыту барысында «угол оттекания», «угол натекания» сияқты терминдер кездеседі. Олар жұғу бұрышының тепе-теңдік күйінде болмаған жағдайларда қолданады. «Угол натекания» берілген жағдайда болатын жұғудың ең үлкен бұрышы, ал «угол оттекания» берілген жағдайда жұғудың ең кіші бұрышы, сондықтан олар қазақшаға «жұғудың толу бұрышы» және «жұғудың солу бұрышы» болып аударылып, олардың осындай қазақша баламалары қалыптасты.

Уақыт өткен сайын жана терминдердің қазақша баламаларын тауып, олардың қалыптастыру қажеттігі туылады. «Система» халықаралық термині қазақшаға «жүйе» болып аударылғаны сияқты қазіргі кезде кризис - дағдарыс, процесс - үдеріс, комплекс - кешен, анализ - талдау, потенциал - әлеует, және т.б. болып аударылып, қалыптасты. Ендеше, оларға негізділген көптеген терминдер мен сөз тіркестері туындайды. Мысалы, учебный процесс - оқу үдерісі, адсорбционные процессы - адсорбциялық үдерістер, изобарные процессы - изобарлық үдерістер және т.б. Бұлардың бәріне бұл жерде түсіндермелер беріп жатудың қажеті жоқ, өйткені олар сәйкесті түсіндірме сөздіктерінде көрсітіледі. Бұрын «мицелла түзілудің кризистік концентрациясы» (МТКК) деп аталып жүрген сөз тіркестері енді «мицелла түзілудің дағдарыстық концентрациясы» (МТДК), ал «құрылым түзілудің кризистік концентрациясы» (КТКК) енді «құрылым түзілудің дағдарыстық концентрациясы» (ҚДТК) болуы тиіс. Сол сияқты кризистік температура, кризистік қысым, кризистік күй, кризистік көлем сөз тіркестеріндегі *кризистік* сөзі *дағдарыстық* болып аударылғаны жөн, өйткені бір тілде бір термин екі түрлі аталмауы тиіс.

Коллоидтық химияда жиі кездесетін электркинетикалық потенциал, ағу потенциалы, седиментациялық потенциал сияқты сөз тіркестеріндегі *потенциал* сөзі де *әлеует* сөзіне ауыстырылуы керек. Жоғарыда айтылған мысалдардан халықаралық терминдерінің баламалары табылған жағдайда қазақшаға айдаруға болатының байқаймыз. Дәл баламалары табылмаған жағдайда халықаралық терминдерді ана тіліміздің ішкі заңдылықтарына сәйкестендіріп, болмаса сол күйінде қалдырған жөн. Мысалы: термофорез, электрофорез, электроосмос, фотофорез, аутогезия, адгезия, коагезия және т.б. халықаралық терминдер қазақ тілінде де сол күйлерінде пайдаланып келеді. Олардың мағаналары тек түсіндірме сөздіктер мен глоссарийлерде ғана толық беріледі.

Бүгінгі таңда еліміздің жоғары оқу орындарына арналған қазақ тіліндегі оқулықтар мен оқу құралдары жалпы пәндер бойынша жарық көрді деуімізге болады. Мысалы, коллоидтық химия пәні бойынша оқулықтар мен оқу құралдары баспадан шықты [3-4]: «Сорбциялық құбылыстар» (2001 ж.), «Коллоидтық жүйелердің жалпы қасиеттері» (2002 ж.), «Коллоидтық химияның демонстрациялық тәжірибелері» (2002 ж.), «Косметикалық және жуғыш заттардың алынуы мен сарапталуы» (2005 ж.), «Коллоидтық химияның есептері мен жаттығулары» (2006 ж.), «Коллоидтық жүйенің тұрақтылығы мен құрылым түзуі» (2007 ж.), «Беттік активтік заттар және табиғи дифильді құрылымдары» (2007

ж.), «Биополимерлік жүйелердің құрылымдануы» (2007 ж.), «Коллоидтық химия негіздері» (2008 ж.), «Беттік активті заттар» (2008), «Физикалық және коллоидтық химия» (2011) және т.б.–да бар.

Оған себепкер болған жоғарыда айтылған, 2000 жылы шыққан терминологиялық сөздіктер легі.

Жоғары оқу орындарының жоғары курстарында оқылатын арнайы пәндерден де оқулықтар, оқу құралдары жазылу үшін сол пәндер бойынша қазақша терминологиялық, түсіндірме сөздіктердің ертерек жазылып, бекітілуі абзал болар еді.

Әдебиеттер

- 1 Қазақша - орысша, орысша - қазақша терминологиялық сөздік. Химия – Алматы: «Рауан», 2000. – 13 том – 328 б.
- 2 Бірімжанов Б.А., Омаров С.Т. Химия терминдерінің орысша-қазақша сөздігі. – Алматы: «Ғылым», 1969. – 340 б.
- 3 Қоқанбаев Ә.Қ., Тәжібаева С.М., Мұсабеков Қ.Б. ЖОО қазақша оқу құралдар мен қамтамасыз етіп оқу сапасын арттырудағы терминологиялық және түсіндірме сөздіктердің маңызы // 42-ші Халықаралық ғылыми әдістемелік конференциясының материалдары: 2-ші кітап. – Алматы, 2012. – 26-29 б.
- 4 Қоқанбаев Ә. Химияның әр саласынан терминологиялық және түсіндірме сөздіктерінің қажеттілігі // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2012. – №1(65) – С. 87-90

А.К.Коканбаев

Возникновение и развитие терминов на казахском языке по коллоидной химии

В статье рассмотрены различные точки зрения относительно терминов на казахском языке по коллоидной химии в период их возникновения и развития. Показана необходимость терминологических словарей для написания учебных пособий и учебников по специальным дисциплинам старших курсов вузов.

Ключевые слова: коллоидная химия, термины, казахские терминологические словари, толковые словари, учебные пособия, учебники, специальные курсы

А.К.Kokanbaev

Origin and development of the terms in Kazakh on colloid chemistry

In the article there are the different views of kazakh terms on colloid chemistry during their emergence and development. The necessity of terminological dictionaries for writing manuals and books on special subjects at advanced undergraduate universities.

Keywords: colloid chemistry, the terms, the Kazakh dictionaries, dictionaries, manuals, textbooks, courses

УДК 54:372.8

А.О.Адилбекова, Ж.Б.Оспанова, К.И.Омарова

«Полимерқұрамды дисперстік жүйелер» элективті курсының қалыптастырудың ерекшеліктері

E-mail: Akbota.Adilbekova@kaznu.kz

әл – Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

Мақалада «Полимерқұрамды дисперстік жүйелер» атты элективті курсының оқытудың ерекшеліктері қарастырылған. Осы пән бойынша студенттерге сабақтарды үш тілде – қазақша, орысша және ағылшынша жүргізуді ұсынылғаны көрсетілді. Осы элективті курсының ерекшелігі – дисперстік жүйелердің коллоидтық химиясының іргелі негіздерін де, оқу барысында полимерқұрамды коллоидтық жүйелердің практикада қолдануын да зерделеу. Сабақтарды жүргізудің дәстүрлі білім беру технологиялары да, оқу үдерісін ұйымдастыру инновациялық тәсілдері де қарастырылған.

Кілттік сөздер: элективті курс, оқыту траекториясы, академиялық жинақылық, полимерқұрамды дисперстік жүйелер.

«Полимерқұрамды дисперстік жүйелер» пәнінің қолданбалы мәні университеттің ғылыми – зерттеу деңгейіне ауысуына байланысты маңызды болып келеді. Себебі болашақта студенттер өздерінің ғылыми жобаларын жүзеге асыру үшін практикада қолдануға мүмкіндік беретін білімдерін

калыптастыру. Қазіргі уақыттың талабы бойынша инновациялық идеяларды ойлай алатын, шығармашылығы мол мамандарды дайындау.

Полимерқұрамды дисперстік жүйелердің коллоидтық химиясын оқыту студенттердің практикалық жобалар жасау қабілеттерін дамытуға мүмкіндік береді. Осы орайда «коллоидтық химия – реалды денелер химиясы» атты сөз дәл келеді. Басқа химиялық пәндерде заттардың қасиеттері материя құрылымының екі деңгейінде қарастырылады: макроскопиялық (гомогенді фаза қасиеттері) және молекулярлы (бөлек молекуланың қасиеттері мен құрылымы). Тірі және өлі табиғаттың реалды объектітері, адам қолымен жасалатын және қолданылатын өнімдер мен материалдар әрқашан дисперстік жүйеде болады, яғни құрамында микроскопиялық фазада бөліну беттері анық көрсетілген ұсақ бөлшектер, жұқа үлдірлер, мембраналар, талшықтар. Реалды объектітер қызмет етуі және оларды практикалық қолдану үшін қажетті шарт – дисперсті жағдайдың болуы. Коллоидтық химияны білмей, нанотехнологияның дамуы мүмкін емес. Себебі нанобөлшектер ең кіші дисперстік бөлшектер болып табылады.

Молекулярлы коллоидтар — гомогенді, бір фазалы, молекулярлы ерітінділер, тұрақты және қалпына келетін жоғары молекулалық қосылыстар ерітінділері. Макромолекула өлшемдері коллоидтық бөлшектер өлшемдерімен шамалас және қасиеттері бойынша полимерлер ерітіндісі дисперстік жүйелерге жақын. Коллоидтар мен ЖМҚ ерітінділерінің арасындағы айырмашылық ассиметриялық құрылыс пен макромолекула икемділігіне байланысты. Бұл айырмашылық абсолютті емес, өйткені ерітінді концентрациясы және орта құрамы аз ғана өзгертін болса, макромолекулалар жиырылып, айырмашылық жойылады. Сондықтан да коллоидтық және жоғары молекулалы қосылыстар жүйесі дифференциациясынан теориялық және практикалық мақсатта кең жалпылау үшін интеграцияға көшу қажет. Материалдың физикалық және химиялық қасиеттерін және практикалық қолданысын анықтайтын коллоидты – химиялық жүйе болғанда, практикалық саладағы сұраныстар полимерлердің қатты дисперсті беттердегі (құрылыс, композитті материалдарды алу, кен байыту өнеркәсібі және т.б.) адсорбциясын зерттеумен байланысты.

Бұл элективті курстың ерекшелігіне бөлшек өлшемімен, яғни жоғары нанодисперстілікпен (дисперстік жүйелердің оптикалық және молекулалы – кинетикалық қасиеттері, ДЛФО гидрофобтық зольдерінің тұрақтылығының классикалық теориясын қарастыру) анықталатын дисперстік жүйелердің коллоидтық химиясының негізін үйрету болып табылса, сонымен қатар технологиялық процестердегі полимерқұрамды дисперстік жүйелердің практикалық маңыздылығына және кең таралғандығына көп көңіл бөлінеді.

Студенттерге курс басында ұсынылатын пән силлабусында келесі сұрақтар жүйесі анықталады:

полимерлер ерітіндісінің, яғни молекулярлы коллоидтардың коллоидты – химиялық қасиеттері;

полимерлер қоспаларының коллоидты – химиялық құрылысы, олардағы бөлшектердің өлшемі мен пішіндері;

полимерлі талшықтар мен мембраналар, олардың коллоидты – химиялық сипаттамалары;

дисперстік жүйелердің тұрақтылығының негізгі проблемалары және полимерлі стабилизаторларды қолдану арқылы оларды реттеу жолдары;

композицияларды және толтырылған полимерлерді алу кезіндегі фазааралық беттің рөлі;

полимерқұрамды дисперстік жүйелердегі адсорбция, адгезия, жұғу құбылыстары.

«Полимерқұрамды дисперсті жүйелер» курсының оқу нәтижесінде студенттер практикалық білім алып, оны жасай білуі тиіс:

ғылыми білім облысындағы теориялар мен қазіргі кездегі ғылыми зерттеулерді критикалық түрде бағалауға мүмкіндік беретін жүйелі түсінігі болуы керек;

проблемаларды шешуде әр түрлі жолдарды тауып, өз бетімен жұмыс істей алатынын көрсетуі керек;

химия – технологиялық процестердегі қасиеттердің ортақтығының практикалық маңызын алдын ала біліп және мүмкіндіктерін реттеу;

практикалық түрдегі проблемалардың аргументті шешімін табу үшін пәнаралық командада жұмыс істей білуі керек;

Кредиттік технология бойынша студенттердің өзіндік жұмысы оқу процесінің компоненті болып саналады. Берілген пән мысалында, оқытушы студентті инициативтілік пен өз бетімен жұмыс істеу негізінде үздіксіз оқуды үйрете алады. Көбінесе, студенттерге полимерлер мен полимерлі жүйелердің ерекшеліктеріне, полимерлі жүйелердің (полимерлі талшықтар және мембраналар, ерітінділер, қоспалар) гетерогенді –дисперсті жағдайларының түрлеріне, олардың коллоидты химиялық қасиеттеріне арналған әдебиетті іздеу ұсынылды. Студенттер жиналған материалдарды презентация және баяндамалар түрінде таныстырылды.

Өзіндік жұмыс негізгі және қосымша әдебиетпен, электронды ресурстар көздерімен, дәріс курсының презентациясымен, оқу әдістемелерімен қамтамсыз етілді.

«Полимерқұрамды дисперсті жүйелер» пәніне дәстүрлі білім технологиялары (дәрістер, зертханалық жұмыстар) қатар, оқу процесін ұйымдастырудың инновациялық жолдары қолданылды. Дәрістер презентациялық қондырғыларды қолдана отырып, студенттердің белсенді қатысуымен өтеді. Себебі, силлабус болған жағдайда, студент дәріске алдын ала дайындалып келе алады. Сонымен қатар, дәріс материалдары Intranet «Универ» жүйесінде беріледі.

Зертханалық жұмыстарды орындау барысында зертханалық жұмыстың тақырыбы бойынша дискуссия элементтері бар диалогті режим қолданылады. Бұл режим жұмысты активтендіру үшін үшінші курс студенттеріне қолданылады. Зертханалық жұмыстың нәтижелерін талдау және салыстыру да жүргізіледі.

Бұл оқу жылының ерекшелігіне пәннің ағылшын тілінде жүргізілуі жатады. Студенттерге академиялық мобильділік мүмкіндіктерін іске асыру мақсатында көмектесу үшін және қазіргі уақыттың талабына сәйкес жағдай жасалынды. Студенттердің академиялық мобильділігі пәндерді шет тілде жүргізу арқылы жеңілдетілу мүмкін. Басқа базалық немесе элективті пән сияқты «Полимерқұрамды дисперсті жүйелер» пәнін ағылшын тілінде оқу қажетті, бәсекеге қабілетті тілді игерген мамандарды дайындауға мүмкіндік береді. Дәрісті ағылшын тілінде тыңдау, әрине, студенттердің қызығушылығын тудырды. Себебі химия және химиялық технология факультетінде мұндай практика тек басталып келеді. Ағылшын тілін игеруі төмен бірақ дәріске қызығушылығы жоғары студенттерді тілді үйренуге талпындырады.

Әрине, дәрістерді ағылшын тілінде оқу студенттердің материалды қабылдауды жеңілдету үшін слайд-презентациялар қолдану, әр дәріске тақырып бойынша глоссарий дайындау қажет. Осы орайда, ағылшын әдебиетіне сәйкес дұрыс аударылған коллоидтық химиялық терминдер маңызды. Әрине, студенттердің материалды түсінуі не түсінбеуіне көңіл аудармай оқыта беруге болмайды. Сондықтан дәрісті ағылшын тілінде оқу кезінде студенттермен тығыз байланыс орнатып, жаңа материалды талқылау, өтіп кеткен тақырыптарға және олардың арасындағы байланысқа көңіл аударту қажет, яғни студент міндетті түрде активті қабылдаушы жақ болуы керек. «Полимерқұрамды дисперстік жүйелер» пәнін ағылшын тілінде оқыту ағылшын тіліндегі әдебиеттердің орыс немесе қазақ тілдеріндегі әдебиеттерге қарағанда аздығына байланысты СӨЖ тақырыптарын дұрыстау қажеттігі туды [1,2,3]. СӨЖ негізінен электронды ресурстармен, дәріс курсына арналған презентациялық материалдармен және арнайы әдебиетпен қамтамсыз етілді. Сондықтан «Полимерқұрамды дисперстік жүйелер» пәнін ағылшын тілінде оқыту осы жылда алынған тәжірибені ескере отырып, әдістемелік нұсқауларды және оқулықтарды жазуды талап етеді.

Әдебиеттер

- 1 Липатов С. М. Коллоидная химия полимеров. – Киев: Наукова Думка, 1984. – 344 с.
- 2 Мұсабеков Қ.Б., Әбдиев Қ.Ж. Коллоидтық химияның негіздері. Оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2008. – 178 б.
- 3 Қоқанбаев Ә.Қ. Коллоидтық жүйелердің тұрақтылығы және құрылым түзуі. – Алматы. Қазақ университеті, 2007. – 178 б.
- 4 Goodwin J. Colloids and interfaces with surfactants and polymers: an introduction. - John Wiley and Sons, 2004 - 285 p.
- 5 Adamson A. Physical chemistry of surfaces. – Sixth edition. – 1997. – 804 p.

А.О.Адилбекова, Ж.Б.Оспанова, К.И.Омарова

Особенности формирования элективного курса «Полимерсодержащие дисперсные системы»

В статье рассмотрены особенности формирования элективного курса «Полимерсодержащие дисперсные системы». Отмечено, что занятия по данной дисциплине были предложены студентам на трех языках – казахском, русском и английском. Описаны возможности проведения занятий, как в форме традиционных образовательных технологий, так и инновационных подходов к организации учебного процесса. Отмечены проблемы при чтении курса: отсутствие специальной литературы на казахском и английском языках, необходимость приоритета в издании готовых к печати учебников, учебных пособий на английском языке.

Ключевые слова: элективный курс, траектория обучения, академическая мобильность, полимерсодержащие дисперсные системы.

The paper represents features of elective course «Polymercontaining disperse systems» teaching for students. It is noticed that the discipline have been offered to students in three languages – Kazakh, Russian and English. Feature of the elective course is studying both fundamental bases of colloidal chemistry of disperse systems, and the practical application of polymercontaining colloidal systems. Possibilities of carrying out classes both in the form of traditional educational technologies and innovative approaches to the organization of educational process are described. It is shown necessity of a methodical developments, handbooks taking into account the experience received.

Keywords: *elective course, studying trajectory, academic mobility, polymercontaining disperse systems.*

ӘОЖ 54: 372.8

Г.Т. Балықбаева, К.Х. Дәрмағамбет, Г.Ө. Төлегенова, ¹Ж.Ж. Құсаинова

Қорқыт ата атындағы Қызылорда мемлекеттік университеті, Қазақстан, Қызылорда қ.
¹С.Асфендияров атындағы Қазақ ұлттық медициналық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

Интербелсенді оқыту әдістерін оқу процесінде қолдану

Студенттерге білім беру процесінде интербелсенді әдістерді пайдалану тиімділігі, педагогикалық ойды дамыту, шығармашылық ізденіске ұмтылу, оқыту шеберлігін жетілдіру жолдары қарастырылған. Репродуктивтік білім мен конструктивтік білімнің ерекшеліктері мен айырмашылықтары, сонымен интербелсенді оқытудың негізгі методологиялық қағидалары мен мақсаттары келтірілген. Білім алушыларға еркін, шығармашылық қарым-қатынастар орнатып, олардың ойлау дағдыларын қалыптастыру, проблеманы шешуде өзіндік тұрғыдан жауап табуға ынталандыру жолдары көрсетілген.

Кілттік сөздер: *итербелсенді, оқыту, репродуктивтік білім, конструктивтік білім, методологиялық, инновациялық.*

Жоғары оқу орнына енгізілген кредиттік оқыту жүйесінің талаптары бойынша студент білімді өз бетінше жұмыс жасау нәтижесінде игереді. Сондықтан да пән оқытушысының негізгі мақсаты студентке дәріс сабағын түсіндіруде студентті ұшқыр ойлауға ынталандыру болып табылады. Студент білімін жетілдіруде, ойлау қабілетін әр түрлі іс-әрекеттерге бейімдеу және орындау нәтижесінде есте сақтау қабілетін қалыптастырады. Интербелсенді оқу әдістерінің жан-жақтылығын ескере отырып, сабақ және тақырып ерекшелігіне сай түрлендіріп қолдану қажет.

Инновациялық технологияларды дамыту негізінен инновациялық көзқарасқа негізделеді. Ол өз кезегінде оқу/үйренудің негізін ойлау мен рефлексияға негізделген интербелсенді әдістерден құралады. Интербелсенді әдістер педагогикалық тәсілдердің өзгеруіне алып келіп, студенттердің өздік және өзіндік дамуына, олардың өз мүмкіншіліктерін бағалауға жетелейді.

Оқытуда оқытушының пәнге деген жауапкершілігін жоғарылата отырып, интербелсенді әдістер мен технологияларды қолдану арқылы іскерлік ынтымақтастық қарым-қатынастар орнату, жағымды психологиялық орта құрастыру арқылы үйренушілердің білім алудағы ынтасын арттырады.

Интербелсенді (интерактивті) оқу/оқыту бірінші кезекте білім игеру процесіне қатысушылардың тиімді қарым-қатынасына негізделеді. Ағылшын тілінен аударғанда «*интерактив*» сөзі де осы ұғымды білдіреді: «*inter*» дегеніміз «*өзара*» мағынасында, ал «*act*» - «*әрекет жасау*» дегенді білдіреді. «Интербелсенді» дегеніміз өзара тығыз қарым-қатынаста болу, онымен бірлесе әрекет жасау, диалог құру [1].

Интербелсенді оқу/оқыту білім игеру процесін келесідей ұйымдастыруға ынталандырады:

- 1) барлық үйренушілерге бірлескен таным процесіне белсенді араласуға мүмкіндік жасау;
- 2) әрбір үйренушінің өзінің үйренгені мен өз білімі туралы түсініктерін ортаға салып, бірлесе талқылап, ортаның пікірімен салыстыруға мүмкіндік жасау.

Сонымен интербелсенді оқу/оқыту бірлесе үйрену идеяларын ұстанады. Бірлесе үйренуде әрбір үйренуші танымның (оқу, үйренудің) ортақ мағынасына және қорытынды нәтижесіне өз үлесін қосады. Өзінің білгенімен, идеяларымен, ойларымен басқа студенттермен алмасады. Тиімді нәтижеге (білімге) қандай бірлескен үйрену/оқу әрекеттері арқылы жете алатындығын анықтайды.

Мұндай қарым-қатынастағы бірлескен әрекеттер топ ішіндегі өзара силасу және әр студент бірін-бірі бағалау, пікірлерімен санасу т.б. адами құндылықтарды сақтауға ұмтыла отырып, аудиторияда жағымды психологиялық атмосфера қалыптастырады. Ол өз кезегінде оқытушы мен студент

арасындағы бірлесе жұмысты арттырып, әр студенттің оқытушы және пәнге деген жағымды көзқарасын реттейді. Сонымен қатар студенттің қызығушылығын оята отырып жаңа білім игеруде таным процесін өзара ынтымақтастық пен бірлесу деңгейлеріне көтереді, яғни қарым-қатынас пен оның негізгі нысаны диалогты танымның басты құндылығына айналдырады [1].

Интербелсенді оқу/оқыту диалогтық қатынасқа негізделеді, ал диалог өз кезегінде өзара түсіністікке, бірлескен әрекеттерге, таным процесінде туындаған мәселелер мен проблемаларды бірлесе шешуге үйретеді. Интербелсенді оқуда/үйренуде білім алушылар келесідей білім, білік, дағды, құзырлық, машықтарға үйренеді:

- *терең ойлануға;*
- *ақпаратты өздігімен түсініп, оны таразылап, екішеп, оның ішінен керектісін таңдап алуға;*
- *ақпаратты жан-жақты талдауға;*
- *өздігімен жаңа түсінік пен білім құрастыруға;*
- *пікірталастарға қатысып, өз ойы мен пікірін дәлелдеуге;*
- *басқа да балама пікірлерді ескеруге;*
- *шешім қабылдауға және қиын мәселелерді шешуге;*
- *жауапкершілікке (өз біліміне, өміріне);*
- *басқалармен тиімді қарым-қатынас құруға.*

Интербелсенді оқу/оқыту келесі жұмыс түрлері мен әрекеттер арқылы жүзеге асырылады:

- *бірлескен жұмыстар (жұптық, топтық, бүкіл аудиторияның),*
- *жеке және бірлескен ізденіс пен зерттеу жұмыстары,*
- *ситуативтік және рөлдік ойындар,*
- *ақпараттың әртүрлі көздерімен жұмыс жасау (кітап, лекция, Интернет, құжаттар, мұражай, басқа адамдар: мамандар, т.б.),*
- *шығармашылық жұмыстар, т.б.*

Өз кезегінде бірлескен жұмыс әдістері өзі-өзін және басқа адамдарды танудың құралы болып табылады, олар дүниетаным қалыптастырып, тұлғаның өзіндік дамуы мен басқалардың іс-әрекеттері мен олардың себептерін түсінуге ықпал жасайды [1,3].

Кесте -1 Интербелсенді оқу/оқытудың негізгі қағидалары мен мақсаттары

| Қағидалар | Мақсаттар |
|--|--|
| Орта қалыптастыру | - Білім алушы оқып/үйренуде өз әрекеттерінің жемісті екендігін сезінетін жағдайлар жасау; - Үйренушілер арасында ашық, еркін, шығармашылық қарым-қатынас орнату; - Үйренушілерге білімді дайын күйде бермей, оны ізденуге бағыт-бағдар сілтеу. |
| Бірлескен әрекеттер арқылы үйрету/үйрену | - Үйренушілерге білімнің өзіндік әрекеттер арқылы ғана тиімді түрде меңгерілетіндігін дәлелдеу; - Үйренушілерді белсенді әрекеттерге баулып, олардың білім игеру әрекеттерін ұйымдастыру. |
| Өмірмен байланыстыру | - Үйрету/үйренуді практикалық әрекеттерге негіздеу, пән мен тақырыпты күнделікті өмірде туындайтын проблемаларды шешу деп қарастыру. |
| Өзінділік пен дербестікке баулу | - Үйренушілердің дайын жауаптарын қанағат тұтпай, оларды ой-толғаныс арқылы өзіндік пікір құрастыруға, проблема шешуде өзіндік тұрғыдан жауап табуға ынталандыру (егер шәкірт жауап бере алмаса, дұрыс жауапты өзі беруге асықпай, оны басқа үйренушілердің табуына ықпал жасау); - Үйренушілерде сыни және аналитикалық ойлау дағдыларын қалыптастыру (күмәндану, ақпараттан әртүрлі мағынаны көре білу, өзіндік түсінікке ұмтылу, дәлелдеме келтіру). |

Интербелсенді оқыту әдістері сабақтың үш кезеңдік құрылымын ұстанады.

1. «Проблеманы айқындау» кезеңі
2. «Проблеманы шешу» кезеңі
3. «Проблема шешімін қолдану» кезеңі

Интербелсенді оқу әдістерінің сабақ кезеңдерінде тиімді мынадай тәсілдер қолдануға болады. *Ой қозғау, Т-кестесі, Венн диаграммасы, Болжау, Кластерлер, Оңай және қиын сұрақтар кестесі, Ойлан, жұптас, пікірлес, Алдын-ала берілген атаулар, Үлкен шеңбер, Қос шеңбер, Атаулар туралы үш сұрақ, Еркін жазу, Білемін, білгім келеді, білдім, Дөңгелек үстел, Үш қадамды сұхбат, Топтық зерттеу, Кең көлемді лекция, Сұрақ қою, қайтадан сұрақ қою, Қос жазба күнделігі, Үш жазба*

күнделігі, Белгі қойып оқу (INSERT), Жигсо, Жигсо-2, Қайшыланған пікірталас, Аквариум, Эссе және басқалар [1].

Бұл ұстаным Г.Гегельдің диалектикасынан бастау алады. Адам өз санасындағы ұғымдардың барлығын да объективтік деңгейге дейін жеткізеді дейтін бұл диалектикалық ілімге сәйкес, біздің түсініктеріміз үш кезеңнен тұрады: тезис – антитезис – синтез. Таным процесінде біз әлем туралы қандай да болмасын түсінік қалыптастырсақ (тезис), міндетті түрде оған қарама-қарсы тұжырым да табылады (антитезис).

Сол себепті де объективтік білім алуымыз үшін, біз ой-толғаныс арқылы тезис пен антитезистің қажетті жақтарын салыстырып, орта мағынаны (синтез) табуымыз керек. Гегельдің пайымдауы бойынша, екі қарама-қарсы тұжырымдар мен пікірлердің тоғысуынан (тезис – антитезис) шынайы түсінік пен білім пайда болады (синтез).

Сабақтың үш кезеңдік құрылымын М.Жанпейісова былай түсіндіреді: «Психологтардың пайымдауынша, әрбір дербес тарауды (тақырыпты) оқып үйрену үш негізгі кезеңнен: *кіріспе-қызықтырушылық, операциялдық-танымдық және рефлексиялық-бағалау* кезеңдерінен тұруы тиіс (Л.М.Фридман)» [2].

Кредиттік технология жүйесінде әлі дәстүрлі оқыту әдістемелерінің элементтерін қолдану байқалады. Дәстүрлі оқытуда «Өткенді қайталау – Жаңа білімді түсіндіру – Бекіту» форматындағы сабақтың үш кезеңдік құрылымын (азғантай ауытқулармен де болуы мүмкін) ұстанады. Дегенмен кредиттік технологияда аудиториялық сағат көлемінің азаюына сай жоғарғы оқу орындарында бұл құрылым осы қалыпта қадағаланбай, өзгерістерге ұшырайды. Мәселен, лекция сабақтарында «Өткенді қайталау» және «Бекіту» кезеңдері тіпті де қолданбай, олар семинар сабақтарына (практикалық сабақтарға) ауыстырылады.

Дәстүрлі сабақ беру жүйесінде көбінесе сабақтар репродуктивтік тұрғыдан қайталауға ғана негізделеді. *Репродуктивтік білім беруде* мұнда үйренушінің субъективтік және өзіндік түсінігіне жол берілмейді: репродуктивтік білім «түрлендірусіз, еш өзгертусіз қайталау» деген ұғымды меңзейді. *Репродуктивтік білімде басты тұлға – үйретуші («ұстазцентристік» білім), өйткені ол білім алушының мүдделерін ескермей, үйретушіге (ұстазға) бағытталады.*

Конструктивтік білімде басты назар «пән» немесе «бағдарламаға» емес, үйренуші (шәкірт) тұлғасына аударылады, ал ұсынылған білім тұлғаны өзгерістерге ынталандырады: шәкірт алған білімді (ақпаратты, мәліметті, ұғымды, т.с.с.) өзіндік тұрғыдан өзгертсе, оның үйренген білімі шәкірт тұлғасын да өзгертеді (дамытады, өсіреді). *Сол себепті де конструктивтік білімді кейде түрлендіруші білім деп те атайды.*

- Білім алушы өздігімен ақпарат, фактілер, ережелер мен қағидалардан дербес (өзіндік) мағына, түсінік, ой, идея, тұжырым құрастырады;

- Конструктивтік білім шәкіртті рефлексия (ой-толғаныс) арқылы өзін-өзі «түрлендіруге», өзінің тұлғасын өзгертуге ынталандырады;

- Конструктивтік білім тұлғаға өзін-өзі түрлендірудің (өзгертудің) айқын да анық мақсаттары мен құралдарын беріп қана қоймай, сонымен бірге оларды тұлғаның тұлға бойына сіңіріп, оны өзін-өзі жетілдіру ісіне жұмылдырады [4].

Қазіргі таңда білімді игерудегі ақпараттық технологияның үздіксіз дамуын қабылдай отырып, білім кеңістігінде студент өзін еркін ұстауы үшін оның тұлғалық ойлау қабілетін қалыптасыруда конструктивті білімнің алар орны жоғары. *Конструктивтік білім алуда интербелсенді оқудың ерекшеліктері мынадай:*

- белсенділік (физикалық, әлеуметтік, танымдық);
- бастамашылдық (әрекеттердің бағытталуы);
- тәжірибеге негізделу және әрекеттесу (игеріліп жатқан тәжірибемен тікелей байланыс жасау);
- кері байланыс;
- проблемаларды шешу;
- ұжым (команда) құрамында жұмыс жасау дағдыларын иемдену.

Интербелсенді оқытудың негізгі методологиялық қағидалары:

- барлық үйренушілердің өзара үздіксіз визуалдық байланысты қолдауы;
 - әр сабақта үйренушілердің біреуі оқу проблемасын талқылауда белсенділік танытып және оған бағыттап отыратын көшбасшы (жетекші) рөлін орындауы (оқытушы тек көмек беріп қана отырады);
 - оқу материалында ұсынылатын техникалық оқу құралдарын белсенді қолдану (кестелер, слайдтар, фильмдер, роликтер, видеоклиптар, видеотехника);
 - оқытушы топтардың ішкі өзара әрекеттесуін үнемі қолдап отырады және топтық жұмыста әр студенттің жеке қабілеттерін, пікірін ескеріп тиімді қолдануға жетелейді;

- үйренушілер өздерін еркін сезініп, ой ұшқырлығын жетілдіруге көмек жасайтын кеңістік қалыптастыру;
- әр үйренушінің жеке шығармашылық және интеллектуалдық қабілеттерін ескеру;
- аз уақыт ішінде және ақпараттың толық берілмеуі жағдайында шешім қабылдауға үйрену.

Әдебиеттер

- 1 Әлімов А.Қ. Интербелсенді әдістерді жоғары оқу орындарында қолдану. – Алматы: «Жедел басу баспаханасы», 2009. – 328 б.
- 2 Жанпейісова М. Модульдік оқыту технологиясы оқушыны дамыту құралы ретінде. /Аударған Д.А.Қайшыбекова/. – Алматы, 2002. - 180 б.
- 3 Мирсеитова С.С. Становление и развитие философии учителя: гуманистическая парадигма. – Алматы: Верена, 2008. – 260 с.
- 4 Педагогические мастерские. Франция - Россия. Под ред. Э. С. Соколовой. – М: Новая школа, 1997. – 128 с.

Г.Т. Балыкбаева, К.Х. Дармағамбет, Г.У. Тулегенова, Ж.Ж.Кусаинова
Использование методов интерактивного обучения в учебном процессе

В статье рассматривается использование интерактивных методов обучения в учебном процессе и влияние инновационных возможностей для развития познавательной деятельности учащихся. Приведены особенности и различия репродуктивного и конструктивного образования, а также основные методологические положения и задачи интерактивного обучения. Показаны пути установления свободных, творческих взаимоотношений обучающихся и формирования у них способностей к размышлению, к самостоятельному нахождению путей решения проблемы.

Ключевые слова: интерактивный, обучение, репродуктивное образование, конструктивное образование, методологический, инновационный способ.

G.T. Balikbaeva, K.H. Darmagambet, G.U. Tulegenova, Zh.Zh.Kusaionova
Application of interactive teaching methods in teaching process

The article represents the use of interactive teaching methods in the learning process and the impact of innovative facilities for the development of the cognitive activities of students. Peculiarities and reproductive differences and meaningful education, and basic methodological principles and objectives of online learning are shown. The ways of the free creative relationship of students and shaping their capacity for solution of problem are determined.

Keywords: online - training, reproductive education, meaningful education, methodology, innovative way.

УДК 54: 372.8

Ш.Р. Амриева, А.С. Молдыбаева

Центр педагогических измерений, АОО «Назарбаев Интеллектуальные школы», Казахстан, г. Астана
 E-mail: sholpana_kz@mail.ru

Новая модель обучения коллоидной химии в АОО «Назарбаев Интеллектуальные школы»

В данной статье речь идет о новой интегрированной программе по химии, включающей коллоидную химию, разработанной в АОО «Назарбаев Интеллектуальные школы» совместно с Международным Экзаменационным советом Университета Кембридж.

Ключевые слова: инновационная модель, естественнонаучное образование, учебная программа, языковые цели, коммуникация.

Проведение реформ в системе образования Казахстана приводит к качественным изменениям деятельности автономной организации образования «Назарбаев Интеллектуальные школы», направленной на формирование полиязычной инновационной модели среднего образования, которая гармонично сочетает в себе лучшие казахстанские традиции и передовой мировой опыт. Из Послания народу Казахстана президента РК Н.А. Назарбаева «Социально-экономическая модернизация –

главный вектор развития Казахстана», (январь, 2012 г.): «Сегодня на основе международных стандартов успешно работают Назарбаев Университет и Интеллектуальные школы. Надо распространять их опыт на всю систему казахстанского образования, подтягивать к их уровню все образовательные учреждения».

Миссия организации – способствовать развитию интеллектуального потенциала нации. Главными задачами являются разработка и адаптация образовательных программ на основе лучшего международного опыта в области среднего образования, которые в дальнейшем будут предложены к трансляции в общеобразовательную систему Казахстана, а также отбор и работа с детьми, способными обучаться по естественно-математическим направлениям.

Углубленное изучение химии осуществляется в «Назарбаев Интеллектуальные школы» химико-биологического направления. На базе школ реализуются две образовательные модели. Первая - интегрированная программа естественно-математического направления. Проект модели Образовательной программы был разработан совместно со стратегическим партнером Международным Экзаменационным Советом Университета Кембридж. Вторая образовательная модель реализует программы основной и старшей школ в соответствии с принципами и философией организации Международного Бакалавриата.

Приоритетные направления развития школы:

- мировое качество и конвертируемость образования;
- индивидуальное образование и развитие способностей;
- профилизация обучения через углубленное изучение предметов естественно-математического цикла;
- изучение казахского языка как государственного;
- триединство языков;
- информационно-коммуникационная инфраструктура.

Школы обучают казахскому, русскому и английскому языкам и используют все три языка для преподавания других учебных дисциплин в образовательной программе.

Новая интегрированная программа по химии предполагает обучение, начиная с 6 класса. В ней приводится содержание курса химии для основной и старшей школы в рамках реализации 12-летнего образования. Особо подчеркивается значение химии в образовательном процессе, создающей все предпосылки для формирования всесторонне развитой и творчески мыслящей личности.

Учебная программа нацелена на глубокое понимание сущности химических процессов на основе знания законов природы, необходимых при решении проблем, оценке критических ситуаций, для эффективной коммуникации в различных формах. Она раскрывает взаимосвязь принципов производства химических продуктов с экологическим равновесием и красотой природы.

С точки зрения трехязычной политики химия в 6-х и 7-х классах будет обучаться на первом языке. В классах с 8-го по 10-ый обучение химии будет вестись на двух языках с использованием командного метода преподавания на первом и английском языке. В старшей школе химия будет обучаться на английском языке.

Педагогические стратегии в химии:

- выслушивание мнения учащегося и признание имеющегося у него опыта знаний и умений с целью их дальнейшего развития;
- стимулирующее и углубленное обучение учащихся с помощью тщательно подобранных заданий и выражения деятельности;
- принятие таких стратегических решений, которые будут способствовать достижению общих целей;
- формирование исследовательских навыков с экспериментальным подтверждением теоретических положений;
- развитие умений работать с информацией, необходимой для исследовательской работы;
- оценивание с целью поддержания обучения учащихся;
- поощрение активности в обучении и самостоятельной работы;
- развитие навыков критического мышления учащихся;
- использование всех видов деятельности обучения в классе;
- проведение учителем демонстрационных работ и включение практических работ учащихся.

В программе по химии предусмотрено формирование уважения к разным культурам и подходам путем обсуждений глобальных проблем, актуальность которых выходит за рамки отдельных стран:

Химия и глобальные экологические проблемы, сохранение естественного баланса;

Развитие химической промышленности и безопасность жизни;

Ядерное оружие и безопасность человечества;
Глобальное потепление: угрозы и возможности;
Нравственный аспект производства генномодифицированных продуктов.

В учебной программе по химии предусматривается развитие у учащихся навыков использования информационно-коммуникационных технологий (ИКТ). Применение ИКТ на уроках химии предполагает:

- поиск информации с помощью веб-ресурсов;
- создание и сбор данных с использованием data logger (регистраторы данных) и компьютеров;
- управление данными с помощью электронных таблиц и графических приложений;
- использование программного обеспечения виртуальной лаборатории;
- использование методов моделирования для изучения химических процессов;
- презентация работ с использованием программного обеспечения;
- использование интерактивной доски в пользу методов активного обучения.

На уроках химии стимулируется и поддерживается среда для развития различных форм коммуникаций, благодаря которым учащийся приобретает уверенность в самовыражении таких компонентов языка, как говорение, слушание, письмо и чтение. Например, оформление отчета по результатам экспериментальной работы способствует выработке навыков письма, а объяснение собственного подхода к решению расчетно-практических задач – навыков говорения.

Знания по предмету организованы по разделам обучения (Таблица – 1). Разделы далее разбиты на подразделы, в которых описываются темы, навыки обучения. Подразделы, если они выражены в виде ожидаемых результатов, формируют цели обучения предмета.

Таблица 1 - Разделы программы «Химия вокруг нас»

| |
|---|
| Раздел Программы – Химия вокруг нас |
| Подраздел 1 – Классификация веществ Учащиеся должны знать типы дисперсных систем: эмульсии, пены, порошки, золи, их характеристики и отличия от истинных растворов. Учащиеся должны уметь экспериментально распознавать и знать способы получения дисперсионных систем (визуально, микроскоп). |
| Подраздел 2 – Химия Земли Учащиеся должны знать состав и названия руд и минералов, расположение их месторождений в Казахстане. Учащиеся должны объяснять способы получения ценных компонентов из природного сырья, основываясь на методах конкретного производства. Учащиеся должны уметь решать задачи производственного характера. |
| Подраздел 3 – Химия углерода и его соединений Учащиеся должны знать об аллотропных модификациях углерода. Учащиеся должны понимать основы углеродных нанотехнологий. Учащиеся должны уметь объяснять применение наноматериалов в природе и технике |

Раздел «Химия вокруг нас» знакомит учащихся с химией Земли, где они на примере горных пород и минералов изучают хронологию геологических событий, условия формирования ландшафта, химический состав земной коры. Применяя эти знания, учащиеся смогут в лабораторных условиях моделировать процессы, глубже проникая в понимание коллоидно-химических процессов и явлений. Так как коллоидная химия имеет отношение к реальным телам и является отражением реальных процессов материального мира. Она также играет важную роль в изучении живых объектов. Знание коллоидной химии помогает в решении проблем повседневной жизни с точки зрения использования продуктов питания, бытовой химии, медикаментов и охраны безопасности жизнедеятельности. Учащиеся 6 классов будут иметь представление о пищевых продуктах и их сочетаниях, о предметах бытовой химии и правилах безопасности при работе с ними. На лабораторных занятиях по химии предусмотрена работа с приборами, определяющими качество пищевых продуктов или состав крови в организме человека. Изучение химического состава организма человека продолжается и в последующих классах (Таблица 2).

Таблица 2 – Изучение химического состава организма человека

| 6 класс | 7 класс | 8 класс | 10 класс |
|--|--|---|---|
| Воздух. Озон. Источники загрязнения окружающей среды. | Горные породы и геологический цикл | Вода | Синтетические полимеры - пластики |
| -знать состав воздуха; - объяснить значение озонового слоя для жизни на Земле; - исследовать степень загрязнения водоемов и воздуха. | - понимать термин “геологический цикл” - понимать разницу между осадочными, метаморфическими и вулканическими породами -знать основы добычи металлов из руд - знать, какими минеральными и природными ресурсами богат Казахстан и где они добываются - моделировать процессы добычи полезных ископаемых и понимать связь с промышленными процессами - изучить влияние добычи природных ресурсов на окружающую среду | - понимать структуру воды -знать точку кипения воды как критерий чистоты и уметь определять ее - знать об уникальных свойствах воды и ее значение для жизни -понимать распространенность воды в природе - знать и понимать круговорот воды в природе - знать об опасностях вследствие загрязнения воды | - исследовать широкий спектр свойств "пластиковых" материалов, необходимых в современном мире - оценить длительность срока службы пластиков - понимать, что экологические проблемы могут быть устранены за счет биоразлагаемых пластиков. |

В программе химии для старшей школы продолжается усвоение основ коллоидной химии. Например, в процессах добычи и вытеснения нефти. Кроме того, изучаются аналитические методы анализа, в частности, методы хроматографии (таблица 3).

Таблица 3 – Аналитические методы в программе химии для старшей школы

| Аналитические методы | | | |
|--|-----------------|--|--|
| Рекомендованные предварительные знания | | | |
| Данный блок является относительно самостоятельным: его можно вводить в любую часть схемы по желанию преподавателя. Требуется минимальный уровень предварительных знаний, однако, желательно проводить его после блока «Строение атома». | | | |
| Контекст | | | |
| Точные методы анализа являются важной частью современной жизни - от криминалистики до качества пищи. Данный блок представляет современные инструментальные методы анализа. Будет полезно провести небольшую практическую работу и посетить университетскую аналитическую лабораторию, либо другую лабораторию, используемую в коммерческих целях с тем, чтобы учащиеся могли увидеть оборудование по эксплуатации, а также понаблюдать, как они применяются. | | | |
| Языковые цели для курса химии в данном блоке | | | |
| Предметная цель | Языковая цель | Предметная лексика и терминология | Полезные фразы для ведения диалога / письма |
| Учащиеся могут: | Учащиеся могут: | анализ, криминалистический, хроматография, хроматограмма, молекулярный пик | Контрольной точкой является... Я могу рассчитать химический сдвиг путем ... Если химический сдвиг является... то он возможно содержит... Я думаю, вещество есть... и доказательством этому является ... |
| Краткое содержание | | | |

| Блок начинается с обсуждения потребности в проведении анализа и требований. Ставится вопрос обеспечения чистых проб для аналитической аппаратуры, используется хроматография как частичное решение проблемы. Повторяется масс-спектрометрия, вводятся понятия инфракрасной и ЯМР-спектроскопии. Учащиеся занимаются анализом спектров на простом уровне. | | | | |
|--|--|---|--|---|
| См. Программу предмета | Цели обучения | Рекомендуемые виды деятельности | Рекомендации по методике преподавания | Источники обучения |
| | | Прим. Интерес учащихся к данной теме можно повысить за счет проведения аналитических исследований на реальных примерах. Будет полезней, если вместо иллюстраций в книгах вы предоставите учащимся копии фактических спектров. | | |
| | <ul style="list-style-type: none"> - понимание значимости аналитических методов в современной химии - повторение предыдущей работы по хроматографии и понимание газо-жидкостной хроматографии и как ее сложного вида - понимание значимости газо-жидкостной хроматографии и в качестве предшествующего метода анализа | <p>обсуждение криминалистического анализа или контроля качества в пищевом производстве</p> <p>проведите «мозговой штурм» для учащихся по вопросам хроматографического анализа.</p> <p>проведите хроматографию стекла, попросите учащихся вывести различные компоненты с целью приготовления насыщенных растворов. Обсудите газо-жидкостную хроматографию и сферы ее применения.</p> | <p>уметь работать с очень малыми образцами, без их разрушения и т.д.</p> <p>разделить образцы, смеси и т.д.</p> <p>при желании учащиеся могут посмотреть и проанализировать хроматограммы.</p> | <p>отличное видео Королевского химического общества (особенно если учащиеся не могут увидеть современные инструменты газовой хроматографии): http://www.youtube.com/watch?v=08YWhLTjlf0&feature=relmfu</p> <p>отличное видео Королевского химического общества (особенно если учащиеся не могут увидеть современные инструменты жидкостную хомотаграфию): http://www.youtube.com/watch?v=kz_egMtdnL4&feature=relmfu</p> <p>можно найти также другие видеоролики по различным типам и сферам применения хроматографии.</p> |

Коллоидная химия занимает особое место в естественнонаучном образовании учащихся «Назарбаев Интеллектуальные школы». Она представляет химию не абстрактной наукой, а подчеркивает ее прикладной характер, что делает процесс обучения интересным и увлекательным. Практика все время выдвигает новые задачи, среди которых создание материалов с определенными, заранее заданными свойствами, используемых во всех областях науки, промышленности и сельского хозяйства. Коллоидная химия вносит решающий вклад в развитие научно-технического прогресса и находится в постоянном развитии и самосовершенствовании. Увеличение объема элементов коллоидной химии в школе определяет ее межпредметный характер и помогает раскрыть всю полноту многообразия веществ и материалов и область их применения в практических целях.

Изучению коллоидной химии отводится особая роль в образовательных программах школ нового типа в связи с развитием нанохимии и нанотехнологии.

Инновационная исследовательская деятельность проводится в научных школах химии и инженерии Назарбаев Университета, ставшим флагманом казахстанского образования. Академические и исследовательские программы университета разработаны в сотрудничестве с лучшими высшими учебными заведениями мира. Такой курс развития соответствует требованиям времени и стремлению учащихся Назарбаев Интеллектуальных школ стать интеллектуально развитыми и гармоничными во всех отношениях.

Особая роль принадлежит Назарбаев Университету в распространении и обмене опытом с ведущими высшими учебными заведениями страны. Например, богатый опыт преподавания коллоидной химии имеется на факультете химии и химической технологии КазНУ имени аль-Фараби. Здесь также проводится обширная научная работа по самым актуальным проблемам, результаты которой находят практическое приложение при очистке сточных вод, защите атмосферы и почв, обогащении руд и т. д.

Ш.Р. Амриева, А.С. Молдыбаева

«Назарбаев Зияткерлік мектептері» дербес білім беру ұйымындағы коллоидтық химияны оқытудың жаңа моделі

Бұл мақалада "Назарбаев Зияткерлік мектептер" АБҰ-да Кембридж университетінің Халықаралық емтихандық кеңесімен бірлесе жасалған химия пәні бойынша жаңа интеграцияланған бағдарлама туралы айтылады.

Кілттік сөздер: инновациялық моделі, жаратылыстану ғылыми білім беру, оқу бағдарламасы, тілдік мақсаты, коммуникациялар.

Sh.R. Amrieva, A.S. Moldybaeva

New model of study of colloid chemistry in AEO «Nazarbayev Intellectual schools»

The article discusses a new integrated chemical program developed by AEO «Nazarbayev Intellectual Schools» in cooperation with University of Cambridge International Examinations.

Keywords: innovation model, science education, curriculum, language objectives, communication.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| <i>Мусабеков К.Б.</i> Развитие коллоидной химии в Казахстане..... | 3 |
| <i>Мансуров З.А.</i> Синтез наноматериалов в процессах горения..... | 9 |
| <i>Аминов С.Н., Шарипов А.Т., Асланова Ю.Г., Райымхужаева Д.О.</i> Коллоидно–химические аспекты улучшения дисперсности и противовоспалительной эффективности простой серной мази..... | 15 |
| <i>Шайхутдинов Е.М., Мусабеков К.Б., Абдиев К.Ж., Женисова А.Ж.</i> Поверхностная активность сополимеров на основе 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и винилбутилового эфира..... | 20 |
| <i>Айдарова С.Б., Шарипова А.А., Мусабеков К.Б., Исахов М.О., Миллер Р.</i> Эллипсометрическое исследование смешанных адсорбционных слоев полиаллиламиногидрохлорида с додецилсульфатом натрия на границе раздела фаз вода/воздух..... | 24 |
| <i>Селиверстова Е.В., Ибраев Н.Х., Кудайбергенов С.Е.</i> Свойства ленгмюровских монослоев на основе органорастворимого комплекса катионный полиэлектролит - анионный ПАВ и органических красителей..... | 29 |
| <i>Мун Г.А., Уркимбаева П.И., Калдыбеков Д., Бакытбеков Р., Шайхутдинов Е.М.</i> Особенности взаимодействия ионных поверхностно-активных веществ с термочувствительными гидрогелями..... | 33 |
| <i>Хамраев С.С., Алимов А.А., Эшметов Р.Ж.</i> Кинетические исследования для оптимизации условий синтеза деэмульгатора «КД»..... | 37 |
| <i>Курбанбаева А.Э., Ахмедов У.К., Зайнутдинов А.С.</i> Влияние системы CO ₂ +ПАВ на свойства высоковязкой нефти..... | 41 |
| <i>Әкімбаева Н.О., Әнуарбекова И.Н., Асылханов Ж.С., Ермагамбетов Р.Р., Ержанов Қ.Б.</i> Екіншілік аминдер негізінде жаңа беттік активті заттарды іздестіру..... | 44 |
| <i>Балықбаева Г.Т., Ерімбетов К.А., Мұсабеков К.Б., Түсіпбаев Н.Қ., Маликова Ф.М.</i> Термиялық - қышқылдық активтелген бентонит сазынан метацидтің десорбциялануы..... | 47 |
| <i>Құдайбергенова Б.М., Бейсебеков М.М., Иминова Р.С., Қайралапова Г.Ж., Жұмағалиева Ш.Н., Бейсебеков М.Қ., Әбілов Ж.Ә.</i> Поливинил спирті негізіндегі криогельдердің қасиеттерін зерттеу..... | 51 |
| <i>Тулегенова Г.У., Мусабеков К.Б., Адильбекова А.О.</i> Исследование взаимодействия метацида с карбоксилсодержащими соединениями..... | 54 |
| <i>Ахмедов У.К., Курбанбаева О.Э.</i> Свойства гидрогелей, формируемых в присутствии ненасыщенных углеводоэфиров..... | 58 |
| <i>Ахмедов У.К., Мавлянқариева А.А., Зайнутдинов А.С.</i> Редкощитые гидрогели на основе углеводоэфиров и акриловой кислоты..... | 61 |
| <i>Халманов А.Т.</i> Исследование различных состояний атомов методами высокочувствительной лазерной спектроскопии..... | 65 |
| <i>Демеев Б.Б., Нурманова Р.А., Калтаев Н.А., Наурызбаев М.К.</i> Получение ультрадисперсных порошков меди электролизом в присутствии ПАВ в электролите..... | 69 |
| <i>Есімова О.А., Қумарғалиева С.Ш., Мусабеков К.Б.</i> Эмульсиялардың тұрақтылығына метацид негізіндегі композициялардың әсері..... | 76 |
| <i>Бектурганова Н.Е., Керимкулова М.Ж., Мусабеков К.Б., Кусаинова Ж.Ж.</i> Способ получения композиционного водоугольного топлива..... | 80 |
| <i>Викторов В.В., Белая Е.А., Сериков А.С.</i> Влияние NiO на фазовый переход анатаз-рутил в диоксиде титана (IV)..... | 85 |
| <i>Тоштай Қ., Мұсабеков Қ.Б., Құмарғалиева С.Ш.</i> Күкірттің құрылымдануына анионды беттік-активті заттың әсері..... | 91 |
| <i>Mutaliyeva B.Zh., Madybekova G.M., Aidarova S.B., Isayeva A.B.</i> Colloid-chemical properties of polyelectrolytic materials composition..... | 94 |
| <i>Мадыбекова Г.М., Муталиева Б.Ж., Айдарова С.Б., Сыздықбаева Р.Г.</i> Деэмульгирование водонефтяных эмульсий полимерными композициями..... | 98 |
| <i>Stamkulov N.Sh., Mussabekov K.B., Aidarova S.B., Lucham P., Kumargaliev S. Sh, Kenzhebekov A.</i> | |

| | |
|--|-----|
| Stabilization of oil in water emulsions by compositions of oil soluble surfactants and water soluble polyelectrolyte..... | 102 |
| <i>Молодкина Л.М., Голикова Е.В., Дудкина Ю.В., Бареева Р.С.</i> Коллоидно-химические характеристики золя, приготовленного на основе нанопорошка γ - Al_2O_3 | 107 |
| <i>Новикова Н. А., Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М.</i> Роль структурной компоненты энергии взаимодействия частиц в устойчивости монодисперсного золя кремнезема в растворах NaCl..... | 112 |
| <i>Алимбекова Г.К., Айдарова С.Б., Кумаргалиева С.Ш., Мусабеков К.Б., Декани И.</i> Тонкие пленки на основе магнитных наночастиц..... | 117 |
| <i>Дюсенгалиев К.И., Сериков Т.П., Кулбатыров Д.К., Шахманова А.К., Мендыбаев Р.Г., Дюсенгалиев А.К., Куангалиев З.А.</i> Получение несимметричных дисульфидов на базе метилтиола – пример использования нано-структуры элементной серы..... | 121 |
| <i>Гурин А.Н., Буркитбаев М.М., Чакрова Е.Т., Медведева З.В., Морозова Т.В.</i> Изучение разделения изотопов лутеция и иттербия методом цементации..... | 124 |
| <i>Антонов А.Ю., Машенцева А.А., Горин Е.Г.</i> Особенности первичной функционализации и анализа поверхности ПЭТФ нанопористых трековых мембран..... | 130 |
| <i>Кулбаева Ж.Н., Кудреева Л.К., Сутиева Ж., Серикбаев Б.А.</i> Шунгит электродында қышқылды электролиттерде перренат-иондардың электрохимиялық күйі..... | 135 |
| <i>Коржынбаева К.Б., Декани И., Мусабеков К.Б., Тажимаева С.М., Болатова Д.К.</i> Структура магнитных нанокмпозитов глинистых минералов..... | 138 |
| <i>Измайлова Н.Л., Лоренцсон А.В., Чернобережский Ю.М.</i> Коагуляционные взаимодействия частиц микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и TiO_2 в водных растворах $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ | 142 |
| <i>Ахмедов У.К., Собиржанов Р.Р.</i> Коллоидно-химические технологии удаления азота и фосфора из сточных вод..... | 145 |
| <i>Музыкабаева Ш.А., Мусабеков К.Б., Айдарова С.Б., Таубаева Р.С.</i> Очистка шахтных вод горнорудной промышленности от ионов тяжелых металлов бентонитовой глиной | 151 |
| <i>Асанов А.А., Матниязова Г.К.</i> Флокуляционное осветление природных и производственных мутных вод в присутствии карбоксид- или амин- и амидсодержащих полиэлектролитов..... | 155 |
| <i>Балыкбаева Г.Т., Еримбетов К.А., Маликова Г.М., Мусабеков К.Б.</i> Очистка сырдарьинской воды от патогенных бактерий бентонитовыми глинами..... | 159 |
| <i>Ши-сянь В.В., Жумаева Д.Ж., Эшметов И.Д., Агзамходжаев А.А.</i> Очистка сточных вод от неорганических примесей и нефтепродуктов угольными адсорбентами..... | 163 |
| <i>Артыкова Д. М-К., Мусабеков К.Б.</i> Структурно-механическая модификация поверхности частиц гидросуспензии коскудыкского каолинита..... | 166 |
| <i>Тажимаева С.М., Мусабеков К.Б., Жубанова А.А.</i> Коллоидно-химические свойства биологических дисперсий..... | 170 |
| <i>Широкова И.Ю., Кучук В.И., Панкова Г.А., Меньшикова А.Ю., Шевченко Н.Н.</i> Разработка методов синтеза субмикронных латексов с заданными поверхностными свойствами для применения в биотехнологии..... | 176 |
| <i>Бареева Р. С., Молодкина Л. М.</i> Поверхностные свойства коллоидов мочи здоровых людей и больных мочекаменной болезнью..... | 181 |
| <i>Курбанбаева А.Э.</i> Коллоидно-химические свойства водных растворов биосурфактантов..... | 185 |
| <i>Татыханова Г.С., Сеитов А.С., Нурадже Н., Кудайбергенов С.Е.</i> Получение и свойства органорастворимых комплексов полиэлектролит-ПАВ..... | 189 |
| <i>Оразымбетова А.Б., Тажимаева С.М., Мусабеков К.Б., Буркитбаев М.М.</i> Особенности адсорбции ионов металлов на иммобилизованных клетках <i>Rhodotorula glutinis</i> | 193 |
| <i>Бейсебеков М.М., Иминова Р.С., Кайралапова Г.Ж., Кудайбергенова Б.М., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А.</i> Органо-минеральные носители лекарственных веществ..... | 197 |
| <i>Таныбаева А.Қ., Тәжібаева С.М., Мұсабеков К.Б., Қоқанбаев Ә.Қ., Байменова Ұ.С., Битемирова А.Е.</i> Сорбит қатысында агар-қауын езбесі сірнелерін алу..... | 202 |
| <i>Оспанова Ж.Б., Мусабеков К.Б., Токтарбай Ж., Исахов М., Кобланова О.Н.</i> Получение новых пенообразователей на основе кератина шерсти..... | 206 |
| <i>Народ А., Саршешева А.М., Бейсебеков М.М., Кайралапова Г.Ж., Иминова Р.С., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А.</i> Глинистые композиты полиакрилатов как сорбенты ионов тяжелых металлов..... | 209 |
| <i>Қоқанбаев Ә.</i> Коллоидтық химиядан қазақша терминдердің пайда болуы, қалыптасуы және кемелденуі..... | 214 |

| | |
|--|-----|
| <i>Адилбекова А.О., Оспанова Ж.Б., Омарова К.И.</i> «Полимер құрамды дисперстік жүйелер» элективті курсының қалыптастырудың ерекшеліктері..... | 216 |
| <i>Балықбаева Г.Т., Дәрмағамбет К.Х., Төлегенова Г.Ө., Құсаинова Ж.Ж.</i> Интербелсенді оқыту әдістерін оқу процесінде қолдану..... | 219 |
| <i>Амриева Ш.Р., Молдыбаева А.С.</i> Новая модель обучения коллоидной химии в АОО «Назарбаев Интеллектуальные школы»..... | 222 |

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ В ЖУРНАЛ «ВЕСТНИК КАЗНУ»

Редакционная коллегия просит авторов при подготовке статей для опубликования в журнале «Вестник КазНУ» (серия химическая) руководствоваться следующими правилами.

Условия размещения публикаций в журнале

Для публикации в журнале «Вестник КазНУ» принимаются статьи на казахском, русском и английском языках, содержащие ранее не опубликованные проблемные, обзорные, дискуссионные статьи в области химических наук, где освещаются результаты фундаментальных и прикладных исследований. А также публикуются рецензии, хроники научной жизни и мн. др.

К оформлению статей предъявляются следующие требования

Объем статьи, включая список литературы, таблицы и рисунки с подрисуночными надписями, аннотации, не должен превышать 10 страниц печатного текста. Минимальный объем статьи для серии химической — 6 страниц. В редакцию необходимо представить электронную версию статьи в полном соответствии с распечаткой. Имя файла должно начинаться фамилией первого автора на латинице (например, Ivanov.doc(rtf)); Страницы статьи должны быть пронумерованы. Указывается код по УДК.

Структура статьи: Статья должна быть разбита на разделы: Введение, Эксперимент, Результаты и Обсуждение, Заключение, Ссылки, Таблицы, Рисунки, Подписи к рисункам.

Текст должен быть набран в программе Word любой версии, представляется на CD или другом носителе либо отправляется по электронной почте. Шрифт текста — Times New Roman, формат бумаги А4 (210*297 мм), размер кегля — 12 пт. Межстрочный интервал — одинарный. Выравнивание по ширине. Абзацный отступ — 0,8 см. Поля верхнее — 2, нижнее — 2, левое — 2, правое — 2. Гарнитура нормальная.

В таблицах, рисунках, формулах не должно быть разночтений в обозначении символов, знаков. Рисунки должны быть четкими, чистыми. На рисунки и таблицы в тексте должны быть ссылки.

В тексте число формул должно быть минимальным. Формулы должны быть набраны в соответствующем редакторе (для математических и химических формул). Таблицы должны быть озаглавлены, не допускается наличия в них пустых граф. Условные сокращения и символы следует пояснять в примечании.

Иллюстративные материалы представляются в форматах: для фото, рисунков — tiff или jpeg (300 dpi для черно-белых и цветных); графики, диаграммы, схемы и т.п. — exls, cdr. Иллюстрации могут размещаться по тексту. Подрисуночные подписи даются отдельным списком, в конце статьи.

В конце статьи рукопись подписывается всеми авторами.

Список литературы должен состоять не более чем из 20 наименований, и оформляется в соответствии с ГОСТ 7.1–2003 «Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления». Ссылки на источники в тексте статьи даются только в квадратных скобках (без цитирования [12], при цитировании или пересказе авторского текста [12, с. 29]). Нумерация ссылок в статье производится по порядковому номеру источника в приставленном списке литературы. Архивные материалы в список не включаются, ссылки на них помещаются в тексте в круглых скобках. При использовании в статье источников из электронных ресурсов или удаленного доступа (Интернета) в списке литературы приводится библиографическая запись источника и ссылка на сетевой ресурс с полным сетевым адресом в Интернете. Желательно указывать дату обращения к ресурсу.

НАПРИМЕР (библиографические сведения условны):

Для книг: Фамилии и инициалы авторов. Заглавие. — Сведения о повторности издания. — Место издания: Издательство, Год издания. — Количество страниц.

Например: Ильин В.А., Позняк Э.Г. Линейная алгебра. — 3-е изд. — М.: Наука, 1984. — 294 с.

Для статей из журналов: Фамилии и инициалы авторов. Название статьи // Заглавие издания. (Серия). — Год издания. — Том, Номер. — Страницы.

Например:

Панчук Д.А., Садакбаева Ж.К., Пуклина Е.А. и др. О структуре межфазного слоя на границе металлическое покрытие–полимерная подложка // Российские нанотехнологии. — 2009. — Т. 4, № 5-6. — С. 114–120.

Шамбилова Г.К. Влияние деформирования на скорость отверждения олигомеров // Вестн. Карагандинского ун-та. Сер. Химия. — 2010. — № 2(58). — С. 17–20.

Для материалов конференций, сборников трудов и т.д.: Фамилии и инициалы авторов. Название статьи // Заглавие издания: Вид издания. — Место, год издания. — Том, Номер. — Страницы.

Например:

Бакиров Ж.Б. Исследование закритического прогиба пластин с учетом случайных факторов // Строительство: Тр. КарГТУ. — Вып. 1. — Караганда: Изд. КарГТУ, 1996. — С. 171–174.

Касенов Б.К., Ашляева И.В. О термодинамических свойствах арсенатов щелочноземельных металлов // Физико-химические исследования строения и реакционной способности вещества. — Караганда, 1988. — С. 124–131.

Аннотации на казахском, русском и английском языках, где описывается предмет и выводы по статье, должны отвечать требованиям информативности, содержательности и качеству перевода (7–8 строк). Объем аннотации не более 200 слов. Аннотация не требуется при публикации рецензий, отчетов о конференциях и подобных информационных материалов.

Сведения об авторах

К рукописи прилагаются:

1) справка о каждом из авторов статьи с указанием фамилии, имени, отчества; ученой степени; ученого звания; основного места работы; должности; домашнего, служебного или мобильного телефонов; электронного и почтового адресов (для связи с редакцией);

2) для магистрантов, аспирантов и соискателей — выписка из протокола заседания кафедры, заверенная в деканате и руководителем темы;

3) информация о том, кому из соавторов следует адресовать вопросы ответ редактора и/или направлять корректуру.

Все статьи, поступившие в редакцию, рецензируются. При необходимости статья может быть возвращена автору на доработку. Датой поступления статьи считается дата получения редакцией ее окончательного варианта. Редакция оставляет за собой право внесения в текст редакторских изменений, не искажающих смысла статьи.

Статьи публикуются по мере поступления.

Пример оформления статьи

УДК

По центру приводятся:

- Фамилии и инициалы авторов (напр.: И.В.Иванов, С.П.Крылов)
- Полное название учреждения, которое представляет автор (с указанием города). Если авторы из разных учреждений, то соответствие между автором и учреждением устанавливается надстрочными индексами, например:

И.В. Иванов ¹, С.П. Крылов ²

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби;

²Институт проблем горения

- Электронный адрес.
- Название статьи (полужирное написание) печатается на том языке, на котором написана статья

- Аннотация
- Статья
- Литература
- В конце статьи приводится перевод на двух остальных языках (по очереди) названия статьи, Ф.И.О. авторов и аннотации (размер шрифта на 2 кегеля меньше, чем основной).
- Сведения об авторах