

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

3 (411)

МАМЫР – МАУСЫМ 2015 ж.

МАЙ – ИЮНЬ 2015 г.

MAY – JUNE 2015

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы :

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і :

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Манташян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Баешов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://наука-нанрк.kz / chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkibayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 108 – 115

**OBTAINING OF CRYOGELS BASED ON PVA AND JELATIN
AND RESEARCH THEIR SORPTION PROPERTIES**

**A. A. Nakipekova, B. M. Kudaybergenova,
R. S. Iminova, Sh. N. Zhumagalieva, M. K. Beysebekov**

Kazakh national university named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: aidana_nakipekov@mail.ru

Key words: PVA, gelatin, cryogel, sorbent, sorption.

Abstract. In this work discusses methods for obtaining composite cryogels for use as a sorbent of heavy metalions. The specifics of this problem for Kazakhstan is not in short supply of water resources, as wellin their pollution. Were obtained composite cryogels based on polyvinyl alcohol and gelatin in different proportions. Selection of the initial material is due to the availability and environmental safety. Given the importance of

information on the mechanism of sorption for practical use of materials, were investigated the regularities of sorption ions of copper (II), nickel (II), iron (II), cadmium (II) and lead (II) from solutions of different concentrations of PVA-gelatin cryogel. During the cryogenic treatment of the polymer composition obtained macroporous cryogel which might be used as a sorbents. Also were investigated swelling and sorption properties of cryogel-sorbent relative to heavy metal ions. Influence of time and pH on sorption magnitude was studied and desorption properties, surface morphology, structural characteristics of composite cryogel – sorbent were considered. Capacity for sorption of adsorbents depends on magnitudes of specific surface of sorbent and volume of obtained porous. It has been established that the contribution to the overall rate of sorption process depends on chemical interaction of metal ions with functional groups of the sorbent. They have high thermal stability, significant water absorption, little affected by changes in external conditions – the ionic strength and the value of the pH value of the sorption, high biocompatibility, mechanical strength sufficient. Obtained cryogels were compared with each other and found the best samples for use as sorbents.

УДК 66.095.26 : 544.022.84

ПОЛУЧЕНИЕ КРИОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПВС И ЖЕЛАТИНА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

А. А. Накипекова, Б. М. Кудайбергенова,
Р. С. Иминова, Ш. Н. Жумагалиева, М. К. Бейсебеков

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

Ключевые слова: ПВС, желатин, криогель, сорбент, сорбция.

Аннотация. В работе рассмотрены методы получения композиционных криогелей для использования в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов. Специфика этой проблемы для Казахстана заключается не в дефиците водных ресурсов, а в их загрязнении. В ходе исследований были получены композиционные криогели на основе поливинилового спирта и желатина в разных соотношениях. Выбор начальных материалов обусловлен доступностью и экологической безвредностью. Принимая во внимание важность информации о механизме сорбции для практического использования материала, исследованы закономерности сорбции ионов меди (II), никеля (II), железа (II), кадмия (II) и свинца (II) из растворов разной концентрации ПВС-желатиновыми криогелями. Показано, что в ходе криогенной обработки полимерной композиции получается макропористый криогель, который может быть перспективным в качестве сорбентов. Исследованы набухающие и сорбционные свойства криогель-сорбента по отношению к ионам тяжелых металлов. Изучено влияние времени и pH на величину сорбции, а также рассматривались десорбционные свойства, морфология поверхности, структурные особенности композитного криогель-сорбента. Сорбционная способность адсорбентов зависит от величин удельной поверхности сорбента и размеров образовавшихся пор. Установлено, что вклад в общую скорость процесса сорбции вносит стадия химического взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбента. А также они обладают высокой термической стабильностью, значительным водопоглощением, незначительно изменяющимся при изменении внешних условий – ионной силы и величины водородного показателя раствора, высокой биосовместимостью, достаточной механической прочностью. Полученные криогели были сопоставлены друг с другом и выявлены наилучшие образцы для использования в качестве сорбентов.

Введение. Поступление тяжелых металлов в окружающую среду связано с активной деятельностью человека. Их основные источники – промышленность, автотранспорт, котельные, мусоросжигающие установки и сельскохозяйственное производство. Тяжелые металлы при избыточном попадании в объекты окружающей среды ведут себя как токсиканты и экотоксиканты [1, 2]. При этом к токсикантам относятся элементы и соединения, оказывающие вредное воздействие на отдельный организм или группу организмов, а экотоксикантами являются элементы или соединения, негативным образом действующие не только на отдельные организмы, но и экосистему в целом. Проблема очистки окружающей среды от тяжелых металлов и разработка сорбентов для этого с применением простых в оформлении и доступных методов синтеза является одной из актуальных задач [3-5].

Среди методов, применяемых для очистки сточных вод, сорбционная очистка воды является одним из наиболее эффективных способов удаления загрязнений тяжелыми металлами и при

многоступенчатой организации процесса способна обеспечить очистку воды до требуемого уровня. Поэтому разработка сорбентов для этого с применением простых в оформлении и доступных методов синтеза является одной из актуальных задач [6-8]. В связи с этим, в данной работе поставлена задача получения криоматериалов на основе синтетического полимера поливинилового спирта (ПВС) в сочетании с природным полимером желатином, а также дальнейшее исследование возможностей применения их в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов. Полимерными криогелями являются гелевые материалы, сформированные в неглубоко замороженных растворах полимерных или мономерных предшественников. Температура замораживания при неглубокой обработке не ниже нескольких десятков градусов от точки замерзания растворителя. Системы, полученные данной обработкой, представляют двухфазные системы, в которых поликристаллы твердой фазы играют роль порогенов, а объем оставшегося жидкого раствора формирует микрофазу – криогелевую матрицу для концентрирования растворенного вещества [9-12]. Вследствие экологической безвредности и нетоксичности криогели нашли широкое применение в биотехнологии, пищевой промышленности и медицине.

Экспериментальная часть

В качестве полимеров выбраны поливиниловый спирт и желатин. Принимая во внимание важность информации о механизме сорбции для практического использования материала, исследованы закономерности сорбции ионов меди (II), никеля (II), железа (II), кадмия (II) и свинца (II) из растворов разной концентрации ПВС-желатиновыми криогелями.

В лабораторных исследованиях использовался коммерческий образец поливинилового спирта со средней молекулярной массой $M_n = 85\ 000$ и степенью гидролиза 99%, желатин классификации «ч.д.а.», соли металлов для приготовления растворов. Исходные растворы тяжелых металлов с концентрацией 50 мкг/мл готовили растворением соответствующих навесок солей $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ Омарок «х.ч.» и «ч.д.а.» в дистиллированной воде.

Водные растворы полимеров готовили следующим образом: ПВС и желатин в массовом соотношении 9:1, 8:2, 7:3 в виде сухого порошка растворяли в определенном объеме дистиллированной воды при перемешивании, нагревали в водяной бане при температуре 70–90°C до полного растворения полимера. Далее, после образования гомогенной смеси оставляли образовавшийся гель остывать до комнатной температуры. После этого посуду с содержимым помещали в холодильную камеру и замораживали при $t = -20^\circ C$ в течение 24 часов. После чего следует извлечь и разморозить в течение суток при комнатной температуре.

Свойства композиционных криогенных материалов в большей степени будут зависеть от составляющих его компонентов, особенно, от их соотношений. В связи с этим, первостепенными являются исследования влияния соотношения исходных компонентов на такие параметры, как плотность и температура плавления полученных криогелей. Для измерения температуры плавления криогелей, мы получали криогели в цилиндрических прозрачных полиэтиленовых емкостях, затем сверху криогеля помещали стальной шарик диаметром равной диаметру емкости и опускали в водяную ванну, снабженную мешалкой (термостат). Температуру в термостате повышали постепенно со скоростью в пределах +0,1-0,4°C/мин. В процессе плавления криогеля шарик проходит через слой расплавленного геля на дно посуды и позволяет, таким образом, фиксировать температуру расплава полного объема геля. Температура плавления криогелей была измерена на 3 параллельных пробах, полученные данные были усреднены.

Для определения плотности криогелей в мерный цилиндр, с залитым 5 мл бензолом, погружали точную навеску доведенного до постоянной массы криогеля. При погружении криогеля в мерный цилиндр с бензолом уровень бензола поднимается на объем криогеля. Метод проводили на приборе определения плотности RADWAG (Польша).

Для определения протеканности жидкости через криогель, был получен криогель в 5 миллилитровом шприцеи исследовалась протеканность раствора медного купороса. С момента приливания раствора на криогель устанавливались время и длина пути пройденного раствора. По полученным данным была рассчитана скорость протекания жидкости по объему криогеля v (см/ч). Характеристики критерий представлены в таблице.

Проводимость, плотность и температура плавления
композиционных криогелей [ПВС – желатин] = 15%. $t_{\text{крио}} = -20^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{крио}} = 24$ ч

ПВС-Жел	9:1	8:2	7:3	ПВС 15%
v , см/ч	8,268	21,8426	58,4402	6,402
ρ , г/см ³	1,46	1,147	0,96	1,278
$t_{\text{пл}}$, $^{\circ}\text{C}$	78±1	82±1	88±1	82
v – скорость проводимости; ρ – плотность криогеля; $t_{\text{пл}}$ – температура плавления.				

Кинетику сорбции ионов тяжелых металлов криогелями ПВС-желатин изучали методом ограниченного объема. Для этого в емкости помещали 0,1 г сухого криогеля, заливали 50 мл раствора с концентрацией иона металла 50 мкг/мл и периодически перемешивая через определенные промежутки времени брали аликвоты и определяли содержание ионов соответствующего металла методом атомно-абсорбционной спектроскопии с помощью NtegraTHERMA, (Великобритания).

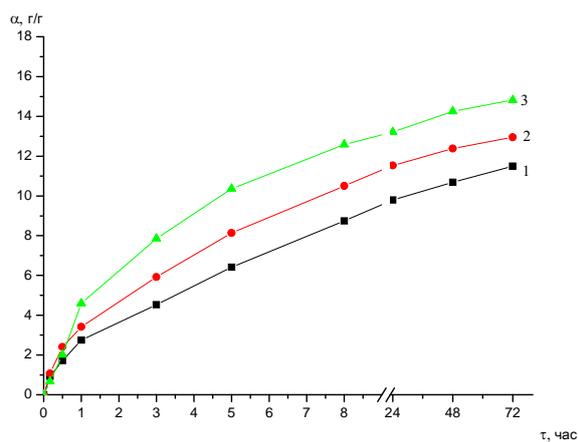
Обсуждение результатов

Известно, что криогели поливинилового спирта формируются в процессе замораживания – оттаивания концентрированных водных растворов полимера. Структура и свойства криогелей зависят от концентрации полимерного композита в исходной системе и его характеристик, от режимов криогенного воздействия. Увеличение числа циклов замораживания-оттаивания приводит к упрочнению криогеля. Кроме того, криогели ПВС обладают микро- и макропористостью, что обеспечивает свободный массоперенос веществ в объеме криогеля. Так как ПВС является неионогенным полимером, возможное взаимодействие между полимером и ионом металла осуществляется при помощи координационных связей. Сам ПВС в чистом виде не близок к природе металлов, и наличие микропор криогеля не достаточно чтобы удержать ионы металлов. Ионы металлов взаимодействуют с полимером координационно только по –ОН связям и образуют не устойчивый комплекс [13-15]. Для решения этого вопроса использовали природный полимер – желатин с многочисленными функциональными группами, которые в свою очередь, могут улучшить связь между полимером и ионами металлов.

Вклад в общую скорость процесса сорбции вносит стадия химического взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбента. При этом могут образоваться полимерные комплексы с тяжелыми металлами в виде хелатов и характер связей, а также устойчивость комплекса между макромолекулой и ионами металлов зависят от многих факторов. Существенное влияние на характер формирования комплексов оказывают строение полимерной цепи, природа функциональных групп, длина макромолекулы, pH раствора, объем ионов и степень окисления металлов, а также температура.

Одним из важнейших свойств гелевых сорбентов является их набухающая способность, так как скорость и степень сорбции определяется способностью сорбента расширяться или набуханием [16-20]. В результате проведенных исследований выявлена следующая закономерность: значения набухающей способности криогелей ПВС-желатин значительно ниже по сравнению с набухаемостью обычных физических гелей (рисунок 1). Например, для 10 и 15 % криогелей показатель набухания находится в пределах 7-15 г/г, в то время как для физического геля она составляет 20 г/г. Как и в случае обычных физических гелей, с увеличением содержания полимера в исходной смеси уменьшается набухающая способность геля, связанное с учащением полимерной сшивки за счет водородных связей. Как видно из рисунка 1, степень набухания криогелей ПВС-желатин с увеличением в исходной смеси желатина возрастает. Видимо полиамфолитный желатин способствует лучшему набуханию композиционной полимерной матрицы.

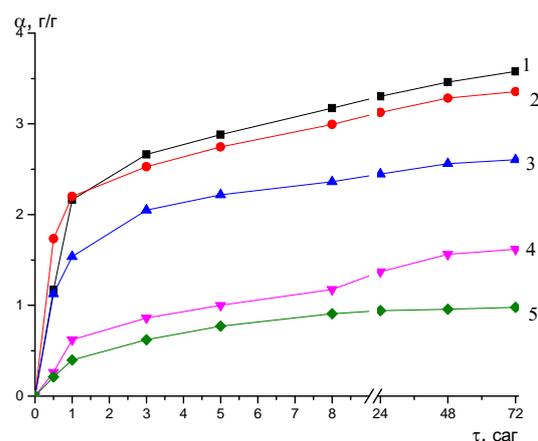
В растворах солей металлов наблюдается значительное уменьшение степени набухания криогелей (рисунок 2). Такое резкое снижение объемов криогелей (коллапс) может быть объяснено взаимодействием материала криогелей ионами металлов. Для более подробного объяснения этого явления рассмотрим природу криогеля. Желатин – природный полиамфолит с изоэлектрической



[ПВС : желатин] = 15%.

1 – (9:1), 2 – (8:2), 3 – (7:3)

Рисунок 1 – Кинетика набухания криогеля в воде



[ПВС : желатин] = 15%; ПВС : желатин = 7:3.

1 – Cd^{2+} , 2 – Cu^{2+} , 3 – Fe^{2+} , 4 – Ni^{2+} , 5 – Pb^{2+} .

$[\text{Me}^{2+}] = 50$ мкг/мл.

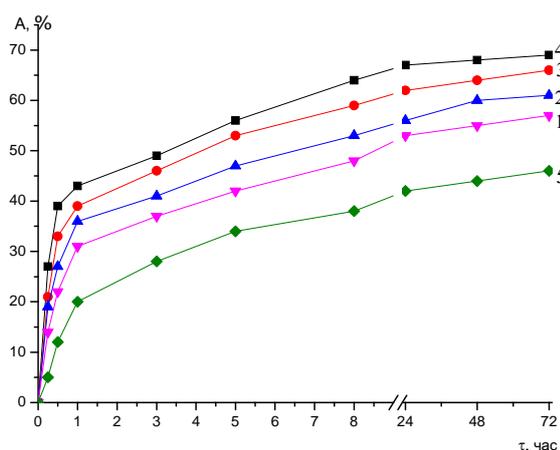
Рисунок 2 – Кинетика набухания криогеля в растворах металлов

точкой $pI = 4,8$, и имеет аминные и карбоксильные функциональные группы. При среде $pH > pI$, в том числе в водных растворах ($pH \approx 7$), часть карбоксильных групп ионизируется, а диссоциация аминогрупп подавляется.

Таким образом, в водных растворах желатин ведет себя как полианион с отрицательно заряженными группами COO^- . Приобретение композицией отрицательного заряда за счет желатина способствует электростатическому связыванию с катионом солей металлов с образованием комплекса, что приводит к снижению набухания криогеля. При этом как видно из рисунка 2, криогели ПВС-желатин показывают наименьшую набухающую способность в растворах ионов Ni^{2+} и Pb^{2+} . Вероятно, это зависит от атомной массы и радиуса ионов металлов. В целом, притом механизме взаимодействия вполне закономерно предположить, что изменение pH среды окажет на набухающую способность и на сорбцию металлов существенное влияние.

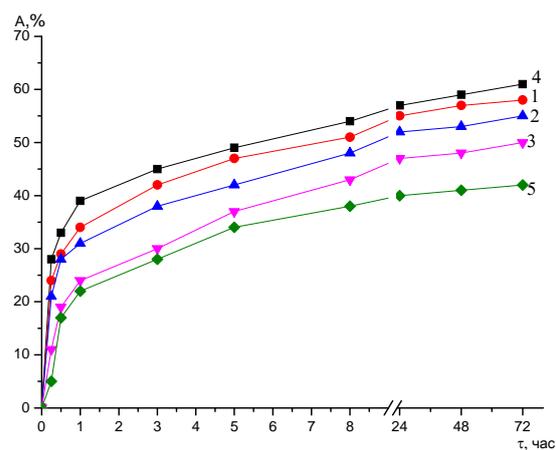
Изучение кинетики сорбции показало, что сорбция всех исследуемых ионов металлов на ПВС-желатиновых адсорбентах достигает максимального значения через 1-1,5 часа с начала перемешивания фаз. Равновесие сорбции устанавливается за одни сутки. Дальнейшее сорбирование не приводит к заметным изменениям в кинетике сорбции. Вероятно, это происходит за счет заполнения пор криогеля ионами металлов. Полнота ионного обмена сорбата с группами сорбента может зависеть от значения соотношений полимеров в криогеле. Поэтому при изучении кинетики сорбции было рассмотрено также влияние количества ПВС и желатина на полноту извлечения ионов металлов. Установлено, что ионы Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} наиболее полно извлекаются при соотношении 7:3, а ионы Pb^{2+} и Ni^{2+} извлекаются при 9:1 соотношения ПВС:желатин (рисунки 3, 4).

Судя о соотношениях компонентов в композиционном криогеле ПВС-желатин, можно сказать, что увеличение концентрации желатина в криогеле способствует повышению сорбции в отношении Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , что можно объяснить увеличением количества полианионов, связывающих катионы металлов. Все это в совокупности, усиливает связывание металлов с композицией, что приводит к росту сорбции. Кроме того, на сорбцию металлов оказывают влияние их координационные числа и радиусы атомов. Ионы металлов обычно имеют большее координационное число, чем ион водорода, который может координировать не более двух групп. Если сравнить сорбционную ёмкость криогелей для разных ионов металлов, то можно заметить что медь занимает первое место в ряду, затем расположены кадмий и железо, и самая низкая сорбируемость наблюдается в отношении свинца и никеля $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} \sim \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \sim \text{Pb}^{2+}$. Это можно объяснить разными координационными числами и радиусом ионов – меньшим в случае меди и большим для никеля и свинца. Если сравнить координационные числа ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} , координационное число железа равно 6, а у меди 4. В связи с этим, для насыщения ионов железа лигандами криогеля понадобится большее количество полимера.



(ПВС : желатин)
1 – (9:1), 2 – (8:2), 3 – (7:3), 4 – желатин, 5 – ПВС.

Рисунок 3 – Сорбция ионов Cu²⁺ 10%-ным криогелем



(ПВС : желатин)
1 – (9:1), 2 – (8:2), 3 – (7:3), 4 – желатин, 5 – ПВС.

Рисунок 4 – Сорбция ионов Pb²⁺ 10%-ным криогелем

С повышением содержания полимера в системе имеют место изменения общей морфологии криогелей, главным образом, в отношении регулярности их пористой структуры. Пористость полимерной матрицы полученных криогелей более отчетливо наблюдаются на снимках, полученных с помощью атомно-силового микроскопа с применением технологии трехмерного изображения (рисунок 5). Как видно из снимков АСМ криогелей, их структура отличается от таковых для криогелей чистых ПВС.

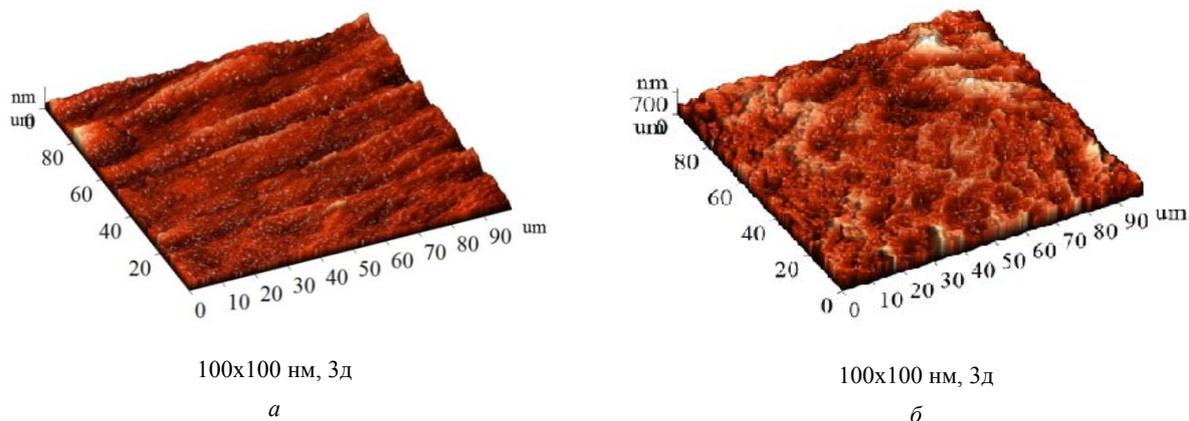


Рисунок 5 – Снимки АСМ: а) [ПВС] = 15%, б) ПВС : Желатин = [9:1]
 $t_{\text{крио}} = -20^{\circ}\text{C}$, $\tau = 24 \text{ ч}$

Обращает внимание тот факт, что на трехмерных изображениях композиционных криогелей ПВС-желатин поверхность материала выравнивается, наблюдается отсутствие острых выступающих участков. Также отчетливо видно образование более крупных пор и некоторая смазанность продольных трубчатых полостей, наблюдаемых в случае чистых криогелей ПВС. Характерной особенностью строения криогелей ПВС является наличие протяженных пор со средним сечением 0.18-0.26 мкм. Следствием того, что макропоры формируются на месте расплавленных кристаллов порообразователя (льда), взаимно соприкасающихся и ограничивающих размер друг друга, является взаимосвязанность пор между собой, а также примерно одинаковый размер пор в получаемом геле. Ионы металлов, внедренные в состав криогеля непосредственно в процессе криообработки, не имеют особого влияния на структуру криогеля, что наблюдалось в результате исследования всех образцов криогелей с помощью оптического микроскопа. Следует отметить, что в высококонцентрированных гелях (15 %-ные криогели) наблюдается более насыщенное распре-

деление ионов металлов в криогеле. Хотя при повышении концентрации ионов металлов в составе криогеля можно увидеть на отдельных участках большее кристаллообразование ионов металлов, которое приводит, частично, к неравномерной структуре.

Заключение. Полученные результаты показывают, что композиционные криогели на основе ПВС:желатина обладают сорбционной способностью по отношению к ионам тяжелых металлов, что обусловлено наличием функциональных групп, ответственных за ионный обмен. Криогели на основе ПВС и желатина имеют высокую степень пористости, обладают хорошей механической прочностью и стабильностью. Полимерные компоненты дополняют недостатки друг друга и улучшают свойства криогеля, в целом. Сравнительные данные сорбционных свойств наглядно показывают насколько усиливается сорбционная способность криогеля на основе ПВС при внедрении 3% желатина. Наиболее хорошими сорбентами из изученных нами являются сорбенты 15% криогеля в соотношении 9:1 и 7:3 ПВС-желатин соответственно для разных ионов металлов, поэтому требуют дальнейшего исследования их в качестве сорбентов тяжелых металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Неудачина Л.К., Петрова Ю.С., Засухин А.С. и др. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилаканом // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15, № 1. – С. 87-94.
- [2] Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // Успехи химии. – 2002. – 71. (6). – С. 560-585.
- [3] Патент RU 2252945. МКИ: C08L29/04, C08L101/14, C08J3/075, C07K17/04. Полимерная композиция для получения криогеля поливинилового спирта.
- [4] Алтунина Л.К., Манжай В.Н., Фуфаева М.С. Механические и теплофизические свойства криогелей и пенокриогелей, полученных из водных растворов поливинилового спирта // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 10. – С. 1689-1692
- [5] Lixing D., Kohshuke U., Sharif M.Sh., Kazuo Y. – Gelation of a new hydrogel system of atactic-poly(vinyl alcohol)/NaCl/H₂O // Polymer International. – 2002. – Vol. 51. – P. 715-720.
- [6] Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. – 1998. – Т. 67, № 7. – С. 641-655.
- [7] Фуфаева М.С. Формирование гетерофазных криогелей и пенокриогелей на основе водного раствора поливинилового спирта и регулирование их свойств: Автореф. Дис. канд. хим. наук. – Томск, 2013.
- [8] Oguz Okay. Polymeric Cryogels. Macroporous Gels with Remarkable Properties // Journal of sol-gel science and technology. – 2014. – Vol. 43. – I. 1. – P. 99-104.
- [9] Сироткина Е.Е., Погадаева Н.И., Фуфаева М.С. Криогель-сорбент на основе поливинилового спирта и железосодержащего осадка для удаления нефти и фенола из воды // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317, № 3. – С. 49-53.
- [10] Silvia Patachia^a* & Nicoleta Damian^a. Cryogels Based on Poly(Vinyl Alcohol)/Ionic Liquids: From Obtaining to Antimicrobial Activity // Soft Materials. – 2014. – Vol. 12. – I. 4. – P. 371-379.
- [11] Xiao Wang, Byung Gil Min. Cadmium sorption properties of poly(vinyl alcohol) / hydroxyapatite cryogels: I. kinetic and isotherm studies // Journal of sol-gel science and technology. – 2007. – Vol. 43, issue 1. – P. 99-104.
- [12] Гимаева А.Р., Валинурова Э.Р., Игдавлетова Д.К., Кудашева Ф.Х. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11. – Вып. 3. – С. 350-356.
- [13] Алосманов Р.М. Исследование кинетики сорбции ионов свинца и цинка фосфорсодержащим катионитом // Вестник Московского университета. – Сер. 2. Химия. – 2011. – Т. 52, № 2. – С. 145-148.
- [14] Сионихина А.Н., Никифорова Т.Е. Сорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов целлюлозосодержащим сорбентом, модифицированным поливинилпирролидоном // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 12 (ч. 4). – С. 773-776.
- [15] Сырых Ю.С. Сорбционная доочистка производственных стоков от ионов тяжелых металлов: Дис. ... канд. техн. наук. – Иркутск, 2010.
- [16] Третинников О.Н., Сушко Н.И., Загорская С.А. Анализ структуры полимерных гидрогелей для биомедицины методом ИК-Фурье спектроскопии НПВО: Криогели поливинилового спирта // Высокомолек. соед. – Сер. А. – 2013. – Т. 55(2). – С. 158-164.
- [17] Kudaibergenova B.M., Zhmagalieva Sh.N., Beysebekov M.K., Abilov Zh.A. // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol. 106. – I 3. – P. 1601-1605.
- [18] Кудайбергенова Б.М., Бейсебеков М.К., Жумагалиева Ш.Н., Абилов Ж.А. // Химический журнал Казахстана. – 2008. – Спец. выпуск. – С. 184-189.
- [19] Mikhalev O.I., Serpinski M., Lozinsky V.I., Kapanin P.V., Chkheklze I.I., Alfimov M.V. // Cryo-Letters, 12,197 (1991).
- [20] Вакуштейн М.С., Иванов А.В., Нестеренко П.Н., Хасанова Е.М. // Вестн. Моск. ун-та. – Сер. 2. Химия. – 2003. – 44. – С. 258.

REFERENCES

- [1] Neudachina L.K., Petrova Ju.S., Zasuhin A.S. *The kinetics of sorption of heavy metal ions pyridylethylated amino-propilpolisilaksan. Analytics and Control.* **2011.** 15/1 (87-94) (in Russ.).
- [2] Lozinsky V.I. *Cryogels based on natural and synthetic polymers: obtaining, properties and uses. Success of chemistry.* **2002.** 71/6 (560-585) (in Russ.).
- [3] Patent RU 2252945. MKI: C08L29/04, C08L101/14, C08J3/075, C07K17/04. *Polymer composition for obtaining polyvinyl alcohol cryogel* (in Russ.).
- [4] Altunina L.K., Manzhay V.N., Fufaeva M.S. *Mechanical and warm physical properties of cryogels and foamcryogels, obtained from water solution of polyvinyl alcohol. Journal of Applied Chemistry.* **2006.** 79/10 (1689-1692) (in Russ.).
- [5] Lixing D., Kohshuke U., Sharif M.Sh., Kazuo Y. *Gelation of a new hydrogelsystem of atactic-poly(vinyl alcohol)/NaCl/H₂O. Polymer International.* **2002.** 51: 715-720 (in Eng.).
- [6] Lozinsky V.I. *Cryotropic gelation of polyvinyl alcohol water solutions. Success of chemistry.* **1998.** 67/7 (641-655) (in Russ.).
- [7] Fufaeva M.S. *Formulation of heterophases cryogels and foamcryogels based on water solution of polyvinyl alcohol and research their properties. Abstract on the thesis. Tomsk,* **2013** (in Russ.).
- [8] Oguz Okay. *Polymeric Cryogels. Macroporous Gels with Remarkable Properties. Journal of sol-gel science and technology.* **2014.** 43/1 (99-104) (in Eng.).
- [9] Sirotkina E.E., Pogadaeva N.I., Fufaeva M.S. *Cryogel-sorbent based on polyvinyl alcohol and iron-containing precipitate to remove oil and phenol from water. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University.* **2010.** 317/3 (49-53) (in Russ.).
- [10] Silvia Patachia* & Nicoleta Damiana *Cryogels Based on Poly(Vinyl Alcohol)/Ionic Liquids: From Obtaining to Antimicrobial Activity. Soft Materials,* **2014,** 12/4 (371-379) (in Eng.).
- [11] Xiao Wang, Byung Gil Min. *Cadmium sorption properties of poly (vinyl alcohol) / hydroxyapatite cryogels: I. kinetic and isotherm studies. Journal of sol-gel science and technology.* **2007.** 43/1(99-104) (in Eng.).
- [12] Gimaeva A.R., Valinurova Je.R., Igdavletova D.K., Kudasheva F.H. *Sorption of heavy metal ions from water by activated carbon adsorbent. Sorption and chromatographic methods.* **2011.** 11/3 (350-356) (in Russ.).
- [13] Alosmanov R.N. *The study of the kinetics of sorption of lead and zinc with phosphorus cation. Bulletin of the Moscow university. S. 2. Chemistry.* **2011.** 52/2. (145-148) (in Russ.).
- [14] Sionihina A.N., Nikiforova T.E. *Sorption of heavy metal ions from water solution cellulosa contain sorbents modified polyvinylpyrrolidone. Fundamental research.* **2011.** 12(4):773-776 (in Russ.).
- [15] Syryh U.S. *Sorption treatment of industrial effluents from heavy metal ions. Dissertation of the candidate of technical sciences.* **2010.** Irkutsk (in Russ.).
- [16] Tretinnikov O.N., Sushko N.I., Zagorskaja S.A. *Analysis of the structure of polymer hydrogels for biomedical by IR-Furie spectroscopy: polyvinyl alcohol cryogel. High molecular compounds. S. A.* **2013.** 55(2):158-164 (in Russ.).
- [17] Kudaibergenova B.M., Zhumagalieva Sh. N., Beysebekov M.K., Abilov Zh.A. *Journal of Applied Polymer Science,* **2007.** 106/3 (1601-1605) (in Eng.).
- [18] Kudaibergenova B.M., Beysebekov M.K., Zhumagalieva S.N., Abilov Zh.A. *Chemistry journal of Kazakhstan.* **2008.** 184-189 (in Russ.).
- [19] Mikhalev O.I., Serpinski M., Lozinsky V.I., Kapanin P.V., Chkheklze I.I., Alfimov M.V. *Cryo-Letters,* 12:197 (**1991**) (in Eng.).
- [20] Vakshtein M.S., Ivanov A.V., Nesterenko P.N., Hasanova E.M. *Bulletin of the Moscow university. S. 2. Chemistry.* **2003.** 44: 258 (in Russ.).

**ПВС ЖӘНЕ ЖЕЛАТИН НЕГІЗІНДЕ КРИОГЕЛЬДЕР АЛУ
ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ**

А. А. Накипекова, Б. М. Құдайбергенова, Р. С. Иминова, Ш. Н. Жұмағалиева, М. Қ. Бейсебеков

Тірек сөздер: ПВС, желатин, криогель, сорбент, сорбция.

Аннотация. Жұмыста ауыр металдар сорбенті ретінде қолданылуға ұсынылатын композициялық криогельдер алыну жолдары қарастырылды. Бұл мәселенің Қазақстан үшін өзектілігі су ресурстарының тапшы болуында емес, олардың ластануында. Зерттеу жұмысы барысында түрлі арақатынаста поливинил спирті мен желатин негізіндегі композициялық криогельдер синтезделінді. Бастапқы өнімдерді таңдау олардың қол жетімділігіне және экологиялық қауіпсіздігіне негізделген. Материалдарды іс жүзінде пайдалану үшін сорбция механизмі жайлы мәліметтер ескеріле отырып, мыс (II), никель (II), темір (II), кадмий (II) және қорғасын (II) иондарының сорбциялық заңдылықтары зерттелді. Полимерлік композитті криоөңдеу салдарынан, сорбент ретінде оңтайлы нәтиже көрсететін макросаңылаулы криогель алынатыны көрсетілді. Криогель-сорбенттің ауыр металдар иондарына қатысты ісіну және сорбциялық қасиеттері зерттелді. Уақыт және рН-тың сорбция көлеміне әсері қарастырылды, сонымен қатар, композициялық криогель-сорбенттің десорбциялық қасиеттері, бет морфологиясы, құрылымдық ерекшеліктері зерттелді. Адсорбенттердің сорбциялық мүмкіндіктері сорбенттің меншікті бетіне және түзілген саңылаулар мөлшеріне байланысты болады. Сорбция процесінің жылдамдығына металл иондары мен сорбенттің функционалды топтары арасындағы химиялық әрекеттесу үлкен мәнге ие екендігі анықталды. Сонымен қатар, олар жоғары термиялық тұрақтылыққа, сыртқы шарттардың өзгерісінде – иондық күш пен ерітіндінің сутектік көрсеткіші мөлшерінде аз ғана ауытқу беретін жақсы су сіңіргіш қасиетке, жоғары биоүйлесімділікке және жеткілікті механикалық беріктікке ие. Алынған криогельдер бір бірімен салыстырылып, сорбенттер ретінде қолданылатын үздік үлгілері анықталды.

Поступила 03.06.2015г.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www:nauka-nanrk.kz

chemistry-technology.kz

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 15.06.2015.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
10,75 п.л. Тираж 300. Заказ 3.