

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

I ISSN 2224-5286

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**

2 (398)

**МАРТ – АПРЕЛЬ 2013 ж.
НАУРЫЗ – СӘУІР 2013 г.
MARCH – APRIL 2013**

**1963 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1963 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1962**

**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:
ҚР ҰҒА академигі **Е.Е. Ергожин** (бас редактордың орынбасары)
ҚР ҰҒА-ның академиктері: **С.М. Әдекенов,**
У.Қ. Бішімбаев, А.М. Ғазалиев, Қ.Ж. Піралиев;
химия ғылымдарының докторы, проф. **Ә.Б. Баешов,**
химия ғылымдарының докторы **Г.Қ. Бішімбаева,**
химия ғылымдарының докторы, проф. **М.М. Бүркітбаев,**
техника ғылымдарының докторы, проф. **У.Ж. Жүсіпбеков,**
химия ғылымдарының докторы, проф. **З.А. Мансуров,**
техника ғылымдарының докторы, проф. **М.Қ. Наурызбаев,**
химия ғылымдарының кандидаты **А.С. Жұмақанова** (жауапты хатшы)

Г л а в н ы й р е д а к т о р
академик НАН РК **М.Ж. Журинов**

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:
академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора)
академики НАН РК: **С.М. Адекенов,**
В.К. Бишимбаев, А.М. Газалиев, К.Д. Пралиев;
доктор химических наук, проф. **А.Б. Баешов,**
доктор химических наук **Г.К. Бишимбаева,**
доктор химических наук, проф. **М.М. Буркитбаев,**
доктор технических наук, проф. **У.Ж. Джусипбеков,**
доктор химических наук, проф. **З.А. Мансуров,**
доктор технических наук, проф. **М.К. Наурызбаев,**
кандидат химических наук **А.С. Жумақанова** (ответсекретарь)

E d i t o r - i n - c h i e f
academician of the NAS of the RK **M.Zh. Zhurinov**

E d i t o r i a l s t a f f:
academician of the NAS of the RK **E.E. Ergozhin** (deputy editor-in-chief)
academicians of the NAS of the RK: **S.M. Adekenov,**
V.K. Bishimbayev, A.M. Gazaliev, K.D. Praliev;
doctor of chemical sciences, prof. **A.B. Baeshov,**
doctor of chemical sciences **G.K. Bishimbayeva,**
doctor of chemical sciences, prof. **M.M. Burkitbayev,**
doctor of technical sciences, prof. **U.Zh. Zhusipbekov,**
doctor of chemical sciences, prof. **Z.A. Mansurov,**
doctor of technical sciences, prof. **M.K. Naurizbayev,**
candidate of chemical sciences **A.S. Zhumakanova** (secretary)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии» I 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: 3000 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 218-220, тел. 272-13-19, 272-13-18 <http://akademiyanauk.kz/>

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

А д р е с р е д а к ц и и:

*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*

УДК 541.6 + 678.021.16

*Б.А. ЖУБАНОВ, М.Б. УМЕРЗАКОВА, В.Д. КРАВЦОВА,
Р.М. ИСКАКОВ, Р.Б. САРИЕВА, Ф.Б. АРТЫКОВА*

(АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы)

ПЛЕНОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ТРОЙНОЙ КОМПОЗИЦИИ ИЗ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА, ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Аннотация

В представленной статье рассмотрены проблемы получения тройных композиций на основе алициклического полиимиды, полиэтилентерефталата и полиэтиленгликоля. Получены термодинамически совместимые композиционные пленки, определены их термические и основные физико-механические характеристики. Показано, что композиционные пленки превышают исходный алициклический полиимид по прочностным и термическим свойствам.

Ключевые слова: Алициклический полиимид, полиэтилентерефталат, полиэтиленгликоль, композиционная пленка, термические свойства, физико-механические свойства.

Кілт сөздер: алициклді полиимид, полиэтилентерефталат, полиэтиленгликоль, композициялық кабыршақ, термиялық қасиеттер, физика-механикалық қасиеттер.

Keywords: alicyclic polyimide, polyethylene terephthalate, polyethylene glycol, composite films, thermal properties, physical-mechanical properties.

В настоящее время перспективным направлением в области создания полимерных материалов является получение композитов с последующим заполнением полимерной матрицы модифицирующим компонентом [1,2]. Введение в композит различных полимерных добавок позволяет улучшать многие свойства конструкционных термопластов, а именно ударную теплостойкость, химостойкость и стабильность размеров, технологичность и др. [3].

С другой стороны прогресс и открытие новых областей применения многофункциональных полимеров в электронике, в авиа- и космической технике, а также для преобразователей энергии способствует развитию научного интереса в этом направлении [4].

Ранее было показано [5], что алициклический полиимид (ПИ) с полиэтилентерефталатом (ПЭТФ) при термической обработке композиционной пленки на их основе (при термоциклизации полиимидной составляющей) образует нанокомпозит с размером единой фазы до 100 нм.

С целью получения нового многофункционального полимерного материала представляло интерес создание тройной композиционной пленки на основе полиимид-полиэтилентерефталатного композита с модифицирующей добавкой полиэтиленгликоля (ПЭГ).

Известно, что ПЭГ имеет относительное удлинение до 700-1200 % [6]. Поэтому его введение в ПИ-ПЭТФ композит может способствовать увеличению гибкости пленки при сохранении её прочности на достаточно высоком уровне.

Экспериментальная часть

Композиционные пленки на основе полимерной смеси ПИ, ПЭТФ и ПЭГ отливали из раствора полимеров, полученного как реакционным, так и механическим смешением при различных исходных соотношениях полимеров.

Алициклический полиимид получали одностадийной поликонденсацией из диангирида трицикло-(4,2,2,0^{2,5})-дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (аддукт бензола и малеинового ангидрида, АБ) и 4,4-диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ) в среде метилпирролидона (40 % в МП), при постепенном подъеме температуры от 80–90 до 140 °С в течение 5 ч. В качестве катализатора использовали пиридин.

ПЭТФ (ММ = 30 000) и ПЭГ (ММ = 8000 и 2000) фирмы «Aldrich и Bayer Material» (США) марки «хч» использовали без дополнительной очистки.

Термогравиметрические диаграммы, а также кривые изменения теплоёмкости композиционных пленок от температуры получены с применением методов термогравиметрии (ТГА) и калориметрии (ДСК) соответственно на приборе NETZCH 409 PC/PG (Германия) с использованием программы Proteus program Version 48.5 при скорости нагрева 4 °/мин.

Определение механических свойств композиционных пленок размером 100 × 10 мм³ проводили на разрывной машине Com-Ten Testing Equipment (USA).

Результаты и их обсуждения

Данная работа посвящена изучению особенностей получения тройных композиций на основе ПИ, ПЭТФ и ПЭГ с применением различных методов смешения полимеров (реакционного и механического).

В работе было установлено, что получение тройных композиций сводится к двум этапам: I – получение исходной матрицы на основе полиимида с модифицирующими частицами ПЭТФ (методом реакционного смешения) или получение полимерной смеси из ПИ+ПЭГ (механическим смешением); II – образование тройной композиции, добавлением в полимерную смесь ПИ+ПЭТФ раствора ПЭГ (механическим смешением) или добавление в ПИ+ПЭГ раствора ПЭТФ.

Было определено, что ПЭГ для получения термодинамически совместимых пленок механическим смешением вводится в исходную смесь полимеров до 2 мас.%. Полиэтилентерефталат до образования нанокompозита можно вводить до 1 мас.% методом реакционного смешения, а механическим смешением – до 0,1 мас.%, это обусловлено ограниченной растворимостью ПЭТФ, т.к. идеальные растворы из ПЭТФ получаются до 2 мас.% при $T \sim 140^\circ\text{C}$.

При этих концентрациях исходных полимеров получаются гладкие, прозрачные пленки, расслоения композиционных пленок не наблюдается. Продолжительность смешивания полимерных растворов, при котором выпадение исходных полимеров не наблюдалось, составляет от 1 до 1,5 ч. при оптимальной температуре смешения 80–90 °С, вязкость растворов тройных полимерных смесей достигает ~ 19 или 17 Па·с (2 % раствор в метилпирролидоне). Термообработка тройных композиций проводилась при 250 °С в течение 30 мин.

Известно, что самым слабым звеном при термодеструкции полиимидов на основе пиромеллитового диангидрида и ДАДФЭ является пирромеллитимидный цикл, с которого начинается разрушение полиимида, температура начала разложения соответствует 490 °С (в атмосфере азота) и 400 °С (на воздухе) [7]. Термодеструкция алициклических (арилалициклических) полиимидов, разработанных под руководством академика НАН РК Б.А. Жубанова, начинается с распада трициклодеценовых фрагментов по ретродиеновому механизму [8].

Проведенными исследованиями показано, что на начальном участке полученной кривой изменения массы от температуры наблюдается незначительное уменьшение массы образца в области температур ~100 °С, связанное с выделением остатков воды. Дальнейший подъем температуры до 370–415 °С в зависимости от состава образца приводит к началу процесса его разложения (таблица), приводящего к распаду алициклического полиимида с образованием малеимидных фрагментов и бензола. При температурах выше 460 °С протекают более глубокие деструктивные процессы, сопровождающиеся выделением CO, CO₂, H₂O и H₂, как показано в [9].

Можно заметить, что композиционные пленки на основе ПИ (таблица) при содержании до 1 мас.% ПЭТФ и до 2 мас.% ПЭГ обладают более высокими термическими свойствами в сравнении с ПИ, так как их температура начала разложения ($T_{н.р} = 400\text{--}415^\circ\text{C}$) превышает аналогичное значение исходного алициклического ПИ.

В таблице приведены также данные по физико-механическим свойствам полученных тройных полимерных систем (прочность на разрыв, $\sigma_{рз.}$; относительное удлинение, l ; характеристическая вязкость, $[\eta]$). Как видно из таблицы, лучшими термическими и прочностными свойствами обладают пленки, полученные при исходных соотношениях полимеров ПИ+1 мас.% ПЭТФ+0,75 мас.% ПЭГ. Хотя более эластичными пленками оказались композиции с меньшим содержанием

ПЭТФ, как нами и предполагалось, причем, прочностные характеристики имеют достаточно высокие значения, намного превышающие аналогичный параметр исходного алициклического ПИ.

Таблица – Термические и физико-механические свойства композиционных пленок на основе алициклического полиимида, ПЭТФ и ПЭГ

Пленка	$T_{н.р},$ °C	$\sigma_{рз},$ МПа	l, %	$[\eta],$ Па·с, 2% р-р в МП
ПИ + 2 мас.% ПЭТФ (реакц. смеш.) + 0,75 мас.% ПЭГ (механ.смеш.)	370	142	33	18,7
ПИ + 1 мас.% ПЭТФ (реакц. смеш.) + 0,75 мас.% ПЭГ (механ. смеш.)	415	168	36	19,3
ПИ + 0,1 мас.% ПЭТФ (механ. смеш.) + 2 мас.% ПЭГ (механ. смеш.)	408	155	40	17,6
ПИ + 0,1 мас.% ПЭТФ (механ. смеш.) + 1 мас.% ПЭГ (механ. смеш.)	400	160	45	18,2
Исходный ПИ	380	71	30	35*
<i>Примечание:</i> * – 10 % раствор в диметилформамиде				

Ход кривой ДСК, её плавный характер без разрыва кривой теплоемкости от температуры, предполагающая единую температуру стеклования, свидетельствует о термодинамической совместимости полимеров в композиционной смеси.

Таким образом, нами были получены тройные композиции из алициклического ПИ, ПЭТФ и ПЭГ и на их основе термодинамически совместимые композиционные пленки с улучшенными термическими и физико-механическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Новый подход к созданию нанокомпозитов с полимерной матрицей // *Высокомолек. соед.* 2011. Т.53. №7. С. 1203–1216.
- 2 *Кравченко Т.П., Ермаков С.Н., Кербер М.Л. Костягина В.А.* Научно-технические проблемы получения композиционных материалов на основе конструкционных термопластов // *Пластические массы.* 2010. №10. С. 32–37.
- 3 *Мэнсон Дж.* Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1989. 258 с.
- 4 *Жубанов Б.А., Батырбеков Е.О., Искаков Р.М. и др.* Функциональные полимеры и материалы. Алматы: «Принт-С», 2009. 320 с.
- 5 *Сариева Р.Б.* Термостойкие композиционные материалы на основе алициклического полиимида и полиэтилентерефталата // *Хим. журнал Казахстана.* 2011. № 1. С. 92–98.
- 6 *Энциклопедия полимеров.* М.: Сов. Энциклопедия, 1972. Т. 2. С. 430.
- 7 *Жубанов Б.А., Кожабеков С.С. Алмабеков О.А. и др.* Термическая и термоокислительная деструкция аридалициклического строения // В кн. «Исследования высокомолекулярных соединений». Алма-Ата: Наука, 1990. С. 37–62.
- 8 *Адрова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П.* Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968. 212 с.
- 9 *Жубанов Б.А., Архипова И.А., Алмабеков О.А.* Новые гетероциклические полимеры. Алма-Ата: Наука, 1979. 251 с.

REFERENCES

- 1 Volynskij A.L., Bakeev N.F. *Vysokomol.soed.*, **2011**, T.53, № 7, 1203–1216 (in Russ.).
- 2 Kravchenko T.P., Ermakov S.N., Kerber M.L. Kostjagina V.A. *Plasticheskie massy*, **2010**, № 10, 32–37 (in Russ.).
- 3 Mjenson Dzh. *Polimernye smesi i kompozity*, М.:Himija, **1989**, 258 (in Russ.).
- 4 Zhubanov B.A., Batorybekov E.O., Iskakov R.M. i dr. *Funkcional'nye polimery i materially*, Almaty: «Print-S», **2009**, 320 (in Russ.).
- 5 Sariyeva R.B. *Him zhurnal Kazahstana*, **2011**, № 1, 92–98 (in Russ.).
- 6 *Jenciklopedija polimerov*, М.: Sov. Jenciklopedija, **1972**, T.2, 430 (in Russ.).
- 7 Zhubanov B.A., Kozhabekov S.S. Almabekov O.A. i dr. *sb trudov AN KazSSR Issledovaniya vysokomolekuljarnyh soedinenij*, Alma-Ata: Nauka, **1990**, 37–62 (in Russ.).
- 8 Adrova N.A., Bessonov M.I., Lajus L.A., Rudakov A.P. *Poliimidy – novyj klass termostojkih polimerov*, L.: Nauka, **1968**, 212 (in Russ.).
- 9 Zhubanov B.A., Arhipova I.A., Almabekov O.A. *Novye termostojkie geterociklicheskie polimery*, Alma-Ata: Nauka, **1979**, 251 (in Russ.).

Резюме

Б.А. Жұбанов, М.Б. Өмірзақова, В.Д. Кравцова, Р.М. Ысқақов, Р.Б. Сариева, Ф.Б. Артықова

(«Ө.Б. Бектуров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы қ.)

АЛИЦИКЛДІ ПОЛИИМИД, ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ ЖӘНЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДІҢ НЕГІЗІНДЕГІ ҮШТІК КОМПОЗИЦИЯСЫНЫҢ ҚАБЫРШАҚТЫ МАТЕРИАЛЫ

Бұл мақалада алициклді полиимид, полиэтилентерефталат және полиэтиленгликольдің негізінде үштік композицияларды алу мәселелері қарастырылған. Термодинамикалық үйлескен композициялы қабыршақтар алынған. Олардың термиялық және негізгі физика-механикалық қасиеттері сипатталды. Анықталған қасиеттер бастапқы полиимидтің қасиеттерінен едәуір жоғары екені байқалды.

Кілт сөздер: алициклді полиимид, полиэтилентерефталат, полиэтиленгликоль, композициялық қабыршақ, термиялық қасиеттер, физика-механикалық қасиеттер.

Summary

B.A. Zhubanov, M.B. Umerzakova, V.D. Kravtsova, R.M. Iskakov, R.B. Sariyeva, F.B. Artykova

(A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty)

FILM MATERIAL ON THE BASIS OF TRIPLE COMPOSITION FROM ALICYCLIC POLYIMIDE, POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AND POLYETHYLENE GLYCOL

In the present article the problems of obtaining of triple composition from alicyclic polyimide, polyethylene terephthalate and polyethylene glycol are considered. The thermodynamical compatible composite films are obtained, their thermal and physical-mechanical properties, which considerable excelled the initial polyimide, are determined.

Keywords: alicyclic polyimide, polyethylene terephthalate, polyethylene glycol, composite films, thermal properties, physical-mechanical properties.

Поступила 02.04.2013 г.

УДК: 533.92(575.2)(04)

С. У. ИСМАТИЛЛАЕВА

(Институт Химии и химической технологии НАН КР, г. Бишкек, Кыргызстан)

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ УГЛЕРОДА И КРЕМНИЯ В ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЕ

Аннотация

В работе исследовано влияние природы органической среды на состав продуктов диспергирования графита и кремния, полученных в импульсной плазме, создаваемой между двумя электродами графита/кремния, при энергии единичного импульса 0,05 Дж, силе тока 6 А, напряжении 220 В в органической среде.

Ключевые слова: органическая среда, импульсная плазма, наноструктура углерода, наночастица.

Кілт сөздөр: органикалык орта, импульсты плазма, көміртектің нанокұралымы, нанобөлшек.

Keywords: organic Wednesday, pulsed plasma carbon nanoparticle, nanostructure.

Материалы в ультрадисперсном состоянии (нано-, $1\text{ нм} = 10^9\text{ м}$) обладают специфическими свойствами, которые обусловлены наличием большого количества атомов, находящихся на поверхности наноматериала. Поверхностные атомы в значительной степени определяют структурные переходы и температуру плавления наночастиц, которые называют энергонасыщенными системами [1]. К энергонасыщенным относятся среды, в которые тем или иным способом введена избыточная энергия, соизмеримая с внутренней энергией равновесной конденсированной среды. Энергонасыщенная среда (ЭНС) может быть сформирована в результате диспергирования вещества, пластической деформации твердых тел и т.п. [2]. Специфические свойства веществ в наностоянии открывают широкие возможности для создания новых эффективных материалов и использования их в технике, медицине и сельском хозяйстве.

Структура и свойства наноструктур углерода, как наиболее изученного элемента Периодической системы, в значительной мере определяются методом его производства. Известные способы получения углеродных наноструктур, такие как электродуговой, пиролитический, требуют больших энергетических затрат из-за несовершенства аппаратного обеспечения.

Одним из самых локализованных пространственно эффективных высокоэнергетических воздействий является низковольтный импульсный электрический разряд (НИЭР) в жидких средах [3-4]. НИЭР в жидких средах возникает в результате пробоя межэлектродного пространства при высокой разности потенциалов между электродами и относительно небольшой мощности источника, недостаточной для возбуждения дугового разряда. Единичный импульс имеет чрезвычайно малую длительность (10^{-3} - 10^{-5} с), высокую плотность тока (10^6 - 10^8 А/см²) и очень высокую температуру в канале разряда (10^4 - 10^5 К) и давление - 3-10 кбар и распространяется в объеме 10^{-3} - 10^{-4} см³, т.е. характеризуется сильной локализованностью воздействия на твердое тело. Энергии единичного импульса (0,05 Дж) достаточно для диспергирования любого тугоплавкого токопроводящего материала с формированием наноструктур. Процесс синтеза наночастиц может протекать в водной фазе, органических средах.

Повышенное внимание широкого круга ученых к углеродным наноматериалам и их соединениям обусловлено необычным разнообразием их физико-химических, механических, оптических, электрических и других свойств [5].

Фуллерены - еще одна аллотропная модификация углерода, полученная в 1990 году [6]. Центральное место среди фуллеренов занимает молекула C_{60} , которая характеризуется наиболее высокой симметрией и наибольшей стабильностью. В молекуле фуллерена атомы углерода располагаются на сферической поверхности в вершинах 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников, так что каждый шестиугольник граничит с тремя шестиугольниками и тремя пятиугольниками, а каждый пятиугольник граничит только с шестиугольниками. Таким

образом, каждый атом углерода в молекуле C_{60} находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника [7]. Электрические, оптические и механические свойства фуллеренов в конденсированном состоянии указывают на значительные перспективы использования этих материалов в электронике, оптоэлектронике и других областях техники.

Алмаз - самый твердый минерал, кубическая полиморфная модификация углерода, устойчивая при высоком давлении. При атмосферном давлении и комнатной температуре алмаз метастабилен, но может существовать неограниченно долго, не превращаясь в стабильный в этих условиях графит. Кристаллическая решетка алмаза - кубическая гранецентрированная (ГЦК), $a=0,357\text{нм}$ пространственная группа $Fd3m$. Валентный угол между любыми связями составляет $109,28^\circ$ [8].

Нами изучены фазовый состав и морфология дисперсий, полученных при наноструктурировании графита и кремния воздействием высокоэнергетической импульсной плазмы в жидкостях (ИПЖ). При воздействии на графит и кремния энергии импульсной плазмы, создаваемой в органических жидкостях (стирол, гексан), формируются следующие наноструктуры: наночастицы, фуллерены и ультрадисперсный алмаз [9].

Рассмотрим результаты исследований по выделению фуллерена C_{60} из состава сажи, полученной из импульсной плазмы в стироле. Анализ дифрактограммы (рис.1) показал, что наряду с дифракционными пиками, характерными для графита, наблюдается ряд других пиков. Обнаружены дифракционные линии, свойственные фуллерену C_{60} с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой и параметром кристаллической решетки $a=14,178\text{Å}$, пространственной группой $Fm3m$ и фуллерену C_{60} с гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ) с параметрами $a=9,979\text{Å}$ и $a=16,302\text{Å}$. Кроме того, установлено формирование в импульсной плазме фуллерена C_{70} с ГЦК структурой (параметр решетки $a=14,442\text{Å}$) и ГПУ структурой с параметрами кристаллической решетки: $a=10,55\text{Å}$ и $c=17,27\text{Å}$. Дальнейший анализ дифрактограммы позволил выявить рефлексы (111), (200) и (311), свойственные алмазу с собственной ГЦК структурой и параметром кристаллической решетки $a=3,557\text{Å}$.

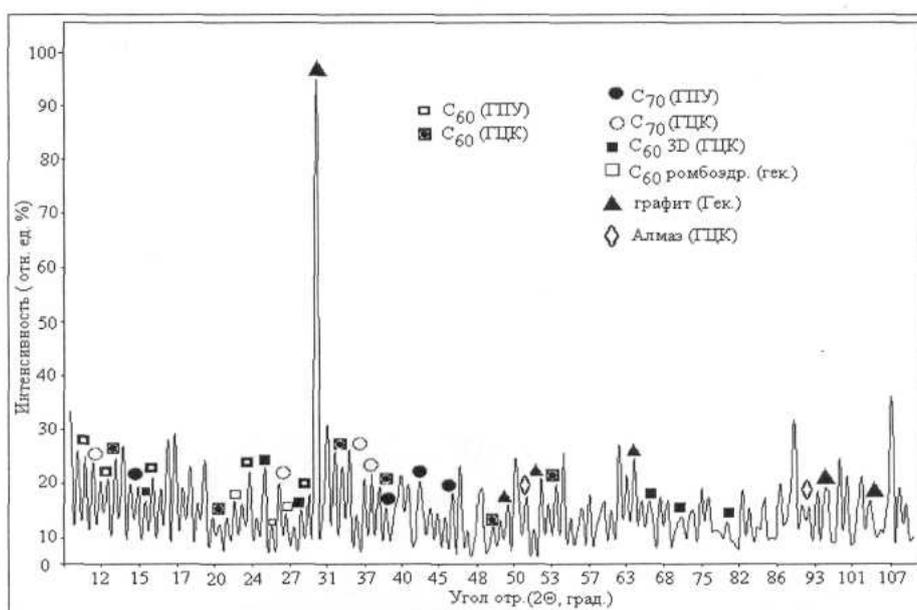


Рисунок 1 – Дифрактограмма образца, полученного в стироле.

Анализ дифрактограммы продукта разрушения графита в среде гексана показал, что образуется фуллерен C_{60} с ГЦК структурой ($a=14,179\text{Å}$) и ГПУ ($a=10,05\text{Å}$ и $c=16,36\text{Å}$). Фуллерен C_{70} также встречается в двух модификациях: ГЦК ($a=14,41\text{Å}$) и ГПУ ($a=10,55\text{Å}$ и $c=17,27\text{Å}$). Кроме того, выявлены рефлексы (111), (200) и (311) ультрадисперсного ГЦК алмаза ($a=3,557\text{Å}$) и графита ($a=2,463\text{Å}$ и $c=6,764\text{Å}$) с гексагональной структурой.

Таким образом, рентгенофазовый анализ показал, что при диспергировании графита в ИПЖ в стироле и гексане, образуются одни и те же смешанные ГЦК и ГПУ-фазы фуллеренов C_{60} и C_{70} , с большой долей ГПУ структуры, а также высокотемпературные модификации углерода, такие как полимеризованные фазы фуллеренов и ультрадисперсный алмаз.

Многофазность полученных продуктов обусловлена условиями импульсной плазмы. Высокая концентрация электронов, градиент температур, давлений, возникающих в околоискровом пространстве, способствуют образованию различных углеродных наноструктур.

Кремний образует две аллотропные модификации - аморфный и кристаллический кремний.

Чистый кремний - кристаллическое сере-серое вещество с металлическим блеском, имеющее кубическую гранцентрированную решетку типа алмаза с периодом $a=5,43 \text{ \AA}$, но значительно уступающее ему по твердости, довольно хрупкое. Температура плавления - 1415°C , температура кипения - 2680°C , плотность - $2,33 \text{ г/см}^3$. При комнатной температуре кристаллический кремний обладает малой реакционной способностью и реагирует только со фтором. Обладает полупроводниковыми свойствами [8].

Образцы нанокремния были ранее получены в СВЧ плазмохимической установке [10]. Было показано, что образцы нанокремния имеют сферическую форму и средний размер, равный 46 нм. На дифрактограмме наночастиц кремния из СВЧ плазмы обнаружены интенсивные дифракционные пики, характерные для нанокристаллического кремния с ГЦК решеткой со средним размером частиц 48 нм.

Владимиров А.Г. с соавторами [11] представили исследование, связанное с получением и изучением оптических свойств кремниевой нанопудры, получаемой посредством лазерного пиролиза моносилана в проточном реакторе. Размеры наночастиц, полученных в результате эксперимента, исследовались при помощи сканирующего атомно-силового микроскопа и сканирующего электронного микроскопа. Также размеры определялись при помощи эффекта дифракции рентгеновских лучей. Исследования размеров и микроструктуры наночастиц кремния показали, что частицы в основном имеют кристаллическую структуру, сферическую форму и диаметр порядка 10-50 нм (рис.2).

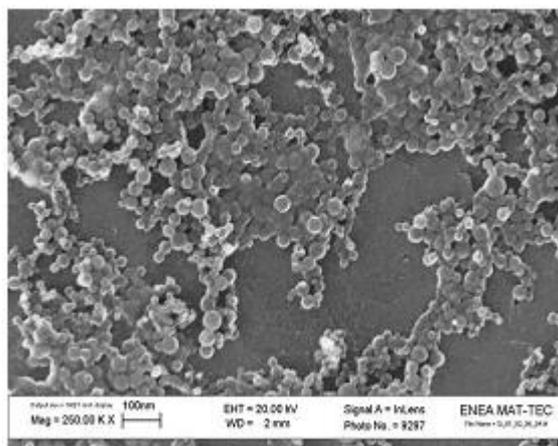


Рисунок 2 – Микроснимок наночастиц кремния, полученный с помощью СЭМ[11].

Наночастицы кремния обладают такими свойствами, как биосовместимость, биodeградируемость и высокая проникающая способность. Они повышают проницаемость медицинских препаратов в клеточные мембраны, благодаря чему лекарственные вещества, связанные с частицами, можно принимать в меньших дозах. Кроме этого, наночастицы кремния тормозят деление раковых клеток, а в сочетании с ультразвуком разрушают их [12].

Анализ дифрактограммы (рис.3) продукта диспергирования кремния в гексане, полученного с использованием ИПЖ, показал образование частиц кремния и карбида кремния. Частицы кремния кристаллизуются в кубической сингонии (пространственная группа $F43m$ (216)) с параметром решетки $a=5,423 \text{ \AA}$. Карбид кремния также относится к кубической сингонии (пространственная

группа F43m (216)) с параметром решетки $a=4,372 \text{ \AA}$. В сравнении с массивным кремнием и карбидом кремния кристаллические решетки кремния и карбида кремния из импульсной плазмы расширены.

По результатам энергодисперсионного анализа основная фаза - кремний (70,65 %), оставшаяся - карбид кремния (29,35 %). На СЭМ снимке (рис.3) видны хорошо сформированные сферические наночастицы кремния из ИПЖ размерами от 5-7 до 25-120 нм [13].

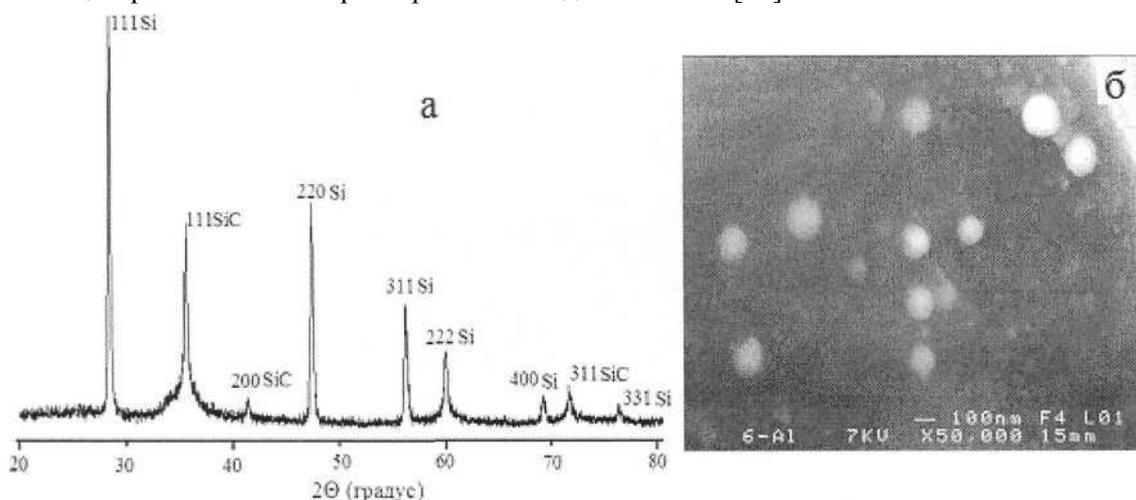


Рисунок 3 – Дифрактограмма и СЭМ снимок продукта диспергирования кремния в гексане.

Таким образом, при диспергировании графита в импульсной плазме, создаваемой в жидких углеводородах, образуются ультрадисперсный алмаз, фуллерены C_{60} и C_{70} . А при наноструктурировании кремния в гексане с использованием энергии ИПЖ, формируются сферические наночастицы кремния в кубической сингонии с ГЦК решеткой.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Шпак А.П., Кунцкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. Т.1. К.: Академперіодика, 2001. 588 с.
- 2 Сулайманкулова С.К., Асанов У.А. Энергонасыщенные среды в плазме искрового разряда. Бишкек, Кыргызпатент, 2002. 264 с.
- 3 Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Электрическая эрозия металлов. М.-Л.: Гостехиздат, 1953. 108 с.
- 4 Асанов У.А. Синтез соединений металлов в условиях низковольтного искрового разряда в жидких диэлектриках. Фрунзе, 1978. 286 с.
- 5 Mamalis A.G., Vogtländer L.G., Markopoulos A. Nanotechnology and nanostructured materials: trend in carbon nanotubes. // Precision Engineering. 2004. V. 28. P. 16 - 30.
- 6 Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et. al. C_{60} : Buckminsterfullerene. // Nature. 1985. V. 318. P. 162.
- 7 Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода. // Успехи физических наук. 1995. Т. 165. №9.
- 8 Баишмаков В.И. Химия элементов IY группы периодической системы. Iechpoloş.ecii.gi
- 9 Жаснакунов Ж.К. Углеродные наноструктуры из импульсной плазмы в жидкостях. Дис. ... канд.хим.наук: 02.00.01. Бишкек, 2009. 110 с.
- 10 Белогорохов А.И., Пархоменко Ю.Н., Карпов Ю.А. и др. Кремниевые наноструктуры: возможная аналогия с фуллереновыми структурами. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т.74. С. 47 - 55.
- 11 Владимиров А.Г., Коровин С.Б., Пустовой В.И. Люминесценция кремниевых наночастиц. // Сб. тез. док. I - Межд. Форума по нанотехнологиям "Rusnanotech-08", Москва (Россия), 3-5 декабря 2008, С.767-769.
- 12 Тимошенко В.Ю. Кремниевые нанокристаллы против рака. // В мире науки. Наномедицина. 2012. Т.08. Август. С. 4-9.
- 13 Патент КР № 1284. Способ получения пленок нанокристаллического кремния. / Сулайманкулова С.К., Асанов У.А., Маткасымова А.А. и др. 2010. 12 с. БІ8* oi геіегепсе»

REFERENCES

- 1 Shpak A.P., Kunitsky Y.A., Karbovsky V.L. Klasternye and nanostructural materials. V.I. K.: Akademperiodika, 2001. 588 p (in Russ.).
- 2 Sulaymankulova S.K., Asanov U.A. Power saturated environments in plasma of the spark category. Bishkek, Kyrgyzpatent. 2002. 264 p (in Russ.).

- 3 Lazarenko B.R., Lazarenko N.I. Electric erosion of metals. M.-L.: Gostekhizdat, 1953. 108 p (in Russ.).
- 4 Asanov U.A. Synthesis of compounds of metals in the conditions of the low-voltage spark category in liquid dielectrics. Frunze, 1978. 286 p (in Russ.).
- 5 Mamalis A.G., Vogtlander L.G., Markopoulos A. Nanotechnology and nanostructured materials: trend in carbon nanotubes. // Precision Engineering. 2004. V. 28. P. 16 - 30.
- 6 Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et. al. C₆₀: Buckminsterfullerene. // Nature. 1985. V. 318. P. 162.
- 7 Yelets A.V., Smirnov B.M. Fullerene and carbon structures. // Successes of physical sciences. 1995. V. 165. JV« 9 (in Russ.).
- 8 Bashmakov V.I. Chemistry of elements of IV group of Periodic System, technolog.edu.ru
- 9 Zhasnakunov G.K. Carbon nanostructures from pulse plasma in liquids. Dis. ... Cand.Chem.Sci.: 02.00.01. Bishkek, 2009. 110 p (in Russ.).
- 10 Belogorokhov A.I., Parkhomenko Y.N., Karpov Y.A. et. al. Silicon nanostructures: possible analogy to fullerene structures. // Factory laboratory. Diagnostics of materials. 2008. V.74. P. 47 - 55 (in Russ.).
- 11 Vladimirov A.G., Korovin S.B., Pustova V.I. Luminescence of silicon nanoparticles. // Book of Abstracts I - Forum on "Rusnanotech-08" nanotechnologies, Moscow (Russia), on December 3-5, 2008, P. 767-769 (in Russ.).
- 12 Tymoshenko V.Y. Silicon nanocrystals against a cancer. // In the science world. Nanomedicine. 2012. V. 08. August. P. 4 - 9 (in Russ.).
- 13 Patent KG N° 1284. Way of receiving films of nanocrystal silicon. / Sulaymankulova S.K., Asanov U.A., Matkasymova A.A. et. al. 2010. 12 p (in Russ.).

Резюме

С. У. Исматилаева

(Қырғыз Республикасы Ұлттық ғылым академиясы,
Химия және химиялық технология институты, Бішкек, Қырғызстан)

ИМПУЛЬСТЫ ПЛАЗМАДА КӨМІРТЕКТИҢ ЖӘНЕ КРЕМНИЙДІҢ НАНОҚҰРЫЛЫМДАНУЫ

Жұмыста бірліктік импульстың 0,05 Дж энергиясы, 6 А ток күші, 220 В кернеу кезіндегі органикалық ортада екі электродтың графит/кремний арасында туындайтын импульсты плазмада алынған графит пен кремнийдің бытырау өнімдерінің құрамына органикалық орта табиғатының ықпалы зерттелді.

Кілт сөздер: органикалық орта, импульсты плазма, көміртектің нанокұралымы, нанобөлшек.

Summary

S. U. Ismatillaeva

(Institute of Chemistry and Chemical Technology,
National Academy of Sciences, Bishkek, Kyrgyzstan)

NANOSTRUCTURING OF CARBON AND SILICON IN THE PULSED PLASMA

The influence of the nature of the organic medium to disperse the product composition of graphite and silicon derived in the pulse plasma created between the two electrodes of graphite / silicon, with single pulse energy 0.05 J, current strength of 6 A, voltage 220 V in the organic medium.

Keywords: organic medium, pulsed plasma carbon nanoparticle, nanostructure.

Поступила 15.03.2013. г.

УДК 536.6+66.-971+546.76:3

А.Ж. БЕКТУРГАНОВА, Ж.И. САГИНТАЕВА, Ш.Б. КАСЕНОВА,
Е.Е. КУАНЫШБЕКОВ, А.А. СЕЙСЕНОВА, Б.К. КАСЕНОВ, Н.МЕРХАТУЛЫ

(«Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева» г. Караганда
Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова)

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДВОЙНЫХ ХРОМИТОВ ИТТЕРБИЯ, КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ В ИНТЕРВАЛЕ 298,15 – 673 К

Аннотация

В статье приведены результаты калориметрических исследований температурных зависимостей теплоемкостей двойных хромитов состава YbKCr_2O_5 , $\text{YbCsCr}_2\text{O}_5$ в интервале 298,15-673 К. На кривых зависимостей $C_p \sim f(T)$ обнаружены λ -образные эффекты у обоих хромитов при температуре 398 К с учетом которых выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости. Рассчитаны температурные зависимости $C_p^0(T)$ и термодинамических функций $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ исследуемых двойных хромитов.

Ключевые слова: теплоемкость, калориметрические исследования, температурная зависимость, двойной хромит, термодинамическая функция.

Кілт сөздер: жылу сыйымдылық, калориметрлік зерттеу, температураға тәуелділік, қос хромит, термодинамикалық функция.

Keywords: heat capacity, calorimetric research, temperature dependence, thermodynamic function of chromite, double.

Из хромитов редкоземельных элементов хромиты лантана и неодима наиболее доступны и являются перспективными материалами для электродов МГД-генераторов и других устройств [1]. Поэтому получение новых соединений на основе оксидов РЗЭ, хрома (III) и щелочных металлов, исследование их физических и физико-химических свойств является актуальным как в теоретическом, так и в прикладном плане.

Целью данной работы является калориметрическое исследование термодинамических характеристик двойных хромитов иттербия калия и цезия.

Синтез двойных хромитов YbKCr_2O_5 , $\text{YbCsCr}_2\text{O}_5$ осуществляли твердофазным способом из стехиометрических количеств Yb_2O_3 марки «ос.ч.», карбонатов соответствующих щелочных металлов – «х.ч.» и Cr_2O_3 – «х.ч.» в силитовой печи «SNOL» при температурах 800-1200° С в течение 20 часов. Низкотемпературный отжиг проводили при 400°С [2].

Таблица 1 – Экспериментальные значения теплоемкостей $\text{YbM}^1\text{Cr}_2\text{O}_5$ (M^1 – К, Cs) [$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/кг; $C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)]

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta$	T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta$
YbKCr₂O₅					
298,15	0,5109±0,0168	202±9	498	0,8856±0,0191	351±6
323	0,5765±0,0186	228±9	523	0,9599±0,0185	380±5
348	0,6388±0,0207	253±8	548	0,9998±0,0124	396±3
373	0,7098±0,0114	281±4	573	1,0506±0,0152	416±4
398	0,7861±0,0132	311±5	598	1,1021±0,0246	436±6
423	0,6070±0,0129	240±6	623	1,1599±0,0261	459±6
448	0,7432±0,0194	294±7	648	1,2035±0,0169	476±4
473	0,8288±0,0144	328±5	673	1,2336±0,0293	488±7
YbCsCr₂O₅					
298,15	0,4652±0,0103	228±6	498	0,6058±0,0171	297±8
323	0,6000±0,0191	294±9	523	0,7834±0,0216	384±7
348	0,7578±0,0190	371±7	548	0,8865±0,0217	434±7
373	0,8272±0,0210	405±7	573	1,0079±0,0268	494±7
398	0,8708±0,0213	426±7	598	1,0899±0,0280	534±7
423	0,8527±0,0194	418±6	623	1,1464±0,0213	561±6
448	0,7865±0,0201	385±7	648	1,1939±0,0247	585±6
473	0,7030±0,0179	344±7	673	1,2214±0,0326	598±7

Калориметрическое исследование теплоемкости двойных хромитов проводили на приборе ИТ-С-400 в интервале температур 298.15-673 К. Предел погрешности прибора по паспортным данным составляет $\pm 10,0\%$. Эталонном служил медный образец. Подробная методика проведения исследований приведена в [3-5]. Из удельных теплоемкостей с учетом молекулярного веса соединения вычисляли их молярные теплоемкости (табл. 1). При каждой температуре (через 25 К) проводили по пять параллельных опытов и результаты их усреднялись путем определения среднеквадратичного отклонения ($\bar{\delta}$) для удельной теплоемкости и случайной составляющей погрешности (Δ) для молярной теплоемкости [3, 6]. Работу калориметра проверяли по определению стандартной теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ее опытное значение [76.0 Дж/(моль·К)] удовлетворительно согласуется со справочными данными [79.0 Дж/(моль·К)] [7].

Из результатов, приведенных в табл. 1 и рисунка, видно, что на кривой $C_p^\circ \sim f(T)$ YbKCr_2O_5 и $\text{YbCsCr}_2\text{O}_5$ при 398 К наблюдаются аномальные λ -образные пики, вероятно, обусловленные эффектами Шоттки, переходом из полупроводниковой проводимости к металлической, а также с изменениями емкости, диэлектрической проницаемости (переходами в точках Кюри, Нееля) и др.

С учетом выявленных температур фазовых переходов исследуемых соединений рассчитаны уравнения зависимостей $C_p^\circ \sim f(T)$ (1-6) для YbKCr_2O_5 (I) и для $\text{YbCsCr}_2\text{O}_5$ (II). Для определения погрешностей коэффициентов в уравнениях температурной зависимости теплоемкости использовали среднюю случайную составляющую погрешности для всех рассматриваемых интервалов температур [Дж/(моль·К)]:

$$C_p^0(\text{I}) = -(197,21 \pm 12) + (1231,96 \pm 73,92) \cdot 10^{-3}T + (28,79 \pm 1,72) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (298-398 \text{ K}) \quad (1)$$

$$C_p^0(\text{I}) = (1440,20 \pm 86,41) - (2836,49 \pm 170,19) \cdot 10^{-3}T, \quad (398-423 \text{ K}) \quad (2)$$

$$C_p^0(\text{I}) = (409,81 \pm 24,59) + (287,84 \pm 17,27) \cdot 10^{-3}T - (521,45 \pm 31,28) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (423-673 \text{ K}) \quad (3)$$

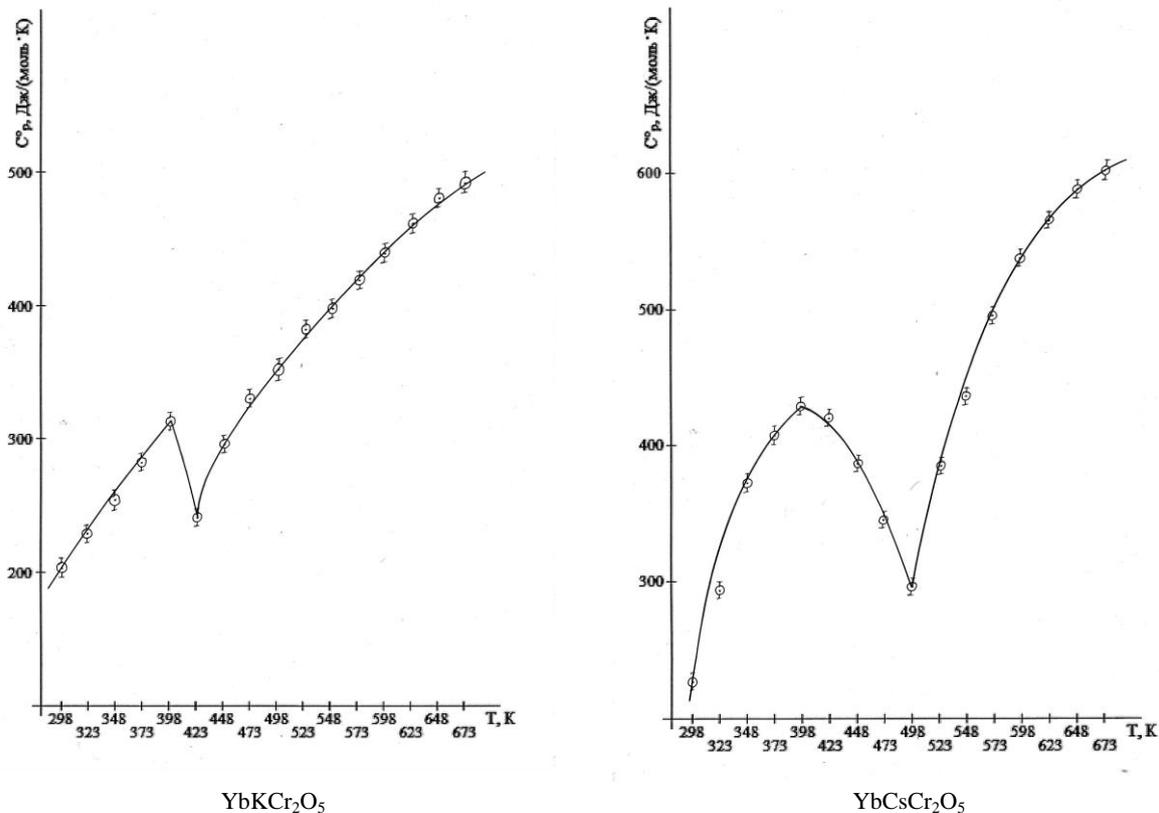


Рисунок – Температурная зависимость теплоемкости двойных хромитов

$$C_p^0(\text{II}) = (1796 \pm 125,3) - (2123,7 \pm 148,24) \cdot 10^{-3}T - (830,80 \pm 57,99) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (298-398\text{K}) \quad (4)$$

$$C_p^0(\text{II}) = (943,27 \pm 65,84) - (1298,3 \pm 90,62) \cdot 10^{-3}T, \quad (398-498 \text{ K}) \quad (5)$$

$$C_p^0(\text{II}) = (2491,57 \pm 173,91) - (1727,39 \pm 120,57) \cdot 10^{-3}T - (3309,92 \pm 23,10) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (498 - 673\text{K}) \quad (6)$$

В связи с тем, что технические характеристики калориметра не позволяют вычислить стандартную энтропию соединений из опытных данных по теплоемкостям, ее оценили с использованием системы ионных энтропийных инкрементов [8]. Далее на основании опытных данных по теплоемкостям и расчетных значений по стандартным энтропиям вычислили температурные зависимости термодинамических функций, которые представлены в табл. 2. При расчете погрешностей функций наряду с погрешностями теплоемкости также были учтены точности расчета стандартной энтропии соединений.

Таблица 2 – Температурные зависимости термодинамических функций двойных хромитов в интервале 298,15-675 К

T, K	$C_p^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$S^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta$, Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5
YbKCr ₂ O ₅				
298,15	202±12	210±6	-	210±6
300	204±12	212±19	410±24	210±19
325	230±14	229±21	5840±350	211±19
350	257±15	247±22	11940±720	213±19
375	285±17	265±24	18720±1120	216±19
400	313±19	285±26	26200±1570	220±20
425	235±14	301±27	32960±1980	224±20
450	282±17	316±28	39540±2370	229±21
475	316±19	333±30	47020±2820	234±21
500	345±21	350±31	55290±3320	239±21
525	372±22	367±33	64260±3860	245±22
550	396±24	385±35	73860±4440	251±23
575	418±25	403±36	84030±5050	257±23
600	438±26	421±37	94730±5690	263±24
625	456±27	439±39	105910±6360	270±24
650	473±28	458±41	117540±7060	277±25
675	490±29	476±43	129580±7780	284±26
YbCsCr ₂ O ₅				
298,15	228±16	230±7	-	230±7
300	236±16	232±23	460±30	231±23
325	319±22	255±25	7480±520	232±23
350	375±26	280±28	16200±1130	234±23
375	409±28	308±31	26040±1820	238±34
400	427±30	335±33	36520±2550	243±24
425	391±27	359±36	46720±3260	249±25
450	359±25	381±38	56100±3910	256±25
475	326±23	399±40	64670±4510	263±26
1	2	3	4	5
500	294±20	415±41	72430±5050	270±27
525	384±27	432±43	81060±5660	278±28
550	447±31	451±45	91480±6380	285±28
575	497±35	472±47	103310±7210	293±29
600	536±37	495±49	116250±8110	301±30
625	565±39	517±51	130020±9070	309±31
650	585±41	540±54	141110±9850	317±32
675	599±42	562±56	159230±11110	326±32

Таким образом, впервые калориметрическим методом при $\Delta T=298,15-673$ К исследованы теплоемкости двойных хромитов. На кривых зависимостей $C_p \sim f(T)$ были обнаружены λ - образные эффекты, которые указывают на наличие особых свойств. Рассчитаны термодинамические функции $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ исследуемых двойных хромитов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Балкевич В.П., Сатановский А.В., Мосин Ю.М., Сотников В.Е., Адрианов М.А. Спекание хромита лантана в окислительной среде // Стекло и керамика. –1981. – №12. – С.16-17.
- 2 Туматаева Б.Б., Касенов Б.К., Давреенбеков С.Ж., Мустафин Е.С., Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Едильбаева С.Т. Рентгенографическое исследование хромитов $YbMCr_2O_5$ (M=Li, Na, K, Cs)//ЖНХ. 2009. Т.54. №1. С.29-31.
- 3 Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актыбинск: Актыбинский завод «Эталон», 1986. – 48 с.
- 4 Платунов Е.С. Теплофизические измерения в режиме. М.: Энергия, 1973. – С. 223.
- 5 Касенова Ш.Б., Мустафин Е.С., Касенов Б.К. и др. //Журнал физ. Химии. 2005. Т.79. №2. С.377.
- 6 Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных.-М.: Изд-во МГУ, 1970. – С. 221.
- 7 Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (105 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. - Washington, 1978. – P. 456.
- 8 Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик//В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. – С.108-123.

References

- 1 Balkevich V.P., Satanovskiy A.V., Mosin Yu.M., Sotnikov V.E., Adrianov M.A. Spekanie hromita lantana v oksiditel'noy srede // Steklo i keramika. –1981. – #12. – S.16-17.
- 2 Tumataeva B.B., Kasenov B.K., Davreenbekov S.Zh., Mustafin E.S., Sagintaeva Zh.I., Kasenova Sh.B., Edilbaeva S.T. Rentgenograficheskoe issledovanie hromitov $YbMCr_2O_5$ (M=Li, Na, K, Cs)//ZhNH. 2009. T.54. #1. S.29-31.
- 3 Tehnicheskoe opisanie i instruksii po ekspluatatsii IT-S-400. Aktyubinsk: Aktyubinskiy zavod «Eталon», 1986. – 48 s.
- 4 Platonov E.S. Teplofizicheskie izmereniya v rezhime. M.: Energiya, 1973. – S. 223.
- 5 Kasenova Sh.B., Mustafin E.S., Kasenov B.K. i dr. //Zhurnal fiz. Himii. 2005. T.79. #2. S.377.
- 6 Spiridonov V.P., Lopatkin L.V. Matematicheskaya obrabotka eksperimentalnykh dannyyh.-M.: Izd-vo MGU, 1970. – S. 221.
- 7 Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (105 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. - Washington, 1978. – R. 456.
- 8 Kumok V.N. Problema soglasovaniya metodov otsenki termodinamicheskikh harakteristik//V sb.: Pryamyie i obratnyie zadachi himicheskoy termodinamiki. Novosibirsk: Nauka, 1987. – S.108-123.

Резюме

А.Ж. Бектұрғанова, Ж.И. Сагынтаева, Ш.Б. Қасенова,
Е.Е. Қуанышбеков, А.А. Сейсенова, Б.Қ.Қасенов, Н. Мерхатұлы

(«Ж.Абишев атындағы химия-металлургия институты», Қарағанды қ.;
Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті)

298,15-673 К АРАЛЫҚТАҒЫ ИТТЕРБІЙ, КАЛИЙ ЖӘНЕ ЦЕЗИЙ ҚОС ХРОМИТТЕРІНІҢ ЖЫЛУ СЫЙЫМДЫЛЫҚТАРЫ МЕН ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ФУНКЦИЯЛАРЫ

Мақалада $YbKCr_2O_5$, $YbCsCr_2O_5$ құрамды қос хромиттердің 298,15-673 К аралықтағы жылу сыйымдылықтарының калориметрлік тұрғыдан зерттеу нәтижелері келтірілген. $C_p \sim f(T)$ тәуелділік қисықтарында екі қос хромиттерде 373 К температурада λ – сияқты нәтижелер байқалып, оларды ескере отырып жылу сыйымдылықтарының теңдеулері қорытылып шығарылды. Зерттеліп отырған қос хромиттердің $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$ және $\Phi^{xx}(T)$ термодинамикалық функциялары есептелді.

Кілт сөздер: Кілт сөздер: жылу сыйымдылық, калориметрлік зерттеу, температураға тәуелділік, қос хромит, термо-динамикалық функция.

Summary

*A.Zh. Bekturganova, J.I. Sagintaeva, Sh.B. Kasenova,
E.E. Kuanyshbekov, A.A. Seysenova, B.K. Kasenov, N. Merhatuly*

(The chemist-metallurgical institute it. Z.Abisheva » Karaganda;
The Karaganda state university it. E.A.Buketova)

HEAT CAPACITY AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF DOUBLE CHROMITE YTTERBIUM, POTASSIUM AND CESIUM IN THE INTERVAL OF 298.15 – 673

In the article the results of calorimetric studies of temperature dependence of heat capacity of double chromite composition YbKCr_2O_5 , $\text{YbCsCr}_2\text{O}_5$ in the range -673 K are λ -shaped effects both of $C_p \sim f(T)$. On dependency curves we determined at 398 to the temperature dependence of the heat capacity equations. Calculated temperature dependence $C_p^0(T)$ and thermodynamic functions of $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$ and $\Phi^{xx}(T)$ double chromite.

Keywords: heat capacity, calorimetric research, temperature dependence, thermodynamic function of chromite, double.

Поступила 5.04.2013 г.

УДК 543.54:547.269/279.4.5:547.73

С.Ж.ЖУМАГАЛИЕВ, А.КЕНЖЕГАЛИЕВ, Д.А.КЕНЖЕГАЛИЕВА, Б.Б.ОРАЗБАЕВ

(Атырауский институт нефти и газа МОН РК, г. Атырау)

МАСС-СПЕКТРЫ И ОСОБЕННОСТИ ФРАГМЕНТАЦИИ НЕКОТОРЫХ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИСУТСТВУЮЩИХ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Аннотация

Рассмотрены масс-спектры семи сероорганических соединений, присутствующих в донных отложениях северной части Каспийского моря, идентифицированные с помощью базы данных «NIST» (2002).

Ключевые слова: масс-спектрометрия, сероорганические соединения, катион-радикал, элиминирование.

Кілт сөздер: масс-спектрометрия, күкірттіорганикалық қосылыс, катион-радикал, элиминирлеу.

Keywords: mass spectrometry, serorganicăeskie compounds, cation-radical, eliminations.

Масс-спектрометрия является одним из широко используемых методов для идентификации и структурных исследований различных природных соединений и их синтетических производных [1, 2], в том числе органических соединений серы [3, 4].

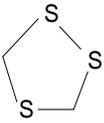
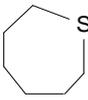
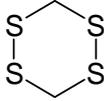
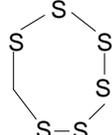
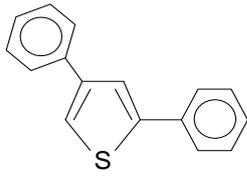
Настоящая работа посвящена изучению серосодержащих органических соединений и является составной частью исследований органических микропримесей, присутствующих в донных отложениях Северной части Каспийского моря, где ведутся интенсивные нефтепоисковые и нефтедобывающие работы.

Сероорганические соединения, идентифицированные [5] в результате исследования, представлены в таблице 1 в порядке элюирования из хроматографической колонки; там же указаны их времена удерживания (на колонке длиной 30 м), структурные формулы и масс-спектры (m/z , J, %). Следует отметить, что во всех анализированных образцах присутствовала элементарная сера в виде циклических форм.

В масс-спектрах соединений (I – VII) интенсивность пиков молекулярных ионов (МИ) варьируется в пределах 46-80 % (табл.2). Исключение составляет соединение (VI), в масс-спектре наблюдается самый интенсивный пик МИ (100 %, табл.1). Подобное поведение МИ этих соединений под действием электронной понижающей (ЭИ) может быть вызвано тем, что ион-радикал МИ, в котором положительный заряд и неспаренный электрон расположены у атома серы.

Следует отметить, что при фрагментации МИ соединений (I - VII) заряд остается преимущественно на серосодержащих фрагментах. Поэтому в масс-спектрах наибольшую интенсивность имеют пики ионов: $[M - CH_3]^+$ с $m/z79$ (I), $[HCS]^+$ с $m/z45$ (II, V), $[M - C_2H_5]^+$ с $m/z87$ (III), $[H_3C - S = S]^+$ с $m/z79$ (IV) и $[H_2CS_4]^+$ с $m/z142$ (VI) В соединении (VII), как и следовало ожидать, самый устойчивый МИ к ЭИ ($W_{MI} = 32,3$, табл. 2) при распаде дает не интенсивные фрагменты характерные ароматическим и производным тиафена (табл 1,2). В масс-спектре тиациклогептана (III), в отличие от других, присутствуют много интенсивных пиков углеводородных ионов, аналогично высшим циклоалканам и алициклическим сульфидам, поэтому W_{MI} (табл. 2) ниже (кроме VI), несмотря на высокую интенсивность пика МИ (табл.1).

Таблица 1 – Сероорганические соединения, обнаруженные в донных отложениях северной части Каспийского моря

№	Наименование	Структурная формула	Время выходы, сек.	Масс- спектр ($m/z; J\%$)
I	Диментилсульфон	$H_3C - S(O_2) - CH_3$	297	94 (48), 81 (5), 79 (100), 63 (4), 45 (4), 15 (83).
II	1,2,4- триацклопентан (тригиолан)		408	126 (6), 124 (460), 80 (60), 78 (64), 60 (21), 59 (12), 48 (8), 47 (15), 46 (63), 45 (100), 44(12), 34 (11), 33 (6), 27 (5).
№	Наименование	Структурная формула	Время выходы, сек.	Масс- спектр ($m/z; J\%$)
III	Тиацклогептан (тиепан)		462	117 (5), 116 (80), 101 (22), 89 (5), 88 (22), 87 (100), 83 (8), 82 (43), 81 (6), 75 (7), 74 (11), 73 (14), 69 (13), 68 (18), 67 (63), 62 (8), 61 (54), 60 (53), 59 (17), 58 (8), 55 (35), 54 (52), 53 (12), 47 (61), 45 (50), 45 (49), 42 (18), 41 (88), 40 (5), 39 (47), 29 (20), 28 (15), 27 (58), 26 (8), 15 (8)
IV	Диментилтетрасульфид	$H_3C - (S)_4 - CH_3$	466	162 (7), 160 (11), 158 (70), 111 (9), 94 (43), 81 (10), 80 (11), 79 (100), 61 (6), 48 (13), 47 (34), 46 (16), 45 (44)
V	1,2,4,5-тетратиациклогексан		573	158 (12), 156 (69), 124 (6), 112 (7), 110 (59), 78 (21), 77 (5), 76 (7), 64 (38), 48 (6), 47 (6), 46 (74), 45 (100)
VI	Гексатиепан		676	208 (6), 206 (25), 174 (9), 160 (12), 144 (20), 143 (6), 142 (100), 128 (6), 110 (15), 96 (15), 80 (7), 78 (66), 76 (15), 64 (15), 47 (8), 46 (41), 45 (58), 32 (12)
VII	2,4- дифенилтиофен		815	238 (6), 237 (20), 236 (100), 235 (8), 234 (13), 203 (5), 202 (10), 191 (12), 159 (8), 165 (5), 134 (10), 121 (14), 118 (6), 115 (9), 102 (6), 89 (11), 77 (11), 69 (5), 63 (10), 51 (13), 50 (8), 45 (8), 39 (13)
Примечание. Ионы с относительной интенсивностью пиков ниже 4% пропущены.				

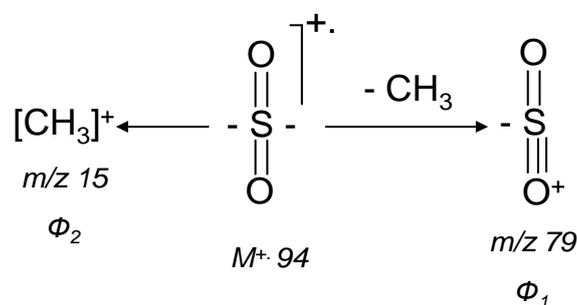
Диметилсульфон (1). Масс-спектр электронной ионизации (ЭИ) сульфона (1) характеризуется интенсивным пиком молекулярного иона (МИ), что характерно для соединений, содержащих электроотрицательные атомы кислорода.

Основное направление его фрагментации определяется наличием в молекуле группы атомов $O = S = O$ и связано с разрывом связи $C - S$ и образованием ионов $[H_3C - S(O_2)]^+ (m/z 79) (\Phi_1)$ с максимальной интенсивностью и $[CH_3]^+ (m/z 15, \Phi_2)$ второй по интенсивности (схема 1). Кроме того, в масс-спектре сульфона (1) присутствуют незначительные пики ионов $[M - CH_3 - O]^+ (m/z 63)$ и $[HCS]^+$ с $m/z 45$ (табл.1.).

Таблица 2 – Устойчивость молекулярных ионов ($W_{ми}$) и относительная интенсивность пиков основных характеристических ионов (в % от полного ионного тока) в масс-спектрах соединений I – VII

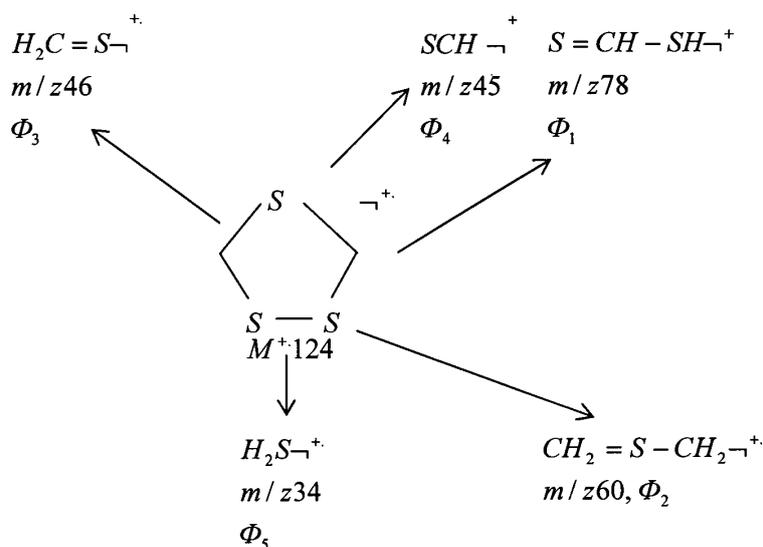
Соединение	$W_{ми}$	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5
I	17,0	35,7	29,6	-	-	-
II	11,4	16,0	5,25	15,75	25,0	2,75
III	7,75	2,1	9,7	4,2	6,1	5,2
IV	16,2	10,0	23,2	5,3	7,9	10,2
V	16,6	14,2	5,0	9,1	17,8	24,1
VI	5,5	2,0	2,6	22,2	3,3	3,3
VII	32,3	3,2	3,8	2,5	3,2	4,5

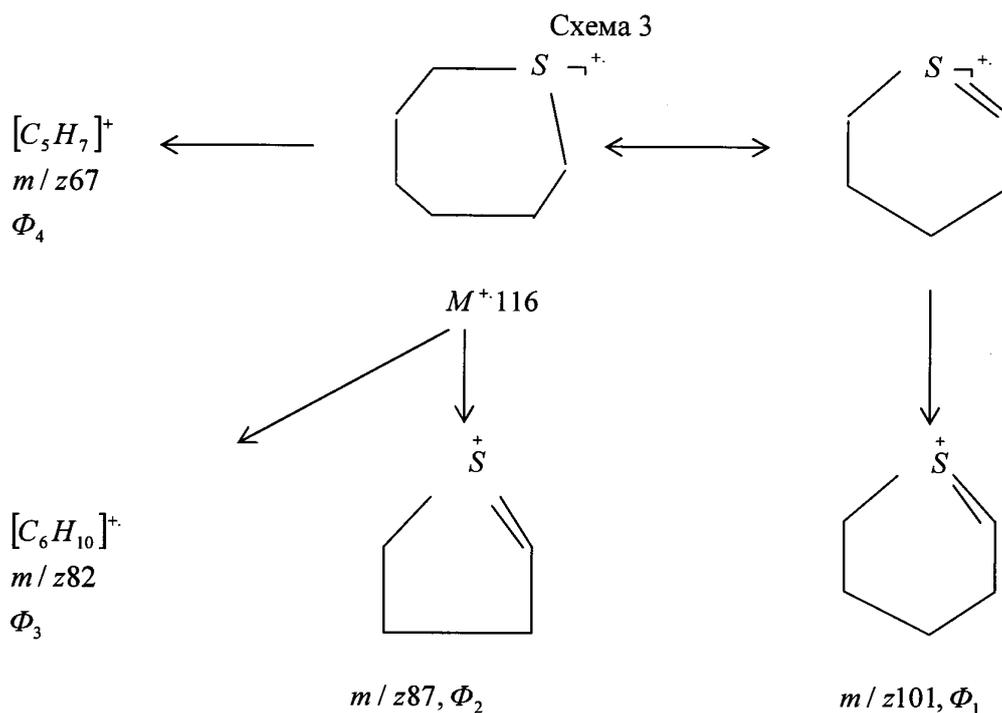
Схема 1



1,2,4-трисульфидциклопентан (трисульфид II). В масс-спектре соединений II пик МИ достаточно интенсивен (46%, табл.1). Наиболее характерный процесс фрагментации МИ, связан с раскрытием цикла и элиминированием частицы $CH_2 = S$ и образованием иона Φ_1 ($m/z 78$, табл.1,2; схема 2). Другое направление реакции распада трисульфидана (II) связано с разрывом связи $C-S$ с обеих сторон $S-S$ частей молекулы, при которой происходит отщепление S_2 с образованием катион-радикала $[H_2C = S - CH_2]^+$ с $m/z 60$ (Φ_2 ; табл. 1,2; схема 2). Кроме этого, в масс-спектре помимо ионов Φ_1, Φ_2 присутствует достаточно интенсивный пик иона $H_2C = S^+$ с $m/z 46$

Схема 2





Наиболее характерный процесс фрагментации, связан с образованием иона $[HCS]^+$ с $m/z 45$ пик которого в масс-спектре самый максимальный (Φ_4 , табл.2)

Следует отметить, что в масс-спектре наблюдается заметный пик катион-радикала H_2S ($m/z 34 \Phi_5$). Таким образом, реакции распада МИ идет в основном с образованием катион-радикалов ($\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4, \Phi_5$) за исключением наиболее интенсивного положительного четно-электронного иона Φ_4 Тиациклогептан (тиепан, III). Масс-спектр имеет много интенсивных пиков (табл.1). Они равны степени относятся серосодержащим углеводородным ($[C_5H_9S]^+$, $[C_4H_7S]^+$, $[C_2H_5S]^+$, $[C_2H_4S]^+$, $[CH_3S]^+$, $[CH_2S]^+$, $[CHS]$) и углеводородным ($[C_5H_7]^+$, $[C_4H_7]^+$, $[C_4H_6]^+$, $[C_3H_3]^+$, $[C_2H_5]^+$, $[C_2H_3]^+$) ионам. Реакции распада МИ тиепана (III) происходит в нескольких направлениях из раскрытых изомерных форм: отрыв метильный группы Φ_1 , $m/z 101$, элиминирование этильной группы Φ_2 , $m/z 87$, а также отщепление H_2S Φ_3 , $m/z 82$ (схема 3).

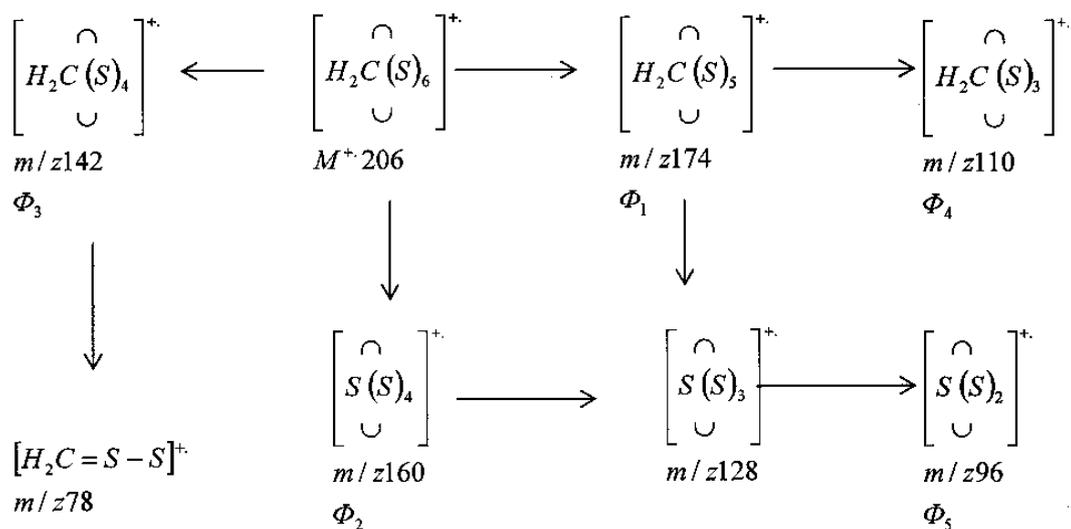
Диметилтетрасульфид (IV). Самый интенсивный пик иона Φ_2 в масс-спектре сульфида (IV) имеет величину $m/z 79$ (табл.1,2; Φ_2 , схема 4), образующегося при расщеплении центральной связи $S-S$, что приводит к разрыву молекул «пополам». Как и в случае тритиолана ((II) Φ_2 , схема 2), за счет скелетной перегруппировки происходит отрыв два атома S из MU и образование катион-радикала диметилдисульфида Φ_1 ($m/z 94$).

Дальнейшая фрагментация Φ_1 протекает аналогично распаду ДМ ДС [7] и приводит характерным ионам $\Phi_2, \Phi_3, \Phi_4, \Phi_5$ (схема 4). Из других направлений реакции распада MI следует отметить выброс атома серы ($[M-S]^+$; $m/z 126$) и частицы CH_3S ($[M-CH_3S]^+$; $m/z 111$). Однако в масс-спектре интенсивность их пиков незначительные (табл.1). Следует особо отметить, что образование наиболее интенсивного иона Φ_2 может протекать как при распаде MI , так и из катион-радикала Φ_1 .

Кроме этого, в масс-спектре рядом с пиком иона Φ_4 с одинаковой интенсивностью присутствует пик иона $\Phi_5(m/z96)$ образованный при последовательных выбросах из ион-радикала $[S_5]^+(m/z160, \Phi_2)$ двух атомов S (схема 6).

Помимо рассмотренных ионов в масс-спектре гексатиепана (VI) присутствуют достаточно интенсивные пики серосодержащих ион-радикалов $[H_2CS_2]^+(m/z78)$, $[H_2CS]^+(m/z46)$ и иона $[HCS]^+(m/z45)$, подобно тритиолану (II) и тетратиану (V). Кроме того, в масс-спектре наблюдается пики ион-радикалов элементарной серы: $[S_2]^+(m/z64)$ и $[S]^+(m/z32)$, характерные для серы: $[S_6]^+(m/z192)$ и $[S_8]^+(m/z256)$.

Схема 6



2,4-дифенилтиофен (VII). В масс-спектре 2,4-дифенил тиофена (VII) наиболее интенсивным пиком является пик $MI(M^+ 236, 100\%; \text{табл.1,2})$. Большая интенсивность MI и многочисленные пики осколочных ионов незначительной интенсивности показывают о высокой устойчивости ароматической системы молекулы ($W_{MI} = 32,3; \text{табл. 2}$).

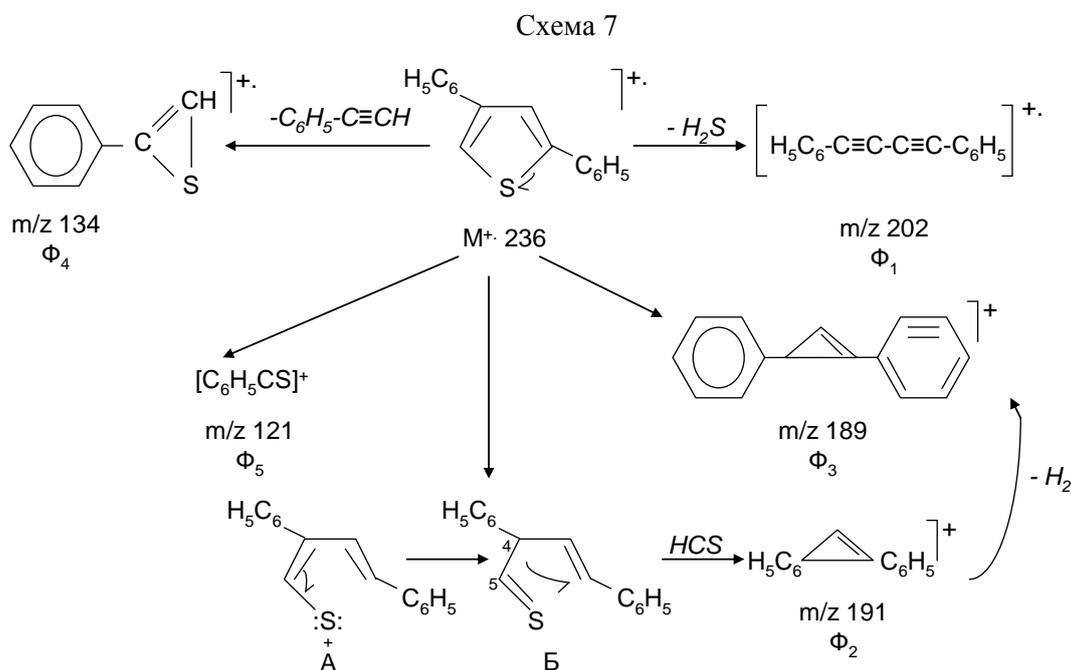
Первым актом основного направление фрагментации является элиминирование молекулы H_2S в результате сложной скелетной перегруппировки тиофеновой части MI с образованием катиона-радикала 1,4-дифенил бутина-1,3 с $m/z 202$ (табл.1,2 Φ_1 , схема7).

Кроме того, возможна потеря HCS радикала в результате разрыва связи $C-S$ с образованием иона AA , затем сдвиг электронов ($A \rightarrow B$) с последующим гомолитическим разрывом связи C_4-C_5 приводит к образованию катиона дифенилциклопропенила $m/z191(\Phi_2, \text{схема 7})$.

Дальнейший распад MI связан с выбросом и HCS и H_2 из фенольной части молекулы и образованием иона Φ_3 с $m/z189$.

Образование двух других фрагментных ионов с $m/z134(\Phi_4)$ и $m/z121(\Phi_5)$ связаны с раскрытием тиофеновой части соединений (VII) локализацией положительного заряда на сере. Следует отметить, что в масс-спектре наблюдается небольшой пик иона $sm/z165$ (табл.1). Вероятнее всего, этот ион образуется при раскрытии фенольной части катиона дифенилциклопропенила $\Phi_2, m/z191$ с последующим элиминированием молекулы этина.

В области низких массовых чисел имеются пики ионов, характерные для бензола ($m/z 77 : 51$) тиофена ($m/z 69, 45, 39$) и гетероароматических структур ($m/z 115, 102, 89$).



Таким образом, регистрация масс-спектра электронной ионизации и их идентификации при помощи базы данных «NIST» и WILEY позволяет более надежно установить молекулярную массу, структуру анализируемых соединений и увеличивает достоверность идентификаций.

Экспериментальная часть

Навески (5 г) образцов данных обложений, предварительно высушенные при комнатной температуре и просеянные через сито экстрагировали на ультразвуковой бане с 20 мл. дихлорметаном 3 раза по 10 минут. Экстракты объединяли, концентрировали до 0,5 мл. и добавляли внутренние стандарты, в качестве которых использовали пердеийтерированные нафталин и фенанирин. Определение «полулетучих» органических соединений проводили на хромато-масс-спектрометре «Pegasus-4 Д» фирмы LECO. Энергия ионизации- 70эВ, капиллярная силиконовая колонка RTX-5MS (30 м), температурный режим: 50С (2 мин)- 20С/мин 300С (10 мин), сканируемые массы 29-500 дальтон. Для качественного определения использовали компьютерные библиотеки (NIST и WILEY).

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории органического анализа химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова за снятие образцов на хромато-масс-спектрометре.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Толстиков Г.А., Шульц Э.Э., Толстиков А.Г. Природные полисульфиды. Успехи химии РАН-1997, том 66, №9, С. 901-916.
- 2 Клыба Л.В., Паперная Л.К., Санжеева Е.Р., Шатрова А.А., Рудякова Е.В., Левковская Г.Г. Основные закономерности фрагментации дитио- и оксатиоацепталей пирозолкарбальдегидов при электронной и химической ионизации. Журнал Органической химии РАН-2011, том 47, вып.12, С.1813-1822.
- 3 Khoroshko L.O., Takhistov V.V., Petrova V., Viktorovskii I.V., Lahtipera M., Paasivirta J., Mass spectrometric identification of alicyclic polysulfide's in sediments of the Eastern Gulf of Finland I., Eur J., Mass Spectrom. 2004.10, С. 731-736.

4 Khoroshko L.O., Takhistov V.V., Viktorovskii I.V., Lahtipera Mirja, Paasivirta Jaakko. Mass-spectrometric identification of seroorganic compounds, present in the sediments of the eastern part of the Finnish Gulf. Mass-spectrometry (ZHVMSO) 2005, vol. 2, №4, pp.273-286.

5 Mass Spectral Library NIST (2002).

6 Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений, М., «Химия», 1986, 312 с.

7 Жұмағалиев С.Ж., Дюсенғалиев К.И., Қуанышев Б.И., Құлбатыров Д.К., Сериков Т.П. Сравнительное масс-спектрометрическое изучение некоторых симметричных и несимметричных диалкилдисульфидов состава C₂ – C₁₆. Известия НАН РК. Серия химии и технологии, 2011, №5, С.13-20.

REFERENCES

1 Tolstikov G.A., Schulz E.E., Tolstikov A.G. Natural polysulfides. Russian Chemical Sciences, 1997, Volume 66, № 9, pp. 901-916.2.

2 Klyba L.V., Papernaya L.K., Sanzheeva E.R., Shatrova A.A., Rudyakova E.V., Levkovskaya G.G. Basic laws of fragmentation and dithio oksatioatseptaley pirazolkarbaldegidov with electronic and chemical ponizatsii. Journal of Organic Chemistry, 2011, Volume 47, pp.1813-1822.

3 Khoroshko L.O., Takhistov V.V., Petrova V., Viktorovskii I.V., Lahtipera M., Paasivirta J. Mass spectrometric identification of alicyclic polysulfide's in sediments of the Eastern Gulf of Finland I., Eur J., Mass Spectrom. 2004.10, pp. 731-736.

4 Khoroshko L.O., Tahistov V.V., Viktorovskii I.V., Lahtipera Mirja, Paasivirta Jaakko. Mass spectrometric identification of organic sulfur compounds in these sediments prisutstverschih Eastern Gulf-Mass Spectrometry (ZHVMSO) 2005, Volume 2, № 4, pp.273-286.

5 Mass Spectral Library NIST (2002).

6 Wolfson N.S., Zaikin V.G., Mikaya A.I. Mass spectrometry of organic compounds, M., "Chemistry", 1986, 312 p.

7 Zhumagaliyev S.J., Dyusengaliyev K.I., Kuanyshev B.I. Kulbatyrov D.K., Serikov T.P. Comparative mass spectrometric study of some symmetric and asymmetric dialkyl of C₂ – C₁₆. Proceedings of the National Academy of Sciences of Kazakhstan, a series of Chemistry and Technology, 2011, № 5, p.13-20.

Резюме

С.Ж. Жұмағалиев, А. Кенжеғалиев, Д.А. Кенжеғалиева, Б.Б. Оразбаев

(Атырауский институт нефти и газа МОН РК, г. Атырау)

КАСПИЙ ТЕҢІЗІНІҢ СОЛТҮСТІК БӨЛІГІ ТҮБІНДЕГІ КЕЙБІР КҮКІРТТІ ОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРДЫҢ МАСС-СПЕКТРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ФРАГМЕНТАЦИЯЛЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Каспий теңізінің солтүстік бөлігінде төменгі қабаттарындағы кейбір жеті күкіртті органикалық заттардың масс-спектрі қарастырылып, олардың молекулалық иондарының фрагментация ерекшеліктері көрсетілген.

Кілт сөздер: масс-спектрометрия, күкірттіорганикалық қосылыс, катион-радикал, элиминирлеу.

Summary

S.J. Zhumagaliyev, A. Kenzhegaliev, D.A. Kenzhegalieva, B.B. Orazbayev

(Atyrau Institute of oil and gas of MES of REPUBLIC of KAZAKHSTAN, Atyrau)

MASS SPECTRA AND FEATURES SOME FRAGMENTATION OF ORGANIC SULFUR COMPOUNDS PRESENT IN THE BOTTOM SEDIMENTS OF THE NORTHERN CASPIAN SEA

Examined the mass spectra of some seven sulfur-containing organic compounds present in the sediments of the northern Caspian Sea and shows the features of fragmentation of the molecular ions of the compounds studied.

Keywords: mass spectrometry, serorganic compounds, cation-radical, eliminations.

Поступила 12.03.2013 г.

УДК 669.33:661.183.1

Е.Е. ЕРГОЖИН, Т.К. ЧАЛОВ, А. ПИДАХМЕТ, А.И. НИКИТИНА

(АО «Институт химических наук им.А.Б.Бектурова», г.Алматы)

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ АНИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРА ЭПИХЛОРГИДРИНА И 4-ВИНИЛПИРИДИНА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ Cu^{2+}

Аннотация

Изучено влияние концентрации и рН модельных сульфатных растворов, продолжительности контакта на сорбционную активность новых анионитов на основе олигомера эпихлоргидрина и 4-винилпиридина по отношению к ионам Cu^{2+} .

Ключевые слова: анионит, олигомер эпихлоргидрина, 4-винилпиридин, сорбция ионов Cu^{2+} , сорбционная емкость.

Кілт сөздер: анионит, эпихлоргидриннің олигомері, 4-винилпиридин, Cu^{2+} ионының сорбциясы, сорбция сыйымдылығы.

Keywords: anion exchangers, oligomer of epichlorohydrin, 4-vinylpyridine, sorption of Cu^{2+} ions, capacity sorption

Значительная часть технологических процессов предприятий цветной металлургии в силу различных причин (традиционность технологий, крупнотоннажность ряда производств, снижение содержания ценных компонентов в перерабатываемом сырье) характеризуется сравнительно малой степенью замкнутости и большим потреблением воды, что приводит к образованию отходов, оказывающих вредное влияние на гидросферу [1]. Так при общем водопотреблении в медном производстве 380 млн.м³/год количество сточных вод достигает 72 млн.м³/год. Медь, которая является одним из основных элементов, содержащихся в сбрасываемых водах заводов цветной металлургии, относится к числу нормируемых минеральных компонентов [2]. Присутствие ее в природных, сточных, водопроводных и котловых водах регламентируется на уровне ПДК, которая, например, в питьевой воде не должна превышать 1,0 мг/л.

Во многих отраслях промышленности, таких как машиностроение, приборостроение и др. также в больших количествах образуются техногенные растворы и сточные воды [3]. Несовершенство применяемых технологий для их очистки от ионов тяжелых металлов влечет значительные потери ценных веществ. Например, в гальванотехнике потери солей тяжелых металлов достигают 60-70 %. Ежегодно в сточных водах гальванических цехов теряется более 0,46 тысяч тонн меди [4].

С целью уменьшения потерь металлов и снижения наносимого экологического ущерба их остаточную концентрацию при сбросе в сточные воды нужно понизить до уровня ПДК. Одним из наиболее перспективных методов является сочетание электролиза с сорбционными или мембранными методами [3,5,6]. В связи с этим актуальным является поиск новых ионообменных материалов, обладающих высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам меди.

Нами на основе олигомера эпихлоргидрина (ОЭХГ) и 4-винилпиридина (ВП) синтезированы макропористые аниониты ОЭХГ-ВП-I и ОЭХГ-ВП-II, статическая обменная емкость (СОЕ) которых по 0,1н раствору HCl равна соответственно 6,75 и 4,91 мг-экв/г.

Цель работы – изучение сорбции ионов Cu^{2+} новыми анионитами ОЭХГ-ВП-I и ОЭХГ-ВП-II из модельных сульфатных растворов.

Экспериментальная часть

Извлечение ионов Cu^{2+} анионитами ОЭХГ-ВП-I и ОЭХГ-ВП-II в ОН-форме (размер зерна 0,5–1мм) изучали в статических условиях при соотношении сорбент:раствор, равном 1:400,

комнатной температуре $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, варьируя концентрацию в сернокислых растворах ионов меди от 0,206 до 2,277 г/л и их кислотность в пределах pH от 1,3 до 4,3 добавлением 0,1н растворов H_2SO_4 или NaOH. Продолжительность контакта сорбента с растворами составляла от 1ч до 7 сут. Для приготовления модельных растворов использовали соль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х.ч».

Сорбционную емкость (СЕ) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли методом классической полярографии на фоне 0,5 М NH_4Cl по волне восстановления Cu^{2+} ($E_{1/2} = -0,16\text{В}$). Полярограммы снимали на универсальном полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при температуре $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, используя ртутный капаящий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 минут. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Результаты и их обсуждение

С целью определения оптимальных параметров сорбции ионов Cu^{2+} исследовали зависимость обменной емкости анионитов ОЭХГ-ВП-I и ОЭХГ-ВП-II от концентрации ионов металла в растворе, pH модельных растворов CuSO_4 и продолжительности контакта ионит – раствор.

Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} анионитами ОЭХГ-ВП-I и ОЭХГ-ВП-II (рис.1) представляют собой [7] зависимость содержания исследуемого элемента, в нашем случае меди, в фазе сорбента от равновесной концентрации данного иона в растворе. Установлено, что СЕ анионитов возрастает с увеличением концентрации ионов меди в растворах CuSO_4 . Анионит ОЭХГ-ВП-I поглощает ионы Cu^{2+} значительно лучше, чем ОЭХГ-ВП-II, что согласуется с их значениями СОЕ.

Одним из важных факторов, оказывающих влияние на сорбционные характеристики ионитов, является кислотность растворов. Как видно из рис.2, ход кривых зависимостей сорбции ионов Cu^{2+} анионитами от pH сульфатных растворов аналогичен, однако ОЭХГ-ВП-I обладает более высокой поглощающей способностью, чем ОЭХГ-ВП-II.

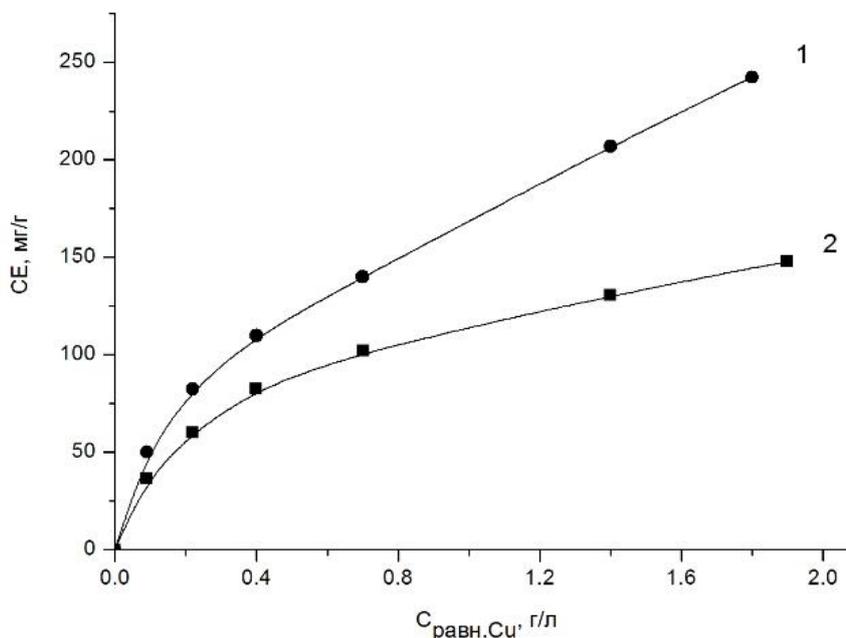


Рисунок 1 – Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} анионитами ОЭХГ-ВП-I (1) и ОЭХГ-ВП-II (2), продолжительность контакта 7 сут

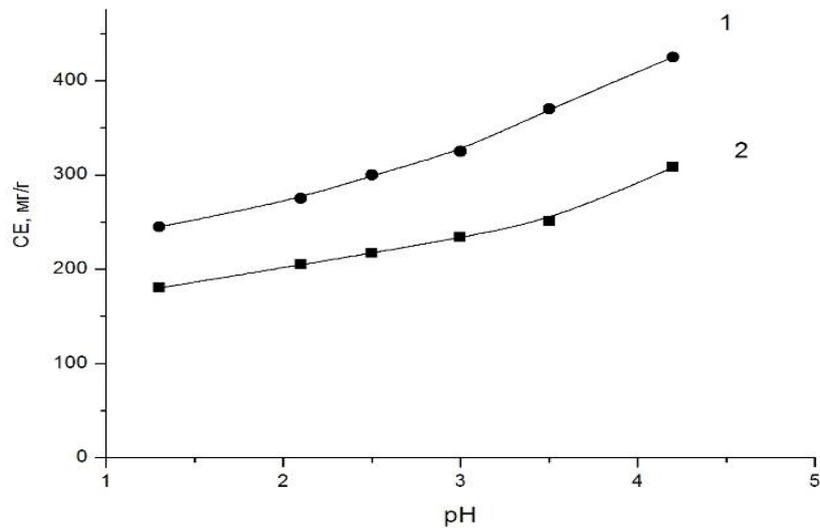


Рисунок 2 – Зависимость сорбции ионов Cu^{2+} анионитами ОЭХГ-ВП-I (1) и ОЭХГ-ВП-II (2) от кислотности сульфатных растворов ($C_{\text{Cu}} = 2,78$ г/л, продолжительность контакта 7 сут)

С увеличением pH растворов сорбция ионов Cu^{2+} повышается. Максимальные значения SE ионов Cu^{2+} анионитами ОЭХГ-ВП-I и ОЭХГ-ВП-II наблюдаются при pH 4,2 и составляют соответственно 423,6 и 307,2 мг/г. Наряду с равновесными характеристиками сорбента большую роль при изучении технологических процессов играет кинетика адсорбции [8]. Форма кинетической кривой зависит от ряда факторов: нелинейности изотермы адсорбции, температуры, коэффициента диффузии, характера пористой структуры иона и др. Из рис. 3, где представлены кинетические кривые сорбции ионов Cu^{2+} анионитами, следует, что равновесное состояние между ОЭХГ-ВП-I и ОЭХГ-ВП-II и модельным раствором CuSO_4 , содержащим 2,28 г/л меди и имеющим pH 4,3, наступает через одно и то же время – 5 ч.

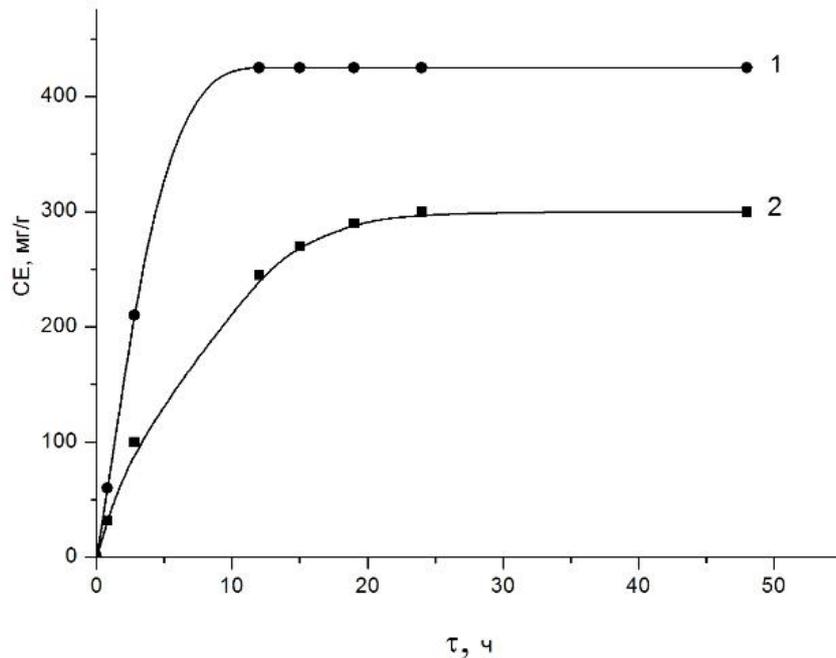


Рисунок 3 – Кинетические кривые сорбции ионов Cu^{2+} анионитами ОЭХГ-ВП-I (1) и ОЭХГ-ВП-II (2) из раствора CuSO_4 ($C_{\text{Cu}} = 2,28$ г/л, pH 4,3)

При извлечении ионов меди (II) из водного раствора CuSO_4 ($C_{\text{Cu}} = 0,524$ г/л, pH 4) сорбентом, полученным из кожицы фасоли обработкой щелочным раствором, найдено, что его СЕ составляет 28,2 мг/г [9]. При извлечении ионов Cu^{2+} из 0,005н раствора смеси сульфатов меди, никеля и кобальта анионитами на основе аллилбромида, ОЭХГ и полиэтиленimina или полиэтиленполиамина СЕ по ионам Cu^{2+} составляет 3,75-5,00 мг-экв/г [10]. Обменная емкость полиэлектролита на основе глицидилметакрилата и поли-2-метил-5-винилпиридина по ионам меди не превышает 85,01 мг/г [11]. СЕ промышленных сильно- и слабоосновных анионитов АВ-17, АН-31, АМ-7 и АН-221 по ионам Cu^{2+} в процессе их сорбции из раствора, содержащего 0,1 г/л ионов меди (pH 5.5), равняется соответственно 0,15; 0,20; 0,24 и 0,24 мг-экв/г (4,8; 6,4; 7,6 и 7,6 мг/г) [12]. При извлечении ионов Cu^{2+} из растворов кучного выщелачивания окисленной медной руды, содержащих 1,5-2,4 г/л меди СЕ ионитов АНКБ-7, АВ-16Г, АН-31 и КУ-2 при pH 4,8 составляет соответственно 124,0; 118,0; 80,6 и 45,8 мг/г [13]. Синтезированные нами аниониты имеют значительно более высокую обменную емкость 423,6 и 307,2 мг/г, чем известные и промышленные аниониты.

Таким образом, полученные результаты показывают, что более перспективным анионитом для очистки сточных вод в гидрометаллургии от ионов Cu^{2+} является ОЭХГ-ВП-I, обладающий более высокими сорбционными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 *Передерий О.Г., Микшевич Н.В.* Охрана окружающей среды на предприятиях цветной металлургии. М.: Металлургия. 1991. 192с.
- 2 *Земскова Л.А., Шевелева И.В., Войт А.В., Емелина Т.Б., Глущенко В.Ю.* Сорбция и электросорбция Cu (II) модифицированными углеродными сорбентами // Цветные металлы. 2007. №2. С. 57-60.
- 3 *Бочкарев Г.Р., Пушкарева Г.И., Маслий А.И., Белобаба А.Г.* Комбинированная технология извлечения ионов тяжелых металлов из техногенных растворов и сточных вод// Цветные металлы. 2008. №1. С. 19-22.
- 4 *Гарбер М.И.* Ресурсосберегающая технология гальванических покрытий. М.: Машиностроение, 1988. 58 с.
- 5 *Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е.* Полиэлектролиты и комплексоны. Алматы: Prints. 2010. 164с.
- 6 *Ергожин Е.Е., Чалов Т.К.* Ионообменные и полупроницаемые мембраны. Алматы: ЭВЕРО. 2004. 245с.
- 7 *Аникин В.Ю., Басаргин Н.Н., Тарасова О.В., Розовский Ю.Г.* Сорбция стронция (II) полимерными комплексообразующими сорбентами различной структуры // Журн. неорганической химии. 2009. Т.54. №9. С. 1579-1583.
- 8 *Ануров С.А., Анурова Т.В., Секу Б., Алуи С.М.* Кинетика адсорбции автомобильных расходных жидкостей из водной среды глинистыми материалами // Вода: химия и экология. 2012. №6. С. 70-75.
- 9 Патент РФ № 2393246. Способ извлечения ионов меди из водного раствора / *Воропанова Л.А., Пухова В.П., Гагиева З.* Оpubл. 27.06.2010.
- 10 *Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Никитина А.И., Ковригина Т.В., Хакимболатова К.Х.* Изучение влияния природы анионов на сорбционные характеристики полифункциональных анионитов//Известия научн.-техн. общества "КАХАК". 2007. №2 (18). С. 48-52.
- 11 *Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М.* Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. Алматы: ЭВЕРО. 2004. 271с.
- 12 *Челнакова П.Н., Колодяжный В.А.* Селективное извлечение катионов цветных металлов из сточных вод слабоосновными анионитами // Журн. прикл. химии. 2004. Т.77. Вып.1. С. 78-82.
- 13 *Лебедев К.Б., Казанцев Е.И., Розманов В.М., Пахолков В.С., Чemezov В.А.* Иониты в цветной металлургии. М.: Металлургия. 1975. 352с.

REFERENCES

- 1 Perederi O.G., Mikshevich N.V., Moskva: Metallurgy, **1991**, 192. (in Russ.).
- 2 Zemskova L.A., Sheveleva I.V., Voit A.V., Emelina T.B., Glushenko V.Yu Cvetnye metally, **2007**, 2, 57-60 (in Russ.).
- 3 Bochkaev G.R., Pushkareva G.I., Maslij A.I., Belobaba A.G., Cvetnye metally. **2008**, 1, 19-22 (in Russ.).
- 4 Garber M.I., Moskva: Engineering, **1988**, 58 (in Russ.).
- 5 Ergozhin E.E., Begenova B.E., Almaty: prints, **2010**, 164 (in Kaz.).
- 6 Ergozhin E.E., Chalov T.K., Almaty: JeVERO, **2004**, 245 (in Kaz.).
- 7 Anikin V.Yu., Basargin N.N., Tarasova O.V., Rozovski Yu.G. Zh., Neorgan. Khim., **2009**, 54, 9,1579-1583 (in Russ.).
- 8 Anurov S.A., Anurova T.V., Seku B., Alui S.M., Water: chemistry and ecology, **2012**, 6, 70-75 (in Russ.).
- 9 Patent RF № 2393246, Voropanov L.A., Puhova V.P., Gagieva Z., Opubl, 27.06. **2010** (in Russ.).
- 10 Ergozhin E.E., Chalov T.K., Nikitina A.I., Kovrigina T.V., Hakimbolatova K.H., Izv. nauchn. tehn. obshhestva "KAKHAK", **2007**, 2 (18), 48-52 (in Kaz.).
- 11 Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Akimbaeva A.M., Almaty: JeVERO, **2004**, 271(in Kaz.).
- 12 Chelnakova P.N., Kolodjzhnyi V.A., Zh. prikl. Khim., **2004**, 77, Vyp.1,78-82 (in Russ.).
- 13 Lebedov K.B., Kazancev E.I., Rozmanov V.M., Paholkov V.S., Chemezov V.A., Moskva: Metallurgy, **1975**, 352 (in Russ.).

Резюме

Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, А. Пидакмет, А.И. Никитина

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

ЭПИХЛОРГИДРИН ОЛИГОМЕРІ МЕН 4-ВИНИЛПИРИДИН НЕГІЗІНДЕ АЛЫНҒАН АНИОНИТТЕРДІҢ Cu^{2+} ИОНЫНА ҚАТЫСТЫ СОРБЦИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

Эпихлоргидрин олигомері мен 4-винилпиридин негізінде алынған жаңа аниониттердің Cu^{2+} ионына қатысты сорбциялық белсенділігінің модельді сульфаттық рН ерітінділер мен концентрацияларына, жанасу уақытына әсері зерттелді.

Кілт сөздер: анионит, эпихлоргидриннің олигомері, 4-винилпиридин, Cu^{2+} ионының сорбциясы, сорбция сыйымдылығы.

Summary

E.E. Ergozhin, T.K. Chalov, A. Pidakhmet, A.I. Nikitina

(JSC “A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences”, Almaty)

STUDY OF SORPTION ACTIVITY OF THE ANIONITES BASED ON OLIGOMERS OF EPICHLOROHYDRIN AND 4-VINYLPYRIDINE TO IONS OF Cu^{2+}

The influence of the concentration and pH of the model sulfate solutions, contact time on the sorption activity of new anion exchangers based on oligomers of epichlorohydrin and 4-vinylpyridine to ions Cu^{2+} were studied.

Keywords: anion exchangers, oligomer of epichlorohydrin, 4-vinylpyridine, sorption of Cu^{2+} ions, capacity sorption.

Поступила 6.04.2013 г.

В.Н. СТАЦЮК, Л.А. ФОГЕЛЬ, С. АЙТ

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы)

ИЗМЕНЕНИЕ pH_S ПРИЭЛЕКТРОДНОГО СЛОЯ СТАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ НТФ

Аннотация

Использование рабочего электрода из нержавеющей стали ER304 позволило установить, что в присутствии НТФ pH_S – приэлектродного слоя отличается от pH – в объеме раствора более чем на 2,5 ед. pH . Такое явление стало возможным из-за адсорбции протонированных форм НТФ, которые выполняют роль протонодоноров.

Ключевые слова: Фосфоновые кислоты, НТФ, pH_S – приэлектродного слоя, циклические вольтамперные кривые, комплексонаты, максимумы тока, адсорбция.

Кілт сөздер: Фосфонды қышқылдар, НТФ, электрод маңы қабатының $-pH_S$, циклді вольтамперлік қисықтар, комплексонаттар, ток максимумы, адсорбция

Keywords: Phosphonic acids, NTF, pH_S – a by electrode layer, cyclic voltamperometric curves, complexonate, current maximum, adsorption.

Фосфоновые соединения находят широкое применение в теплоэнергетике для предотвращения накипеобразования и коррозии. Выполнено большое количество работ имеющих как прикладное, так и теоретическое значения по влиянию среды, pH – раствора, солевого состава, образования комплексонатов с ионами металлов разной природы и др.

Однако недостаточное внимание уделяется гетерогенным процессам протекающий у поверхности электрода, которые могут существенно отличаться от процессов в объеме раствора. В подавляющем числе случаев такие явления имеют место при использовании многоосновных кислот и сопряженных с ними оснований. Ранее нами было показано, что при наличии в растворе основных и протонированных форм константы кислотной диссоциации, определенные в объеме раствора, отличаются от констант у поверхности электрода [1,2].

В этой связи представляло интерес установить изменение pH в объеме раствора и у поверхности электрода для многоосновных кислот при использовании электрода с низким перенапряжением водорода.

Методика эксперимента

Вольтамперные кривые (I–E) были получены с помощью потенциостата IPC – Pro MF (Россия) с фиксацией кривых на дисплее компьютера. Проведение электрохимического эксперимента осуществлялось в герметичной, термостатированной ячейке при 25⁰С, изготовленной из стекла «пирекс» с выносным электродом сравнения. В качестве рабочего электрода использовали дисковый электрод изготовленный из нержавеющей стали диаметром 2мм с видимой поверхностью $S=3,14\text{мм}^2$. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока с видимой поверхностью 23,5мм², а электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ с потенциалом 200мВ относительно водородного электрода.

Перед снятием циклических вольтамперных кривых поверхность рабочего электрода обновляли наждачной бумагой MIRKA 2000, промывали дистиллированной водой, затем полировали на бумажном фильтре (синяя лента) и окончательно промывали дистиллированной водой.

Растворы готовили с использованием свежеперегнанной воды. Фоном электролитом служил раствор 0,3М Na₂SO₄ (соль Na₂SO₄ “х.ч.”).

Комплексон НТФ (нитрилтриметиленфосфоновая кислота N(CH₂ PO₃H₂)₃) имела квалификацию “ч.д.а.,.. Для измерения pH раствора использовали иономер pH – 150МИ.

На рисунке 1 приведены циклические вольтамперные кривые на электроде из нержавеющей стали из раствора $0,3\text{M Na}_2\text{SO}_4$ в присутствии разных концентраций НТФ от $3,98 \cdot 10^{-4}$ до $2,39 \cdot 10^{-2}\text{M}$. Из рисунка 1 видно, что с увеличением концентрации НТФ в исследуемом растворе на катодных вольтамперных кривых, полученных в интервале потенциалов от $+0,5$ до $-1,2\text{В}$ в области потенциалов от $-0,5$ до $-1,2\text{В}$, наблюдаются хорошо выраженные волны, кривые 3, 4. При более высоких концентрациях НТФ ($C_{\text{НТФ}} > 4 \cdot 10^{-3}\text{M}$) на волне перед выходном на предельных ток появляется максимум тока, который увеличивается с ростом концентрации НТФ. В этих условиях на предельном токе этих волн становится заметным появление пологого максимума (кривые 5, 6).

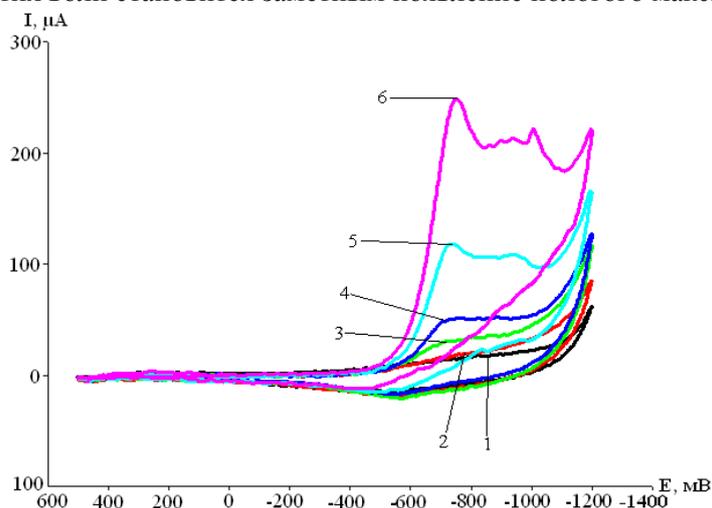


Рисунок 1 – Циклические вольтамперные кривые на нержавеющей электроде в растворе $0,3\text{M Na}_2\text{SO}_4$, ($\text{pH}=5,76$) в присутствии разных концентрации НТФ(М): 1-0; 2- $3,98 \cdot 10^{-4}$; 3- $1,38 \cdot 10^{-3}$; 4- $3,29 \cdot 10^{-3}$; 5- $1,02 \cdot 10^{-2}$; 6- $2,39 \cdot 10^{-2}$ ($0,1\text{M}$ НТФ $\text{pH}=1,29$)

Изменение направления развертки потенциала после достижения потенциала $-1,2\text{В}$ не приводит к существенным изменениям на анодных вольтамперных кривых. Между величиной тока волны на катодных кривых и концентрацией НТФ наблюдается линейная зависимость, проходящая через начало координат (рис. 2).

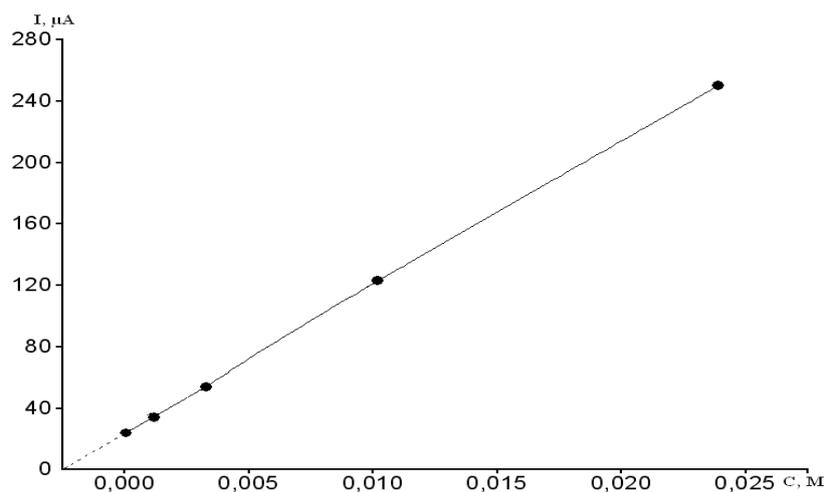


Рисунок 2 – Изменение величины тока $I, \mu\text{A}$ от концентрации НТФ $C_{\text{НТФ}}, \text{M}$ на нержавеющей электроде в растворе $0,3\text{M Na}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=5,76$) ($0,1\text{M}$ НТФ $\text{pH}=1,29$)

Представленная на рисунке 2 зависимость может быть использована для определения аналитической концентрации НТФ.

Однако представленные экспериментальные данные на рисунках 1, 2 не связаны с электровосстановлением НТФ на нержавеющей электроде. В рассматриваемых условиях фосфонат ионы не проявляют заметной электрохимической активности.

В этом случае можно предположить, что появление волн и рост их тока при увеличении концентрации НТФ обусловлено иными причинами. В самом деле, при введении в исследуемый нейтральный электролит (рН=5,78) фосфоновой кислоты (НТФ) рН раствора понижается. Это хорошо видно на рисунке 3, из которого следует, что увеличение тока на катодных вольтамперных кривых (рисунок 1) обусловлено уменьшением рН.

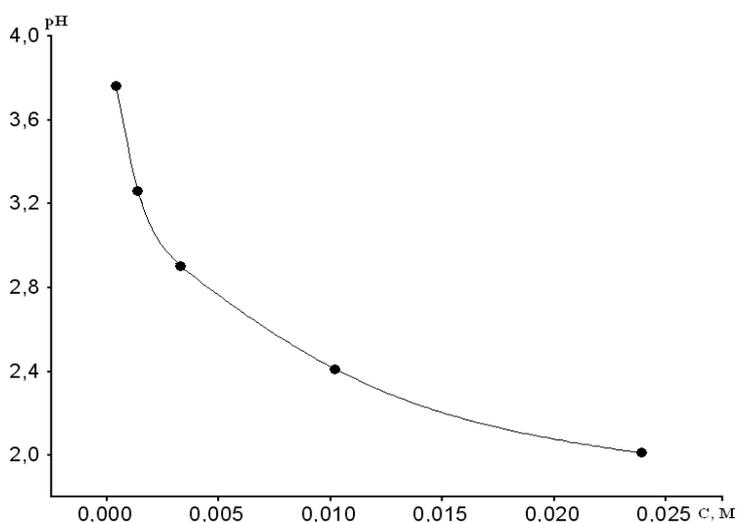


Рисунок 3 – Изменение pH 0,3М Na₂SO₄ от C_{НТФ}М (pH 0,3М Na₂SO₄ = 5,76, pH 0,1М НТФ = 1,29).

Зависимость изменение тока наблюдаемых волн от рН раствора представлена на рисунке 4.

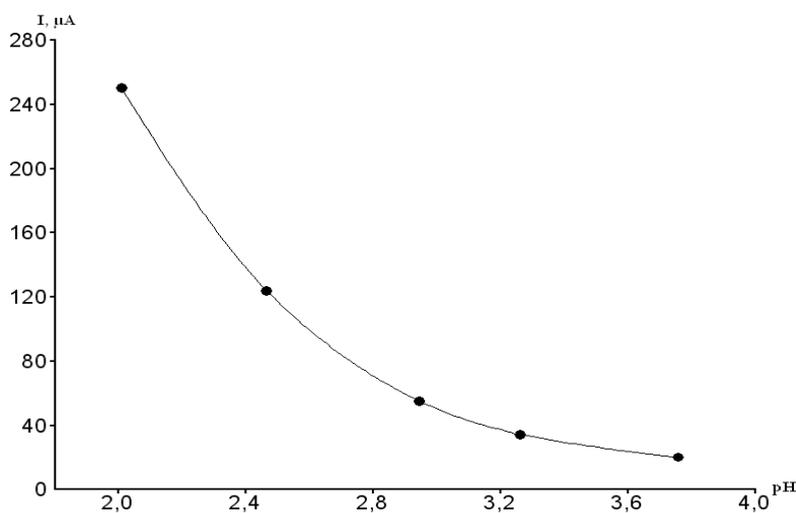


Рисунок 4 – Изменение тока I, мкА от pH раствора для разных концентраций НТФ

Для доказательства сделанного предположения получены циклические вольтамперные кривые для исследуемого электрода в растворе 0,3М Na₂SO₄, в котором отсутствовал НТФ с заданными значениями рН в интервале от 1,6 до 8,0. Эти кривые приведены на рисунке 5, из которого следует, что с уменьшением рН раствора 0,3М Na₂SO₄ величина тока хорошо выраженных максимумов увеличивается. Изменение величины тока наблюдаемых максимумов от рН раствора представлено на рисунке 6.

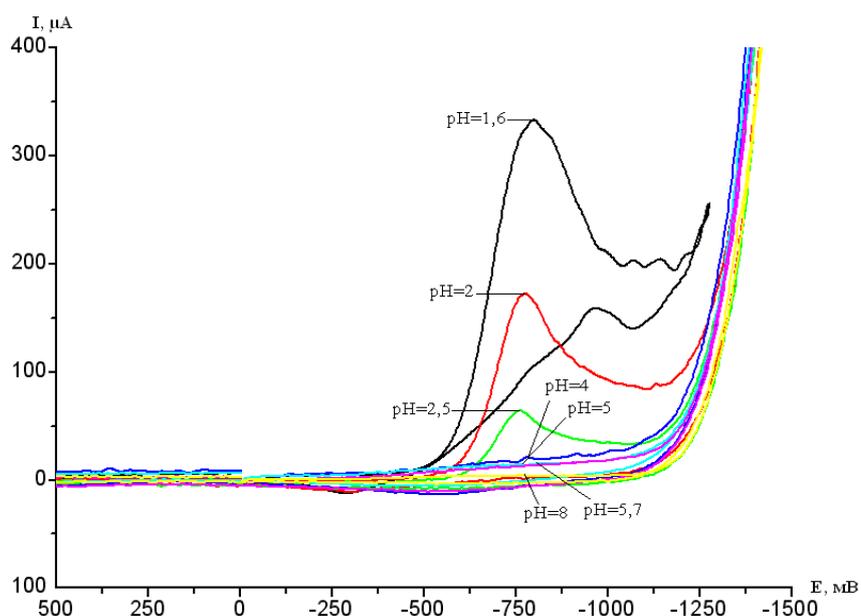


Рисунок 5 – Циклические вольтамперметрические кривые фоновых электролита 0,3М Na₂SO₄ на нержавеющей электроде при разных значениях pH среды.

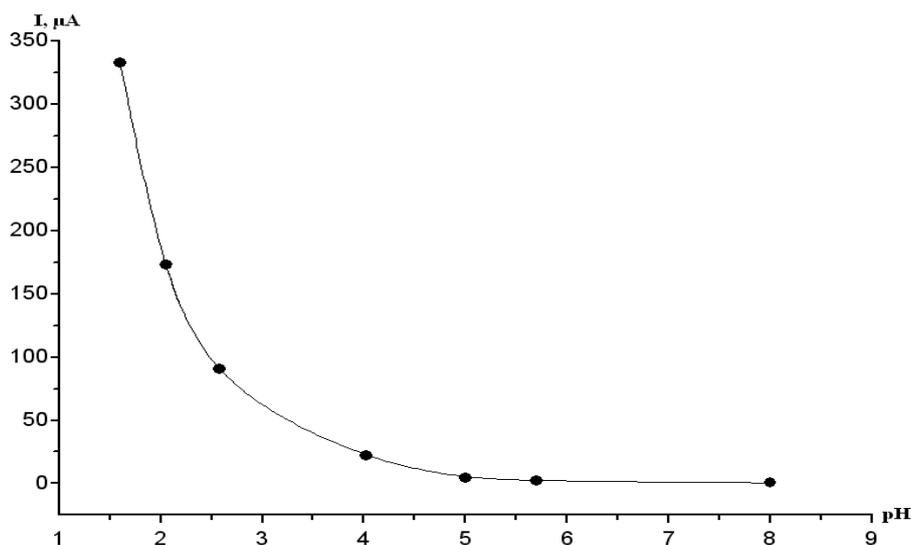


Рисунок 6 – Изменение тока I, μA от pH 0,3М Na₂SO₄

Важно отметить, что потенциал начала появления катодных волн на рисунке 1 и на рисунке 5 практически совпадает. Это обстоятельство позволяет сделать вывод, что природа наблюдаемых волн имеет близкую природу.

Из рисунка 6 следует, что в растворе 0,3М Na₂SO₄ с pH ≥ 5,78 наблюдаемые максимумы тока практически не наблюдаются. Интересно было проследить влияние НТФ на изменение величины тока исследуемых максимумов при условии, что pH раствора 0,3М Na₂SO₄ и раствора содержащего НТФ имеют одинаковое значение (pH=5,76). На рисунке 7 приведены циклические вольтамперные кривые для стального электрода в растворе 0,3М Na₂SO₄ (pH=5,76) для разных концентраций НТФ в интервале от 3,98·10⁻⁴ до 2,39·10⁻²М при условии, что НТФ имеет pH=5,76.

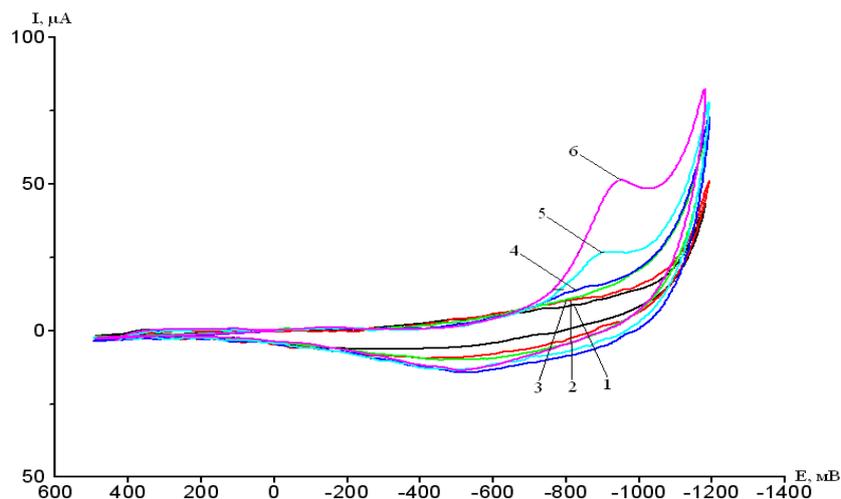


Рисунок 7 – Циклические вольтамперные кривые на нержавеющей электроде в растворе 0,3М Na₂SO₄, (рН=5,76) в присутствии разных концентрации НТФ(М): 1-0; 2- 3,98·10⁻⁴; 3- 1,38·10⁻³; 4- 3,29·10⁻³; 5- 1,02·10⁻²; 6- 2,39·10⁻² (рН 0,1М НТФ =5,76)

Из рисунка 7 следует, что на катодных вольтамперных кривых в этих условиях при концентрации $C_{\text{НТФ}} > 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ наблюдаются максимумы тока в отличии от кривых, представленных на рисунке 5, полученных на стальном электроде из раствора не содержащего НТФ(при рН=5,76).

Появление максимумов тока на рисунке 7 может быть обусловлено уменьшением рН. Однако это происходит не в объеме раствора, как это видно из рисунка 8, из которого следует, что рН в объеме раствора практически не изменяется, а в приэлектродном пространстве.

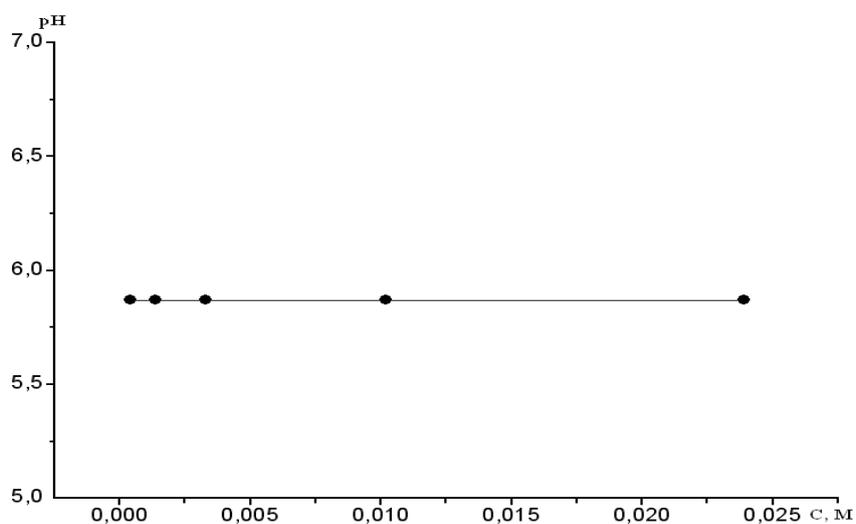


Рисунок 8 – Изменение рН раствора 0,3М Na₂SO₄ (рН=5,76) от концентрации НТФ (рН=5,76) в объеме раствора

Обсуждение результатов

Появление волн на катодных вольтамперных кривых с четко выраженным максимумом при наличии в исследуемом растворе фосфоновой кислоты обусловлено протеканием реакции электровосстановления ионов водорода на материале используемого электрода.

В состав электрода из нержавеющей стали марки ER304 входит 17% Cr и 8% Ni. Наличие в составе используемого электрода этих металлов приводит к уменьшению перенапряжения выделения водорода. Это обстоятельство приводит к тому, что величина наблюдаемых волн

(рисунок 5) увеличивается с уменьшением рН. В том случае, когда $\text{pH} \geq 5,76$ раствора $0,3\text{M Na}_2\text{SO}_4$ на вольтамперных кривых максимумов тока практически не наблюдается (рисунок 6) из-за небольшой концентрации ионов водорода в объеме раствора и отсутствия дополнительных протонодоноров у поверхности или на поверхности электрода. Однако наличие НТФ в этих растворах с $\text{pH}=5,76$ приводит к появлению на катодных вольтамперных кривых максимумов тока, несмотря на то, что рН исследуемого раствора при введении в него НТФ практически не изменяется ($\text{pH}=5,76$) рисунок 8.

Отсюда следует, что изменение рН происходит не в объеме раствора, а у поверхности или на поверхности стального электрода. В работе [3] изучена адсорбционная способность НТФ на стальном электроде. Адсорбционные параметры для НТФ определены с использованием изотермы Фрумкина.

Исходя из того, что НТФ является многоосновной кислотой (H_6ntph) с константами кислотной диссоциации, которые изменяются от 0,3 до 12,1 [4], можно сделать вывод, что при $\text{pH} \approx 6$ НТФ находится преимущественно в виде протонированных форм H_3ntph^3 , H_4ntph^2 и H_2ntph^4 .

Адсорбируясь на поверхности электрода, протонированные формы НТФ являются источником протонодоноров. Отсюда становится понятным, почему при $\text{pH}=5,76$ на катодных вольтамперных кривых (рисунок 7) наблюдаются максимумы тока. Зная величину тока максимумов на рисунке 7 и используя зависимость тока максимума от рН (рисунок 6), можно определить значение pH_s у поверхностном электроде, при котором становится возможным появление максимумов. Определенные таким образом значения pH_s для разных концентраций НТФ, а также ΔpH в объеме и у поверхности электрода представлены в таблице 1

C, моль/л	pH в объеме	pH_s	ΔpH
$3,98 \cdot 10^{-4}$	5,76	4,62	1,14
$1,38 \cdot 10^{-3}$	5,76	4,48	1,28
$3,29 \cdot 10^{-3}$	5,76	4,22	1,54
$1,02 \cdot 10^{-2}$	5,76	3,67	2,09
$2,39 \cdot 10^{-2}$	5,76	3,30	2,46

Выводы. Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют получить новые независимые сведения об изменении pH_s – приэлектродного слоя стального электрода, которые отличаются от рН в объеме раствора с увеличением концентрации НТФ и степени заполнения этим веществом поверхности стального электрода. Такое изменение рН может достичь более чем 2,5 ед.рН.

Полученные данные позволяют расширить наши представления о коррозионных, кислотно – основных процессах, протекающих на металлических электродах реакционной способности образующихся нормальных и протонированных комплексонатов при использовании фосфоновых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Стацюк В.Н., Майрановский С.Т., Рахметов Ш.М. Использование системы $E_a(\text{III})/E_a(\text{II})$ для полярографической оценки констант кислотной диссоциации 2,2'-дипиридила в адсорбированном состоянии // Электрохимия. 1989. Т. 25. №2. С. 214-217.
- 2 Мамбетказиев Е.А., Жданов С.Н., Стацюк В.Н., Неталиева С.В. Определения констант кислотной диссоциации ионов дипиридила, адсорбированных на электроде // Электрохимия. 1979. Т. 15. №6. С. 924-925.
- 3 Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 543 С.
- 4 Кузнецов Ю.И., Раскольников А.Ф. Роль природы лигандов в ингибировании коррозии металлов фосфатами // Защита металлов. 1992. Т. 28. №5. С. 707-724.

REFERENCES

- 1 Statsjuk V. N., Mayranovsky S.T., Rakhmetov Sh. M. Electrochimia. **1989**, 25, 2, 214-217(in Russ.).
- 2 Mambetkaziyev E.A., Zhdanov C.H., Statsjuk V. N., Netaliyeva S. V. Electrochimia. **1979**, 15, 6, 924-925(in Russ.).
- 3 Dyatlova N. M., Temkina V.Ya., Popov K.I. Himia. **1988**, 543 (in Russ.).
- 4 Kuznecov Ju.I., Raskol'nikov A.F. Zashita metallov, **1992**, 28, 5, 707-724 (in Russ.).

Резюме

В.Н. Стацюк, Л.А. Фогель, С. Айт

(«Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.)

НТФ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕ БОЛАТ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ ЭЛЕКТРОД МАҢЫ ҚАБАТЫНЫДА pH_s ТЫҢ ӨЗГЕРІСІ

ER304 тоттанбайтын болаттан жасалған жұмысшы электродты қолдану, НТФ қатысында электрод маңы қабатының pH_s -ның ерітінді көлеміндегі рН-тан 2,5 бірлік рН-қа өзгешеленетіндігін анықтауға мүмкіндік береді. Бұл құбылыс протонодонор ролін атқаратын НТФ-тің протонданған формаларының адсорбциясы нәтижесінде мүмкіндікке ие болды.

Кілт сөздер: фосфонды қышқылдар, НТФ, электрод маңы қабатының $-pH_s$, циклді вольтамперлік қисықтар, комплексонаттар, тоқ максимумы, адсорбция

Summary

V.N. Statsjuk, L.A. Fogel, C. Ait

(Institute for organic Catalysis and electrochemistry. D.v.Sokolsky», Almaty)

CHANGE OF pH_s OF A BY ELECTRODE LAYER OF A STEEL ELECTRODE IN NTF SOLUTIONS

Use of a working electrode from ER304 stainless steel allowed establish that in presence of NTF pH_s - a byelectrode layer differs from pH – in volume of solution more than on 2,5 units pH. Such phenomenon became possible because of adsorption of the protonated NTF forms which are carried out by a role of protonodonor.

Keywords: Phosphonic acids, NTF, pH_s – a by electrode layer, cyclic voltamperometric curves, complexonate, current maximum, adsorption.

Поступила 20.03.2013 г.

УДК 66.123.237

А.А. ВОЛНЕНКО, О.С. БАЛАБЕКОВ,
Д.К. ЖУМАДУЛЛАЕВ, А.А. ЕШАНКУЛОВ, Ж.Е. ХУСАНОВ

(Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова,
Южно-Казахстанский государственный педагогический институт, г. Шымкент)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛООБМЕНА И ГИДРОДИНАМИКИ ПРИ ТЕЧЕНИИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ В КРУГЛОЙ ТРУБЕ С ПОПЕРЕЧНО КОЛЬЦЕВЫМИ ВЫСТУПАМИ И ТУРБУЛИЗАТОРАМИ ЯДРА ПОТОКА

Аннотация

Для проведения исследований создана экспериментальная установка, позволяющая изучить теплообмен и гидродинамику при течении теплоносителя в круглой трубе с поперечно кольцевыми выступами и турбулизаторами ядра потока. Результаты исследований показали, что с увеличением чисел Рейнольдса значения относительных коэффициентов теплоотдачи и сопротивления растут. Для интенсификации теплоотдачи перспективной является область перехода, в которой наблюдаются наибольшие значения коэффициентов теплоотдачи и коэффициентов сопротивления. Однако рост коэффициентов теплоотдачи опережает рост коэффициентов сопротивления.

Ключевые слова: трубы, кольцевые турбулизаторы, сферические турбулизаторы, теплообмен, гидравлическое сопротивление, синфазный режим

Кілт сөздер: құбыр, сақиналы турбулизаторлар, шарлы турбулизаторлар, жылуалмасу, гидравликалық кедергі, синфазалық ағын.

Keywords: pipe, baffle ring, spherical baffle, heat transfer, flow resistance, common mode.

Основным критерием целесообразности применения поверхностей с повышенным конвективным теплообменом является их технологичность для данного конкретного типа оборудования и возможность уменьшения габаритов и материалоемкости при заданной тепловой мощности.

Если не применять специальных форм поверхности теплообмена, то увеличение степени турбулентности как потока в целом, так и локализованно приводит к повышению гидродинамического сопротивления в большей мере, чем к увеличению теплопереноса. Однако существуют возможности получать и обратные, т. е. наиболее эффективные для теплообменных аппаратов, результаты. Такие методы описаны в работах [1,2].

Целью проводимых исследований явилось изучение конвективного теплообмена и гидродинамических характеристик теплообменного аппарата с накатными трубами и турбулизатором ядра потока.

Для исследования интенсификации конвективного теплообмена и гидродинамических характеристик теплообменного аппарата с накатными трубами и турбулизатором ядра потока при переходном режиме течения однофазных жидкостей была создана экспериментальная установка, схема которой представлена на рисунке 1.

Исследуемый объект представляет собой теплообменник типа "труба в трубе" с автономной системой регулировки и измерения. Длина теплообменника 2300 мм, диаметр наружной трубы 36×2 мм. Трубы с накаткой кольцевых каналов имели диаметр 20×2,5 мм. Относительная высота выступов трубы: $d/D=0,96$ и $0,875$. Турбулизатор ядра потока представлял собой проволочную струну с шарообразными утолщениями диаметром 0,6 и 2 мм. Шаг между кольцевыми выступами 3 и 7 мм, что соответствовало шагам между шарообразными утолщениями (4-5) $t_{\text{яд}}/d_{\text{ш}}$.

В теплообменные теплоносители I и II двигались в противоположных направлениях. Участок гидродинамической стабилизации потока имел протяженность 400 мм. Наружные трубы рабочего участка вместе со стаканами образовывали входную и выходную камеры, в которых

выравнивалось давление потока и обеспечивались одинаковые условия для входа в канал. Для избежания потерь в окружающую среду наружная труба была тщательно изолирована по всей длине асбестовым листом и стекловатой.

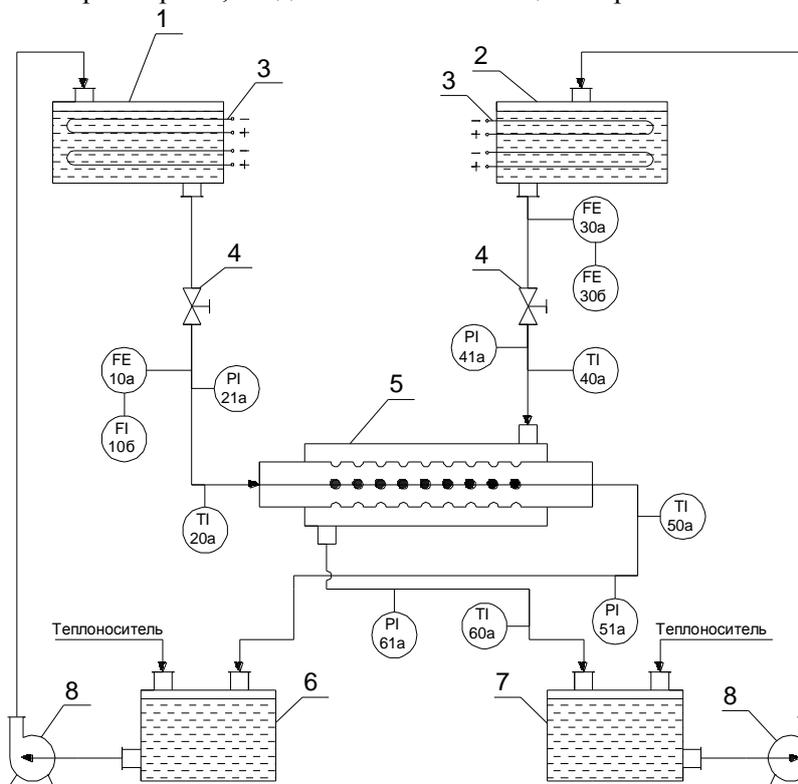
Экспериментальная установка работала следующим образом. Теплоноситель I, нагретый в напорной емкости 1 с помощью электронагревателей 3, поступал в трубу с накатанными кольцевыми канавками и турбулизатором ядра потока теплообменника 5. Пройдя теплообменник, теплоноситель I поступал в циркуляционную емкость 6, откуда насосом 8 вновь подавался в напорную емкость 1. Теплоноситель II из напорной емкости 2 поступал в кольцевое пространство теплообменника 5 и после прохождения рабочего участка поступал в циркуляционную емкость II-теплоносителя 7. Затем насосом 8 подавался в напорную емкость 2.

Данная установка позволяет изучать процессы охлаждения и нагревания. Поэтому каждая циркуляционная емкость 1 и 2 была снабжена электронагревателями 3 и штуцерами для подачи холодной воды.

Температура горячего теплоносителя автоматически поддерживалась с помощью электронагревателей 3 и электроконтактного термометра, отрегулированного на требуемую температуру.

Расход горячего теплоносителя контролировался U-образным манометром и диафрагмой и регулировался вентилем 4. Гидравлическое сопротивление рабочего участка определялось ртутным дифференциальным манометром. Начальная и конечная температура горячего теплоносителя определялась лабораторными ртутными термометрами типа ТЛ-4 со шкалой длины 0,1°C и хромель-копелевыми термопарами соединенными с потенциометром КСП-4.

Расход холодного теплоносителя измерялся ротаметрами. Гидравлическое сопротивление измерялось U-образными манометрами. Начальная и конечная температура холодного теплоносителя определялись лабораторными ртутными термометрами с ценой деления 0,10C и хромель-копелевыми термопарами, соединенными с потенциометром КСП-4.



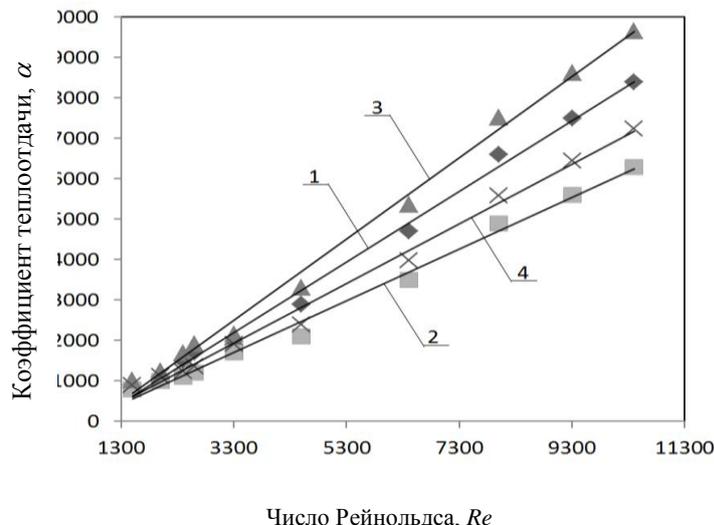
1-напорная емкость I-го теплоносителя; 2-напорная емкость II-го теплоносителя; 3-нагревательные элементы; 4-регулирующий вентиль; 5-теплообменник с накатанными трубами и турбулизатором ядра потока; 6-циркуляционная емкость I-го теплоносителя; 7-циркуляционная емкость II-го теплоносителя; 8-насос.

Рисунок 1 – Технологическая схема экспериментальной установки с теплообменником с накатанными трубами и турбулизатором ядра потока

Ниже представлены результаты исследований коэффициентов теплоотдачи и гидравлического сопротивления теплоносителя в трубах с периодически расположенными кольцевыми диафрагмами и турбулизаторами ядра потока в области переходных чисел Рейнольдса.

Параметры в нагревателе изменялись в следующих пределах: температура стенки $t_c=29,1...50,8^\circ\text{C}$; температура воды на входе $t_{в'}=11,4...17,1^\circ\text{C}$ и выходе $t_{в''}=13,8...26,7^\circ\text{C}$.

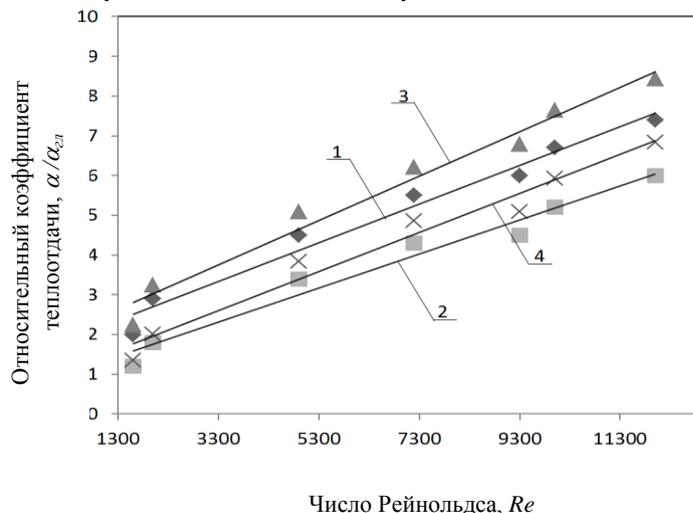
На рисунке 2 представлены результаты зависимости коэффициента теплоотдачи от числа Рейнольдса Re для накатанных труб и накатанных труб с турбулизаторами ядра потока. Из рисунка видно, что с увеличением чисел Рейнольдса коэффициенты теплоотдачи растут для всех исследуемых труб. Результаты экспериментов без турбулизаторов ядра потока показали хорошее совпадение с данными [3].



1 – $d/D=0,875$; 2 – $d/D=0,96$; 3 – $d/D=0,875$; $d_w/d=0,145$; 4 – $d/D=0,96$; $d_w/d=0,04$.

Рисунок 2 – Коэффициент теплоотдачи для накатанных труб и накатанных труб с турбулизаторами ядра потока

Как видно из рисунка 3, где представлены зависимости эффекта интенсификации $\alpha/\alpha_{гл}$ от числа Re , для труб с диафрагмами и труб с накаткой и турбулизаторами с ростом Re увеличивается $\alpha/\alpha_{гл}$. Причем, рост эффекта интенсификации очевиден с ростом высоты диафрагмы и наличием турбулизаторов ядра потока (рисунок 3). Это обстоятельство свидетельствует о целесообразности турбулизации в области перехода более толстых пристеночных слоев потока и его ядра.



1 – $d/D=0,875$; 2 – $d/D=0,96$; 3 – $d/D=0,875$; $d_w/d=0,145$; 4 – $d/D=0,96$; $d_w/d=0,04$.

Рисунок 3 - Зависимость эффекта интенсификации от числа Re

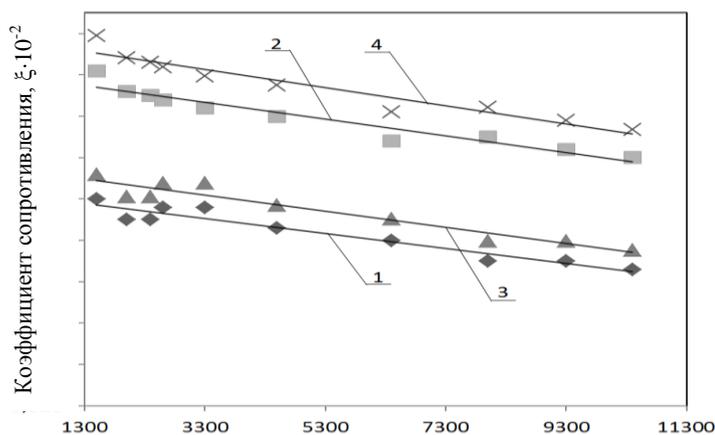
При высоких числах Рейнольдса течения капельной жидкости, наоборот, целесообразно применять турбулизаторы небольшой высоты [4].

При низких числах Рейнольдса теплоотдача в гладкой трубе и трубах с различными параметрами диафрагм совпадает [3]. Это объясняется тем, что при низких скоростях теплоносителя свободная конвекция в горизонтальных трубах велика и дополнительная искусственная турбулизация потока практически не оказывает влияния.

Следовательно, для интенсификации теплоотдачи перспективной является область перехода. Именно в ней были получены эффекты увеличения теплоотдачи в 3,5 раза [4,5], что существенно превышает возможные для капельных жидкостей эффекты в турбулентной области.

Рассмотрим влияние числа Re на коэффициент гидравлического сопротивления в трубах.

На рисунке 4 показаны зависимости коэффициента гидравлического сопротивления от числа Рейнольдса.

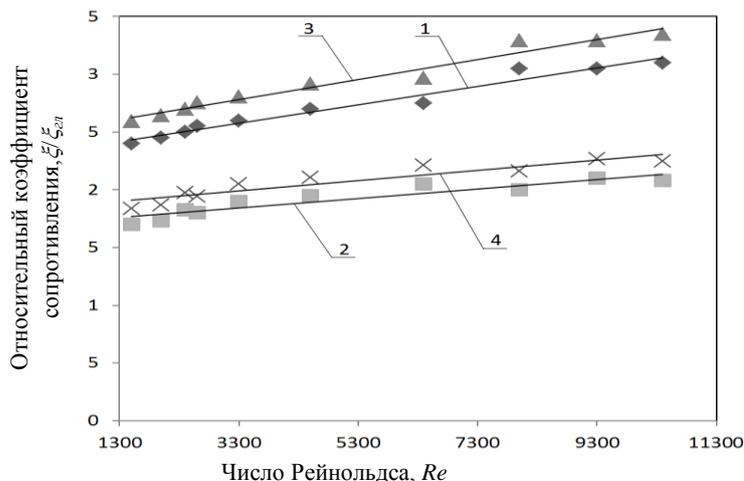


Число Рейнольдса, Re

1 – $d/D=0,875$; 2 – $d/D=0,96$; 3 – $d/D=0,875$; $d_w/d=0,145$; 4 – $d/D=0,96$; $d_w/d=0,04$.

Рисунок 4 - Зависимость коэффициентов гидравлического сопротивления в накатанных трубах от числа Рейнольдса.

Из графика следует, что для всех накатанных труб с турбулизаторами ядра потока и без них коэффициент сопротивления падает с ростом Re , что благоприятно отражается на интенсификации.



1 – $d/D=0,875$; 2 – $d/D=0,96$; 3 – $d/D=0,875$; $d_w/d=0,145$; 4 – $d/D=0,96$; $d_w/d=0,04$.

Рисунок 5 - Зависимость $\xi/\xi_{гл}$ от числа Рейнольдса

Аналогично коэффициенту теплоотдачи интенсивность роста коэффициента сопротивления при $Re > Re_{кр}$ в накатанных трубах и накатанных труб с турбулизатором ядра потока больше, чем в гладкой [3], и увеличивается по мере уменьшения d/D (рисунок 5). Максимальное увеличение коэффициента сопротивления в области перехода наблюдается для труб с диафрагмами $d/D=0,875$ и составляет $\xi/\xi_{глад}=3[3]$, при этом шаг расположения диафрагм составляет $t_p/h=10$, а шаг между сферическими турбулизаторами $t_{ядр}/d_{ш}=4,7$.

Таким образом, для проведения исследований создана экспериментальная установка, позволяющая изучить теплообмен и гидродинамику при течении теплоносителя в круглой трубе с поперечно кольцевыми выступами и турбулизаторами ядра потока. Результаты исследований показали, что с увеличением чисел Рейнольдса значения относительных коэффициентов теплоотдачи и сопротивления растут. Для интенсификации теплоотдачи перспективной является область перехода, в которой наблюдаются наибольшие значения коэффициентов теплоотдачи и коэффициентов сопротивления. Однако рост коэффициентов теплоотдачи опережает рост коэффициентов сопротивления.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Калинин Э.К. Закономерность изменения теплоотдачи на стенках каналов с дискретной турбулизацией потока при вынужденной конвекции /Э.К.Калинин[и др.]. // Диплом на научное открытие №242 СССР. - М.-1981.
- 2 Калини Э.К. Интенсификация теплообмена в каналах /Э.К.Калинин, Г.А.Дрейцер, С.А.Ярхо;. 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Машиностроение, 1990. - 208с.
- 3 Ешанкулов А.А. Гидродинамика и теплообмен при течении вязких теплоносителей в теплообменных аппаратах с накатанными трубами: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08: защищена 24.12.2009; утв. 26.03.2010 - Шымкент, 2009.-161с.
- 4 Калинин Э.К. Эффективные поверхности теплообмена /Э.К.Калинин[и др.]. - М.: Энергоатомиздат, 1998. -408с.
- 5 Балабеков О.С. Интенсификация процесса теплоотдачи в области переходного режима в трубах с кольцевыми диафрагмами / О.С.Балабеков[и др.]. //Вестник НАН РК. - 2009, - №5. - С.26-31.

REFERENCES

- 1 Kalinin Je.K. Zakonomernost' izmenenija teplootdachi na stenkah kanalov s diskretnoj turbulizaciej potoka pri vynuzhdennoj konvekcii /Je.K.Kalinin[i dr.]. // Diplom na nauchnoe otkrytie №242 SSSR. - M.-1981 (in Russ.).
- 2 Kalinin Je.K. Intensifikacija teploobmena v kanalah /Je.K.Kalinin, G.A.Drejcer, S.A.Jarho;. 3-e izd., pererab. i dop. - M.: Mashinostroenie, 1990. - 208s (in Russ.).
- 3 Eshankulov A.A. Gidrodinamika i teploobmen pri techenii vjazkih teplonositelej v teploobmennyh apparatah s nakatannymi trubami: dis. ... kand. tehn. nauk: 05.17.08: zashhishhena 24.12.2009; utv. 26.03.2010 - Shymkent, 2009.-161s (in Russ.).
- 4 Kalinin Je.K. Jefferktivnye poverhnosti teploobmena /Je.K.Kalinin[i dr.]. - M.: Jenergoatomizdat, 1998. -408s (in Russ.).
- 5 Balabekov O.S. Intensifikacija processa teplootdachi v oblasti perehodnogo rezhima v trubah s kol'cevymi diafragmami / O.S.Balabekov[i dr.]. //Vestnik NAN RK. - 2009, - №5. - S.26-31(in Russ.).

Резюме

А.А. Волненко, О.С. Балабеков, Д.К. Жұмадуллаев, А.А. Ешанқұлов, Ж.Е. Хусано

(М.Ауэзов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті;
Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік педагогикалық институты, Шымкент қ.)

КӨЛДЕНЕҢ САҚИНАЛЫ КЕРТПЕШТІ ЖӘНЕ АҒЫН ӨЗЕГІНІҢ ТУРБЕЛЕНТКІШІ БАР ДӨҢГЕЛЕК ҚҰБЫРДАҒЫ ЖЫЛУАЛМАСТЫРҒЫШТЫҢ АҒЫСЫ КЕЗІНДЕГІ ЖЫЛУАЛМАСУ МЕН ГИДРОДИНАМИКАНЫ ЗЕРТТЕУ

Зерттеулерді жүргізу үшін көлденең шығыңқы сақиналар мен ағындық ядроны турбулизациялаушысы бар, дөңгелек құбырдағы жылутасымалдағышпен гидродинамикасын және жылуалмасуын анықтауға мүмкіндік беретін тәжірибелік қондырғы жасалды. Зерттеу барысында Рейнольдс санының өсуіне байланысты жылу берудің салыстырмалық коэффициенті және кедергісі өсетіндігі анықталды. Жылу беруді қарқынды үш жылуберу мен кедергі коэффициенттерінің ең жоғарғы мәні байқалатын, «ауысу аймағын» қарастырған тиімді. Алайда жылуберу коэффициентінің ұлғаюы, кедергі коэффициентінің өсуіне қарағанда жылдамырақ.

Кілт сөздер: құбыр, сақиналы турбулизаторлар, шарлы турбулизаторлар, жылуалмасу, гидравликалық кедергі, синфазалық ағын.

Summary

A.A. Volnenko, O.S. Balabekov, D.K. Zhumadullaev, A.A. Eshankulov, Zh.E. Husanov

(South Kazakhstan State University named after m. Auezov;
South Kazakhstan State Pedagogical Institute, Shymkent)

THE INVESTIGATION OF HEAT TRANSFER AND HYDRODYNAMICS IN THE COOLANT FLOW IN A CIRCULAR TUBE WITH A CROSS-CIRCULAR PROTRUSION AND FLOW CORE OF TURBULATOR

To research an experiment setup allows to study the heat transfer and fluid dynamics in the flow of fluid in a circular tube with a circular cross-tabs and turbulence of the flow core. The results showed that with increasing Reynolds number values of the relative heat transfer coefficients and resistance increase. For the heat transfer enhancement is a promising area of transition, in which there are the greatest values of heat transfer coefficients and coefficients of resistance. However the growth is outstripping the growth of heat transfer coefficients of drag coefficients.

Keywords: pipe, baffle ring, spherical baffle, heat transfer, flow resistance, common mode.

Поступила 19.03.2013 г.

Б.Н. БУРИСОВА, Ж.Б. ДОСЫМОВА

(Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университеті, Алматы қ.)

МЕТАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ СОПОЛИМЕРІ

Аннотация

Радикалды полимерлену әдісімен ГЭА пен МАҚ сополимері алынып, оның кейбір қасиеттері анықталды.

Кілт сөздер: сополимер, метакрил қышқылы, функционалды топтар, 2-гидроксиэтилакрилат, азо-бис-изомай қышқылы, айдау.

Ключ слова: сополимер, метакриловая кислота, функциональные группы, 2-гидроксиэтилакрилат, кислота азо-бис-изомай, айдау.

Keywords: sopolimer, metakril acid, functional groups, 2-gidroksietilakrilat, acid of azo-bis-izomai, distillation.

Жоғары молекулалық қосылыстар, бүгінгі таңда, көптеген жерлерде биотехнология, катализ, медицина, ауыл шаруашылық және басқа да салаларда қолданыс табауда [1].

Осылардың ішінде суда жақсы еритін, құрамында белсенді функционал топтары жеткілікті полимерлер де өз орнын табауда, әсіресе медицина саласында [2].

Осыған орай, мақаланың мақсаты – суда жақсы еритін, жылу, орта қышқылдығының өзгерісіне сезімтал сополимерді гидроксиэтилакрилатпен метакрил қышқылынан радикалды полимерлену әдісімен алу және оның қасиетін зерттеу.

Мақсатқа қажетті 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА). Aldrich фирмасында өндірілген, айдалып, тазаланғаннан кейін пайдаланылды, метакрил қышқылы (МАҚ) метоксифенолмен сақтандырылған, жоғары температурада қыздырылып, кептірілген сульфат магний тұзында тазаланған, аргон кеңістігінде, төменгі қысымда екі рет айдалған, n_D^{20} -1,422, қайнау температурасы – 141⁰С; қоснитрил азо-бис-изомай қышқылы (инициатор рөлін атқарушы, Aldrich фирмасы өндірген) екі мәрте этилспирті ерітіндісінен кристалдану әдісімен тазаланған, балку температурасы – 101⁰С. Сополимерлену үрдісі блокта және ерітіндіде 30-50 мл ампула, құтының аузы балқытылған ыдыста өткізілді.

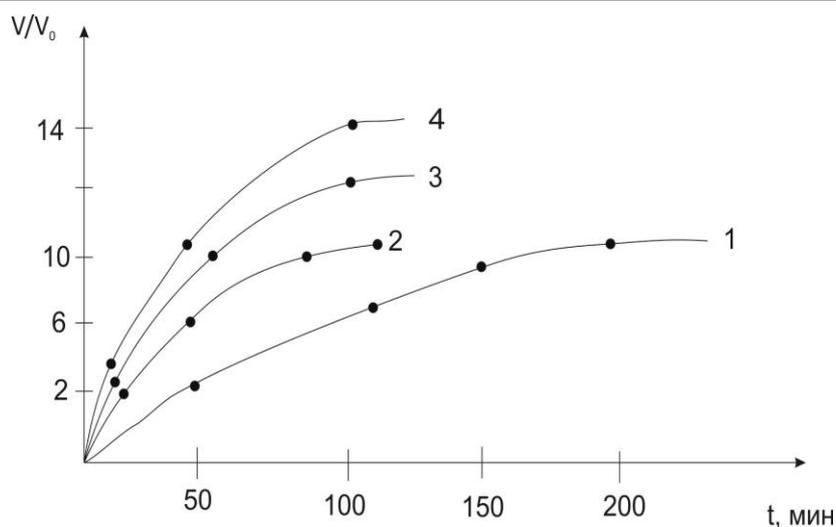
Органикалық ерітінділер этанол, диэтилэфирі, гексан тағы басқасы айдалып (перегонка) тазаланды.

Реакция нәтижесінде түзілген сополимер этанолда ерітіліп, гександа тұнбаландырып, осы операцияны бірнеше мәрте қайталау нәтижесінде, сополимерленуге түспей қалған мономерлерден және инициатордан ажыратылып, кептірілді. Сополимерлену үрдісі дилотометр әдісімен, аузы балқытылған молибденді шыныда өткізілді. Сополимерленудің ИҚ-спектрі FTIR Satellite Mattson аппаратында КВг таблеткасына ендірілді, ал ¹Н және ¹³С ЯМР-спектрі Bruker ARX300 спектрометрінде толқын жиіліктері 300 және 75 МГц аралығында түсірілді.

Ерітіндінің тұтқырлығынан (вязкость) Уббелод вискозиметрінде сандық шамасы мына формуламен $\eta = n \text{ уд/С}$, 25⁰С, анықталды [3], ал сополимердің ісіну дәрежесінің әдістемесі есептелді.

Қызметтік ГЭА пен АҚ негізінде сополимер алу мономерлердің әртүрлі мольдік мөлшерінің әсерінен анықталды.

Аталған мономерлердің сополимерлену дәрежесін, белсенділігін олардың алыну жолдарының ең төменгі түзілу кезінде (~15%) өткізген жөн, өйткені жоғары шығымды сополимер алу кезінде қосымша реакциялар жүруі мүмкін. Олар тізбектің тізбекке, мономерге және еріткішке беруі сияқты. Сополимердің дилатометрлік зерттеуі де полимерленудің жылдамдығының ГЭА мономерінің жүйедегі мөлшеріне байланысты төмендеуінің, ал МАҚ мономерінің белсенділігі ГЭА қарағанда жоғары екенін көрсетеді.



1-сурет – ГЭА пен МАҚ сополимерлену кинетикасы [ГЭА:МАҚ], моль%
1. 95:5, 2. 90:10, 3. 80:20, 4. 70:30, T=60°C

1 кесте – Сополимерлер құрылымы

Сополимерленуге алынған мономерлердің моль % мөлшері		Сополимер буын құрамындағы мономерлердің моль %		[η]
ГЭА	МАҚ	ГЭА	МАҚ	ГЭА МАҚ
95	5	51,5	48,5	4,0
90	10	45,3	54,7	7,1
80	20	34,6	65,4	6,2
70	30	26,9	73,1	3,2
60	40	20,8	79,2	1,9

Кестеден МАҚ мольдік мөлшерінің артуы, сополимер буынында ГЭА мономерінің аз енетінін, сополимерленетінін және олардың ерітінділерінің тұтқырлығы кемитінін көруге болады. Сонымен қатар тізбек буынында метакрил қышқылының мономерлері блокты тізбек құру мүмкіншілігінде екені, табылған моль%, сандық санынан көрініп тұр.

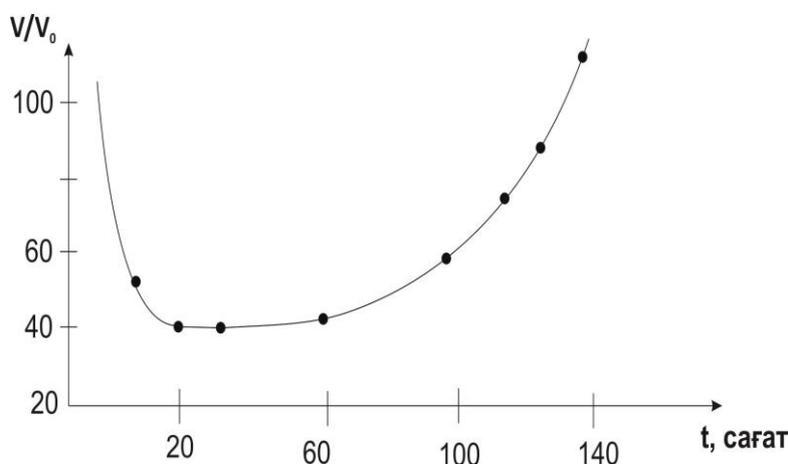
Диметилсульфоксид ерітіндісінде жазылған ЯМР(H^1) спектрінде көрінген толқын жиіліктері, ГЭА-тағы гидроксил (4,71 м.д), ал 0,89 м.д МАҚ-дағы метил тобына жататыны дәлелденді ИҚ-спектріндегі $1700-1790\text{ см}^{-1}$ аралығындағы толқын жиіліктері сополимер құрылымындағы карбонил топтарының валенттілік қозғалыстарына тән.

Алынған сополимер құрамында гидроксил топтарының болуы, олардың тізбектерінің басқа да гидрофильді (суды жақсы көретін) туындылы мономерлермен, реагенттермен, олигомерлермен және үлкен молекулалы қосылыстармен сутекті байланыстың арқасында интерполимерлі (полимер тізбек аралық байланыс) кешен беретінін ескеріп, полиакрил қышқылының гомополимерімен жанастыру көптеген қызықты жағдайды беретіні қызықтырды. Бірінші, осындай интерполимерлі кешен түзу арқылы өндіріс жүйесінен кетіп бара жатқан, қажетті биологиялық заттарды шығындамауға, екіншіден ортаның қышқылдығының (рН) өзгеруіне байланысты, сутектік байланысқан затты, ерітіндіден бөліп алуға, үшіншіде, тізбек бойында сутектік байланысқан дәрілік міндет атқаратын заттардың уақыт аралығында бөліну мүмкіншілігі болатыны.

Сополимердің полиакрил қышқыл гелімен (азғана тігілген) түзілетін интерполимерлі кешені олардың этил спиртіндегі ерітіндісінде зерттелді. Ол үшін, белгілі көлемді, полиакрил қышқылының гелі, сополимердің спирттегі ерітіндісіне салынып, тәжірибе жоспары бойынша ісінудің уақытқа, ерітіндінің қышқылдығына және температураға байланыстығы зерттелді.

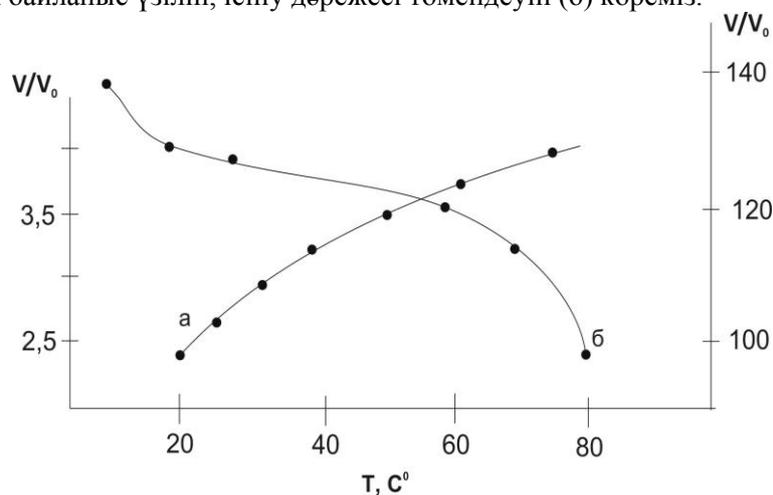
Тәжірибеден жоғарыда аталған сутектік байланыстың арқасында, полиакрил гелінің ісініп, өзінің көлемін өзгертетінін байқадық. Гель көлемі ерітінді табиғатына байланысты, олардың сутектік байланысқа тікелей қатынасын ескеріп, алғашқы сатыда жиырылып, артынан гидрофобты сополимер буындарының әсерінен, ісінуі мүмкін.

Осындай құбылысты 2-суреттен көруге болады. Бұл ісінген гельді су ерітіндісіне енгізгенде байқалады.



2 сурет – Полиакрил қышқылының ГЭА-МАҚ (60:40моль%) 0,3М спиртегі ерітіндідегі ісіну қабілеттілігі.

Бұдан полиакрил қышқылының сополимер ерітіндісінде енгізгендегі ісіну қабілеттілігінің артатынына жүйедегі сополимер құрамындағы гидроксил тобының әсері бар екені қосымша дәлелденді. Аталған тұжырымның дұрыстығын дәлелдеу үшін полиакрил қышқылының геліне (а) және оның сополимермен түзілген (б) интерполимерлі кешенінің табиғатына, оның тұрақтылығына жүйе температурасы әсері зерттелді. Нәтижесінде полиакрил қышқыл гелінің ісіну шамасы артатынын, оның гель құрамында, буында, сутектік байланысқа қатынаспай қалған функционал топтардың, температура шамасы көтерілгенде, қосымша бойына еріткіш жинауымен түсіндіруге болса, сополимермен, үлкен молекулалы қосылыс, құрамында гидрофобты (судан қашатын) топтар көмегімен сутектік байланыс үзіліп, ісіну дәрежесі төмендеуін (б) көреміз.



3 сурет – Полиакрил қышқыл гелінің (а) және сополимердің полиакрил қышқылымен түзілген интерполимерлі кешенінің (б) ісіну дәрежесіне температураның әсері.
Алынған сополимерлер құрамы, моль% [ГЭА]:[МАҚ]-60:40

Осындай зерттеу нәтижесінде суда еритін функционал топтары көп полимерлерді медицина саласында пайдаланғанда ескерген жөн. Өйткені дәрінің керекті жерге жеткізілуі, оның босауы жүйе температурасына және оның қызметтік уақытының ұзақтылығына байланысты.

ӘДЕБИЕТ

- 1 *Ерғожин Е.Е., Құрманалиев М.Қ.* Жоғары молекулалық қосылыстар. Алматы, 2008. 407 б.
- 2 *Бейсебеков М.* Ассоциаты синтетических полиэлектролитов с катионными поверхностно-активными веществами и их физиологическая активность. Дисс.на соискание уч.степени канд.хим.наук. Алматы, 1985. 161 с.
- 3 *Торопцев А.М., Белгородская К.Б., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии технологии высокомолекулярных соединений. Л., 1972. 360 с.
- 4 *Аввакумова Н.И., Бударина Л.А., Дивгун С.М., Заикин А.Е., Кузнецов Е.В., Куренков В.Ф.* Практикум по химии и физике полимеров. М: Химия, 1990. 304 с.

REFERENCES

- 1 *Ergezhin E.E., Qurmanaliev M.Q.* Zhogary molekulyuk qosylstar, Almaty, 2008,407 b.
- 2 *Beisebekov M.* Associaty sinteticheskikh polijeletrolitov s kationnymi poverhnostno-aktivnymi veshhestvami i ih fiziologicheskaja aktivnost'. Diss.na soiskanie uch.stepeni kand.him.nauk, Almaty,1985g,161 s.
- 3 *Toropcev A.M., Belgorodskaja K.B., Bondarenko V.M.* Laboratornyj praktikum po himii tehnologii vysokomolekuljarnyh soedinenij,-L, 1972, 360s.
- 4 *Avvakumova N.I., Budarina L.A., Divgun S.M., Zaikin A.E., Kuznecov E.V., Kurenkov V.F.* Praktikum po himii i fizike polimerov. M: Himija, 1990, 304s.

Резюме

Б.Н. Бурисова, Ж.Б. Досимова

(Казахский государственный женский педагогический университет, г. Алматы)

СОПОЛИМЕРЫ МЕТАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ

В статье изучена радикальная сополимеризация ГЭА с МАК и исследована их некоторые свойства.

Ключ слова: сополимер, метакриловая кислота, функциональные группы, 2-гидроксиэтилакрилат, кислота азо-бис-изомай, перегонка.

Summary

B.N. Burisova, Zh.B.Dosymova

(Kazakh State women's Pedagogical University, Almaty)

SOPOLYMER OF METAKRIL ACIDS

The article studied the radical copolymerization of GEA with IAC and investigated some of their properties.

Keywords: sopolimer, metakril acid, functional groups, 2-gidroksietilakrilat, acid of azo-bis-izomai, distillation.

Поступила 18.03.2013 г.

УДК 546.87:544.013:548.734

М.М.МАТАЕВ, Н.С.ДӘРКЕНБАЕВА, А.Б. ӘЛИБАЕВА

(Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университеті, Алматы қ.)

КҮРДЕЛІ ВИСМУТИТ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ОНЫҢ ҚАСИЕТТЕРІ**Аннотация**

Қатты фазалы реакция әдісімен $\text{CeCaBi}_2\text{O}_6$ құрамды аралас күрделі висмутит синтезделді. Термиялық талдау, ұнтақты рентгенография, электронды микроскопия сияқты кешенді зерттеулер жүргізілді.

Кілт сөздер: ұнтақ, фаза, күрделі, висмутит, синтез, құрам, қасиет, рентгенография.

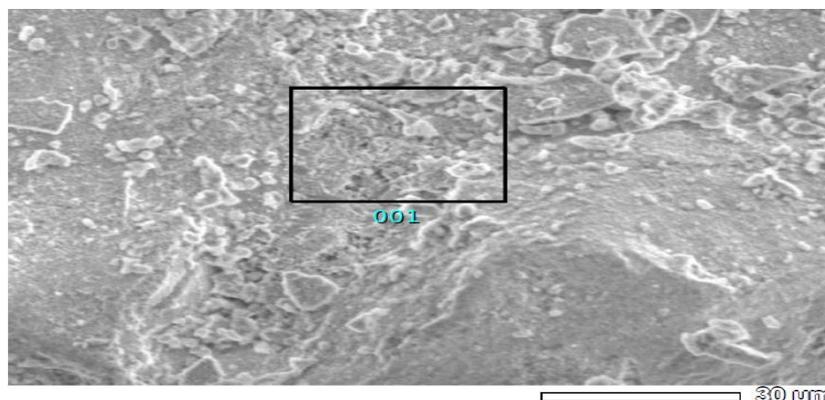
Ключевые слова: порошок, фаза, сложный, висмутит, синтез, состав, свойства, рентгенография.

Keywords: powder, phase, difficult, bismuthite, synthesis, composition, properties, rentgenografiya.

Құрамында висмуты бар қосылыстардың маңызды физика-химиялық қасиеттері көп болғандықтан және қатты фазалы реакциялардың ерекше белгілеріне байланысты Bi_2O_3 қатысатын қатты фазалы реакцияларды зерттеуге үлкен қызығушылық туып отыр. Жекелей алғанда, висмут (III) тотығы бар жүйелер жоғары өткізгіштер, пьезо-, сегнетоэлектрлік материалдар, катализаторлар және акусто-оптикалық заттар, радиокерамикалар, қатты электролиттер, фармацевтік препараттар, фотоматериалдар, пигменттер және тағы басқа заттар ретінде қолданылатын болғандықтан қазіргі кезде оларды синтездеу қажеттілігі туындап отыр [1].

Дәстүрлі әдіспен күрделі висмутит ұнтағын алу жоғары температурада висмуттың және сирек жер металдарының тотықтарынан және сілтілік жер элементтерінің карбонаттарынан қатты фазалы синтез әдісі бойынша жүргізіледі. Керамикалық технологияның қарапайымдылығына қарамастан жаңадан өндірілетін қасиеттермен жоғары сапалы материалдарды алу белгілі қиыншылықтар тудырады, себебі синтез температурасында реагенттер қатты күйде болады, бір қалыпты легирлеу қиындаған және термоөндеу үшін жеткілікті уақыт талап етіледі – бірнеше ондаған сағаттар, сонымен бірге процестің жоғарғы энергия сыйымдылықтарымен сипатталады.

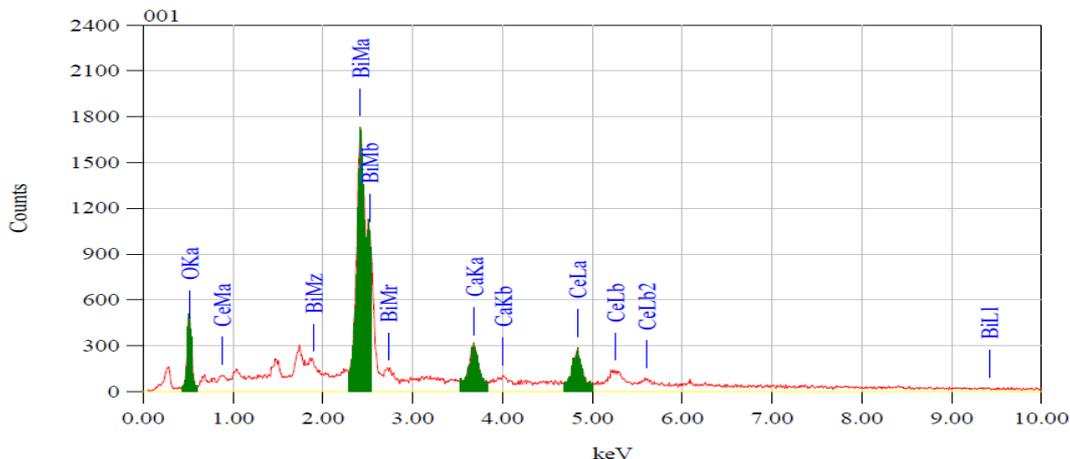
Аталмыш жұмыстың мақсаты – қатты фазалы синтез жолымен күрделі висмутит ұнтағын алу. Бастапқы компоненттер ретінде: висмут тотығын («х.т») маркалы, кальций карбонатын («ө.т.»), церий тотығын («ө.т.») қолдандық. Қатты фазалы синтезді бастапқы компоненттердің термиялық мәліметтерінің негізінде және Тамман шарты мен керамикалық реакцияларға арналған термодинамикалық есепті есепке ала отырып жүргіздік. Бастапқы заттарды күйдіру екі сатыда жүргізілді. Бірінші сатыда үлгілер карбонаттар толық ыдырау үшін 600°C температурада 10 сағат, ал екінші сатыда 800°C температурада 24 сағат муфель пешінде атмосфералы ортада ұсталынды [2,3].



1 сурет – $\text{CeCaBi}_2\text{O}_6$ құрамды бөлшектің электронды-микроскопиялық суреті

Алынған ұнтақ композицияны X'Pert MPD PRO (PANalytical) рентгендік дифрактометрінде CuK_α сипаттамалық сәуле шығаруды қолдана отырып рентгенофазалық талдау (РФА) әдісі бойынша зерттедік. Алынған күрделі висмутит ұнтағының химиялық құрамын электронды-зондты микроталдау әдісімен зерттедік, ұнтақтың беткі қабатының морфологиялық ерекшеліктерін JEOL фирмасының JED-2300 маркалы электронды б

Микросуреттен нано өлшемді бөлшектің ең таралмалы түр өзгерісін, асимметрияның әртүрлі дәрежесімен, айқын шектерімен және жуан қабаттарымен дөңгелек, сфералық және жазық кристаллиттерді байқауға болады.

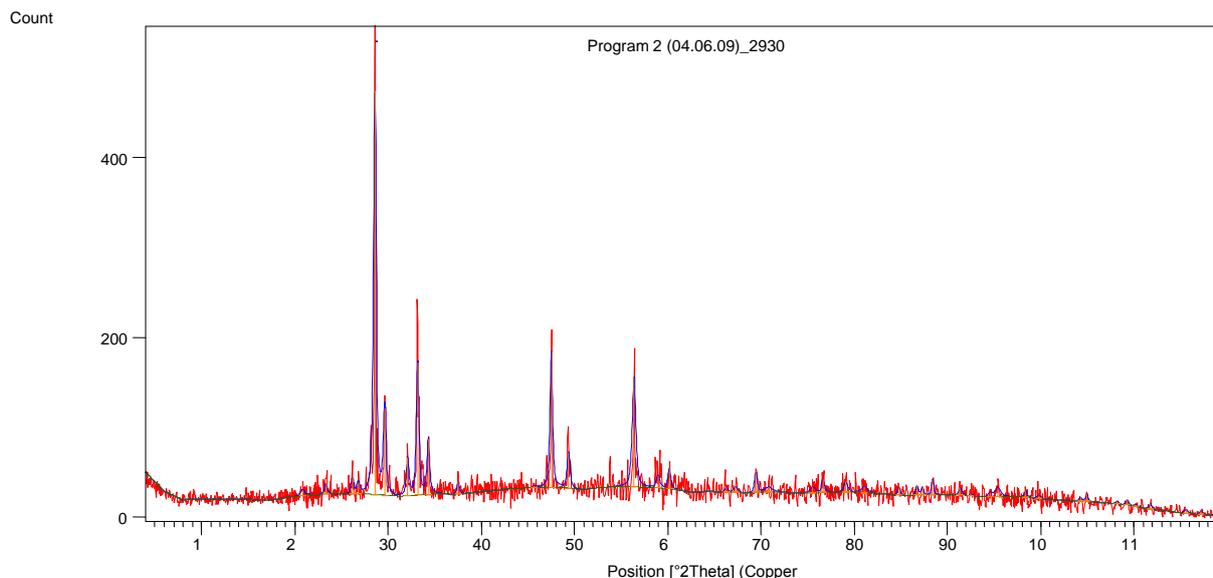


2-сурет $\text{CeCaBi}_2\text{O}_6$ сипаттамалық рентгендік спектрі

Қабаттардың бағыты бойынша [001] көрші электрон орбитасы мен атомдарының ішкі деңгейлері арасындағы электрондық ауысулардың сипаттамалық рентген спектрлері 2 суретте, сандық нәтижелер 1 кестеде келтірілген.

1-кесте – Сандық талдау қорытындысы

Элементтер	кэВ	Массалық үлес	қателігі	атом
O	0,525	8,76	0,08	48,45
Ca	3,690	4,91	0,15	10,84
Ce	4,837	19,98	0,58	12,62
Bi	2,419	66,35	0,34	28,09



3-сурет – $\text{CeCaBi}_2\text{O}_6$ фазасының рентгенограммасы

2-кесте – CeCaBi₂O₆ құрамды ұнтақтың индицирленген рентгенограммалары

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	4,30460	20,617	2,1
2	1	1	0	3,80970	23,331	22,1
3	0	0	2	3,78500	23,485	17,3
4	1	1	1	3,40300	26,166	26,0
5	0	2	0	2,77850	32,191	17,6
6	1	1	2	2,68510	33,342	100,0
7	2	0	0	2,61650	34,243	25,7
8	0	2	1	2,60840	34,353	26,9
9	1	2	0	2,45400	36,588	0,1
10	2	1	0	2,36720	37,980	0,1
11	1	2	1	2,33440	38,535	0,1
12	1	0	3	2,27290	39,620	0,5
13	2	1	1	2,25930	39,869	4,9
14	0	2	2	2,23980	40,231	4,7
15	2	0	2	2,15230	41,942	9,6
16	1	1	3	2,10370	42,959	8,9
17	1	2	2	2,05910	43,937	1,6
18	2	1	2	2,00700	45,139	0,9
19	2	2	0	1,90480	47,707	14,2
20	0	0	4	1,89250	48,037	13,0
21	0	2	3	1,86800	48,707	7,9
2 кестенің жалғасы						
22	2	2	1	1,84730	49,289	13,3
23	1	2	3	1,75920	51,936	0,4
24	1	3	0	1,74620	52,352	0,5
25	2	1	3	1,72640	52,999	1,2
26	1	3	1	1,70150	53,836	17,5
27	3	1	0	1,66430	55,141	1,7
28	3	1	1	1,62540	56,577	2,6
29	1	3	2	1,58560	58,131	4,1
30	0	2	4	1,56410	59,008	6,2
31	2	0	4	1,53340	60,311	9,4
32	3	1	2	1,52350	60,744	17,1
33	2	2	3	1,52030	60,885	12,8
34	2	3	0	1,51180	61,264	0,6
35	1	2	4	1,49860	61,863	0,2
36	2	3	1	1,48260	62,606	0,1
37	2	1	4	1,47730	62,856	0,6

CeCaBi₂O₆ ұнтағының рентгенограммасын индицирлеуді δ-Bi₂O₃ бастапқы құрылымды бұрмалау арқылы гомология әдісі бойынша жүргіздік, фаза орторомбтық торда перовскит тәрізді кристалданады. Формулалық бірліктің 4 тең сандық мәнінде элементарлық ұяшықтың параметрі a=5,2330Å, b=5,5570Å, c=7,5700 Å, шама бойынша рентгендік (8,35г/см³) және пикнометрлік (8,37г/см³) тығыздықтары дәлелденді.

ӘДЕБИЕТ

- 1 Guloy A.S., Gascoine F., Chamoire A. et al. Synthesis and Thermoelectric Properties of YbSb₂Te₄//Phys.Status Solidi (RRL). 2007.V.1.№6.P.265-267.
- 2 Sanz O., Haro-Poniatowski E.,Gonzalo J. et al. Influence of the Melting Conditions of Heavy Metal Oxide Glasses Containing Bismuth Oxide on Their Optical Absorption // J. Non-Cryst. Solids. 2006. V. 352. P.761-768.
- 3 Калдыбаева А.К., Кездикбаева А.Т., Матаев М.М, Алдабергенов М.К. Прогноз некоторых сложных висмутитов // Вестник КазНУ. - 2004. -№ 3 (35). -С.87-90.

REFERENCES

- 1 *Guloy A.S., Gascoin F., Chamoire A. et al.* Synthesis and Thermoelectric Properties of YbSb₂Te₄//Phys.Status Solidi (RRL). 2007.V.1.№6.P.265-267.
- 2 *Sanz O., Haro-Poniatowski E.,Gonzalo J. et al.* Influence of the Melting Conditions of Heavy Metal Oxide Glasses Containing Bismuth Oxide on Their Optical Absorption // J. Non-Cryst. Solids. 2006. V. 352. P.761-768.
- 3 *Kaldibayeva A.K., Kezdikbayeva A.T., Mataev M.M, Aldabergenov M.K.* “Prognoz nekotoryh slozhnih Bismuthitov” // Vestnik KazNU. –2004. -№ 3 (35). -S.87-90.

Резюме

М.М. Матаев, Н.С. Даркенбаева, А.Б.Алибаева

(Казахский государственный женский педагогический университет, г.Алматы)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СЛОЖНОГО ВИСМУТИТА

Методом твердофазной реакции синтезирован смешанный сложный висмутит состава CeCaBi₂O₆. Проведены комплексные исследования, включающие термический анализ, порошковую рентгенографию, электронную микроскопию.

Ключевые слова: порошок, фаза, сложный, висмутит, синтез, состав, свойства, рентгенография.

Summary

M.M. Mataev, N.S. Darkenbayeva, A.B. Alibayeva

(Kazakh state female pedagogical university)

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE COMPLEX VISMUTITA

Synthesized by solid-phase reaction of complex mixed bismuth CeCaBi₂O₆. Out comprehensive studies including thermal analysis, powder X-ray, electron microscopy.

Keywords: powder, phase, difficult, bismuthite, synthesis, composition, properties, rentgenografiya.

18.03.2013 ж. түсті

УДК 541.13; 620.197

В.Н. СТАЦЮК, С. АЙТ

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы)

ВЛИЯНИЕ НТФ И ОЭДФ НА ИЗМЕНЕНИЕ pH_S У ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

Аннотация

Проведены исследования по определению pH_S приэлектродного слоя стального электрода из нержавеющей стали в растворах, содержащих НТФ и ОЭДФ. Установлено, что pH_S отличается от объемных значений.

Ключевые слова: фосфоновые кислоты, НТФ, ОЭДФ, pH_S – приэлектродного слоя, циклические вольтамперные кривые, комплексонаты, максимумы тока, адсорбция.

Кілт сөздер: фосфонды қышқылдар, НТФ, ОЭДФ, электрод маңы қабатының pH_S , цикліді вольтамперлік қисықтар, комплексонаттар, тоқ максимумы, адсорбция.

Keywords: Phosphonic acids, NTF, OEDF, pH_S – a by electrode layer, cyclic voltamperometric curves, complexonate, current maximum, adsorption.

Для измерения pH раствора, которое может быть вызвано изменением концентрации фосфоновых кислот (НТФ и ОЭДФ), могут быть использованы не только электроды для pH -метрии, но и металлические электроды с низким перенапряжением водорода, а также их сплавы. Однако, если использование электродов для pH – метрии позволяет определить pH в объеме раствора, то на металлических электродах, использование которых основано на фиксировании катодных вольтамперных кривых электровосстановления ионов водорода, создает условия для оценки изменения pH не только в объеме раствора, но и у поверхности электрода. Изменение pH_S у поверхности, подвергнутых коррозии металлов, имеет как прикладное значение для определения оптимального состава, концентрации ингибиторов и ингибиторных композиций, предотвращающих накипеобразование и коррозию, так и фундаментальное значение по установлению механизма формирования защитных пленок на поверхности металлов комплексонами и комплексонатами металлов на основе фосфоновых кислот. Следует иметь в виду, что изменение pH_S – приэлектродного слоя может сказаться на ступенчатых константных кислотной диссоциации комплексонов фосфоновых кислот, на положении равновесия при образовании смешанных гидроксофосфонатных, протонированных, полиядерных комплексов, на адсорбционные параметры комплексонов и комплексонатов. Наряду с влиянием на термодинамические параметры исходных и конечных продуктов, обеспечивающих защитное действие ингибиторных пленок, изменение pH_S может привести к изменению кинетических параметров комплексов, которые определяются периодом полуобмена лигандов внутренней координационной сферы на молекулы воды [1]. Ранее нами было показано, что при наличии в исследуемом растворе НТФ pH_S приэлектродного слоя для электрода из нержавеющей стали отличается от pH в объеме раствора. С увеличением концентрации НТФ это отличие усиливается.

Нельзя исключить, что такое изменение (ΔpH) может быть одной из причин увеличения скорости коррозии металла с ростом концентрации НТФ в объеме раствора при фиксированном pH раствора.

Представляло интерес сопоставить влияние природы фосфоновых кислот на примере НТФ и ОЭДФ на изменение pH_S – приэлектродного слоя. В настоящем сообщении приводятся экспериментальные данные по влиянию ОЭДФ на изменение pH_S в аналогичных условиях.

Методика эксперимента

Вольтамперные кривые (I–E) были получены с помощью потенциостата IPC – Pro MF (Россия) с фиксацией кривых на дисплее компьютера. Проведение электрохимического эксперимента осуществлялось в герметичной, термостатированной ячейке при $25^{\circ}C$, изготовленной из стекла

«пирекс» с выносным электродом сравнения. В качестве рабочего электрода использовали дисковый электрод изготовленный из нержавеющей стали диаметром 2мм с видимой поверхностью $S=3,14 \text{ мм}^2$. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока с видимой поверхностью $23,5 \text{ мм}^2$, а электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ с потенциалом 200 мВ относительно водородного электрода. Перед снятием циклических вольтамперных кривых поверхность рабочего электрода обновляли наждачной бумагой MIRKA 2000, полировали на бумажном фильтре (синяя лента) и окончательно промывали дистиллированной водой. Растворы готовили с использованием свежеперегнанной воды. Фоновым электролитом служил раствор $0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (соль Na_2SO_4 «х.ч»). Комплексоны НТФ (нитрилтриметиленфосфоновая кислота $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$) и ОЭДФ (1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота $(\text{CH}_3\text{C}(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\text{OH})$) имели квалификацию «ч.д.а.» Для измерения рН раствора использовали иономер рН – 150 МИ.

Результаты и обсуждения

На рисунке 1 приведены циклические вольтамперные кривые на электроде из нержавеющей стали в растворе $0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ для разных концентраций ОЭДФ.

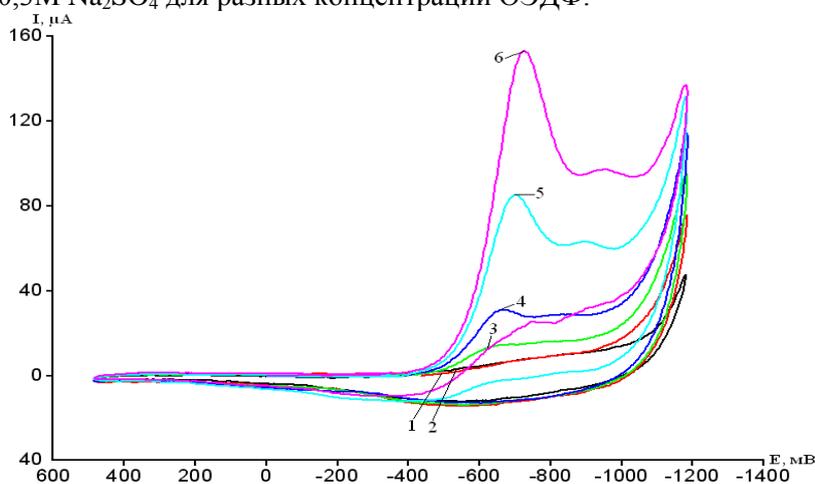


Рисунок 1 – Циклические вольтамперные кривые на нержавеющей электроде в растворе $0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, ($\text{pH}=5,76$) в присутствии разных концентрации ОЭДФ ($\text{pH}=1,68$) М: 1-0; 2- $3,98 \cdot 10^{-4}$; 3- $1,38 \cdot 10^{-3}$; 4- $3,29 \cdot 10^{-3}$; 5- $1,02 \cdot 10^{-2}$; 6- $2,39 \cdot 10^{-2}$

Концентрация ОЭДФ изменилась от $3,98 \cdot 10^{-4}$ до $2,39 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Из рисунка 1 следует, что в интервале потенциалов от $-0,5$ до $-1,2 \text{ В}$ наблюдаются четко выраженные волны, которые с увеличением концентрации ОЭДФ приобретают вид волн с отчетливо выраженным максимумом. Важно отметить, что потенциалы наблюдаемых максимумов для ОЭДФ (рис.1) практически совпадают с потенциалами максимумов на катодных вольтамперных кривых для НТФ. Наряду со сходством на вольтамперных кривых для ОЭДФ и НТФ имеет место и отличие, которое проявляется в величине тока наблюдаемых максимумов. Совпадение потенциалов максимумов тока на катодных вольтамперных кривых, полученные на стальном электроде, для растворов НТФ и ОЭДФ свидетельствует о близкой природе электрохимических реакций на используемом электроде. Такими реакциями являются электровосстановления ионов водорода. Увеличение тока наблюдаемых максимумов (рисунок 1) связано с ростом концентрации ионов водорода при введении в раствор $0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ОЭДФ. Раствор $0,1 \text{ M}$ ОЭДФ в $0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ имеет $\text{pH}=1,68$, тогда как $0,1 \text{ M}$ НТФ в $0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ $\text{pH}=1,29$. Это обстоятельство приводит к тому, что концентрация ионов водорода в исследуемом растворе в присутствии НТФ становится больше, чем в растворах с ОЭДФ. Наблюдаемое отличие хорошо проявляется при сопоставлении зависимостей изменения рН раствора от концентрации НТФ (кривая 1) и ОЭДФ (кривая 2), рисунок 2 и является основной причиной более высокого значения тока для максимумов электровосстановления ионов водорода для НТФ, чем для ОЭДФ.

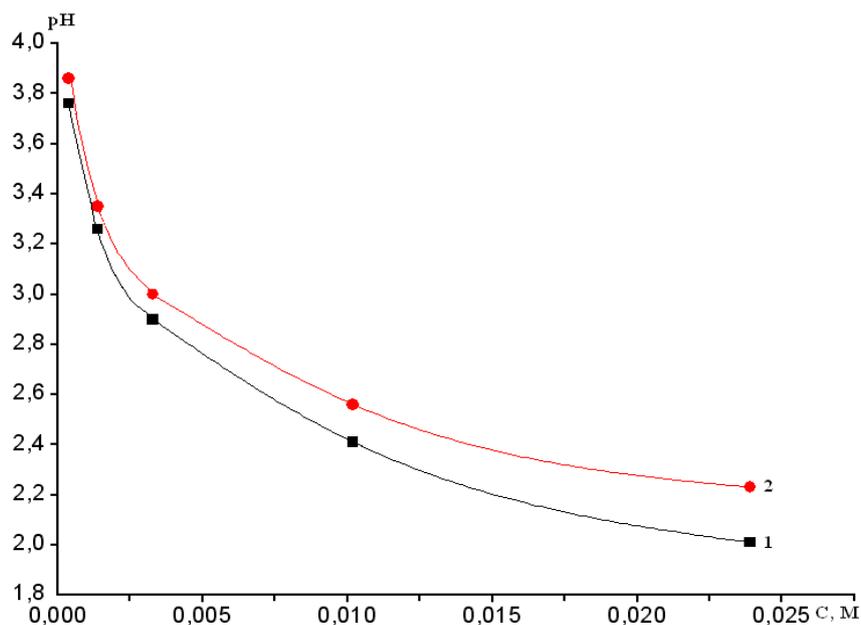


Рисунок 2 – Изменение pH от концентрации НТФ (кривая 1) и ОЭДФ (кривая 2) на нержавеющей электроде в присутствии их разных концентраций в фоновом растворе 0,3М Na₂SO₄

Наиболее четко это проявляется на рисунке 3, на котором сопоставлены величины токов максимумов электровосстановления ионов водорода на стальном электроде из растворов НТФ (кривая 1) и ОЭДФ (кривая 2).

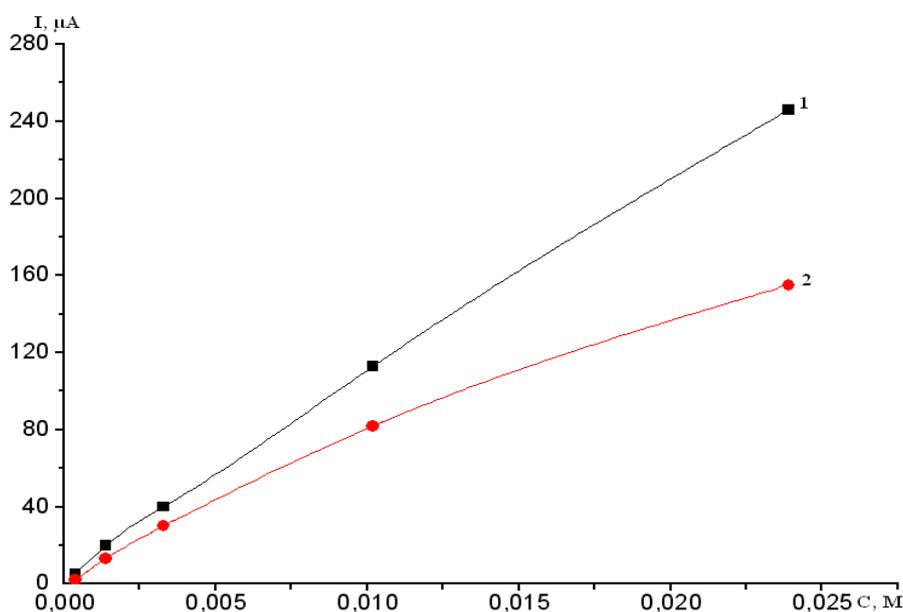


Рисунок 3 – Изменение тока катодной волны от концентрации НТФ и ОЭДФ на нержавеющей электроде для разных концентраций НТФ(кривая 1) и ОЭДФ(кривая 2) в фоновом растворе 0,3М Na₂SO₄

В том случае, когда pH в объеме раствора 0,3М Na₂SO₄ и 0,1М раствора НТФ и ОЭДФ в 0,3М Na₂SO₄ имеет одинаковое значение (pH= 5,76), величина pH исследуемого раствора при увеличении концентрации НТФ и ОЭДФ практически не изменяется (рисунок 4).

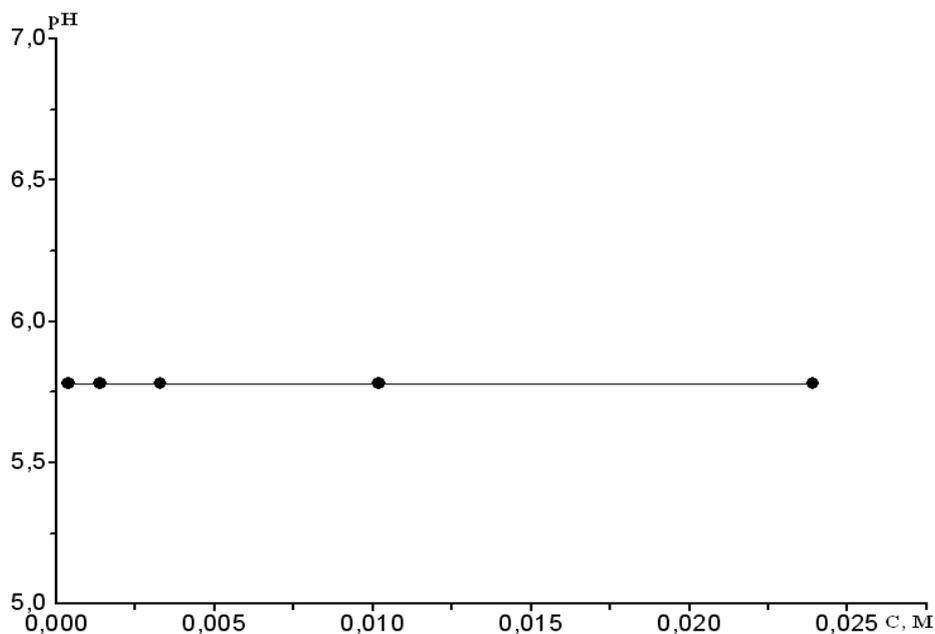


Рисунок 4 – Изменение pH раствора $0,3\text{M Na}_2\text{SO}_4$ (pH=5,76) на нержавеющей электроде в присутствии разных концентрации ОЭДФ и НТФ (pH=5,76)

Иная тенденция имеет место в изменении тока наблюдаемых волн при увеличении концентрации НТФ (кривая 1) и ОЭДФ (кривая 2) рисунок 5 при соблюдении условий постоянного pH раствора $0,3\text{M Na}_2\text{SO}_4$ и $0,1\text{M}$ НТФ и $0,1\text{M}$ ОЭДФ (pH=5,76).

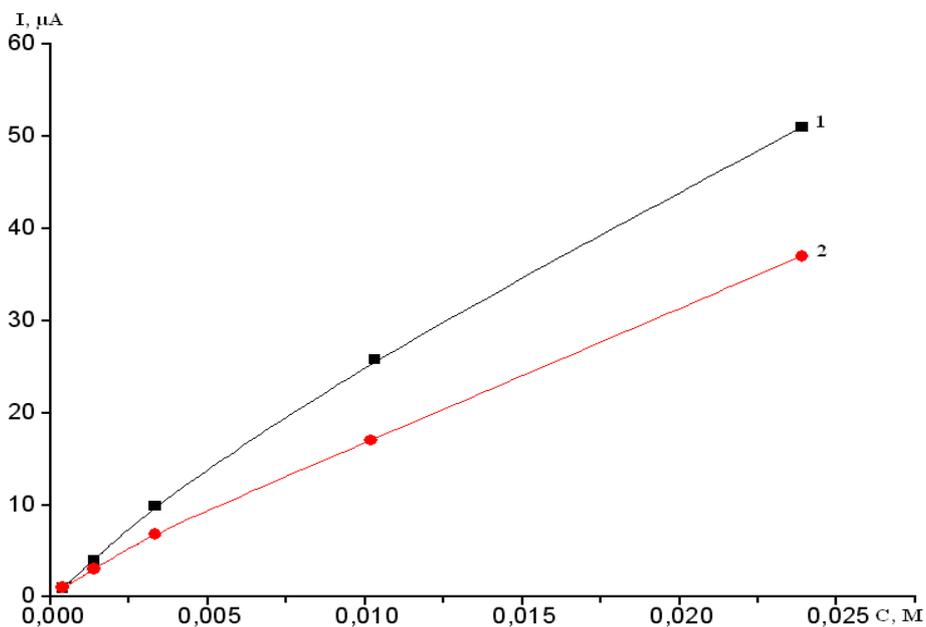


Рисунок 5 – Изменение тока катодной волны от концентрации НТФ (кривая 1) и ОЭДФ (кривая 2) на нержавеющей электроде для разных концентраций в фоновом растворе $0,3\text{M Na}_2\text{SO}_4$

Из рисунка 5 следует, что величина тока катодной волны в присутствии НТФ (кривая 1) растет заметно больше чем для аналогичных волн ОЭДФ (кривая 2) с увеличением их концентрации в объеме раствора.

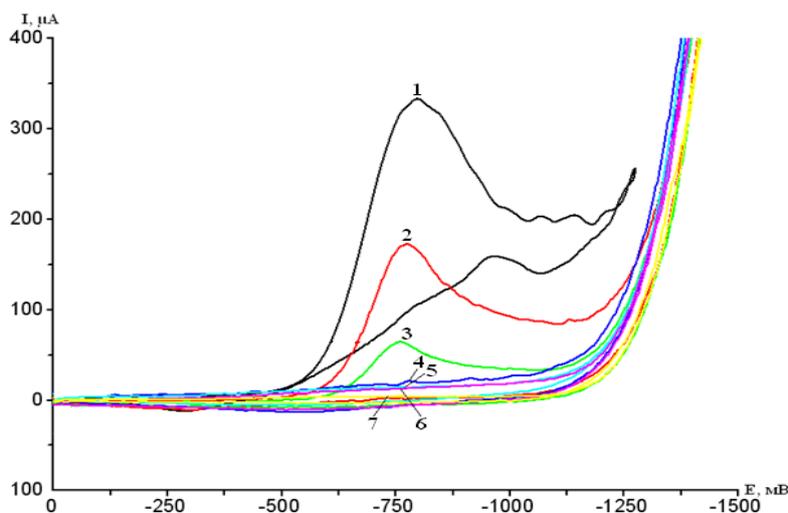


Рисунок 6 – Циклические вольтамперметрические кривые фоновых электролитов 0,3М Na₂SO₄ на нержавеющей электроде при разных значениях pH среды: 1- pH=1,6; 2- pH=2,0; 3- pH=2,5; 4- pH=4; 5- pH=5; 6-pH=5,7; 7- pH=8

Появление роста тока катодных волн на электроде из нержавеющей стали не зависит от концентрации основных и непротонированных форм используемых фосфонатов НТФ и ОЭДФ, а определяется концентрацией ионов водорода. В пользу изложенного выше может служить тот факт, что на вольтамперных кривых для стального электрода в растворе 0,3М Na₂SO₄, не содержащем НТФ и ОЭДФ в кислых растворах, наблюдаются четко выраженные катодные вольтамперные кривые (кривые 1-3, рисунок 6).

Однако, как следует из рисунка 6, при pH>5, (кривые 4, 5) на вольтамперных кривых катодный ток практически не наблюдается. Изменение величины тока электровосстановления ионов водорода на стальном электроде в 0,3М Na₂SO₄ от pH раствора представлено на рисунке 7.

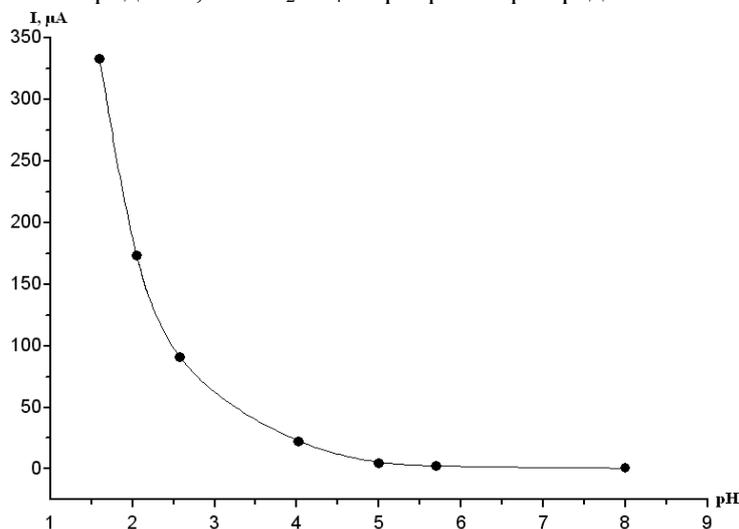


Рисунок 7 – Изменение тока катодной волны от pH в растворе 0,3М Na₂SO₄ на нержавеющей электроде

Исходя из вышеизложенного следует, что появление волн при катодной поляризации стального электрода в присутствии НТФ и ОЭДФ (pH= 5,76) обусловлено не изменением pH в объеме раствора, а у поверхности электрода. Известно, что фосфонаты способны адсорбироваться на стальном электроде [2]. Являясь слабыми многоосновными кислотами соединения НТФ и ОЭДФ в зависимости от pH могут находиться в виде протонированных или основных форм. В растворах близким к pH = 5- 6 согласно константам кислотной диссоциации этих соединений [3] НТФ может находиться в виде H₂ntph⁴⁺, H₃ntph³⁺ и H₄ntph²⁺; ОЭДФ - H₂oedph²⁺ и H₃oedph⁺. Адсорбируясь на поверхности электрода, протонированные формы НТФ и ОЭДФ являются

источником протонодоноров, которые обеспечивают электровосстановления ионов водорода. Используя зависимость изменения катодных волн от pH на стальном электроде в растворе 0,3M Na₂SO₄ (рисунок 7) и изменение величины тока волн от концентрации НТФ и ОЭДФ (рисунок 5) можно оценить рН_S у поверхности исследуемого электрода. Значения рН_S для разных концентраций ОЭДФ и НТФ, представлены в таблице 1.

Таблица – 1 Значения рН_S НТФ, рН_S ОЭДФ в приэлектродном пространстве стального электрода и их отличие ΔрН от объемных значений в растворах с разной концентраций НТФ и ОЭДФ

C, M	pH в объеме (НТФ и ОЭДФ)	pH _S НТФ	pH _S ОЭДФ	ΔрН НТФ	ΔрН ОЭДФ
3,98·10 ⁻⁴	5,76	4,62	5,76	1,14	0
1,38·10 ⁻³	5,76	4,48	5,45	1,28	0,31
3,29·10 ⁻³	5,76	4,22	4,85	1,54	0,91
1,02·10 ⁻²	5,76	3,67	4,25	2,09	1,51
2,39·10 ⁻²	5,76	3,30	3,57	2,46	2,19

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Тоуб М. Механизмы неорганических реакций . – М.: Мир, 1975. 275 с.
- 2 Кузнецов Ю.И., Раскольников А.Ф. Роль природы лигандов в ингибировании коррозии металлов фосфатами // Защита металлов. 1992. Т. 28. №5. С. 707-724.
- 3 Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов . – М.: Химия, 1988. 543 с.

REFERENCES

- 1 Toub M. Mir **1975**, 275 C (in Russ.).
- 2 Kuznecov Ju.I., Raskol'nikov A.F. *Zashita metallov*, **1992**, 28, 5, 707-724 (in Russ.).
- 3 Dyatlova N. M., Temkina V.Ya., Popof K.I. *Himia*. **1988**, 543 (in Russ.).

Резюме

В.Н. Стацюк, С. Айт

(«Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.)

НТФ ЖӘНЕ ОЭДФ-ТІҢ БОЛАТ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ БЕТТІК ҚАБАТЫНДАҒЫ рН_S-ТІҢ ӨЗГЕРІСІНЕ ӘСЕРІ

Құрамында НТФ және ОЭДФ бар ерітінділерде тоттанбайтын болаттан жасалған электродтың электрод маңы қабатының рН_S - ын анықтау бойынша зерттеулер жүргізілді. рН_S – тің мәні көлемдегі мәндерінен ерекшеленетіндігі анықталынды.

Кілт сөздер: фосфонды қышқылдар, НТФ, ОЭДФ, электрод маңы қабатының –рН_S, циклдi вольтамперлік қисықтар, комплексонаттар, ток максимумы, адсорбция.

Summary

V. N. Statsjuk, C. Ait

(Institute for organic Catalysis and electrochemistry. D.v.Sokolsky», Almaty)

INFLUENCE OF NTF AND OEDF ON pH_S CHANGE AT A SURFACE OF A STEEL ELECTRODE

Researches on definition of pH_S of a byelectrode layer of a steel electrode from stainless steel in solutions of containing NTF and OEDF are conducted. It is established that pH_S – differs from volume values.

Keywords: Phosphonic acids, NTF, OEDF, pH_S – a by electrode layer, cyclic voltamperometric curves, complexonate, current maximum, adsorption.

Поступила 11. 03.2013 г.

ӨОЖ 541.13

*ЕРНАЗАРОВА А.Ж., БАЕШОВ Ә.Б., ИВАНОВ Н.С.,
ӘБДУАЛИЕВА У.А., ҚОҢЫРБАЕВ А.Е., ЖҰРЫНОВ М.Ж.*

(«Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.)

МЫСТЫҢ ҚЫШҚЫЛДЫ МЫС (II) ХЛОРИДІ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІН ПОТЕНЦИОДИНАМИКАЛЫҚ ПОЛЯРИЗАЦИЯЛЫҚ ҚИСЫҚТАРЫН ТҮСІРУ АРҚЫЛЫ ЗЕРТТЕУ

Аннотация

Жұмыста тұз қышқылы ерітіндісінде мыс электродының электрохимиялық қасиеті потенциодинамикалық әдіспен жүйелі түрде зерттелінді. Мыс (II) иондарының қышқылды хлоридті ерітінділердегі катодты тотықсыздану механизмдері қарастырылды. Мыс иондарының электрохимиялық қасиетіне ерітінділер концентрациясының, потенциал берілу жылдамдығының, температураның әсерлері қарастырылды.

Кілт сөздер: мыс (II) хлориді, тотықсыздану реакциясы, потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар, электрод.

Ключевые слова: хлорид меди (II), реакция восстановления, потенциодинамические поляризационные кривые, электрод.

Key words: Copper chloride (II), reduction reaction, potentiodynamical polarizing curves, electrode.

Экологиялық зиянды заттарды залалсыздандыратын әртүрлі технологиялық үрдістерді дамыту және олардың жаңа жолдарын қарастыру – бүгінгі күннің өзекті мәселелерінің бірі. Кейінгі кезде экологиялық таза және қалдықсыз өнім алудың жаңа технологиясын жасауда электрохимиялық әдістер маңызды орын алаады деген тұжырымдар орын алуда. Қышқыл ортада, электродта өтетін электрохимиялық үрдістер күрделі реакциялар жиынтығынан тұрады. Олардың механизмі электрод әлеуетіне, ток тығыздығына және басқа да факторларға тәуелді. Әдеби деректерге [1-6] сүйенсек, мыстың тотығу-тотықсыздану реакциялары сатылы түрде жүретіндігі көрсетілген.

Зерттеу нысанасы және әдістемесі

Осыған орай мыстың электрохимиялық қасиеті потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру әдісі бойынша зерттелді. Негізгі поляризациялық қисықтар әлеуеттің 50–250 мВ/с сызықтық өзгеру жылдамдығында түсірілді. Салыстырмалы электрод ретінде күмісхлорлы ($E=+0,203V$), көмекші электрод ретінде платина электроды қолданылып, әлеуеттің мәні күмісхлорлы электродына салыстырылып келтірілді. Зерттеулерде электрод материалы ретінде шыны-графит электроды қолданылды. Электролит ретінде әртүрлі концентрациялы мыс сульфаты, күкірт қышқылы, тұз қышқылы және натрий хлоридінің сулы ерітінділері қолданылды.

Эксперименттік бөлім

Мыстың потенциодинамикалық поляризациялық қисықтары термостатталған шыны ұяшығында (ЯЭС-2) компьютерге жалғанған IPC-Pro MF (шығарылған мерзімі 2009 ж.) потенциостатында түсірілді.

Алынған нәтижелер және талқылау

Жұмыстың негізгі мақсаты – тұз қышқылы ерітінділерінде мыстың электрохимиялық қасиеті анодты-катодты және катодты-анодты циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисықтарын түсіру негізінде электродта жүретін реакциялардың механизмін анықтау.

Құрамында мыс (II) иондары бар тұз қышқылы ерітіндісінде шыны- көмір электродында катодты-анодты циклді, поляризациялық қисықтар түсірілді (1-сурет). Шыны-графит электродында катод-анод циклді поляризациялық қисығын түсіру кезінде, әлеует мәнін катод бағытына қарай ығыстырғанда, вольтамперограммада екі толқын (+100 мВ және - 480 мВ) байқалады. Бұл ток

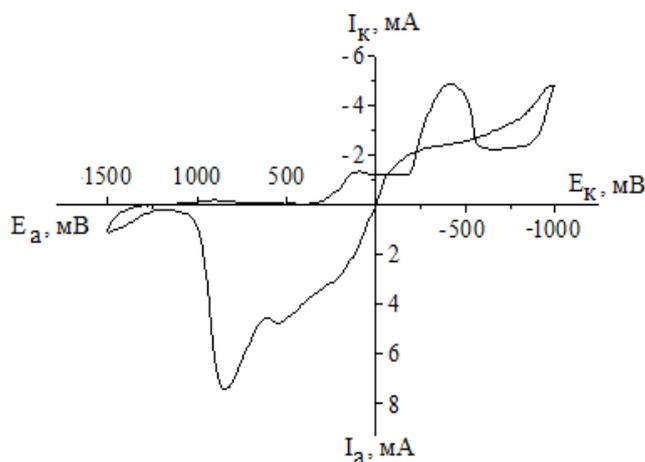
максимумдары, мыс (II) иондарының сатылы түрде тотықсызданатындығын көрсетеді:



Ал «минус» 900 мВ шамасында сутегі иондарының тотықсыздану тоғы тіркелді. Әлеуетті катодтан анод бағытына қарай ығыстырғанда катодта түзілген мыстың сатылы түрде тотығуы байқалады. Әлеует минус 1500 мВ кезінде полярограммада хлор иондарының тотығу тоғы тіркеледі.

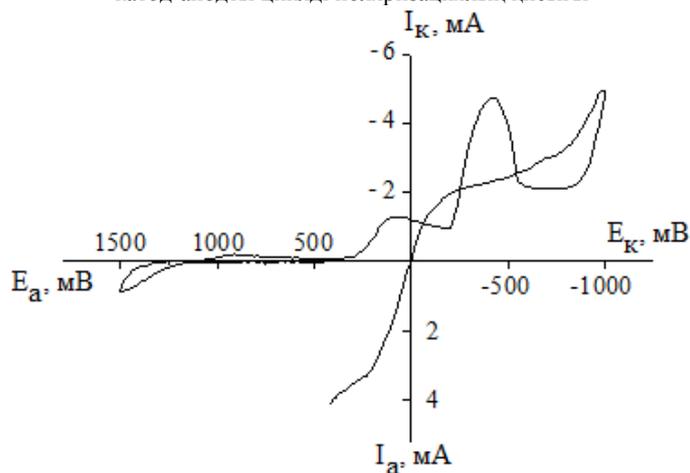
Шыны-графит электродында анод-катод циклді поляризациялық қисықты түсіру кезінде, потенциалды анод бағытына қарай ығыстырғанда, вольтамперограммада тек «плюс» 1500 мВ потенциалдар аумағында хлор-иондарының тотығу тоғы тіркеледі (2-сурет). Ал әлеует мәнін катод бағытына қарай ығыстырғанда ерітіндідегі мыс (II) иондарының сатылы тотықсыздануы, екі толқын түрінде вольтамперограммадан байқауға болады.

Әлеует берілу жылдамдығы 50-250 мВ/с интервал аралығында, мыс (II) иондарының катодты тотықсыздану қисықтары шыны-графит электродында түсірілді. 3-суреттегі тәуелділіктен көрініп тұрғандай, әлеует берілу жылдамдығы мен ток мөлшері арасындағы байланыс пропорционалды түрде өсетіндігі көрсетілді. Осы жерде, 50 мВ/с-та бірінші және екінші толқындардың токтары сәйкесінше 0,9 мА және 4,2 мА болса, 250 мВ/с-та олардың мәні сәйкесінше 1,4 мА және 7,2 мА-ге тең.



$t = 25^{\circ}\text{C}$, $V = 100\text{мВ/с}$

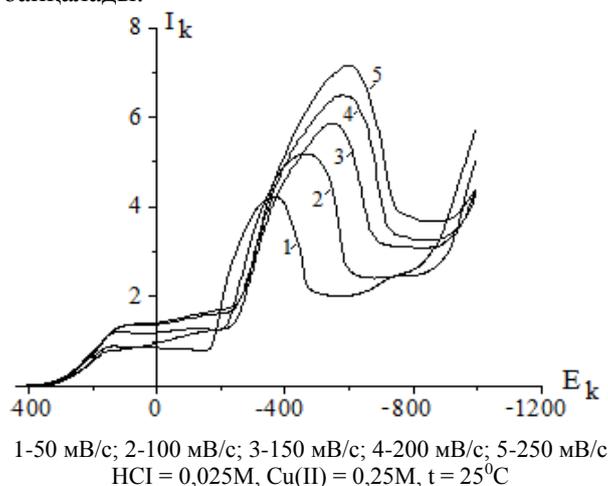
1-сурет. 0,025 М тұз қышқылы және 0,25 М мыс (II) ионы бар ерітіндісінде шыны-графит электродында түсірілген катод-анодты циклді поляризациялық қисығы



$t = 25^{\circ}\text{C}$, $V = 100\text{мВ/с}$

2-сурет. 0,025 М тұз қышқылы және 0,25 М мыс (II) иондары бар ерітінді қатысындағы анод-катодты циклді поляризациялық қисығы

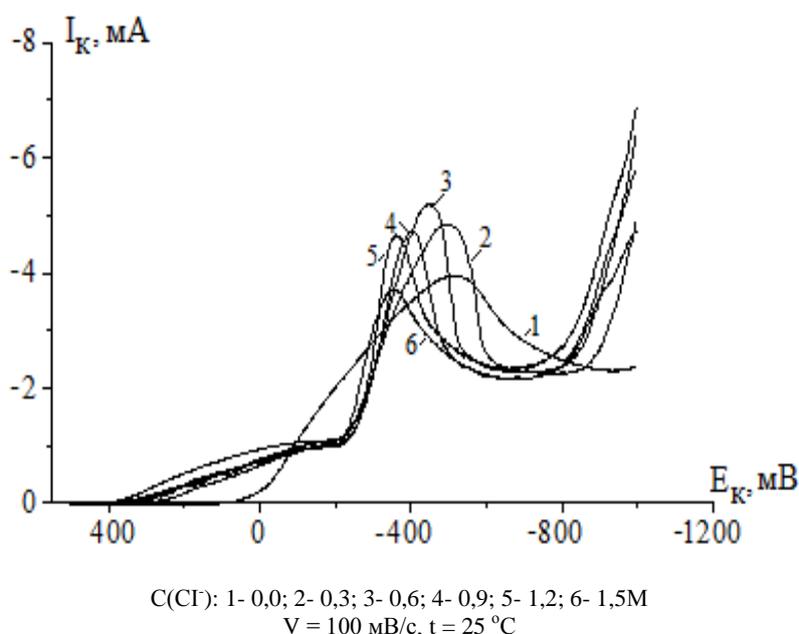
Бұл мыс (II) иондарының тотықсыздануының диффузиялық режимде жүретіндігін көрсетеді. Әлеует беру жылдамдығы өскен сайын толқындардың пайда болу әлеуеттерінің теріс мәндер аумағына қарай жылжуы байқалады.



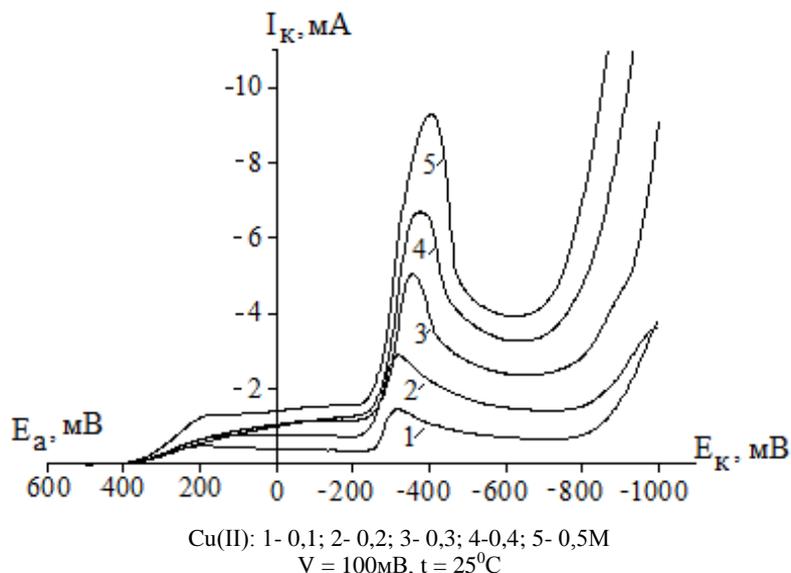
3-сурет. Әлеует берілу жылдамдығы өзгеруінің мыстың тотықсыздану максимум тоғы мәндеріне әсері

Одан әрі, ерітіндідегі хлорид-иондарының мыстың тотықсыздану үрдісіне әсерін зерттеу мақсатында, құрамында 0,05 M H₂SO₄, 0,3 M CuSO₄ және концентрациясы 0,0-ден 1,5-ға дейін өзгертіліп отырған NaCl ерітіндісінің әсері зерттелді (4-сурет). Хлорид-иондары концентрациясының 1 M-дан 3 M-ға дейін өсуі алғашқыда мыстың (II) тотықсыздануының екінші максимум тоғы мәнін өсіріп (4 мА-ден 5 мА-ге дейін), онан соң төмендейтіндігі (3,7 мА) көрсетілді. Cl⁻-иондарының концентрациясы жоғарылаған сайын максимумдардың әлеуеттері оң жаққа қарай, яғни -510 мВ-тан -355 мВ-ге дейін ығысатындығы көрсетілді. Ерітіндіде Cl⁻-иондары болмағанда бірінші толқын байқалмайды.

Сондай-ақ 0,1M, 1,2 M NaCl және CuSO₄ ерітіндісінде мыс ионының әртүрлі концентрацияларында, катодты поляризациялық қисықтары түсірілді (5-сурет). Концентрацияның жоғарылауымен максимум тоғының өсуі байқалады.

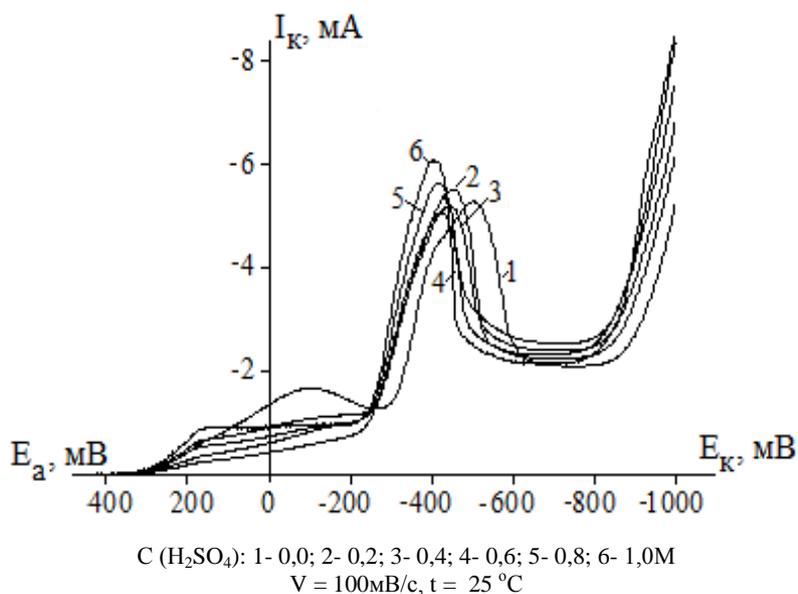


4-сурет. 0,05 M H₂SO₄ және 0,3 M CuSO₄ ерітінділеріндегі мыс (II) иондарының катодты тотықсызданған поляризациялық қисықтары



5-сурет. 0,1 М НСl және 1,2 М NaCl ерітінділерінде, мыс (II) ионының әртүрлі концентрациясындағы катодты поляризациялық кысықтар

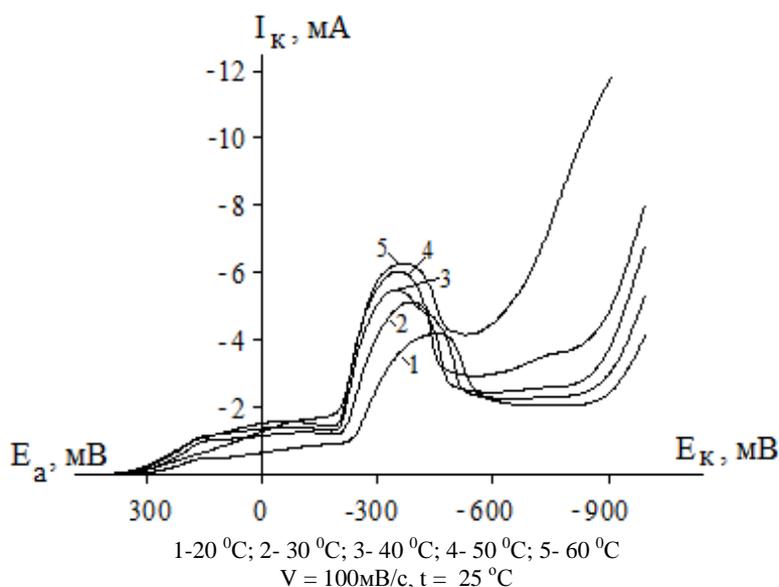
Келесі зерттеулер негізінде күкірт қышқылы ерітіндісінің 0-0,5M концентрацияларында, мыстың тотықсыздануының бірінші максимум тоғы 0,24-0,9 мА аралығында байқалады, ал екінші максимум тоғы – 5-6 мА (6-сурет).



6-сурет. Күкірт қышқылы концентрациясының (0,3M CuSO₄ және 0,6 M NaCl) мыстың катодты тотықсыздануына әсері

Сонымен қатар төменгі максимум тоғы күкірт қышқылының 0,2-0,3 М концентрациясымен сәйкес келетіндігі анықталды.

Әрі қарай, мыстың электрохимиялық тотықсыздануы температураның 20-60 °C аралығында зерттелді. 7-суреттен көрініп тұрғандай, температураның жоғарылауы мыс тотықсыздануының максимум тоғының жоғарылауына алып келеді. Бұл жағдайда 20 °C кезінде бірінші максимумдың жоғарғы ток шегі – 0,45 мА тең, ал екінші максимумдың ток шегі – 4,2 мА, ал температураның 60 °C сәйкесінше ток шегі – 1,6 мА және 6,3 мА тең.



7-сурет. 0,025 М НСl және 0,25 М CuSO₄ ерітіндісіндегі әртүрлі температурадағы мыстың катодты поляризациялық қисықтары

Қорыта айтқанда, бұл жұмыста мыс иондарының электрохимиялық тотықсыздануына: әлеует берілу жылдамдығы, қышқыл концентрациясы, мыс пен хлор-иондарының, температура әсерлері қарастырылды. Әлеует берілу жылдамдығы, мыс-иондары және температура жоғарылаған сайын мыс иондарының тотықсыздану тоғының өсетіндігі көрсетілді.

ӘДЕБИЕТ

- 1 Башов А., Макаров Г.В., Букетов Е.А. О механизме ионизации меди в системе Cu⁰ - CuSO₄ - H₂SO₄ - H₂O // В сб. ХМИ АН КазССР, Алма-ата. Наука, 1974. - С.9-12.
- 2 Астахов Р.К., Красиков Б.С. К вопросу об электрохимическом поведении меди в солянокислых электролитах. Ж.прикл. химии, 1971, №2, с.363-370.
- 3 Milan M. Antonijevic, Snežana M. Milic, Marija B. Petrovic. Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles. // Corrosion Science, 2009, V51, P. 1228–1237.
- 4 H.P. Lee, K. Nobe, A.J. Pearlstein. Film formation and current oscillations in the electrodisolution of Cu in acidic chloride media // J. Electrochem. Soc., 1985, V132, P. 1031-1037.
- 5 H.P. Lee, K. Nobe. Kinetics and mechanisms of Cu-electrodisolution in chloride Media // J. Electrochem. Soc., 1986, V133, P. 2035-2043.
- 6 G. Kear, B.D. Barker, F.C. Walsh. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media – a critical review // Corrosion Science, 2004, V46, P. 109–135.

REFERENCES

- 1 Bayeshov A.B., Makarov G. B., Buketov E. A. In sb. HMI AN KazSSR, Alma-ata. Nauka, 1974,-P.9-12 (in Russ.).
- 2 Astahov R. K., Krasikov B. S. J. pricl. chemistry, 1971, № 2, p. 363-370 (in Russ).
- 3 Milan M. Antonijevic, Snežana M. Milic, Marija B. Petrovic. Corrosion Science, 2009, V51, P. 1228–1237 (in English).
- 4 H.P. Lee, K. Nobe, A.J. Pearlstein. J. Electrochem. Soc., 1985, V132, P. 1031-1037 (in English).
- 5 H.P. Lee, K. Nobe. J. Electrochem. Soc., 1986, V133, P. 2035-2043 (in English).
- 6 G. Kear, B.D. Barker, F.C. Walsh. Corrosion Science, 2004, V46, P. 109–135 (in English).

Резюме

А.Ж. Ерназарова, А.Б. Башов, Н.С. Иванов, У.А. Абдувалиева, А.Е. Конурбаев, М.Ж. Журинов

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г.Алматы) на каз язык

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МЕДИ
В КИСЛОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА МЕДИ (II) МЕТОДОМ СНЯТИЯ
ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ

В работе потенциодинамическим методом систематически исследовано поведение меди в солянокислом электролите в широком диапазоне температур и в зависимости от различных условий среды. Исследован механизм катодного восстановления ионов меди (II) в кислой среде. Установлены особенности катодного восстановления ионов меди (II) с варьированием состава раствора и развертки накладываемого потенциала.

Ключевые слова: хлорид меди (II), реакция восстановления, потенциодинамические поляризационные кривые, электрод.

Summary

A.Zh. Ernazarova, A.B. Bayeshov, N.S. Ivanov, U.A. Abduvaliyeva, A.E. Konurbayev, M.Zh. Zhurinov

(Institute for organic Catalysis and electrochemistry. D.v.Sokolsky», Almaty)

RESEARCH ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF COPPER IN SOUR SOLUTION OF CHLORIDE OF COPPER (II) THE REMOVAL METHOD THE POTENTIAL DYNAMICAL OF POLARIZING CURVES

In work as a potentiodynamical method the behavior of copper in muriatic electrolyte in the wide range of temperatures and depending on various conditions of the environment is systematically investigated. The mechanism of cathodic restoration of ions of copper (II) in the sour environment is investigated. Features of cathodic restoration of ions of copper (II) with a variation of composition of solution and development of the imposed potential are established.

Key words: Copper chloride (II), reduction reaction, potentiodynamical polarizing curves, electrode.

Поступила 03.04.2013 г.

ӘОЖ 541.(64+127):547.952

Ж.Б. ДОСЫМОВА, Б.Н. БУРИСОВА, Е.Ж. МЕҢЛІҒАЗИЕВ

(Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университеті, Алматы қ.)

АКРИЛАМИД ПЕН МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ НЕГІЗІНДЕГІ СОПОЛИМЕРЛЕР СИНТЕЗІ

Аннотация

Радикалды полимерлену әдісімен акриламид пен метилметакрилат сополимері алынып, оның кейбір қасиеттері анықталды.

Кілт сөздер: полимер, акриламид, метилметакрилат, радикалды сополимерлену.

Ключевые слова: полимер, акриламид, метилметакрилат, радикальная сополимеризация.

Keywords: acrylamide polymer, polymerization of methyl methacrylate, radical.

Кіші молекулалы қосылыстар функционал топтарын пайдаланып, олардың негізінде, полимерлену, поликонденсациялау және белгілі полимерлі заттарды химиялық әдістермен өңдеу арқылы, бүгінгі күні көптеген полимерлі заттар алынды.

Полимерлердің қасиеттері (химиялық, физикалық, физика-механикалық) олардың тізбектерінің сызықты, тармақты және тігулі болуына, буындарындағы атомдар немесе атомдық топтардың табиғатына, кеңістіктегі орналасуына, өзара әрекеттесуіне байланысты екенді көптеген ғылыми еңбектердің негізі болды [1-2].

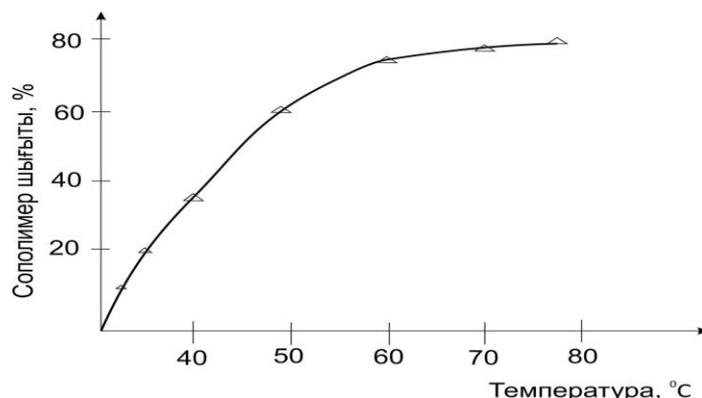
Бүгінгі таңда, осы салада істеліп жатқан ғылыми жұмыстар көп. Соңғы жылдары ғылымның және техниканың даму сатысы өз алдына жаңа полимерлік материалдарды жасауды алдына мақсат етіп қойды және жоғары молекулалық қосылыстар негізіндегі полимерлік материалдарға, олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге деген қызығушылық арта түсті. Полимерлер химиясы, физика, медицина, биология, биотехнологияның кіріккен жерінде жаңа перспективті бағыт – интеллектуальды материалдар дизайны мен зерттелуі туындап, өте тез қарқынмен дамуда. Қазіргі таңда полимерлік материалдар биотехнологияда, жұмыс техникаларында және көптеген салаларда қолданылады [3-4].

Осыған орай мақала мақсаты акриламид (АА) пен метилметакрилат (ММА) мономерлер негізінде сызықты құрылымды полимерлердің химиялық синтез заңдылықтарымен алынған сополимерлердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу болып табылады. Мономерлердің сополимерлену әдісін қолданумен жаңа жылуға сезімтал сополимерлерді синтездеу жүргізілді.

Акриламид пен метилметакрилат радикалды сополимерленуін алынған сополимерлердің әртүрлі мольдік қатынасында этил спирті мен су ерітіндісінде өткізілді. Мономерлер белсенділігін білу мақсаты үшін сополимерлену дәрежесі 10% аспаған жағдайда зерттелді. Өйткені бұл кезде жүйеде қосымша реакциялар жүрмей, үрдіс тек полимерленуге немесе сополимерленуге бағытталады. Реакция нәтижесінде түзілген сополимер этанолда ерітіліп, ацетонда тұнбаландырып, осы операцияны бірнеше мәрте қайталау нәтижесінде, сополимерленуге түспей қалған мономерлерден және инициатордан ажыратылып, кептірілді.

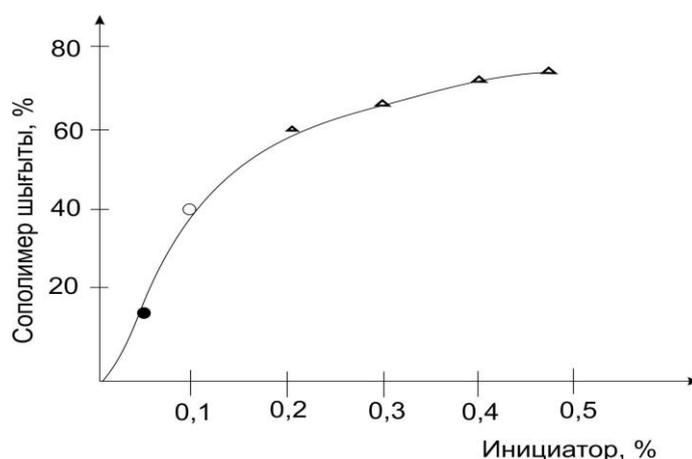
Түзілген сополимер құрамын FTIR Mattson Satellite 3000 (АҚШ) ИҚ- спектрометрінде 3500-3000 см⁻¹ аралығында зерттелді, бұл акриламид буынындағы NH тобына сәйкес келеді.

Сополимер шығымына жүйе температурасының және инициатор мөлшерінің әсері зерттелді. Одан мономерлердің сополимерленуін 40-55⁰С температура аралығында өткізу керектігі дәлелденді. Бұл жағдай жүйеде, осы температура аралығында барлық инициаторлар бос радикалға ыдырап тізбекті бастап кететінін, соның арқасында сополимер өнім шығымы тез арада максималды шамасына жететінін төмендегі суреттен көруге болады.



1-сурет – Жүйе температурасының сополимер шығымына әсері. Алынған сополимер мөлшері 50:50 моль% инициатор 0,2% $t=3$ сағат

Сополимер өнім шығымына инициатор әсерінен олардың шамасының 0,2 мен 0,5% жеткілікті екендігін төмендегі суреттен көруге болады.



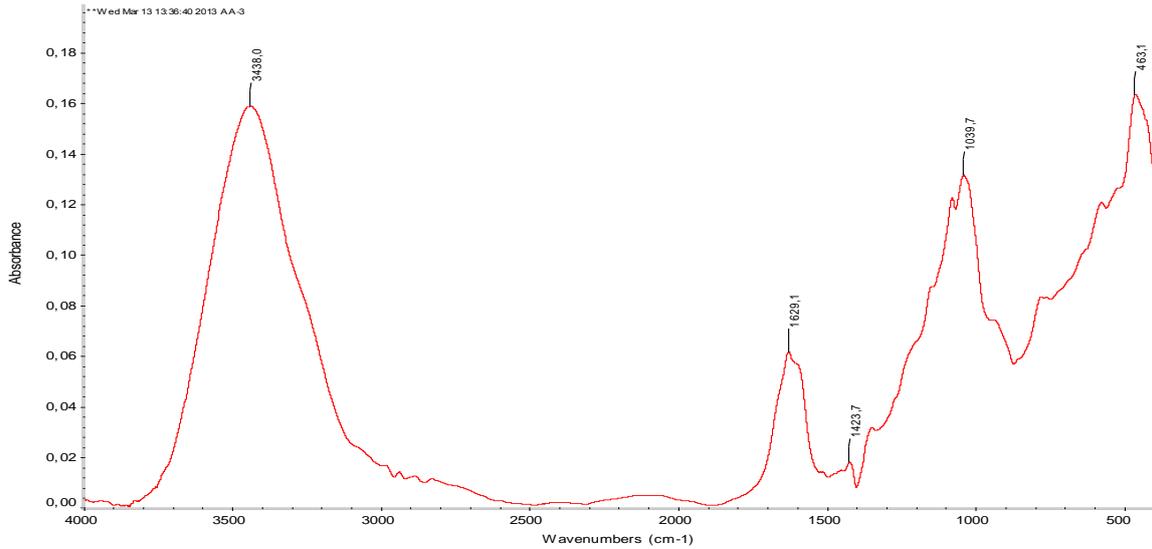
2-сурет – Инициатор мөлшерінің сополимер шығымына (%) әсері, уақыт 3 сағат, 40-55°C

Әртүрлі мольдік қатынаста алынған сополимерлердің молекулалық салмақтар шамасы бір аралықта жататыны, оның мөлшері өте аз сандықта өзгертін келесі кестеден байқалды.

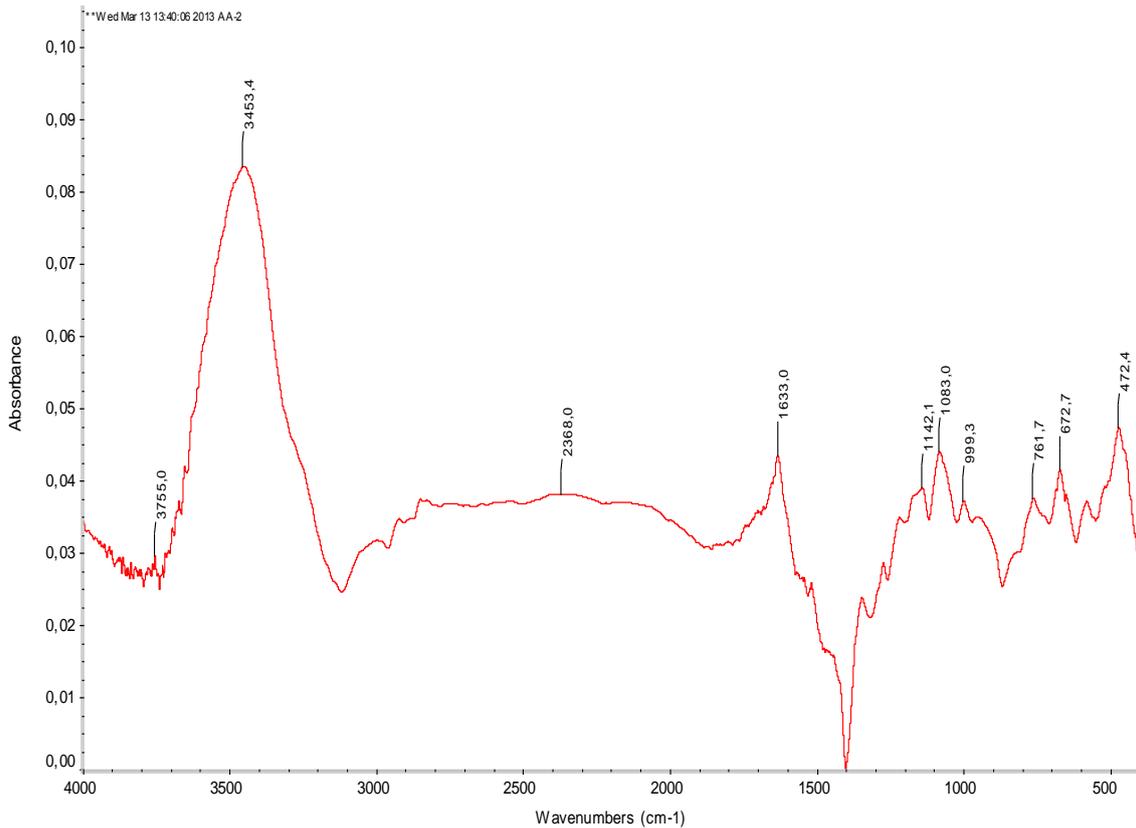
1 кесте. Сополимер құрамы мен молекулалық салмағының шамасы

Сополимерленуге алынған [AA]:[MMA] мольдік % мөлшері	Сополимерлердегі [AA]:[MMA] мольдік мөлшері	Молекулалық салмағы $\times 10^6$
70.0:30.0	71,7:28,3	3,08
60.0:40.0	60,8:39,2	3,30
50.0:50.0	50,2:49,8	3,50

AA-MMA сополимерлерінің ИҚ спектр үлгілері KBr таблеткасы түрінде жазылған, сонымен қатар, толық емес ішкі шағылысудың жұрнақтарын қолдануымен FTIR Mattson Satellite 3000 (АҚШ) ИҚ- спектрометрінде түсірген. Қатты үлгіні 0,002 г массасында ұнтақтап, 0,2 г KBr ұнтағымен араластырған. Алынған қоспа таблетка түрінде нығыздалған. Монодисперсті ұнтақтауға келмейтін үлгілерді қабықша түрінде зерттеген.



Жұтылу жолағы толқын ұзындығы cm^{-1}
3-сурет – AA:MMA [60:40] моль% ИҚ спектрі



Жұтылу жолағы толқын ұзындығы cm^{-1}
4-сурет – AA:MMA [50:50] моль% ИҚ спектрі

ИҚ-спектріндегі $1700\text{-}1790\text{ cm}^{-1}$ аралығындағы толқын жиіліктері сополимер құрылымындағы карбонил топтарының валенттік қозғалыстарына тән. Ал $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ аралығында NH тобы, ал $50:50$ мольдік қатынаста $2500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ аралығында $\text{-C}\equiv\text{N}$ тобының бар екенін көруімізге болады.

Қорыта айтқанда, AA пен MMA сополимерлері инфрақызыл спектрлері белгілі, стандартты функционал топтардың спектрімен салыстыру арқылы анықталды.

Сополимер құрамы мен молекулалық салмағының шамасы зерттелді.

ӘДЕБИЕТ

1. Chilkoti A., Dreher M.R., Meyer D.E., Raucher D. Targeted drug delivery by thermally responsive polymers //Adv. Drug. Deliv. Rev. – 2002. – V. 54. – P. 613-630.
2. Eeckman F., Mo's A.J., Amighi K. Evaluation of a new controlled-drug delivery concept based on the use of thermoresponsive polymers //Int. J. Pharm. – 2002. – V. 241. – P. 113-125.
3. Galaev I.Yu., Mattiasson B. Thermoreactive water-soluble polymers, nonionic surfactants, and hydrogels as reagents in biotechnology //Enzyme and Microbial Technology –2003. –V. 15 – P. 354-366.
4. Kumakura M. Preparation of hydrophilic monodisperse microspheres by radiation precipitation polymerization and its characteristics //Eur. Polym. J. -2005. – V. 31. – 1095-1098.

REFERENCES

5. Chilkoti A., Dreher M.R., Meyer D.E., Raucher D. Targeted drug delivery by thermally responsive polymers //Adv. Drug. Deliv. Rev. – 2002. – V. 54. – P. 613-630.
6. Eeckman F., Mo's A.J., Amighi K. Evaluation of a new controlled-drug delivery concept based on the use of thermoresponsive polymers //Int. J. Pharm. – 2002. – V. 241. – P. 113-125.
7. Galaev I.Yu., Mattiasson B. Thermoreactive water-soluble polymers, nonionic surfactants, and hydrogels as reagents in biotechnology //Enzyme and Microbial Technology –2003. –V. 15 – P. 354-366.
8. Kumakura M. Preparation of hydrophilic monodisperse microspheres by radiation precipitation polymerization and its characteristics //Eur. Polym. J. -2005. – V. 31. – 1095-1098.

Резюме

Ж.Б. Досимова, Б.Н. Бурисова, Е.Ж. Менлигазиев

(Казахский государственный женский педагогический университет, г. Алматы)

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА И МЕТИЛМЕТАРИЛАТА

В статье изучена радикальная сополимеризация АА с ММА и исследованы их некоторые свойства.

Ключевые слова: полимер, акриламид, метилметакрилат, радикальная сополимеризация.

Summary

Zh.B. Dosimova, B.N. Burisova, E.Zh. Menligaziev

(Kazakh State women's Pedagogical University, Almaty)

SYNTHESIS OF COPOLYMERS OF ACRYLAMIDE AND METILMETARILATA

The article studied the radical copolymerization of AA with MMA and investigated some of their properties.

Keywords: acrylamide polymer, polymerization of methyl methacrylate, radical.

Поступила 03.04.2013 г.

МАЗМҰНЫ

<i>Жұбанов Б.А., Өмірзақова М.Б., Кравцова В.Д., Ысқақов Р.М., Сариева Р.Б., Артықова Ф.Б.</i> Алициклді полиимид, полиэтилентерефталат және полиэтиленгликольдің негізіндегі үштік композициясының кабыршақты материалы.....	3
<i>Исматиллаева С.У.</i> Импульсты плазмада көміртектің және кремнийдің нанокұрылымдануы.....	7
<i>Бектұрғанова А.Ж., Сағынтаева Ж.И., Қасенова Ш.Б., Қуанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А., Қасенов Б.Қ., Мерхатұлы Н.</i> 298,15-673 К аралықтағы иттербий, калий және цезий қос хромиттерінің жылу сыйымдылықтары мен термодинамикалық функциялары.....	12
<i>Жұмағалиев С.Ж., Кенжеғалиев А., Кенжеғалиева Д.А., Оразбаев Б.Б.</i> Каспий теңізінің солтүстік бөлігі түбіндегі кейбір күкіртті органикалық заттардың масс-спектрі және олардың фрагментациялық ерекшеліктері.....	17
<i>Ерғожин Е.Е., Чалов Т.К., Пидахмет А., Никитина А.И.</i> Эпихлоргидрин олигомері мен 4-винилпиридин негізінде алынған аниониттердің Cu^{2+} ионына қатысты сорбциялық белсенділігін зерттеу.....	25
<i>Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Айт С.</i> НТФ ерітінділерінде болат электродының электрод маңы қабатында рН _s -тың өзгерісі.....	30
<i>Волненко А.А., Балабеков О.С., Жұмадуллаев Д.К., Ешанқұлов А.А., Хусано Ж.Е.</i> Көлденең сақиналы кертпешті және ағын өзегінің турбилизаторлары бар дөңгелек құбырдағы жылуалмастырғыштың ағысы кезіндегі жылуалмасу мен гидродинамиканы зерттеу.....	37
<i>Бурисова Б.Н., Досымова Ж.Б.</i> Метакрил қышқылының сополимері.....	43
<i>Матаев М.М., Дәркенбаева Н.С., Әлибаева А.Б.</i> Күрделі висмутит синтезі және оның қасиеттері.....	47
<i>Стацюк В.Н., Айт С.</i> НТФ және ОЭДФ-тің болат электродының беттік қабатындағы рН _s тің өзгерісіне әсері.....	51
<i>Ерназарова А.Ж., Баешов Ә.Б., Иванов Н.С., Әбдуалиева У.А., Қоңырбаев А.Е., Жұрынов М.Ж.</i> Мыстың қышқылды мыс (II) хлориді ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиетін потенциодинамикалық поляризациялық қисықтарын түсіру арқылы зерттеу.....	57
<i>Досымова Ж.Б., Бурисова Б.Н., Меңліғазиев Е.Ж.</i> Акрилами пен метилметакрилат негізіндегі сополимерлер синтезі.....	63

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Артыкова Ф.Б.</i> Пленочный материал на основе тройной композиции из алициклического полиимида, полиэтилентерефталата и полиэтиленгликоля.....	3
<i>Исматиллаева С.У.</i> Наноструктурирование углерода и кремния в импульсной плазме.....	7
<i>Бектурганова А.Ж., Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Куанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А., Касенов Б.К., Мерхатулы Н.</i> Теплоемкость и термодинамические функции двойных хромитов иттербия, калия и цезия в интервале 298,15 – 673 К.....	12
<i>Жумагалшев С.Ж., Кенжегалиев А., Кенжегалиева Д.А., Оразбаев Б.Б.</i> Масс-спектры и особенности фрагментации некоторых сероорганических соединений, присутствующих в донных отложениях северной части Каспийского моря.....	17
<i>Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Пидахмет А., Никитина А.И.</i> Изучение сорбционной активности анионитов на основе олигомера эпихлоргидрина и 4-винилпиридина по отношению к ионам Cu^{2+}	25
<i>Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Айт С.</i> Изменение pH_s приэлектродного слоя стального электрода в растворах НТФ.....	30
<i>Волненко А.А., Балабеков О.С., Жумадуллаев Д.К., Ешанкулов А.А., Хусано Ж.Е.</i> Исследование теплообмена и гидродинамики при течении теплоносителя в круглой трубе с поперечно кольцевыми выступами и турбулизаторами ядра потока.....	37
<i>Бурисова Б.Н., Досимова Ж.Б.</i> Сополимеры метакриловых кислот.....	43
<i>Матаев М.М., Даркенбаева Н.С., Алибаева А.Б.</i> Синтез и свойства сложного висмутита.....	47
<i>Стацюк В.Н., Айт С.</i> Влияние НТФ и ОЭДФ на изменение pH_s у поверхности стального электрода.....	51
<i>Ерназарова А.Ж., Баешов А.Б., Иванов Н.С., Абдувалиева У.А., Конурбаев А.Е., Журинов М.Ж.</i> Исследование электрохимического поведения меди в кислом растворе хлорида меди (ii) методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых.....	57
<i>Досимова Ж.Б., Бурисова Б.Н., Менлигазиев Е.Ж.</i> Синтез сополимеров на основе акриламида и метилметарилата.....	63

CONTENTS

<i>Statsjuk V. N., Fogel L.A., Ait C.</i> Change of pH _s of a by electrode layer of a steel electrode in NTF solutions.....	5
<i>Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B., Artykova F.B.</i> Film material on the basis of triple composition from alicyclic polyimide, polyethylene terephthalate and polyethylene glycol.....	7
<i>Ismatillaeva S.U.</i> Nanostructuring of carbon and silicon in the pulsed plasma.....	12
<i>Bekturganova A.Zh., Sagintaeva J.I., Kasenova Sh.B., Kuanyshbekov E.E., Seysenova A.A., Kasenov B.K., Merhatuly N.</i> Heat capacity and thermodynamic functions of double chromite ytterbium, potasseim and cesium in the interval of 298.15 – 673.....	17
<i>Zhumagaliyev S.J., Kenzhegaliev A., Kenzhegalieva D.A., Orazbayev B.B.</i> Mass spectra and features some fragmentation of organic sulfur compounds present in the bottom sediments of the northern caspian sea.....	25
<i>Ergozhin E.E., Chalov T.K., Pidakhmet A., Nikitina A.I.</i> Study of sorption activity of the anionites based on oligomers of epichlorohydrin and 4-vinylpyridine to ions of Cu ²⁺	30
<i>Volnenko A.A., Balabekov O.S., Zhumadullaev D.K., Eshankulov A.A., Husanov Zh.E.</i> The investigation of heat transfer and hydrodynamics in the coolant flow in a circular tube with a cross-circular protrusion and flow core of turbulator.....	37
<i>Burisova B.N., Dosymova Zh.B.</i> Sopolymer of metakril acids.....	43
<i>Mataev M.M., Darkenbayeva N.S., Alibayeva A.B.</i> Synthesis and properties of the complex vismutita.....	47
<i>Statsjuk V. N., Ait C.</i> Influence of ntf and oedf on pH _s change at a surface of a steel electrode.....	51
<i>Ernazarova A.Zh., Bayeshov A.B., Ivanov N.S., Abduvaliyeva U.A., Konurbayev A.E., Zhurinov M.Zh.</i> Research electrochemical behaviour of copper in sour solution of chloride of copper (II) the removal method the potentsiodinamical of polarizing curves.....	57
<i>Dosimova Zh.B., Burisova B.N., Menligaziev E.Zh.</i> Synthesis of copolymers of acrylamide and metilmetarilata.....	63

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ ЖУРНАЛОВ НАН РК

В журналах публикуются научные статьи и заметки, экспресс-сообщения о результатах исследований в различных областях естественно-технических и общественных наук.

Журналы публикуют сообщения академиков НАН РК, а также статьи других ученых, **представленные** действительными членами НАН РК (академиками НАН РК), несущими ответственность за достоверность и значимость научных результатов и актуальность научного содержания рекомендуемых работ.

Представленные для опубликования материалы должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Содержать результаты оригинальных научных исследований по актуальным проблемам в области физики, математики, механики, информатики, биологии, медицины, геологии, химии, экологии, общественных и гуманитарных наук, ранее не опубликованные и не предназначенные к публикации в других изданиях. Статья сопровождается разрешением на опубликование от учреждения, в котором выполнено исследование и **представлением** от академика НАН РК.

2. Статья представляется в одном экземпляре. Размер статьи не должен превышать 5-7 страниц (статьи обзорного характера – до 15 стр.), включая аннотацию в начале статьи перед основным текстом, которая должна отражать цель работы, метод или методологию проведения работы, результаты работы, область применения результатов, выводы (**аннотация** не менее 1/3 стр. через 1 компьютерный интервал, 12 пт), таблицы, рисунки, список литературы (12 пт через 1 компьютерный интервал), напечатанных в редакторе Word 2003, шрифтом Times New Roman 14 пт, с пробелом между строк 1,5 компьютерных интервала, поля – верхнее и нижнее 2 см, левое 3 см, правое 1,5 см. Количество рисунков – не более пяти. В начале статьи вверху слева следует указать индекс **УДК**. Далее посередине страницы прописными буквами (курсивом) – инициалы и фамилии авторов, должность, степень, затем посередине строчными буквами – название организации(ий), в которой выполнена работа и город, ниже также посередине заглавными буквами (полужирным шрифтом) – название статьи; Аннотация на языке статьи, **ключевые слова**. В конце статьи даются резюме на двух языках (русском (казахском), английском, перевод названия статьи, также на 3-х языках данные автора). Последняя страница подписывается всеми авторами. Прилагается электронный вариант на CD-диске.

3. Статьи публикуются на русском, казахском, английском языках. К статье необходимо приложить на отдельной странице Ф.И.О. авторов, название статьи, наименование организации, город, аннотации на двух языках (на казахском и английском, или русском и английском, или казахском и русском), а также сведения об авторах (уч.степень и звание, адрес, место работы, тел., факс, e-mail).

4. Ссылки на литературные источники даются цифрами в прямых скобках по мере упоминания. Список литературы оформляется следующим образом:

1 *Адамов А.А.* Процессы протаивания грунта // Доклады НАН РК. 2007. №1. С. 16-19.

2 *Чудновский А.Ф.* Теплообмен в дисперсных средах. М.: Гостехиздат, 1994. 444 с.

В случае переработки статьи по просьбе редакционной коллегии журнала датой поступления считается дата получения редакцией окончательного варианта. Если статья отклонена, редакция сохраняет за собой право не вести дискуссию по мотивам отклонения.

ВНИМАНИЕ!!!

С 1 июля 2011 года вводятся следующие дополнения к Правилам:

После списка литературы приводится список литературы в романском алфавите (References) для SCOPUS и других БАЗ ДАННЫХ полностью отдельным блоком, повторяя список литературы к русскоязычной части, независимо от того, имеются или нет в нем иностранные источники. Если в списке есть ссылки на иностранные публикации, они полностью повторяются в списке, готовящемся в романском алфавите (латиница).

В References не используются разделительные знаки («//» и «-»). Название источника и выходные данные отделяются от авторов типом шрифта, чаще всего курсивом, точкой или запятой.

Структура библиографической ссылки: авторы (транслитерация), название источника (транслитерация), выходные данные, указание на язык статьи в скобках.

Пример ссылки на статью из российского переводного журнала:

Gromov S.P., Fedorova O.A., Ushakov E.N., Stanislavskii O.B., Lednev I.K., Alfimov M.V. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1991, 317, 1134-1139 (in Russ.).

На сайте <http://www.translit.ru/> можно бесплатно воспользоваться программой транслитерации русского текста в латиницу, используя различные системы. Программа очень простая, ее легко использовать для готовых ссылок. К примеру, выбрав вариант системы Библиотеки Конгресса США (LC), мы получаем изображение всех буквенных соответствий. Вставляем в специальное поле весь текст библиографии на русском языке и нажимаем кнопку «в транслит».

Преобразуем транслитерированную ссылку:

- 1) убираем транслитерацию заглавия статьи;
- 2) убираем специальные разделители между полями (“/”, “-“);
- 3) выделяем курсивом название источника;
- 4) выделяем год полужирным шрифтом;
- 5) указываем язык статьи (in Russ.).

Просьба к авторам статей представлять весь материал в одном документе (одном файле) и точно следовать Правилам при оформлении начала статьи: посередине страницы прописными буквами (курсивом) – фамилии и инициалы авторов, затем посередине строчными буквами – название организации (ий), в которой выполнена работа, и город, ниже также посередине заглавными буквами (полужирным шрифтом) – название статьи. Затем следует аннотация, ключевые слова на 3-х языках и далее текст статьи.

Точно в такой же последовательности следует представлять резюме на двух других языках в том же файле только на отдельной странице (Ф.И.О. авторов, название статьи с переводов на 2 других языка, наименование организации, город, резюме). Далее в том же файле на отдельной странице представляются сведения об авторах.

Тел. Редакции 272-13-19

Оплата:

ТОО Исследовательский центр НАН РК

Алматинский филиал АО БТА Банк

KZ 44319A010000460573

БИН 060540019019, РНН 600900571703

КБЕ 17, КНП 859, БИК АВКЗКЗКХ

За публикацию в журнале 1. Доклады НАН РК, Вестник НАН РК, Известия НАН РК. Серия _____ 5000 тенге

Сайт НАН РК:<http://akademianauk.kz/>

Редакторы: *Ж.М. Нургожина, М.С. Ахметова,*
Верстка *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 20.02.2013 г.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
6,8 п. л. Тираж 3000. Заказ 1.
Национальная академия наук РК
050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-18, 272-13-19