

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

# Х А Б А Р Л А Р Ы

---

---

## ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ  
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ  
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES  
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**6 (414)**

**ҚАРАША – ЖЕЛТОҚСАН 2015 ж.  
НОЯБРЬ – ДЕКАБРЬ 2015 г.  
NOVEMBER – DECEMBER 2015**

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

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

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

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі  
**М. Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

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

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

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

Главный редактор

академик НАН РК

**М. Ж. Журинов**

Редакционная коллегия:

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

Редакционный совет:

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

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

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

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

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

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

---

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

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

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

Editor in chief

**M. Zh. Zhurinov**,  
academician of NAS RK

Editorial board:

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

Editorial staff:

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

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

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

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

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

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

---

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

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

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

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 5 – 9

**THE EFFECT OF SUPPORTS ON ADSORPTION PROPERTIES OF CATALYSTS PREPARED FROM WASTE OF FERROALLOY PRODUCTION****Zh. K. Shomanova, R. Z. Safarov, Yu. G. Nosenko, K. A. Zhubanov, A. S. Zhumakanova**

Pavlodar State pedagogical institute, Kazakhstan,  
Innovative university of Eurasia, Pavlodar, Kazakhstan,  
Al-Farabi Kazakh National university, Almaty, Kazakhstan,  
D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electro chemistry, Almaty, Kazakhstan.  
E-mail: ruslanbox@yandex.ru

**Keywords:** waste, ferroalloy, catalyst, adsorption, sludge.

**Abstract.** The secondary use of ferroalloy production wastes is an actual trend. That is due to these wastes contain a lot of valuable transition metals. It is well known, these metals are catalytic active. The utilization of ferroalloy sludge with creation of catalysts has a high economic effect. In the research of catalysts and catalytic systems the investigation of their surface-adsorption properties is very important. In the present article the effect of support on adsorption properties of catalysts prepared on the basis of slurry waste of a ferroalloy plant was researched. The samples of wet gas cleaning slurry (WGCS) and catalysts of compositions WGCS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WGCS/SiO<sub>2</sub>, WGCS/ZnO were prepared. The BET method was used for researching of adsorption properties of the samples. It is shown that addition of supports (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO) in the composition of catalyst based on wet gas cleaning slurry significantly changes the total pore volume and specific surface area. It was defined, that obtained catalysts are characterized by change of adsorption properties with saving of acceptable concentrations of active phase.

УДК 577.4:550.41:66.097:661(004.8)

**ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЯ НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА****Ж. К. Шоманова, Р. З. Сафаров, Ю. Г. Носенко, К. А. Жубанов, А. С. Жумаканова**

Павлодарский государственный педагогический институт, Казахстан,  
Инновационный Евразийский университет, Павлодар, Казахстан,  
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,  
Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** отходы, ферросплавы, катализатор, адсорбция, шлам.

**Аннотация.** Вторичное использование отходов ферросплавного производства является актуальным направлением, так как эти отходы содержат большое количество ценных металлов переменной валентности. Известно, что эти металлы проявляют каталитическую активность. Утилизация ферросплавного шлама путем создания катализаторов характеризуется высокой экономической эффективностью. При изучении катализаторов и каталитических систем немаловажным является изучение их поверхностно-адсорбционных свойств. В статье описано исследование влияния носителя на адсорбционные свойства катализаторов, приготовленных на основе шламовых отходов ферросплавного завода. Были приготовлены пробы шлама мокрой газоочистки (ШМГ), катализаторов состава ШМГ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ШМГ/SiO<sub>2</sub>, ШМГ/ZnO. Для исследования

адсорбционных свойств образцов использовали метод БЭТ. Показано, что введение носителей ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZnO$ ) в состав шламовых отходов мокрой газоочистки, заметно изменяет общий объем пор и удельную площадь поверхности катализаторов. Установлено, что для полученных катализаторов характерно изменение адсорбционных свойств при сохранении допустимой концентрации активной фазы, что указывает на то, что путем нанесения ферросплавного шлама как активной фазы на носитель позволяет в некоторой степени прогнозировать поверхностно-адсорбционные свойства катализаторов, получаемых на основе отходов ферросплавного производства.

Как правило, образование пылевидных и шламовых отходов в системах газоочистки печей ферросплавных заводов является неизбежным процессом, так как по технологии предусмотрено применение в качестве исходной шихты рудного материала в большей части в порошкообразном или пылевидном виде, предварительно прошедших флотационное обогащение [1-4]. В процессе загрузки исходных порошкообразных материалов в печь происходит значительное их распыление и отсос системой вентиляционной газоочистки плавильных печей. Причем фракционный состав пылевидных отходов систем газоочистки значительно отличается от исходного состава загружаемого сырья, как по химическому, так и по фракционному составу [5, 6]. Например, фракционный состав пыли газоочистки в производстве феррохрома на 90-100% состоит из пылевидных частиц, размер которых колеблется от 80 до 10 мкм и менее. В исходной шихте доля мелкой фракции с размером частиц от 80 до 50 мкм составляет около 8-10% [7, 8]. Исследования показали, что если образующиеся в системе газоочистки пылевидные отходы направлять для подмешивания в исходную шихту, что неоднократно предпринимали на многих предприятиях, то количество пыли в системах газоочистки непрерывно возрастает от плавки к плавке, в результате чего обычно ухудшаются и общие свойства исходной шихты и эффективность работы систем газоочистки. Поэтому производственники считают за благо выбрасывать отходы циклонной пыли в отвал, чем увеличивать трудоемкость на их сбор и вторичную загрузку отходов в печь. Однако пылевидные отходы, образующиеся при выплавке феррохрома в системах газоочистки плавильных печей, имеют достаточно высокое содержание оксидов Cr, Fe, Si, Mg, Al, которое придает данному виду отходов ценные свойства [9]. Например, пылевидный материал может быть использован для получения катализаторов различных химических процессов, в производстве порошкообразных или жидких связующих материалов для металлургии, а также строительных материалов и др. [10, 11].

В работе отражены результаты исследования адсорбционных свойств, приготовленных образцов катализаторов на основе шлама мокрой газоочистки методом БЭТ.

### **Экспериментальная часть**

*Приготовление катализаторов.* Навеску шлама мокрой газоочистки массой 1 г смешали с 1 г носителя ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZnO$ ), затем добавили 10 мл. дистиллированной воды. Полученную смесь тщательно перемешали на магнитной мешалке в течение 3-х часов, после высушивали на воздухе в течение суток. Высушенные образцы перед анализом измельчили в ступке.

*Изучение адсорбционных свойств.* Исследование поверхности проводили путем низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ на установке "AccuSorb" американской фирмы "Micromeritics". Навеску образца (0,1 г.) помещали в специальную ампулу, затем вакуумировали при 200 °С в течение 3-4 ч. Определение поверхности исследуемого образца проводили измерением адсорбции азота при температуре -196 °С. С помощью компьютерной программы, входящей в комплект прибора, проводили расчет пористости по изотермам адсорбции и десорбции азота в порах образца.

### **Результаты и их обсуждение**

Подавляющее большинство физико-химических процессов, протекающих с участием твердых тел, зависят от развитости их поверхности и структуры пор. Удельная поверхность является весьма важным параметром, характеризующим адсорбционные свойства твердых тел при использовании их в качестве адсорбентов газов и паров в условиях низких и средних относительных давлений [12-16]. Распределение пор по размерам и общий объем пор наиболее важны для характеристики

адсорбционной способности при относительных давлениях [17, 18]. Методы анализа поверхности тел с участием сорбируемых газов приобрели особое значение в связи с появлением новых материалов с уникальной структурой и свойствами. Для измерения удельной поверхности и пористой структуры высокодисперсных твердых тел или систем с развитой пористостью, таких как порошки, адсорбенты, катализаторы, а также для расчета размера нанесенных частиц широко используются изотермы адсорбции – экспериментальные зависимости адсорбции от давления при постоянной температуре. Определение пористой структуры информирует о развитости внутренней поверхности катализаторов, а так же о диффузионных явлениях, характеризующих степень причастности внутренней поверхности к каталитическому процессу. Так же как и химический состав катализатора, пористая структура является важным свойством, обуславливающим качество катализаторов [19, 20].

Исследованы шлам мокрой газоочистки (ШМГ) ферросплавного газа, а также композитные катализаторы, полученные путем нанесения ШМГ на неорганические носители: ШМГ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ШМГ/ $\text{SiO}_2$ , ШМГ/ $\text{ZnO}$ .

Результаты исследований приготовленных катализаторов показали (таблица 1, рисунки 1–4), что максимальной удельной поверхностью ( $S_w = 56,08$  мл/г) и общим объемом пор ( $V_{\text{ads max}} = 166,04$  м<sup>2</sup>/г) обладает ШМГ/ $\text{SiO}_2$ . Наименьшие показатели по данным характеристикам

Таблица 1 – Результаты анализов композитных катализаторов, полученных на основе отходов ферросплавного производства методом БЭТ

Образец	Общий объем пор $V_{\text{ads max}}$ , мл/г	Удельная площадь поверхности $S_w$ , м <sup>2</sup> /г
Шлам мокрой газоочистки (ШМГ)	149,19	23,81
ШМГ/ $\text{ZnO}$	89,45	17,55
ШМГ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	155,88	43,58
ШМГ/ $\text{SiO}_2$	166,04	56,08

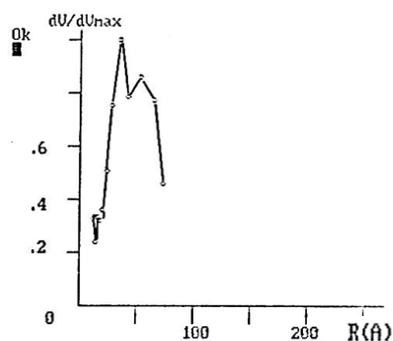


Рисунок 1 – БЭТ анализ шлама мокрой газоочистки

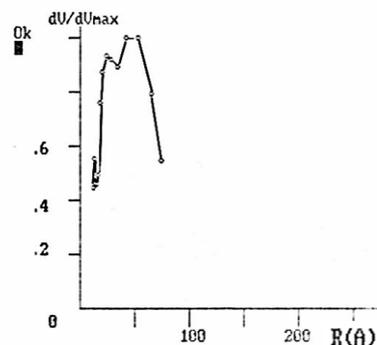


Рисунок 2 – БЭТ анализ катализатора ШМГ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

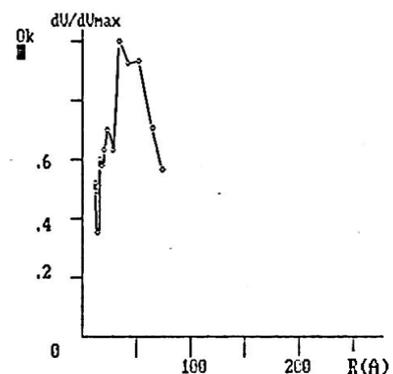


Рисунок 3 – БЭТ анализ катализатора ШМГ/ $\text{SiO}_2$

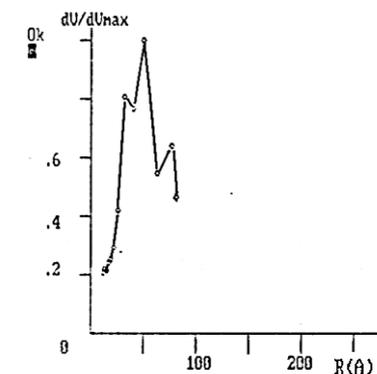


Рисунок 4 – БЭТ анализ катализатора ШМГ/ $\text{ZnO}$

( $S_w = 17,55 \text{ м}^2/\text{г}$ ;  $V_{\text{ads max}} = 89,45 \text{ мл/г}$ ), у образца ШМГ/ $\text{ZnO}$ . Следует отметить, что использование в качестве носителя  $\text{ZnO}$  приводит к снижению общего объема пор, а также и удельной площади поверхности по сравнению с образцом без носителя (исходный шлам мокрой газоочистки).

Средними значениями рассматриваемых характеристик обладает ШМГ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $S_w = 43,58 \text{ м}^2/\text{г}$ ;  $V_{\text{ads max}} = 155,88 \text{ мл/г}$ ), причем разница между ШМГ/ $\text{SiO}_2$  и ШМГ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  по данным характеристикам незначительна. Отсюда следует, что в качестве катализатора предпочтительно использовать ШМГ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  так как носитель оксид алюминия в каталитических процессах выполняет кислотно-основную функцию по сравнению с инертным оксидом кремния.

Таким образом, в результате сравнительного анализа нанесенных композитных катализаторов с активной фазой – ШМГ было обнаружено значительное улучшение поверхностных свойств при использовании в качестве носителя оксидов алюминия и кремния. При использовании ШМГ в качестве активной фазы композитного катализатора можно достигать совершенствования структурных свойств моделируемого катализатора.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Петров Ю.Л., Пшемьский Г.Ф., Бочарник Т.Ю. Проектные решения по утилизации марганецсодержащей пыли и шламов газоочисток и аспирационных установок на ферросплавных заводах// Экология и промышленность. - 2012. - №2. - С. 96-101.
- [2] Kravchenko P.A., Sezonenko O.N., Bepalov O.L., Kondakov E.V., Kuraeva I.P. Analysis and reduction of losses in ferroalloy production// Steel in Translation. - 2008. - №9. - С. 761-763.
- [3] Bandyopadhyay Amitava. Air pollution control in ferroalloy manufacturing industries: an Indian regulatory assessment// Clean Technologies and Environmental Policy. - 2011. - Т. 13. - №3. - С. 421-429.
- [4] Perepelitsyn V.A., Rytvin V.M., Kormina I.V., Ignatenko V.G. Composition and properties of the main types of aluminothermic slag at the Klyuchi Ferroalloy Works// Refractories and Industrial Ceramics. - 2006. - Т. 47. - №5. - С. 264-268.
- [5] Мовчан И.Б., Асянина В.Ю. К вопросу снижения негативного воздействия ферросплавного комплекса на окружающую среду на примере одного из предприятий// Записки горного института. - 2013. - №203. - С. 71-74.
- [6] Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. Problems with Waste Generation and Recycling in the Ferroalloys Industry// Metallurgist. - 2015. - Т. 58. - №11. - С. 1064-1070.
- [7] Никифоров С.А., Никифорова М.В., Гернер В.И., Георгадзе А.Я., Елашвили М.И., Обрезков В.В., Плетнев А.Н. Некоторые экономические стимулы при использовании в металлургическом производстве продукции из переработанных отходов// Литье и металлургия. - 2013. - №1. - С. 20-21.
- [8] Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya. New low-waste processes for making ferroalloys// Metallurgist. - 1998. - Т. 42. - №12. - С. 470-472.
- [9] Menshov P.V., Khlupin Y.V., Nalesnik O.I., Makarovskikh A.V. Ash and Slag Waste as a Secondary Raw Material// Procedia Chemistry. - 2014. - №10. - С. 184-191.
- [10] Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. Utilization of ferroalloy-production wastes// Steel in Translation. - 2014. - №3. - С. 236-242.
- [11] Chusovitina T.V., Ovchinnikov I.I., Sizova N.L., Men'shikova E.N., Khoroshavin L.B., Tabatchikova S.N., Golovina T.M., Beklemisheva L.S. Metallurgical industry waste — A raw material for refractory production// Refractories. - 1992. - Т. 33. - №1. - С. 103-106.
- [12] Parida K.M., Rao S.B. Importance of specific surface area and basic sites of the catalyst in oxidative coupling of  $\text{CH}_4$  over  $\text{LiO/MgO}$  catalysts prepared by precipitation methods// Reaction Kinetics and Catalysis Letters. - 1991. - Т. 44. - №1. - С. 95-101.
- [13] Karpenko A., Leppelt R., Plzak V., Cai J., Chuvin A., Schumacher B., Kaiser U., Behm R.J. Influence of the catalyst surface area on the activity and stability of  $\text{Au/CeO}_2$  catalysts for the low-temperature water gas shift reaction// Topics in Catalysis. - 2007. - Т. 44. - №1. - С. 183-198.
- [14] Gitis K.M., Raevskaya N.I., Zaitsev A.V., Borovkov V.Yu., Kozan S.B., Isagulyants G.V. Effect of the surface area of platinum on the activity of a bifunctional aluminoplatinum catalyst in the synthesis of alkylimidazoles from diamines and carbonyl acids// Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Division of chemical science. - 1992. - Т. 41. - №9. - С. 1547-1550.
- [15] Fang Li, Kejing Xu, Cheng Dong, Juan Chen. Study on catalyst carrier nano- $\alpha$ -alumina with high specific surface area// Frontiers of Chemistry in China. - 2008. - Т. 3. - №2. - С. 198-202.
- [16] Seifi M., Sheibani H. High Surface Area  $\text{MgO}$  as a Highly Effective Heterogeneous Base Catalyst for Three-Component Synthesis of Tetrahydrobenzopyran and 3,4-Dihydropyrano[c]chromene Derivatives in Aqueous Media// Catalysis Letters. - 2008. - Т. 126. - №3. - С. 275-279.
- [17] Filippov D.V., Kravchenko A.V., Ulitin M.V., Ryazanov M.A. Acid-base properties of the active sites of the surface of a skeletal nickel and promoted skeletal nickel catalyst// Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2010. - Т. 84. - №3. - С. 395-399.
- [18] Kotyaev K.P., Lin G.I., Rozovskii A.Ya., Khodakov Yu.S., Minachev Kh.M. Thermal desorption studies of the properties of surface compounds. On a copper-containing industrial methanol synthesis catalyst// Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of chemical science. - 1986. - Т. 35. - №12. - С. 2430-2433.
- [19] Yagodovskii V.D., Lobanov N.N., Bratchikova I.G., Galimova N.A., Platonov E.A., Eremina O.V. Dependence of the adsorption and catalytic properties of a copper-platinum catalyst on the structure of metal particles and the composition of the catalyst surface// Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2011. - Т. 85. - №10. - С. 1701-1706.

[20] Shakhhtaktinskaya A.T., Mamedova Z.M., Mutallibova Sh.F., Alieva S.Z., Mardzhanova R.G. TPD study of catalyst surface acidity// *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. - 1989. - Т. 39. - №1. - С. 137-140.

## REFERENCES

- [1] Petrov Iu.L., Pshemyskii G.F., Bocharnik T.Iu. *Ekologiya i promyshlennost'*, **2012**, 2, 96-101 (in Russ.).
- [2] Kravchenko P.A., Sezonenko O.N., Bepalov O.L., Kondakov E.V., Kuraeva I.P. *Steel in Translation*, **2008**, 9, 761-763 (in Eng.).
- [3] Bandyopadhyay Amitava. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **2011**, 3, 421-429 (in Eng.).
- [4] Perepelitsyn V.A., Rytvin V.M., Kormina I.V., Ignatenko V.G. *Refractories and Industrial Ceramics*, **2006**, 5, 264-268 (in Eng.).
- [5] Movchan I.B., Asianina V.Iu. *Zapiski gornogo institute*, **2013**, 203, 71-74 (in Russ.).
- [6] Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. *Metallurgist*, **2015**, 11, 1064-1070 (in Eng.).
- [7] Nikiforov S.A., Nikiforova M.V., Gerner V.I., Georgadze A.Ia., Elashvili M.I., Obrezkov V.V., Pletnev A.N. *Lit'e i metallurgiya*, **2013**, 1, 20-21 (in Russ.).
- [8] Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya. *Metallurgist*, **1998**, 12, 470-472 (in Eng.).
- [9] Menshov P.V., Khlupin Y.V., Nalesnik O.I., Makarovskikh A.V. *Procedia Chemistry*, **2014**, 10, 184-191 (in Eng.).
- [10] Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. *Steel in Translation*, **2014**, 3, 236-242 (in Eng.).
- [11] Chusovitina T.V., Ovchinnikov I.I., Sizova N.L., Men'shikova E.N., Khoroshavin L.B., Tabatchikova S.N., Golovina T.M., Beklemisheva L.S. *Refractories*, **1992**, 1, 103-106 (in Eng.).
- [12] Parida K.M., Rao S.B. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1991**, 1, 95-101 (in Eng.).
- [13] Karpenko A., Leppelt R., Plzak V., Cai J., Chuvilin A., Schumacher B., Kaiser U., Behm R.J. *Topics in Catalysis*, **2007**, 1, 183-198 (in Eng.).
- [14] Gitis K.M., Raevskaya N.I., Zaitsev A.V., Borovkov V.Yu., Kozan S.B., Isagulyants G.V. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Division of chemical science*, **1992**, 9, 1547-1550 (in Eng.).
- [15] Fang Li, Kejing Xu, Cheng Dong, Juan Chen. *Frontiers of Chemistry in China*, **2008**, 2, 198-202 (in Eng.).
- [16] Seifi M., Sheibani H. *Catalysis Letters*, **2008**, 3, 275-279 (in Eng.).
- [17] Filippov D.V., Kravchenko A.V., Ulitin M.V., Ryazanov M.A. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **2010**, 3, 395-399 (in Eng.).
- [18] Kotyaev K.P., Lin G.I., Rozovskii A.Ya., Khodakov Yu.S., Minachev Kh.M. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of chemical science*, **1986**, 12, 2430-2433 (in Eng.).
- [19] Yagodovskii V.D., Lobanov N.N., Bratchikova I.G., Galimova N.A., Platonov E.A., Eremina O.V. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **2011**, 10, 1701-1706 (in Eng.).
- [20] Shakhhtaktinskaya A.T., Mamedova Z.M., Mutallibova Sh.F., Alieva S.Z., Mardzhanova R.G. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1989**, 1, 137-140 (in Eng.).

## ФЕРРОКОРЫТПА ӨНДІРІСІНІҢ ҚАЛДЫҚТАРЫ НЕГІЗІНДЕ ДАЙЫНДАЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ АДСОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРГЕ ТАСЫҒЫШТЫҢ ӘСЕРІ

Ж. К. Шоманова, Р. З. Сафаров, Ю. Г. Носенко, К. А. Жұбанов, А. С. Жұмақанова

Павлодар мемлекеттік педагогикалық институты, Қазақстан,

Инновациялық Еуразия университеті, Павлодар, Қазақстан,

Әль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

Д. В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** қалдықтар, феррокорытпа, катализатор, адсорбция, шлам.

**Аннотация.** Феррокорытпа өндірістің қалдықтарын қайталап пайдалануы өзекті бағыт болып табылады, өйткені бұл қалдықтар ауыспалы валенттілігі бар құнды металдардың көп мөлшерін қамтиды. Бұл металдар каталитикалық белсенділігін көрсететіні белгілі. Шапшаңдытқышты жасау жолымен феррокорытпа шламды кәдеге жарату жоғары экономикалық тиімділігімен сипатталады. Шапшаңдытқышты және каталитикалық жүйелерді зерттеген кезде олардың үстірттің-адсорбциялық сипатын. Бұл мақалада феррокорытпа зауытының шламдық қалдықтары негізінде жасалған шапшаңдытқыштардың адсорбциялық сипаттарына тасымалдаушының әсерін зерттеу баяндалған. Дымқыл газдан тазалау шламының сынамалары (ГТШ), ГТШ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ГТШ/SiO<sub>2</sub>, ГТШ/ZnO. Үлгілердің адсорбциялық сипатын зерттеу үшін БЭТ әдісін пайдаланған. Дымқыл газдан тазалау шламдық қалдықтардың құрамына тасымалдаушыларды енгізу (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO) шапшаңдытқыштар бетінің салыстырмалы ауданын және ұсақ тесіктердің жалпы көлемін едәуір өзгертетінін көрсетеді. Белсенді фазаның рұқсат етілген концентрациясын сақтау кезінде алынған шапшаңдытқыштар үшін адсорбциялық сипаттарын өзгерту тән, бұл өз ретінде белсенді фаза іспеттес феррокорытпа шламын тасымалдаушыға түсіру жолы феррокорытпа өндірістің қалдықтары негізінде алынған шапшаңдытқыштардың үстірттің-адсорбциялық сипатын біршама болжауға мүмкіндік береді.

Поступила 03.12.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 10 – 16

## DETERMINATION OF COORDINATION PARAMETERS OF TRANSITION METAL COMPLEXES WITH POLYSACCHARIDES

E. T. Talgatov, A. K. Zharmagambetova

D. V. Sokolskii Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: eldar-talgatov@mail.ru, zhalima@mail.ru

**Key words:** complexation, polymer-metal complex, polysaccharides, stability of the complex, composition of the complex

**Abstract.** Coordination parameters of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{PdCl}_4^{2-}$  and  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  with polysaccharides (pectin, chitosan and gellan) were determined by measurement of metal ions equilibrium concentrations. It is shown that the values of apparent coordination numbers of nickel complexes decreases, depending on the nature of polymers in the following sequence Pec-Ni (1.53) > Gel-Ni (1.29) > Chit-Ni (1.27). The nonintegers of the coordination numbers caused by the fact that nickel is coordinated to both one and two polymeric ligands. Depending on the nature of the interaction between metal ion and polymers the stability of nickel (II) polymer-metal complexes decreases in the row: Gel-Ni ( $1.4 \times 10^8$ ) > Pec-Ni ( $2.9 \times 10^6$ ) > Chit-Ni ( $0.9 \times 10^6$ ). It is shown that palladate- and ferrocyanide ions are interacted only with protonated amino-groups of chitosan. Thus, the values of the apparent coordination numbers of  $\text{Chit}^+ - \text{PdCl}_4^{2-}$  and  $\text{Chit}^+ - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  systems are equal to 1.8. The apparent stability constants of  $\text{Chit}^+ - \text{PdCl}_4^{2-}$  ( $4.3 \times 10^7$ ) and  $\text{Chit}^+ - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  ( $2.5 \times 10^7$ ) complexes also have closed values. The obtained data on the composition and stability of polymer-metal complexes can be used to develop new types of catalysts.

УДК 541.49; 541.572.54; 547.458.5

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИСАХАРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Э. Т. Талгатов, А. К. Жармагамбетова

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** комплексообразование, полимер-металлический комплекс, полисахариды, устойчивость комплекса, состав комплекса.

**Аннотация.** Путем измерения равновесных концентраций ионов металлов были определены координационные параметры комплексов полисахаридов (пектин, хитозан и желлан) с ионами  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{PdCl}_4^{2-}$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ . Показано, что комплексы никеля в зависимости от природы полимера по величине условной константы связывания располагаются в ряд Пек-Ni (1,53) > Гел-Ni (1,29) > Хит-Ni (1,27), т.е. никель координирован как к одному, так и к двум полимерным лигандам. Устойчивость полимер-металлических комплексов никеля (II) снижается в ряду: Гел-Ni ( $1,4 \times 10^8$ ) > Пек-Ni ( $2,9 \times 10^6$ ) > Хит-Ni ( $0,9 \times 10^6$ ), что определяется химизмом взаимодействия металла с функциональными группами полисахаридов. Показано, что палладат- и ферроцианид-ионы взаимодействуют только протонированными аминогруппами хитозана. Так, значения условных констант связывания для систем  $\text{Хит}^+ - \text{PdCl}_4^{2-}$  и  $\text{Хит}^+ - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  равны 1,8. Константы устойчивости комплексов  $\text{Хит}^+ - \text{PdCl}_4^{2-}$  ( $4,3 \times 10^7$ ) и  $\text{Хит}^+ - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  ( $2,5 \times 10^7$ ) также имеют близкие значения. Полученные сведения о составе и устойчивости полимер-металлических комплексов могут быть использованы для конструирования каталитических систем.

В связи истощением углеводородных ресурсов и ухудшением экологической ситуации особое значение приобретают природные полисахариды как альтернатива синтетическим полимерам, чья возобновляемая природа, биосовместимость и биоразлагаемость с этой точки зрения является весомым преимуществом в синтезе материалов целевого назначения [1-4]. Наличие в структуре полисахаридов большого количества электронодонорных атомов определяют их способность образовывать устойчивые хелатные комплексы с ионами переходных металлов, которые находят широкое практическое применение. Так, имеются сведения по применению полисахаридных комплексов в качестве лекарственных средств, мембран, загустителей и т.д. [5-7].

Природные полисахариды хорошо известны как носители в ферментативном катализе. В связи с этим одной из перспективных областей применения полисахаридных комплексов с ионами металлов является конструирование каталитических систем [8-19].

Исследование процесса комплексообразования, определение состава и стабильности комплексов играет важную роль в выборе условий синтеза, использования и хранения разрабатываемых катализаторов. Значение константы устойчивости комплекса может отражать потенциальные возможности его повторного использования в каталитических процессах (вымывание металла из полимер-металлического комплекса) [20].

В настоящей работе методом спектрофотометрии были определены состав и устойчивость комплексов пектина, хитозана и геллана с ионами никеля (II), а также комплексов хитозана с анионными ионами палладия (II) и железа (II).

### Экспериментальная часть

В качестве полимерных лигандов использовали природные полисахариды – пектин (Пек,  $M_w = 15\ 000$ , содержание уронидных компонентов – 91,3%, степень этерификации – 64,3 %), хитозан (Хит,  $M_w = 250\ 000$ , степень деацетилирования – 85%, Sigma-Aldrich) и геллан (Гел, продукт аэробной ферментации биомассы, провоцируемой бактерией *Sphingomonas elodea*, Zhejiang DSM Zhongken Biotechnology Co., Ltd.). В качестве прекурсоров ионов комплексообразователей использовали следующие соли:  $PdCl_2$  (59-60% Pd),  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (XЧ),  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  (ЧДА).

Определение координационных параметров проводили по методике, описанной в работе [20]. Равновесие реакции комплексообразования выражали по следующей схеме:



где M представляет собой ион металла, L – лиганд (мономерное звено полимерной цепи), и  $ML_n$  – полученный комплекс.

Используя уравнение (1), получим выражения для расчета условной константы устойчивости комплекса ( $\beta_a$ ) и количества полимерных лигандов участвующих в образовании комплекса ( $n$ ):

$$\beta_a = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (2)$$

и

$$n = \frac{[L]_r}{[M]_r} = \frac{[L]_0 - [L]}{[M]_0 - [M]}, \quad (3)$$

где [M] и [L] – равновесные концентрации иона металла и полимерного лиганда соответственно, а индексы 0 и r обозначают исходные концентрации реагентов и концентрации реагентов, израсходованных на образование комплекса соответственно.

Используя уравнение (3), выразим равновесную концентрацию лиганда:

$$[L] = [L]_0 - n\{[M]_0 - [M]\}. \quad (4)$$

При условии полного осаждения комплекса из системы равновесная концентрация комплекса  $[ML_n]$  будет равна 1. Подставив значения равновесной концентрации комплекса, равной 1, и равновесной концентрации полимерного лиганда, выраженной через уравнение (4), в уравнение (2) получим следующее выражение с двумя неизвестными:

$$\beta_a = \frac{1}{[M]\{[L]_0 - n([M]_0 - [M])\}^n} \quad (5)$$

или

$$\lg \beta_a = -\lg[M] \{ [L]_0 - n[M]_r \}^n. \quad (6)$$

Зная значения исходных концентраций иона металла  $[M]_{0i}$  и полимерного лиганда  $[L]_{0i}$  и определив равновесные концентрации иона металла  $[M]_i$ , получим серию кривых зависимости  $\lg \beta_{ai} = f(n_i)$ . Точка пересечения двух кривых является решением уравнения с двумя неизвестными  $\lg \beta_{ai}$  и  $n_i$ . Распределив кривые по парам, получим серию точек пересечения, представляющих собой ряд решений уравнения (6), с помощью которых получим средние значения  $\overline{\lg \beta_a}$  и  $\bar{n}$ .

Процедура определения координационных параметров включала в себя стадии: смешивания растворов полисахаридов и солей металлов; перемешивание полученных растворов в течение 3 часов для довершения реакции; высаживание полимер-металлического комплекса ацетоном; измерение равновесных концентраций ионов металлов в растворе; построение серии кривых зависимости  $\lg \beta_{ai} = f(n_i)$ . Смешивание растворов полимеров с солями металлов осуществляли таким образом, чтобы получить растворы с различными исходными концентрациями полимерных лигандов и ионов металлов.

Равновесные концентрации ионов металлов определяли на спектрофотометре СФ-2000, при этом ионы никеля (II) и ферроцианид-иона (II) переводили в окрашенные соединения (метод химического проявления) по реакции с диметилглиоксимом и хлоридом железа (III), соответственно. Калибровку спектрофотометра осуществляли с помощью серии стандартных растворов при длинах волн  $\lambda_{Pd} = 425$ ,  $\lambda_{Fe} = 710$ ,  $\lambda_{Ni} = 470$  нм.

При исследовании комплексообразования полисахаридов с ионами металлов учитывалось химическое строение полимера. Так, макромолекулы пектина и геллана имеют в своем составе карбоксильную группу (-COOH), которая способна взаимодействовать с  $Ni^{2+}$ . Полученные средние значения условных констант связывания ( $\bar{n}$ ) и устойчивости ( $\overline{\beta_a}$ ) для систем Пек-Ni и Гел-Ni составили:  $\bar{n} = 1,53 \pm 0,07$  и  $1,29 \pm 0,06$ ;  $\overline{\lg \beta_a} = 6,46 \pm 0,31$  и  $8,14 \pm 0,38$ ;  $\overline{\beta_a} = 2,9 \times 10^6$  и  $1,4 \times 10^8$ , соответственно (рисунок 1).

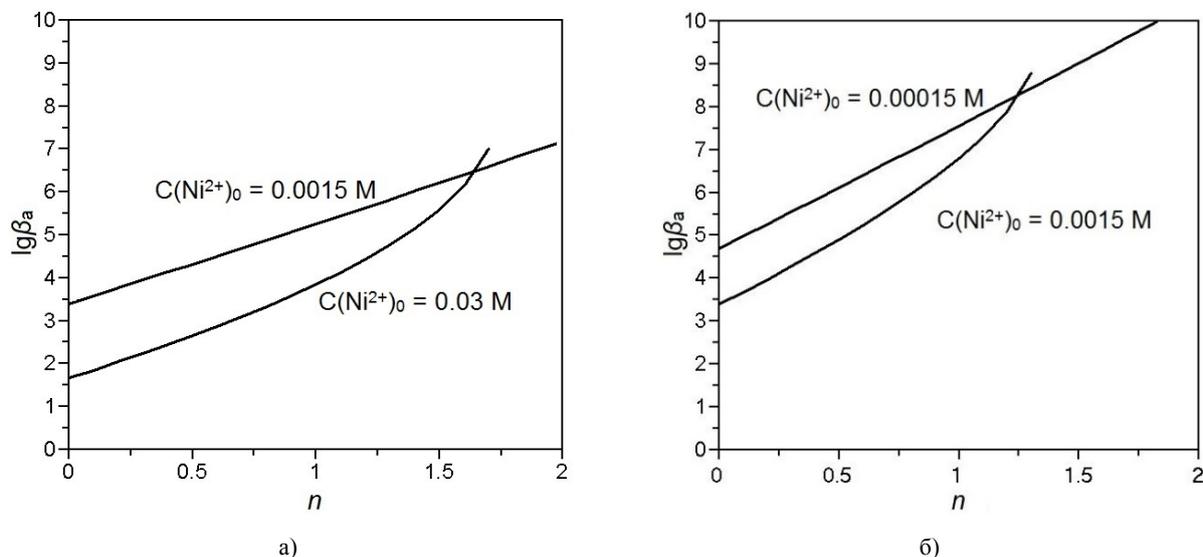


Рисунок 1 – Зависимость между  $\lg \beta_a$  и  $n$  при взаимодействии:  
(а) Пек (0,015 М) с  $Ni^{2+}$  (0,0015 и 0,03 М) и (б) Гел (0,0015 М) с  $Ni^{2+}$  (0,0015 и 0,00015 М)

Хитозан, имея в своем составе электродонорную амино-группу, также может образовывать с катионом никеля (II) координационное соединение по принципу донорно-акцепторного взаимодействия. Однако хитозан растворяется только в подкисленном водном растворе, при его растворении аминогруппа протонируется и образует макрокатион хитозания, который по своей природе не может взаимодействовать с катионом никеля (II). Поэтому, для получения комплекса хитозана с  $Ni^{2+}$ , и определения его координационных параметров необходимо осуществить депротонирование амино-групп полисахарида. С целью исключения возможности гидролиза иона

никеля, и выпадения в осадок гидроксида никеля до депротонирования макрокатиона хитозана, а также установления возможности образования комплекса хитозана с  $\text{Ni}^{2+}$ , проводили потенциометрическое титрование гидроксидом калия растворов хлорида никеля, хитозана и хитозана в присутствии ионов  $\text{Ni}^{2+}$  (рисунок 2).

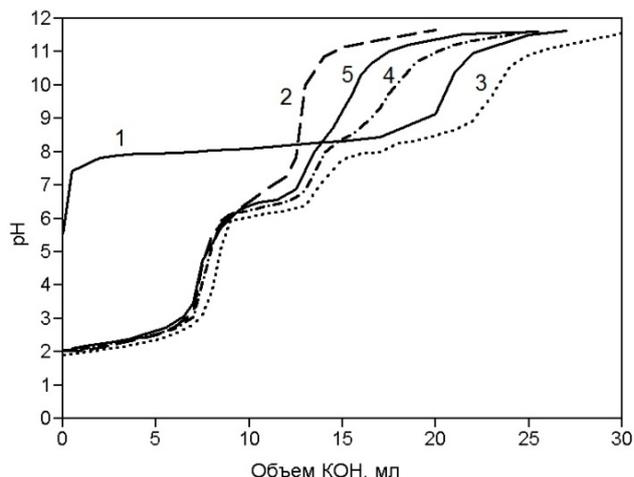


Рисунок 2 – Потенциометрическое титрование растворов хлорида никеля (1), хлорида хитозана (2) и хлорида хитозана в присутствии ионов никеля с мольными соотношениями никеля к хитозану 1:1 (3), 1:2 (4) и 1:3 (5)

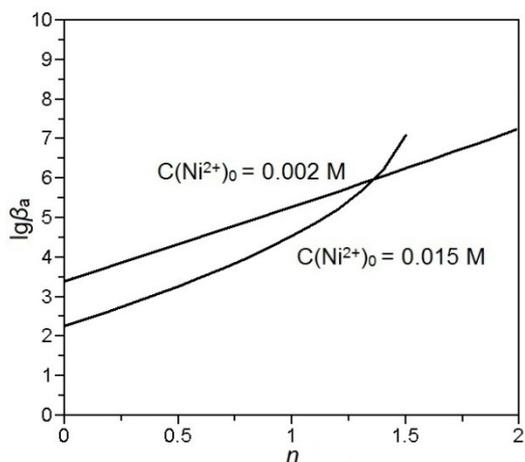


Рисунок 3 – Зависимость между  $\lg \beta_a$  и  $n$  при взаимодействии Хит (0,015 М) с  $\text{Ni}^{2+}$  (0,015 и 0,002 М)

Согласно данным потенциометрического титрования депротонирование amino-групп хитозана начинается при  $\text{pH} > 6,0$ . Гидролиз ионов никеля (II) начинается при  $\text{pH} > 7,5$ , а при  $\text{pH} > 8,0$  наблюдается выпадение осадка. Кривые потенциометрического титрования растворов хитозана в присутствии  $\text{Ni}^{2+}$  показали, что в интервале  $\text{pH}$  от 7,2 до 7,5 полимер-металлический комплекс хитозана с никелем полностью выпадает в осадок, то есть гидролиз ионов никеля происходит только после полного депротонирования макрокатиона хитозана (рисунок 2). В связи с этим, определение равновесных концентраций ионов никеля осуществляли при  $\text{pH} 7,5$ .

Средние значения координационных параметров комплекса Хит- $\text{Ni}^{2+}$  составили:  $\bar{n} = 1,27 \pm 0,06$ ;  $\overline{\lg \beta_a} = 5,95 \pm 0,23$ ;  $\overline{\beta_a} = 0,9 \times 10^6$  (рисунок 3).

Сравнительный анализ комплексов никеля (II) с различными полисахаридами показал, что полученные комплексы по величине условной константы связывания располагаются в ряд Пек- $\text{Ni} >$  Гел- $\text{Ni} >$  Хит- $\text{Ni}^{2+}$ . Не целые значения констант связывания указывают на то, что полимерметаллические комплексы имеют более сложное строение, чем комплексы с малыми лигандами. То есть ион металла может быть координирован как с одним, так и с двумя полимерными лигандами (рисунок 4). При этом, чем выше значение константы связывания, тем выше вероятность образования комплекса, в котором ион металла связан с двумя полимерными лигандами. В данном

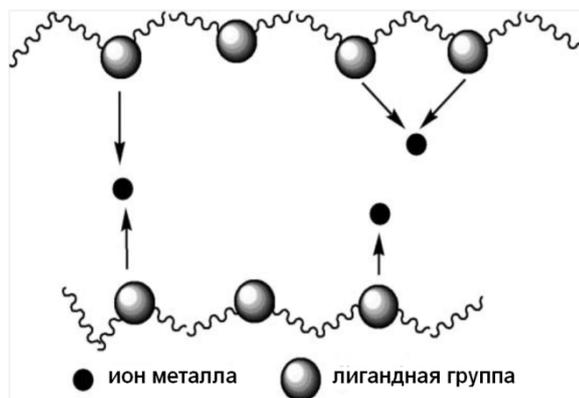


Рисунок 4 –  
Схема неполной координации  
между полимерным лигандом  
и ионом металла

случае никель преимущественно координирован с одним мономолекулярным звеном макромолекул геллана и хитозана, что, вероятно, связано с высокими значениями полимеризации этих полисахаридов и как следствие, со стерическими затруднениями.

По уменьшению устойчивости полимер-металлические комплексы никеля (II), в зависимости от природы полимера, располагаются в ряд: Гел-Ni > Пек-Ni > Хит-Ni<sup>2+</sup>. Наибольшую устойчивость демонстрирует комплекс Гел-Ni, что связано с более прочным связыванием ионов никеля с карбоксильной группой полимера. Устойчивость пектата никеля почти в 50 раз ниже устойчивости комплекса Гел-Ni, что обусловлено высокой степенью этерификации пектина (64,3%). То есть комплексообразование в системе пектин-никель протекает преимущественно по донорно-акцепторному механизму, как и в случае комплекса никеля с хитозаном.

При растворении хитозана в подкисленном растворе образуется положительно заряженная макромолекула хитозания, которая может взаимодействовать с отрицательно заряженными ионами PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> путем электростатического притяжения. Полученные средние значения условных констант связывания ( $\bar{n}$ ) и устойчивости ( $\bar{\beta}_a$ ) для систем Хит<sup>+</sup>-PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Хит<sup>+</sup>-Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> оказались близкими и составили:  $\bar{n} = 1,80 \pm 0,08$  и  $1,80 \pm 0,06$ ;  $\overline{\lg \beta}_a = 7,63 \pm 0,37$  и  $7,40 \pm 0,30$ ;  $\bar{\beta}_a = 4,3 \times 10^7$  и  $2,5 \times 10^7$ , соответственно (рисунок 5).

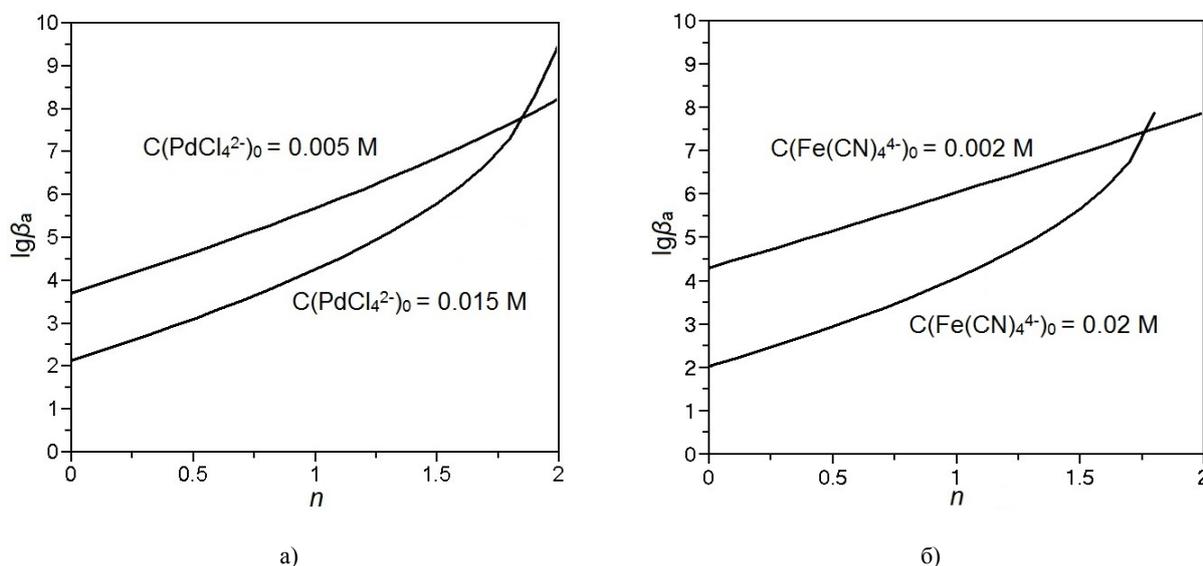


Рисунок 5 – Зависимость между  $\lg \beta_a$  и  $n$  при взаимодействии: (а) Хит (0.015 М) с PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0.015 и 0.005 М) и (б) Хит (0.02 М) с Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> (0.02 и 0.002 М)

Значения условных констант связывания для обеих систем равные 1,8 обусловлены, тем, что при растворении хитозана протонируются только аминогруппы, которые и участвуют во взаимодействии с палладат- и ферроцианид-ионами. Более высокие значения  $n$  (близки к 2) в комплексах Хит<sup>+</sup>-PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Хит<sup>+</sup>-Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> по сравнению с комплексом Хит-Ni<sup>2+</sup> связаны с меньшим стерическим эффектом (или его отсутствием). То есть в отличие от хитозана макрокатион хитозания обладает подвижностью. Константы устойчивости комплексов Хит<sup>+</sup>-PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Хит<sup>+</sup>-Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> также имеют близкие значения и, на порядок, выше константы устойчивости комплекса Хит-Ni<sup>2+</sup>. Это связано с тем, что при взаимодействии противоионов образуется более прочная связь, чем при взаимодействии ионов по донорно-акцепторному механизму.

Таким образом, путем измерения равновесных концентраций ионов металлов были определены координационные параметры комплексов полисахаридов с ионами металлов. Показано, что внутри комплекса ион металла может быть координирован как к одному, так и к двум полимерным лигандам, при этом значения условных констант связывания определяются подвижностью макромолекул в комплексе. Устойчивость комплексов определяется природой взаимодействия ионов металлов с функциональными группами полисахаридов.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Averous L. Biodegradable Polymers / Averous L., Pollet E. // *Green Energy and Technology, Environmental Silicate Nano-Biocomposites* / edited by Averous L., Pollet E. – London: Springer. – 2012. V. 6. – P. 13-39
- [2] Vroman I., Tighzert L. Biodegradable Polymers // *Materials*. – 2009. - № 2. – P. 307-344
- [3] Chung Y.-L., Ansari S., Estevez L., Hayrapetyan S., Giannelis E.P., Lai H.-M. Preparation and properties of biodegradable starch–clay nanocomposites // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. - № 79. – P. 391-396
- [4] Wang S.F., Shen L., Tong Y.J., Chen L., Phang I.Y., Lim P.Q., Liu T.X. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization // *Polymer Degradation and Stability*. – 2005. - №90. – P. 123-131
- [5] Gyurcsik B., Nagy L. Carbohydrates as ligands: coordination equilibria and structure of the metal complexes // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2000. - №. 203. – P. 81-149
- [6] Сибикина О.В., Иозеп А.А., Москвин А.В. Комплексы полисахаридов с ионами металлов: применение и строение (обзор) // *Химико-фармацевтический журнал*. – 2009. – Т. 43. – №6. – С. 35-39
- [7] Quignard F. From Natural Polysaccharides to Materials for Catalysis, Adsorption, and Remediation / Quignard F., di Renzo F., Guibal E. // *Top. Curr. Chem.* / edited by Rauter A. P., Vogel P., Queneau Y. – Heidelberg: Springer. – 2010. - V. 294. - P. 165-197
- [8] Paganelli S., Piccolo O., Baldi F., Tassini R., Gallo M., La Sorella G. Aqueous biphasic hydrogenations catalyzed by new biogenerated Pd-polysaccharide species // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – № 451. – P. 144-152
- [9] Raspolli Galletti A.-M., Antonetti C., Bertoldo M., Piccinelli F. Chitosan as biosupport for the MW-assisted synthesis of palladium catalysts and their use in the hydrogenation of ethyl cinnamate // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – № 468. – P. 95-101
- [10] Khazaei A., Rahmati S., Hekmatian Z., Saeednia Sh. A green approach for the synthesis of palladium nanoparticles supported on pectin: Application as a catalyst for solvent-free Mizoroki-Heck reaction // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2013. – № 372. – P. 160-166
- [11] Zeng M., Zhang X., Shao L., Qi Ch., Zhang X.-M. Highly porous chitosan microspheres supported palladium catalyst for coupling reactions in organic and aqueous solutions // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2012. - № 704. – P. 29-37
- [12] Sorokin A. B., Quignard F., Valentin R., Mangematin S. Chitosan supported phthalocyanine complexes: Bifunctional catalysts with basic and oxidation active sites // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. - № 309. – P. 162-168
- [13] Wei D., Ye Y., Jia X., Yuan Ch., Qian W. Chitosan as an active support for assembly of metal nanoparticles and application of the resultant bioconjugates in catalysis // *Carbohydrate Research*. – 2010. - № 345. – P. 74-81
- [14] Demetgul C. Synthesis of the ketimine of chitosan and 4,6-diacetylresorcinol, and study of the catalase-like activity of its copper chelate // *Carbohydrate Polymers*. – 2012. - № 89. – P. 354-361
- [15] Di Giuseppe A., Crucianelli M., Passacantando M., Nisi S., Saladino R. Chitin- and chitosan-anchored methyltrioxorhenium: An innovative approach for selective heterogeneous catalytic epoxidations of olefins // *Journal of Catalysis*. – 2010. - № 276. – P. 412-422
- [16] Jouannin C., Dez I., Gaumont A.-C., Taulemesse J.-M., Vincent T., Guibal E. Palladium supported on alginate/ionic liquid highly porous monoliths: Application to 4-nitroaniline hydrogenation // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. - № 103. – P. 444-452
- [17] Cai X., Wang H., Zhang Q., Tong J., Lei Z. Magnetically recyclable core–shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@chitosan-Schiff base complexes as efficient catalysts for aerobic oxidation of cyclohexene under mild conditions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2014. - № 383– 384. – P. 217– 224
- [18] Kramareva N. V., Finashina E. D., Kucherov A. V., Kustov L. M. Copper Complexes Stabilized by Chitosans: Peculiarities of the Structure, Redox, and Catalytic Properties // *Kinetics and Catalysis*. - 2003. - V. 44. - № 6. - P. 793–800.
- [19] Li C., Lei Z., Ma H., Wu Sh., Sun Q. Baeyer–Villiger Oxidation of Ketones with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Chitosan-Supported Dendritic Sn Complexes // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2012. - № 33. – P. 983–989
- [20] Haiyan M., Yuguang L., Hong Y., Qiang L., Minghao R., Xubi G., Ying G., Yinfeng L. Determination of Coordination Parameters of Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> with Polyvinyl Alcohol and Chitosan // *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. – 2011. – № 50. – P. 132-143

## REFERENCES

- [1] Averous L., Pollet E. Biodegradable Polymers. *Green Energy and Technology, Environmental Silicate Nano-Biocomposites*. **2012**, VI, 13-39. (in Eng.).
- [2] Vroman I., Tighzert L. *Materials*. **2009**, 2, 307-344. (in Eng.).
- [3] Chung Y.-L., Ansari S., Estevez L., Hayrapetyan S., Giannelis E.P., Lai H.-M. *Carbohydrate Polymers*. **2010**, 79, 391-396
- [4] Wang S.F., Shen L., Tong Y.J., Chen L., Phang I.Y., Lim P.Q., Liu T.X. *Polymer Degradation and Stability*. **2005**, 90, 123-131

- [5] Gyurcsik B., Nagy L. *Coordination Chemistry Reviews*. **2000**, 203, 81-149 (in Eng.).
- [6] Sibikina O.V., Iozep A.A., Moskvina A.V. Polysaccharide complexes with metal cations: structure and application (a review). *Pharm Chem J*. **2009**, 43, 6, 35-39 (in Russ.).
- [7] Quignard F., di Renzo F., Guibal E. From natural polysaccharides to materials for catalysis, adsorption, and remediation. *Top. Curr. Chem*. **2010**, 294, 165-197. (in Eng.).
- [8] Paganelli S., Piccolo O., Baldi F., Tassini R., Gallo M., La Sorella G. *Applied Catalysis A: General*. **2013**, 451, 144-152 (in Eng.).
- [9] Raspolli Galletti A.-M., Antonetti C., Bertoldo M., Piccinelli F. *Applied Catalysis A: General*. **2013**, 468, 95-101 (in Eng.).
- [10] Khazaei A., Rahmati S., Hekmatian Z., Saeednia Sh. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2013**, 372, 160-166 (in Eng.).
- [11] Zeng M., Zhang X., Shao L., Qi Ch., Zhang X.-M. *Journal of Organometallic Chemistry*. **2012**, 704, 29-37. (in Eng.).
- [12] Sorokin A. B., Quignard F., Valentin R., Mangematin S. *Applied Catalysis A: General*. **2006**, 309, 162-168. (in Eng.).
- [13] Wei D., Ye Y., Jia X., Yuan Ch., Qian W. *Carbohydrate Research*. **2010**, 345, 74-81. (in Eng.).
- [14] Demetgul C. *Carbohydrate Polymers*. **2012**, 89, 354-361. (in Eng.).
- [15] Di Giuseppe A., Crucianelli M., Passacantando M., Nisi S., Saladino R. *Journal of Catalysis*. **2010**, 276, 412-422. (in Eng.).
- [16] Jouannin C., Dez I., Gaumont A.-C., Taulemesse J.-M., Vincent T., Guibal E. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2011**, 103, 444-452. (in Eng.).
- [17] Cai X., Wang H., Zhang Q., Tong J., Lei Z. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2014**, 383-384, 217-224. (in Eng.).
- [18] Kramareva N. V., Finashina E. D., Kucherov A. V., Kustov L. M. *Kinetics and Catalysis*. **2003**, 44, 6, 793-800. (in Eng.).
- [19] Li C., Lei Z., Ma H., Wu Sh., Sun Q. *Journal of Dispersion Science and Technology*. **2012**, 33, 983-989. (in Eng.).
- [20] Haiyan M., Yuguang L., Hong Y., Qiang L., Minghao R., Xubi G., Ying G., Yinfeng L. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. **2011**, 50, 132-143 (in Eng.).

## АУЫСПАЛЫ МЕТАЛЛ ИОНДАРЫМЕН ПОЛИСАХАРИД КОМПЛЕКСТЕРІНІҢ КООРДИНАЦИЯЛЫҚ ПАРАМЕТРЛЕРІН АНЫҚТАУ

Э. Т. Талғатов, Ә. Қ. Жармағамбетова

Д. В. Сокольский атын. жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** кешен түзілу, полимер-металл кешені, полисахаридтер, кешеннің тұрақтылығы, кешеннің құрамы.

**Аннотация.** Металл иондарының тепе-теңдік концентрациясын өлшеу арқылы  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{PdCl}_4^{2-}$  және  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  иондарымен полисахарид (пектин, хитозан және желлан) комплекстерінің координациялық параметрлері анықталды. Никель комплекстерінің полимердің табиғатына тәуелділігі байланысудың шартты константасының өлшемі бойынша мына қатарда орналасады: Пек-Ni (1,53) > Гел-Ni (1,29) > Хит-Ni (1,27), яғни никель бір немесе сондай-ақ екі полимер лигандымен де координацияланған. Никелдің полимер металды комплекстерінің тұрақтылығы мына қатармен төмендейді: Гел-Ni ( $1,4 \times 10^8$ ) > Пек-Ni ( $2,9 \times 10^6$ ) > Хит-Ni ( $0,9 \times 10^6$ ), бұл полисахаридтің функционалдық топтарының металмен әрекеттесуіне байланысты. Палладат және ферроцианид иондарының тек хитозандағы протондалған аминотоптармен әрекеттесуі көрсетілді. Сонымен, байланысудың шартты константасының мәні  $\text{Хит}^+ - \text{PdCl}_4^{2-}$  және  $\text{Хит}^+ - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  жүйелері үшін 1,8 тең.  $\text{Хит}^+ - \text{PdCl}_4^{2-}$  ( $4,3 \times 10^7$ ) және  $\text{Хит}^+ - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  ( $2,5 \times 10^7$ ) комплекстерінің тұрақтылық константалары да сондай жақын мәндерге ие. Алынған полимер металды комплекстердің тұрақтылығы және құрамы туралы мәліметтер катализаторды құруда қолданылуы мүмкін.

Поступила 03.12.2015г.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 17 –

**RESEARCH OF ADSORPTION PROPERTIES OF WASTES  
FROM THE GAS PURIFICATION SYSTEM  
OF FERROALLOY PRODUCTION WITH THE BET METHOD****Zh. K. Shomanova, R. Z. Safarov, Yu. G. Nosenko, K. A. Zhubanov, A. S. Zhumakanova**

Pavlodar State pedagogical institute, Kazakhstan,  
Innovative university of Eurasia, Pavlodar, Kazakhstan,  
Al-Farabi Kazakh National university, Almaty, Kazakhstan,  
D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electro chemistry, Almaty, Kazakhstan.  
E-mail: ruslanbox@yandex.ru

**Keywords:** waste, ferroalloy, catalyst, adsorption, sludge.

**Abstract.** The main wastes of ferroalloy production are slag, ferroalloy gas, sludge and dust of gas cleaning systems. Use of sludge and dust of gas cleaning systems is difficult because of their dispersity. Reuse of them in furnaces affects the technological process. Therefore it is necessary to look for some new ways of utilization of such wastes. The wastes of ferroalloy production contain a lot of valuable transition metals and can be used for obtaining of catalysts. In order to predict of material applicability it is necessary to research of their adsorption properties. In present work results of analysis of adsorption properties (total pore volume, the specific surface) of the wastes from the gas purification system of ferroalloy production with the BET method are presented. The dust of dry gas cleaning and the sludge of wet gas cleaning were researched. It is revealed that specific surface of wet gas cleaning sludge more than 2 times higher than of dry gas cleaning dust. So, it is more promising to use the wet gas cleaning sludge for obtaining of catalyst or active phase of composite catalyst.

УДК 577.4:550.41:66.097:661(004.8)

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ  
ОТХОДОВ СИСТЕМЫ ГАЗООЧИСТКИ  
ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДОМ БЭТ****Ж. К. Шоманова, Р. З. Сафаров, Ю. Г. Носенко, К. А. Жубанов, А. С. Жумаканова**

Павлодарский государственный педагогический институт, Казахстан,  
Инновационный Евразийский университет, Павлодар, Казахстан,  
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,  
Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** отходы, ферросплавы, поверхность, адсорбция, шлам.

**Аннотация.** Основными отходами ферросплавного производства являются шлак, ферросплавные газы, шламы и пыли систем очистки газов. Использование шлама и пыли газоочистных систем в повторном процессе плавки затруднено вследствие их дисперсности. Вторичная переработка таких отходов в печах ухудшает технологический процесс. Поэтому необходимо искать новые пути утилизации этих отходов. Отходы ферросплавного производства содержат большое количество ценных переходных металлов и могут быть использованы для получения катализаторов. Для того чтобы прогнозировать применимость материала для получения катализатора, необходимо исследовать его адсорбционные свойства. В работе представлены результаты анализа адсорбционных свойств (общий объем пор, удельная площадь поверхности) отходов

системы газоочистки ферросплавного производства методом БЭТ. Исследованы пыль сухой газоочистки и шлам мокрой газоочистки. Выявлено, что удельная площадь поверхности шлама мокрой газоочистки более чем в два раза выше, чем у пыли сухой газоочистки. При этом общий объем пор остается почти одинаковым. Таким образом, сделан вывод о более перспективном использовании шлама мокрой газоочистки для получения катализатора или активной фазы композитного катализатора.

Общеизвестно, что отходы ферросплавных заводов выбрасываются в отвал и практически не используются не только в собственном производстве, но и в других производственных отраслях. Это связано с тем, что возврат отходов в производственный цикл не всегда экономически выгоден и целесообразен без предварительной дополнительной подготовки. Например, при производстве феррохрома в электрических печах в системах газоочистки улавливается большое количество пылевидных отходов, а при дроблении кускового материала готовой продукции в системах грубой очистки образуется так называемая «циклонная пыль» [1, 2]. Если циклонная пыль от дробления кусковой продукции, имеющая преобладающий фракционный состав в виде относительно крупных частиц 0,5-3 мм, может быть в определенной степени использоваться в шихте плавильных печей, то отходы от фильтров систем газоочистки печей фактически являются балластом и затрудняют основное производство, так как возврат пылевидных отходов систем газоочистки в повторное производство в составе исходной шихты без дополнительной подготовки не обеспечивает эффективное их использование, а наоборот, ухудшает процесс выплавки ферросплава [3, 4]. Это связано, с одной стороны, с ухудшением гранулометрических свойств исходной шихты, например, по газопроницаемости, с другой стороны, увеличивается доля пылевидных отходов в системах газоочистки от плавки к плавке и увеличивает трудоемкость обслуживания очистных сооружений плавильных печей. Поэтому во многих случаях эта пыль в виде отходов производства выбрасывается в отвалы [5].

Исследования отходов ферросплавного производства показали, что на многих производствах пылевидные отходы систем газоочистки обладают рядом ценных свойств, которые придают материалам новые потребительские свойства [6, 7]. Эти свойства позволяют эффективно использовать указанные отходы по новому назначению как без предварительной обработки, так и после специальной подготовки применительно к условиям применения [8-11]. Например, возможно использование пылевидных отходов в составе катализаторов, так как эти отходы содержат значительное количество металлов переходной валентности [12].

В работе отражены результаты исследования адсорбционных свойств отходов систем сухой и мокрой газоочистки ферросплавного производства.

### **Экспериментальная часть**

Исследование поверхности проводили путем низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ на установке "AccuSorb" американской фирмы "Micromeritics". Навеску образца (0,1 г.) помещали в специальную ампулу, затем вакуумировали при 200 °С в течение 3-4 ч. Определение поверхности исследуемого образца проводили измерением адсорбции азота при температуре – 196 °С. С помощью компьютерной программы, входящей в комплект прибора, проводили расчет пористости по изотермам адсорбции и десорбции азота в порах образца.

### **Результаты и их обсуждение**

Большинство процессов, в которых задействованы твердые тела, зависят не только от химической природы этих тел, но и от развитости их поверхности и структуры пор [13]. Так, при использовании твердых тел в качестве адсорбентов газов и паров их удельная поверхность является наиболее важным параметром, характеризующим адсорбционные свойства при низких и средних относительных давлениях. Роль поверхности и пористости велика в процессах катализа, пропитки, горения, схватывания цемента и др. [14-18]. Эти характеристики в большой степени определяют также диффузионные, электрические, прочностные, термические и другие свойства материалов. Изучение адсорбции газов твердыми телами может дать ценную информацию об их удельной поверхности и пористой структуре. Наиболее широко для этой цели в настоящее время

используется адсорбция азота при температуре его кипения [19-20]. Адсорбционным методом можно определять удельные поверхности порошков с частицами размером менее 1 мкм, для которых методы оптической микроскопии непригодны.

Согласно современным представлениям о механизме процесса в микропорах при адсорбции происходит не покрытие поверхности пор, а их объемное заполнение. В соответствии с этими представлениями величина адсорбции в точке, близкой к насыщению, является мерой объема микропор. После пересчета в объем жидкости с использованием плотности жидкого адсорбтива ее можно расценивать как объем микропор.

Задачей настоящего исследования является применение адсорбционных методов для определения удельной поверхности отходов систем сухой и мокрой газоочистки ферросплавного производства с целью использования последних в качестве катализаторов.

Для определения поверхностных свойств образцов использовали метод БЭТ. Результаты анализов показаны на рисунках 1 и 2.

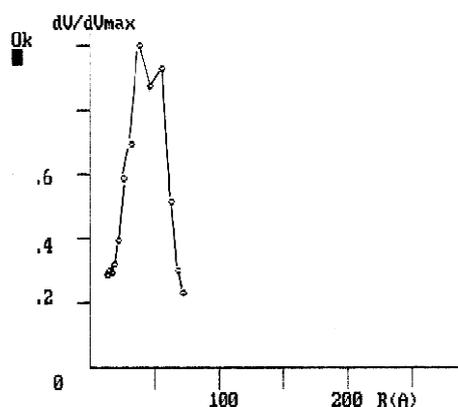


Рисунок 1 – БЭТ анализ пыли сухой газоочистки

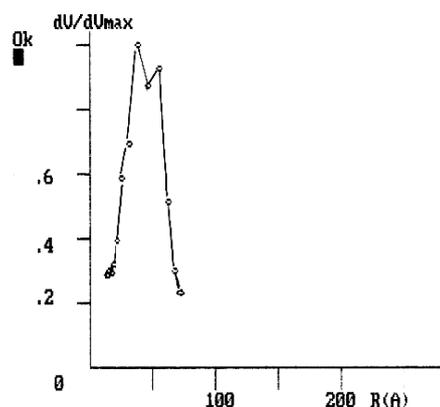


Рисунок 2 – БЭТ анализ шлама мокрой газоочистки

Результаты исследования отходов показали (таблица), что максимальной удельной поверхностью ( $S_w = 23,81737$  мл/г) и общим объемом пор ( $V_{ads\ max} = 149,1927$  м<sup>2</sup>/г) обладает пыль мокрой газоочистки. Пыль сухой газоочистки имеет более низкие показатели по данным характеристикам ( $S_w = 9,785748$  м<sup>2</sup>/г;  $V_{ads\ max} = 137,3279$  мл/г).

БЭТ анализ пыли сухой газоочистки и шлама мокрой газоочистки

Образец	$S_w, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{ads\ max}, \text{мл/г}$
Пыль сухой газоочистки	9,785748	137,3279
Шлам мокрой газоочистки	23,81737	149,1927

Из полученных данных можно сделать вывод, что шлам мокрой газоочистки обладает почти в два раза более развитой поверхностью по сравнению с образцом пыли сухой газоочистки. При этом распределение пор по размерам почти не отличается. В обоих образцах преобладают поры размером около 50 ангстрем. Таким образом, шлам мокрой газоочистки вследствие более развитой поверхности, является более предпочтительным исходным компонентом для приготовления катализаторов на его основе.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. Utilization of ferroalloy-production wastes// Steel in Translation. - 2014. - №3. - С. 236-242.

[2] Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. Problems with Waste Generation and Recycling in the Ferroalloys Industry// Metallurgist. - 2015. - Т. 58. - №11. - С. 1064-1070.

- [3] Никифоров С.А., Никифорова М.В., Гернер В.И., Георгадзе А.Я., Елашвили М.И., Обрезков В.В., Плетнев А.Н. Некоторые экономические стимулы при использовании в металлургическом производстве продукции из переработанных отходов// *Литье и металлургия*. - 2013. - №1. - С. 20-21.
- [4] Gonzalez L.P., Puchol R.Q., Estupinan J.E.C., Crespo A.C., Perez C.R.G. Mass and energy balances employment of a tool to asses experimental plans for the ferroalloys and slag production// *Afinidad*. - 2009. - Т. 66. - №541. - С. 221-226.
- [5] Kravchenko P.A., Sezonenko O.N., Bepalov O.L., Kondakov E.V., Kuraeva I.P. Analysis and reduction of losses in ferroalloy production// *Steel in Translation*. - 2008. - №9. - С. 761-763.
- [6] Du Wenfei, Zhang Guodong, Luo Xudong. Preparation of Alumnum Titanate with Alumina-Titania Slag from a Ferroalloy Plant// *Rare metal materials and engineering*. - 2013. - Т. 42. - С. 890-893.
- [7] Holappa L., Xiao Y. Slags in ferroalloys production - review of present knowledge// *Journal of the Southern African institute of mining and metallurgy*. - 2004. - Т. 104. - №7. - С. 429-437.
- [8] Menshov P.V., Khlupin Y.V., Nalesnik O.I., Makarovskikh A.V. Ash and Slag Waste as a Secondary Raw Material// *Procedia Chemistry*. - 2014. - №10. - С. 184-191.
- [9] Chusovitina T.V., Ovchinnikov I.I., Sizova N.L., Men'shikova E.N., Khoroshavin L.B., Tabatchikova S.N., Golovina T.M., Beklemisheva L.S. Metallurgical industry waste — A raw material for refractory production// *Refractories*. - 1992. - Т. 33. - №1. - С. 103-106.
- [10] Frias M., Rodriguez C. Effect of incorporating ferroalloy industry wastes as complementary cementing materials on the properties of blended cement matrices// *Cement & concrete composites*. - 2008. - Т. 30. - №3. - С. 212-219.
- [11] Abyzov A.N., Perepelytsyn V.A., Rytvin V.M., Ignatenko V.G., Klinov O.A. Heat-resistant concrete based on aluminothermic slags of the Klyuchevskii Ferroalloys Plant// *Refractories and industrial ceramics*. - 2007. - Т. 48. - №6. - С. 397-400.
- [12] Turabdzhанov S.M., Tashkaraev R.A., Kedel'baev B.Sh. Hydrogenation of benzene on nickel catalysts promoted by ferroalloys// *Theoretical foundations of chemical engineering*. - 2013. - Т. 47. - №5. - С. 633-636.
- [13] Iwanek E., Ulkowska U., Glinski M. Surface studies of magnesium oxide-based catalysts modified with X-2 or MgX2 (X=Br, I)// *Surface and interface analysis*. - 2015. - Т. 47. - №11. - С. 1001-1008.
- [14] Yagodovskii V.D., Lobanov N.N., Bratchikova I.G., Galimova N.A., Platonov E.A., Eremina O.V. Dependence of the adsorption and catalytic properties of a copper-platinum catalyst on the structure of metal particles and the composition of the catalyst surface// *Russian Journal of Physical Chemistry A*. - 2011. - Т. 85. - №10. - С. 1701-1706.
- [15] Karpenko A., Leppelt R., Plzak V., Cai J., Chuvilin A., Schumacher B., Kaiser U., Behm R.J. Influence of the catalyst surface area on the activity and stability of Au/CeO<sub>2</sub> catalysts for the low-temperature water gas shift reaction// *Topics in Catalysis*. - 2007. - Т. 44. - №1. - С. 183-198.
- [16] Chen Hong, Jia Xinli, Li Yongdan, Liu Changjun, Yang Yanhui. Controlled surface properties of Au/ZSM5 catalysts and their effects in the selective oxidation of ethanol// *Catalysis Today*. - 2015. - Т. 256. - С. 153-160.
- [17] Miceli P., Bensaïd S., Russo N., Fino D. Effect of the morphological and surface properties of CeO<sub>2</sub>-based catalysts on the soot oxidation activity// *Chemical Engineering Journal*. - 2015. - Т. 278. - С. 190-198.
- [18] Collard X., Louette P., Fiorilli S., Aprile C. High surface area zincosilicates as efficient catalysts for the synthesis of ethyl lactate: an in-depth structural investigation// *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 2015. - Т. 17. - №40. - С. 26756-26765.
- [19] Sridhar K., Menon V.C., Pidugu R., Goworek J., Stefaniak W. Temperature-programmed desorption vs. N<sub>2</sub> desorption in determining pore-size distribution of mesoporous silica molecular sieves// *Journal of Porous Materials*. - 1996. - Т. 3. - №2. - С. 115-119.
- [20] Shakhtakhtinskaya A.T., Mamedova Z.M., Mutallibova Sh.F., Alieva S.Z., Mardzhanova R.G. TPD study of catalyst surface acidity// *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. - 1989. - Т. 39. - №1. - С. 137-140.

## REFERENCES

- [1] Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. *Steel in Translation*, **2014**, 3, 236-242 (in Eng.).
- [2] Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. *Metallurgist*, **2015**, 11, 1064-1070.
- [3] Nikiforov S.A., Nikiforova M.V., Gerner V.I., Georgadze A.Ia., Elashvili M.I., Obrezkov V.V., Pletnev A.N. *Lit'e i metallurgii*, **2013**, 1, 20-21(in Russ.).
- [4] Gonzalez L.P., Puchol R.Q., Estupinan J.E.C., Crespo A.C., Perez C.R.G. *Afinidad*, **2009**, 541, 221-226 (in Eng.).
- [5] Kravchenko P.A., Sezonenko O.N., Bepalov O.L., Kondakov E.V., Kuraeva I.P. *Steel in Translation*, **2008**, 9, 761-763 (in Eng.).
- [6] Du Wenfei, Zhang Guodong, Luo Xudong. *Rare metal materials and engineering*, **2013**, 42, 890-893 (in Eng.).
- [7] Holappa L., Xiao Y. *Journal of the Southern African institute of mining and metallurgy*, **2004**, 7, 429-437 (in Eng.).
- [8] Menshov P.V., Khlupin Y.V., Nalesnik O.I., Makarovskikh A.V. *Procedia Chemistry*, **2014**, 10, 184-191 (in Eng.).
- [9] Chusovitina T.V., Ovchinnikov I.I., Sizova N.L., Men'shikova E.N., Khoroshavin L.B., Tabatchikova S.N., Golovina T.M., Beklemisheva L.S. *Refractories*, **1992**, 1, 103-106 (in Eng.).

- [10] Frias M., Rodriguez C. *Cement & concrete composites*, **2008**, 3, 212-219 (in Eng.).
- [11] Abyzov A.N., Perepelytsyn V.A., Rytvin V.M., Ignatenko V.G., Klinov O.A. *Refractories and industrial ceramics*, **2007**, 6, 397-400 (in Eng.).
- [12] Turabdzhанov S.M., Tashkaraev R.A., Kedel'baev B.Sh. *Theoretical foundations of chemical engineering*, **2013**, 5, 633-636 (in Eng.).
- [13] Iwanek E., Ulkowska U., Glinski M. *Surface and interface analysis*, **2015**, 11, 1001-1008 (in Eng.).
- [14] Yagodovskii V.D., Lobanov N.N., Bratchikova I.G., Galimova N.A., Platonov E.A., Eremina O.V. *Russian Journal of Physical Chemistry A.*, **2011**, 10, 1701-1706 (in Eng.).
- [15] Karpenko A., Leppelt R., Plzak V., Cai J., Chuvilin A., Schumacher B., Kaiser U., Behm R.J. *Topics in Catalysis*, **2007**, 1, 183-198 (in Eng.).
- [16] Chen Hong, Jia Xinli, Li Yongdan, Liu Changjun, Yang Yanhui. *Catalysis Today*, **2015**, 256, 153-160 (in Eng.).
- [17] Miceli P., Bensaid S., Russo N., Fino D. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 278, 190-198 (in Eng.).
- [18] Collard X., Louette P., Fiorilli S., Aprile C. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, 40, 26756-26765 (in Eng.).
- [19] Sridhar K., Menon V.C., Pidugu R., Goworek J., Stefaniak W. *Journal of Porous Materials*, **1996**, 2, 115-119 (in Eng.).
- [20] Shakhtakhtinskaya A.T., Mamedova Z.M., Mutallibova Sh.F., Alieva S.Z., Mardzhanova R.G. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1989**, 1, 137-140 (in Eng.).

## ФЕРРОКОРЫТПА ӨНДІРІСІНДЕ ГАЗДЫ ТАЗАЛАУ ЖҮЙЕСІНДЕГІ ҚАЛДЫҚТАРДЫҢ АДСОРБИЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН БЭТ ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ

**Ж. К. Шоманова, Р. З. Сафаров, Ю. Г. Носенко, К. А. Жұбанов, А. С. Жұмақанова**

Павлодар мемлекеттік педагогикалық институты, Қазақстан,  
Инновациялық Еуразия университеті, Павлодар, Қазақстан,  
Эль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,  
Д. В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** қалдықтар, ферроқорытпа, беті, адсорбция, шлам.

**Аннотация.** Ферроқорытпа өндірісінің негізгі қалдықтары – қоқыс, ферроқорытпа газы, шлам, және газдан тазалау жүйесінің шаңы. Газдан тазалау жүйесінің шламы мен шаңын қайта пайдаланғанда балку үдерісі олардың бытыраңқылығы салдарынан бөгеледі. Осындай қалдықтарды екінші рет пештерде өңдеу технологиялық үдерісті төмендетеді. Сондықтан оларды қолданудың басқа жолдарын іздеу қажет. Ферроқорытпа өндірісінің қалдығында көп мөлшерде құнды өтпелі металдар болады, және оларды катализаторларды алу үшін қолдануға болады. Катализаторларды алу үшін, материалдың жарамдылығын болжамдау үшін оның абсорбиалдық қасиетін талдау қажет. Осы жұмыста адсорбиалдық қасиетінің (қуыстықтың жалпы көлемі, беттің көлем меншігі), БЭТ әдісімен жасалатын ферроқорытпа өндірісінің газдан тазалау жүйесі қалдықтарының талдану нәтижелері көрсетілген Құрғақ газдан тазалау шаңы және ылғалды газдан тазалау шламы зерттелді. Ылғалды газдан тазалау шламының бетіндегі аумақтың меншіктігі құрғақ газдан тазалау шаңынан екі есеге артық екендігі анықталды. Сонымен бірге қуыстықтың жалпы көлемі бірдей болып қалады. Осылайша, ылғалды газдан тазалау шламын катализаторды немесе композиттік катализатордың белсенді фазасын алу үшін перспективалы болатыны туралы қорытынды шығарылды.

*Поступила 03.12.2015г.*

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 22 – 29

## DEMULSIFICATION OF WATER-OIL EMULSION OF KENLYK AND UZEN OIL FIELDS

A. K. Zharmagambetova<sup>1</sup>, N. Zh. Tumabayev<sup>1</sup>, A. I. Jumekeyeva<sup>1</sup>,  
K. S. Bersugurov<sup>1</sup>, B. H. Abdrahman<sup>2</sup>

<sup>1</sup>D. Sokolskii Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan,

<sup>2</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: jumekeeva@mail.ru

**Keywords:** demulsifier, basic components, water-oil emulsions, oil fields, reagents.

**Abstract.** Comparison of demulsifying activity of the basic components of BASF Chemical Company has been studied for oil-in-water emulsions of Kenlyk (Kyzylorda), and Uzen (Zhanaozen) oil fields. Alkoxyated resins (Group 1), EO/PO block copolymers (Group 2), polyetherpolyols (Group 3), EO/PO block copolymers and tetraol (Group 4), alkoxyated polyethyleneimines (PEI) (Group 5) were used as the components. The method of the "Bottle test" method was used to study the emulsion breaking effectiveness. It is found that the components with functional groups increasing the polarity of the molecules (esters, amines, alcohols) are more active than the samples of first and second Groups. The highest rate of emulsion breaking was observed using the component of demulsifiers from the group of alkoxyated polyethyleneimines with N-containing surfactant.

The comparative microscopy studies of oil components of beaked Kenlyk and Uzen emulsions with relevant commercial oil have been carried out. Thus, two-component system based on BASF Basorol P DB-9393 chemicals with the addition of a cationic nitrogen-containing surfactants, which provides a high speed and the depth of the separation of oil-in-water emulsions of two different oil fields (Kenlyk and Uzen) has been developed.

УДК 665.622.43

## ДЕЭМУЛЬСАЦИЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КЕНЛЫК И УЗЕНЬ

A. K. Жармагамбетова<sup>1</sup>, Н. Ж. Тумабаев<sup>1</sup>, А. И. Джумекеева<sup>1</sup>,  
К. С. Берсугуров<sup>1</sup>, Б. Х. Абдрахман<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан,

<sup>2</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** деэмульгатор, базовые компоненты, водонефтяные эмульсии, нефтяные месторождения, реагенты.

**Аннотация.** Проведены сравнительные исследования деэмульгирующей активности базовых компонентов BASF Chemical Company для водонефтяных эмульсий месторождений (м/р) Кенлык (Кызылорда) и Узень (Жанаозен). В качестве составляющих использовались алкоксилированные смолы (Группа 1), блок сополимеры оксидов этилена и пропилена (ЭО/ПО) (Группа 2) и блок сополимеры ЭО/ПО тетраола (Группа 3), полиэфирполиолы (Группа 4), алкоксилированные полиэтиленимины (ПЭИ) (Группа 5). Исследования осуществлялись по методике «Bottle test». Установлено, что с введением в состав компонентов функциональных групп, повышающих полярность молекул (эфир, амины, спирты), активность реагентов возрастает. Показано, что наибольшая скорость расслоения эмульсий достигается при применении компонента деэмульгаторов из группы алкоксилированных полиэтилениминов. Проведены сравнительные микроскопические

исследования нефтяных составляющих эмульсий м/р Кенлык и Узень с соответствующими товарными нефтями. Разработана двухкомпонентная деэмульгирующая система на основе компонента BASF (Basorol P DB-9393) с добавкой катионного азотсодержащего поверхностно-активного вещества (ПАВ), которая осуществляет с высокой скоростью и глубиной разделение водонефтяных эмульсий двух разных по составу и свойствам типов нефти – месторождения Кенлык и Узень.

Добыча нефти неизбежно связана с наличием и использованием воды, которая, в конечном счете, в соответствии с требованиями и спецификациями должна быть удалена из товарной нефти. Сложность решения задачи обусловлена тем, что в процессе взаимодействия воды с нефтью на всех этапах производства и переработки нефти образуются эмульсии. К поступающей на транспортировку и переработку нефти предъявляются довольно жесткие требования. Технологические процессы по подготовке, транспортировке и переработке нефти осуществляются после отделения воды и солей [1]. На сегодняшний день самым эффективным считается использование химических реагентов – деэмульгаторов [2-12], огромное количество которых предлагается рынком. Однако, несмотря на широкий ассортимент современных реагентов, очень часто невозможно достичь требуемой глубины обезвоживания как в системе сбора продукции нефтяных скважин, так и в технологических процессах подготовки. Как правило, во всех случаях требуется индивидуальный подход к подбору деэмульгаторов для каждого отдельного месторождения с учетом таких факторов, как состав нефти, строение и свойства реагента, характер его взаимодействия с заряженными оболочками глобул и механическими примесями и др. [13-20]. С технологической точки зрения важными требованиями к реагентам являются: высокая скорость разделения, эффективность разделения (остаточная обводненность), качество воды (отсутствие нефтяных примесей). Полученная нефть должна отвечать требованиям стандартов для транспортировки во избежание коррозии.

В работе были проведены сравнительные исследования деэмульгирующей активности базовых компонентов BASF Chemical Company для водонефтяных эмульсий месторождений Узень (Жанаозен) и Кенлык (Кызылорда).

Узеньская нефть по сравнению с кенлыкской характеризуется большим содержанием асфальтенов (2,30 против 0,28 мас.%) и смол (17,2 и 4,28 мас.%, соответственно), которые являются основными природными эмульгаторами, придающими стабильность водонефтяным эмульсиям.

Исследования проводились по известной методике «Bottle test». Условия опыта: Температура – 60°C, длительность опыта – 120 мин,  $C_{\text{деэмульгатора}}$  – 50 ppm (применяемая дозировка на месторождении – 50 ppm).

В качестве параметров по определению деэмульгирующей активности были выбраны: скорость отделения связанной воды, доля остаточной эмульсии, качество подготавливаемой нефти и состояние раздела фаз. Полученные результаты сравнивались с применяемыми на месторождениях деэмульгаторами Диссолван-4411 (Узень) и ДМО-520 (Кенлык).

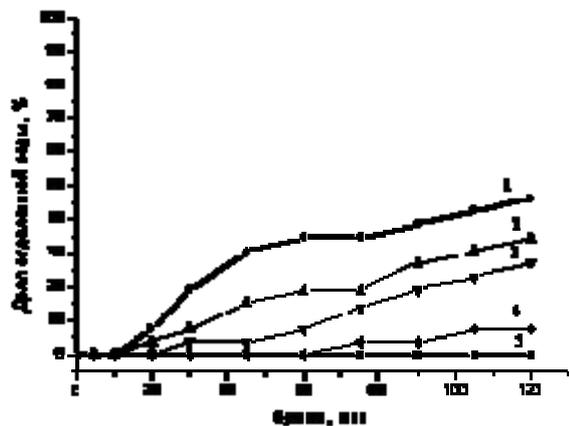
Следует отметить, что расслоения эмульсии без введения деэмульгаторов не наблюдалось (рисунки 1–4), что свидетельствует о стабильности исходных водонефтяных эмульсий.

Результаты тестирования показали, что компоненты первой группы (алкоксилированные смолы) менее активны, чем реактивы, используемые в настоящее время на обоих месторождениях (рисунок 1). Среди исследованных компонентов наибольшую активность проявил P DB-9946, в присутствии которого расслоение узеньской эмульсии происходило с большей долей выделившейся воды (до 82%) и остаточной обводненностью (2,2%), чем на остальных реагентах.

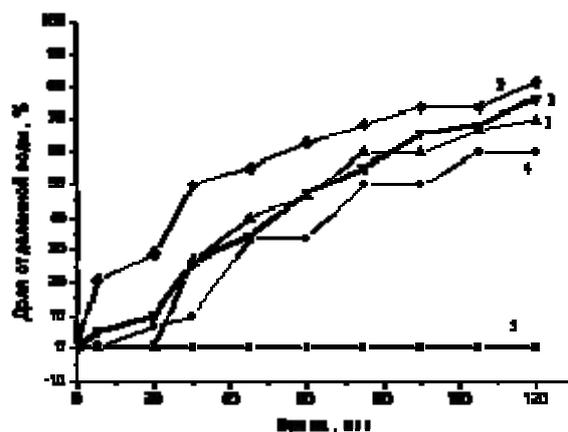
Менее эффективными по сравнению с первой группой оказались блок сополимеры окиси этилена и пропилена из второй группы (таблица 1).

Если в первой группе начало процесса деэмульсации было сравнимо с таковым для используемых на месторождениях ДМО 520 и Диссолваном Д-4411, то при использовании блоксополимеров (Группа 2) расслоение начиналось в большинстве случаев значительно позже.

Полиэфирные спирты (Группа 3) показали разнонаправленные свойства по отношению к водонефтяным эмульсиям месторождений Кенлык (Саутс-ойл) и Узень (рисунок 2). Так, исследованные деэмульгаторы этой группы в процессе разделения кенлыкской эмульсии показали меньшую скорость разложения, чем в случае использования ДМО-520. Надо отметить, что лучшим из тестируемых реагентов оказался G3218, на котором эмульсия начала разлагаться на 10 минут раньше, чем на ДМО-520 (рисунок 2, а), затем процесс замедлился, и к 60-ой минуте разделение



а



б

1 – ДМО-520; 2 – DB-9946; 3 – DB-9947;  
4 – DB-9954; 5 – без деэмульгатора

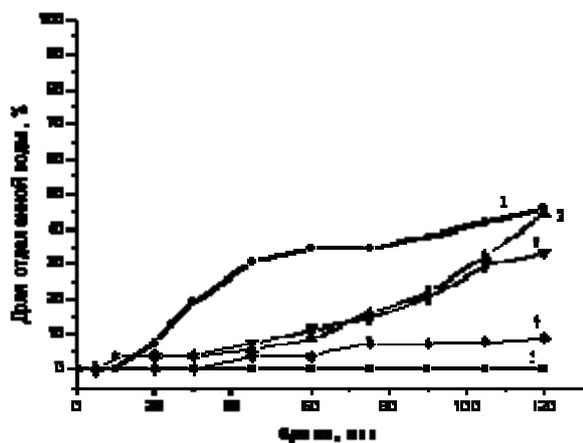
1 – диссолван Д-4411; 2 – Р DB-9946; 3 – Р DB-9947;  
4 – Р DB-9954; 5 – без деэмульгатора.

Условия опыта:  $T = 60^{\circ}\text{C}$ , длительность опыта – 120 мин,  $C_{\text{деэмульгатора}} = 50 \text{ ppm}$ .

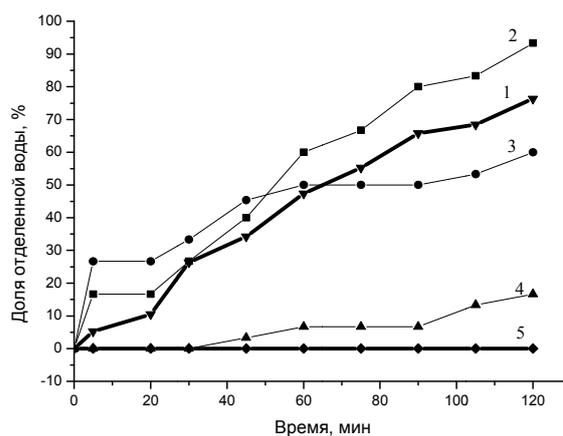
Рисунок 1 – Скорость отделения воды при введении отдельных компонентов деэмульгаторов Группы 1 в водонефтяную эмульсию м/р Кенлык (Саутс-ойл) (а) и Узень (б)

Таблица 1 – Показатели процесса разложения водонефтяной эмульсии Кенлык (Саутс-ойл) и Узень на компонентах второй группы деэмульгаторов фирмы BASF

Компоненты	Кенлык (Саутс-ойл)					Узень				
	ДМО-520	PE6400	17R4	L 101	Без де-эмульгатора	Д-4411	PE 6400	17R4	L 101	Без де-эмульгатора
Остаточная обводненность, %	6,0	12,0	16,0	15,0	17,0	7,0	8,2	8,8	15,0	26,0
Время начало деэмульсации, мин	20	30	20	20	0	5	20	20	20	0
Процент разделения к 60 мин	34,6	10,0	15,0	8,0	0	47,4	40,0	50,0	22,0	0
Процент разделения к 120 мин	46,2	12,6	24,2	12,0	0	76,3	63,3	60,0	35,0	0



а



б

1 – ДМО-520; 2 – G3218; 3 – G-6523;  
4 – К 2090; 5 – без деэмульгатора

1 – диссолван Д-4411; 2 – G3218; 3 – G6523;  
4 – K2090; 5 – без деэмульгатора

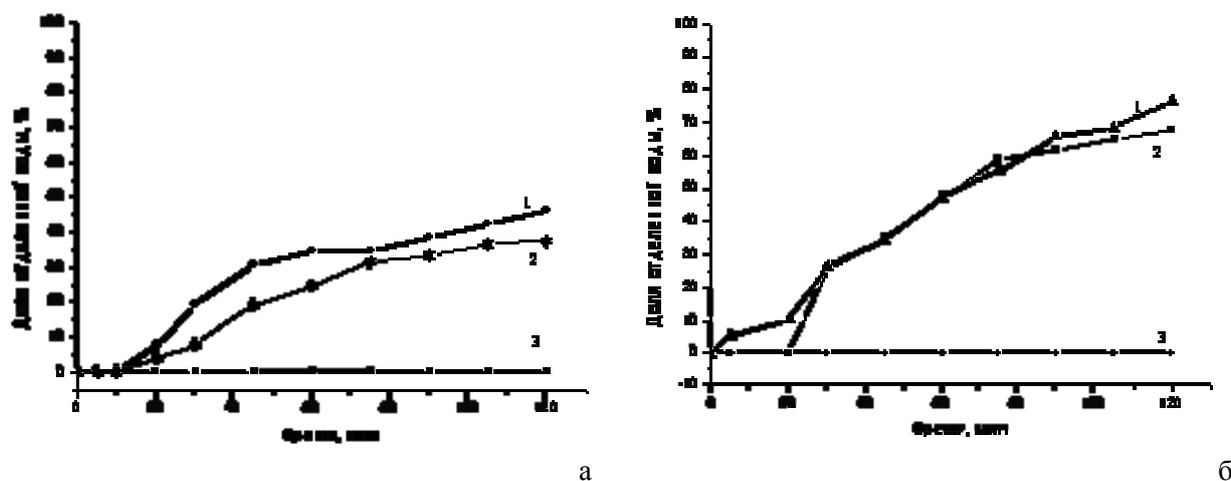
Рисунок 2 – Скорость отделения воды при введении отдельных компонентов деэмульгаторов Группы 3 в водонефтяную эмульсию м/р Кенлык (Саутс-ойл) (а) и Узень (б)

составляло только 9%, тогда как на ДМО-520 к этому момент времени 35% нефтяной компоненты было выделено из эмульсии. К 120 минуте процент разделения на обоих компонентах имеет близкие значения.

При разложении узеньской водонефтяной эмульсии G3218 оказался активнее и намного эффективнее используемого на месторождении Диссолвана-4411 (рисунок 2, б). Так, процент разделения воды от эмульсии как на 60-той, так и на 120 минуте в присутствии данного деэмульгатора оказался больше, чем при введении в эмульсию Д-4411 и составлял 60% (60 мин) и 93% (120 мин) против 47 и 76%, соответственно на Д-4411.

Таким образом, компонент группы 3 (BASF) может быть рекомендован для разделения водонефтяных эмульсий узеньской нефти.

Представитель четвертой группы – четвертичный спирт блок сополимеров окиси этилена и пропилена (P DB – 5951) по своим свойствам близок к применяемым на месторождениях реагентам (рисунок 3), однако конечный процент разделения на нем несколько ниже.



1 – ДМО -520; 2 – P DB – 5951; 3 – без деэмульгатора      1 – диссолван Д-4411; 2 – P DB – 5951; 3 – без деэмульгатора

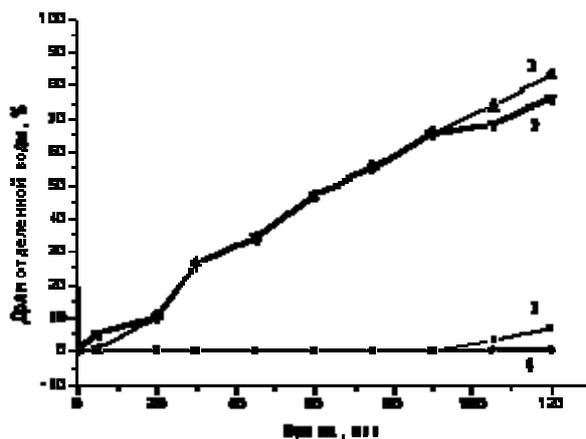
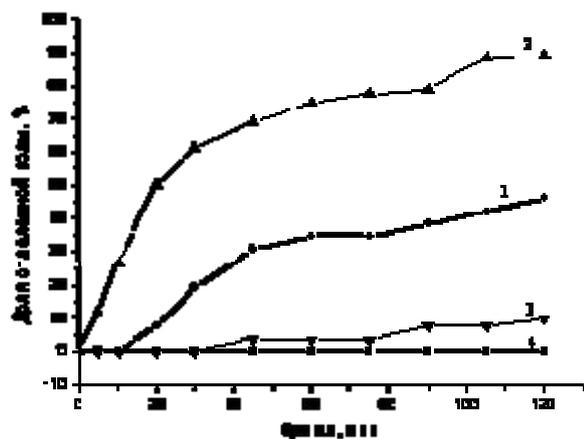
Рисунок 3 – Скорость отделения воды при введении отдельных компонентов деэмульгаторов Группы 4 в водонефтяную эмульсию м/р Кенлык (Саутс-ойл) (а) и Узень (б)

Из двух исследованных компонентов пятой группы (алкоксилированные полиэтиленимины BASF) высокой скоростью деэмульсации и эффективностью обладает компонент марки Basorol P DB-9393 (далее по тексту 9393). Причем в случае обработки водонефтяной эмульсии Саутс-Ойл эти параметры на много выше, чем при введении ДМО-520. Процесс начинается с первых же минут введения деэмульгатора (рисунок 4). Процент разделения нефти от воды к 60 минуте в присутствии 9393 составляет 75%, а к 120 минуте 90 против 35% и 46% при ДМО-520. Остаточная обводненность нефти при этом составляет 3%, а после ДМО-520 – 6%.

Для узеньской эмульсии данный компонент фирмы BASF показал результаты близкие к используемому на месторождении Диссолвану (рисунок 4, таблица 2). Единственным выраженным преимуществом является снижение остаточной обводненности с 7 до 3% (таблица 2).

Таким образом, сравнительные исследования показали, что оптимальным деэмульгатором для водонефтяных эмульсий месторождений Кенлык (Саутс-Ойл) и Узень является деэмульгатор Basorol P DB-9393. Результаты исследований показывают, что с введением в состав компонентов функциональных групп, повышающих полярность молекул (эферы, амины, спирты), активность реагентов возрастает. Максимально высокие результаты получены на алкоксилированные полиэтиленимине.

Для повышения эффективности Basorol P DB-9393 нами на его основе проведена модификация – введение специальной добавки (азотсодержащий ПАВ) в различных соотношениях.



а

б

1 – ДМО-520; 2 – DB-9393; 3 – DB-9390;  
4 – без деэмульгатора

1 – диссолван Д-4411; 2 – DB – 9393;  
3 – Р DB – 9390; 4 – без деэмульгатора

Рисунок 4 – Скорость отделения воды при введении отдельных компонентов деэмульгаторов Группы 5 в водонефтяную эмульсию м/р Кенлык (Саутс-ойл) (а) и Узень (б)

Таблица 2 – Показатели процесса разложения водонефтяной эмульсии Кенлык и Узень на компонентах пятой группы деэмульгаторов фирмы BASF

Компоненты	Кенлык (Саутс-Ойл)				Узень			
	ДМО-520	DB-9393	DB-9390	Без деэмульгатора	Д-4411	DB-9393	DB-9390	Без деэмульгатора
Остаточная обводненность, %	6,0	3,0	14,0	17,0	7,0	3,0	14,0	26,0
Время начало деэмульсации, мин	20	5	60	0	5	20	10	0
% разделения к 60 мин	35,0	75,0	3,8	0	47,4	47,4	0	0
% разделения к 120 мин	46,2	88,9	75,0	0	76,3	83,3	6,6	0

Установлено, что при соотношении Р DB-9393 : ПАВ = 1:5 скорость разделения значительно возрастает. Процесс начинается практически мгновенно после введения композита в кенлыкскую эмульсию. Эффективность полученного двухкомпонентного деэмульгатора при разрушении узеньской эмульсии несколько ниже. Выделенная «свободная» вода обеих эмульсий после обработки характеризуется высокой прозрачностью. Четко обозначена граница раздела фаз (рисунок 5).



а

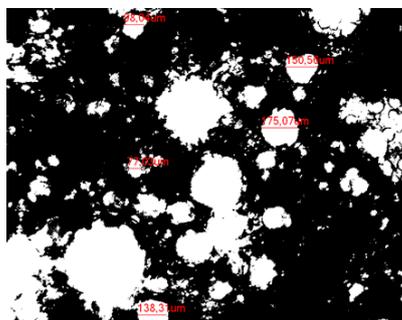
б

1 – Без деэмульгатора; после обработки 2 – ДМО 520;  
3 – DB-9946; 4 – DB-9393+ПАВ

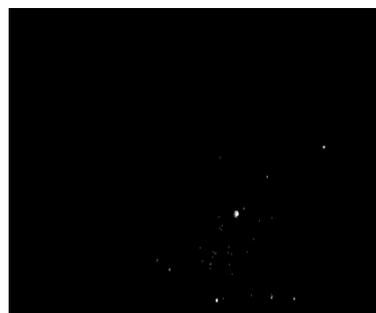
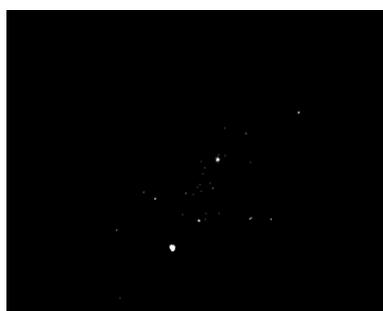
1 – Без деэмульгатора; после обработки 2 – D-4411;  
3 – DB-9393+ПАВ; 4 – DB-9946

Рисунок 5 – Водонефтяная эмульсия м/р Кенлык (а) и Узень (б)

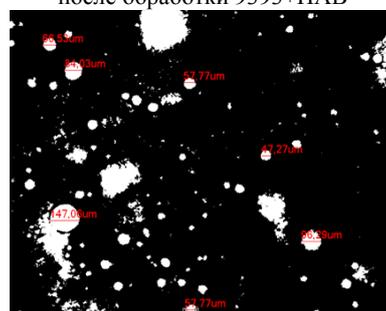
Сравнение микроскопических исследований товарных нефтей и нефтяных составляющих эмульсий м/р Кенлык и Узень с соответствующими товарными нефтями показало практически одинаковое низкое содержание в них воды (рисунок 6).



Узеньская водонефтяная эмульсия

Нефтяная составляющая узеньской эмульсии  
после обработки 9393+ПАВ

Товарная узеньская нефть



Кенлыкская водонефтяная эмульсия

Нефтяная составляющая кенлыкской эмульсии  
после обработки 9393+ПАВ

Товарная кенлыкская нефть

Рисунок 6 – Микрофотографии водонефтяных эмульсий м/р Узень и Кенлык до и после обработки двухкомпонентным деэмульгатором 9393+ПАВ в сравнении с товарными нефтями

Таким образом, разработана двухкомпонентная деэмульгирующая система на основе компонента BASF (Basorol P DB-9393) с добавкой катионного азотсодержащего ПАВ, которая осуществляет с высокой скоростью и глубиной разделение водонефтяных эмульсий двух разных по составу и свойствам типов нефти – месторождения Кенлык и Узень.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Борозна А.О. Отработка технологии подготовки нефтешламовой жидкости, обеспечивающей минимизацию удельного расхода реагента – деэмульгатора и улучшение качества рекуперированной нефти // Подготовка нефти и газа. -2012, №11.-С. 92-97.
- [2] Ахияров Р.Ж., Гоголев Д.А., Лаптев А.Б., Бугай Д.Е. Повышение эффективности деэмульсации водонефтяных сред путем их магнитогидродинамической обработки // Нефтегазовое дело. - 2006.-№2.-С.3-9.
- [3] Ясаков Е.А. Исследование свойств известного (РС-Н) и разработанного деэмульгаторов для обезвоживания и

обессоливания водонефтяных эмульсий // Нефтегазовое дело. - 2010.-№2.-С.12-19.

[4] Mosayebi A., R. Abedini. Using Sing Demulsifiers for Phase Breaking of Water/Oil Emulsion // Petroleum & Coal.-2013.-Vol.55, № 1.-P.26-30.

[5] V. Efevbokhan, F. Kofi, A. Ayodeji, A. Olarewaju. The Effects of Molecular Weight of Polyester Based Demulsifiers on the De-Emulsification Process of Crude Oil Emulsions // The International Journal of Engineering and Science. - 2013.-№2.-P.153-159.

[6] M. Nikkhah, T. Tohidian, M. R. Rahimpour, A. Jahanmiri. Efficient demulsification of water-in-oil emulsion by a novel nano-titania modified chemical demulsifier // Chemical Engineering Research and Design.-2015.-Vol. 94.-P. 164-172.

[7] Ермаков С.А., Мордвинов А.А. О влиянии асфальтенов на устойчивость водонефтяных эмульсий // Нефтегазовое дело. -2007.-№1. -С.36-40.

[8] M. Rondón, P. Bouriat, J. Lachaise. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action // Energy Fuels.-2006.-Vol. 20, №4.-P.1600-1604.

[9] Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение эмульсий. – М.: Недра, 1982. - 222 с.

[10] P. Hajivand, A. Vaziri. Optimization of Demulsifier Formulation for Separation of Water from Crude Oil Emulsions // Braz. J. Chem. Eng.-2015.-Vol.32, № 1.-P.107-118.

[11] Мухамадиев А.А., Буфетов Е.Н., Ахметов И.И. Результаты опытно-промышленных испытаний деэмульгаторов Decleave™ на объектах ОАО «Нижневартовское нефтегазодобывающее предприятие» // Нефтяное хозяйство. - 2009. - №1.-С.21-28.

[12] Araujo, A.M., L.M. Santos, M. Fortuny, R.C. Coutinho, A.F. Santos. Evaluation of Water Content and Average Droplet Size in Water-in-Crude Oil Emulsions by Means of Near-Infrared Spectroscopy // Energy & Fuels. -2008. -P. 3450-3458.

[13] Экспериментальное исследование процесса промывки при обезвоживании водонефтяных эмульсий. В.А. Каминский, А.Н. Степаненко // РНГС Нефтепромысловое дело.-1976. - №9. - С.41-43.

[14] Ибрагимов Н.Г. и др. Осложнения в нефтедобыче. -Уфа:Монография, 2003.-302 с.

[15] Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды.- М.: Наука, 1978. - 177 с.

[16] Th.F. Tadros. Emulsion Formation and Stability.-Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2013.-75 p.

[17] Dimitrov, A. N., Yordanov, D. I., Petkov, P. S. Study on The Effect of Demulsifiers on Crude oil and Petroleum Products // Int. J. Environ. Res.-2012.-Vol. 6, № 2.-P.435-442.

[18] Патент РФ № 2278145. Состав для обезвоживания и обессоливания нефтяных эмульсий /Р.А. Басимова, А.А. Галаяутдинов, Х.Х. Рахимов, В.Л. Кадников, Г.Н. Мельников.

[19] Salam K. K., Alade A.O., Arinkoola A.O., Orawale A. Improving the Demulsification Process of Heavy Crude Oil Emulsion through Blending with Diluent // J. Petrol. Eng.-2013.-Vol. 2013.-P.125-131.

[20] Ekott E.J., Akpabio E.J. Influence of asphaltene content on demulsifiers performance in crude oil emulsions // J. of Eng. Appl. Sci.-2011.-Vol. 6, №3.-P. 200-204.

## REFERENCES

[1] Borozna A.J. Working out of technology of preparation of oil sludge fluid minimizes specific reagent consumption - demulsifier and improve the quality of recovered oil // Preparation of oil and gas. -2012, №11.- p. 92-97. (in Russ.).

[2] Akhiyarov R.Zh., Gogolev D.A., Laptev A.B., Bugay D.E. Improving the efficiency of demulsification of oil-water environments through their magnetohydrodynamic treatment // Oilfield business. - 2006.-№2.-p.3-9. (in Russ.).

[3] Yasakov E.A. Studying the properties of known (RS-N) and developed demulsifiers for dewatering and desalting of oil-water emulsions // Oil and gas business. - 2010.-№2.- p.12-19. (in Russ.).

[4] A. Mosayebi, R. Abedini. *Petroleum & Coal*, **2013**, 55, 26-30 (in Eng.).

[5] V. Efevbokhan, F. Kofi, A. Ayodeji, A. Olarewaju. *The International Journal of Engineering and Science*, **2013**, 2, 153-159 (in Eng.).

[6] M. Nikkhah, T. Tohidian, M. R. Rahimpour, A. Jahanmiri. *Chemical Engineering Research and Design*, **2015**, 94, 164-172 (in Eng.).

[7] Ermakov S.A., Mordvinov A.A. On the influence of asphaltenes on the stability of oil-water emulsions // Oil and gas business. -2007.-№1. - p.36-40. (in Russ.).

[8] M. Rondón, P. Bouriat, J. Lachaise. *Energy Fuels*, **2006**, 20, 1600-1604 (in Eng.).

[9] Pozdnyshv G.N. Stabilization of emulsions and destruction. - М.: Nedra, 1982. - 222 p. (in Russ.).

[10] P. Hajivand, A. Vaziri. *Braz. J. Chem. Eng.*, **2015**, 32, 107-118 (in Eng.).

[11] Muhamadiev A.A., Bufetov E.N., Akhmetov I.I. The results of pilot tests demulsifiers Decleave™ at the facilities of "Nizhnevartovsk Oil and Gas Enterprise" // Oil Industry. - 2009.-№1.-p.21-28. (in Russ.).

[12] Araujo, A.M., L.M. Santos, M. Fortuny, R.C. Coutinho, A.F. Santos. *Energy & Fuels*, **2008**, 3450-3458 (in Eng.).

- [13] Experimental study of the cleaning process in the dewatering of oil-water emulsions. VA Kaminsky, AN Stepanenko // RINGS Oilfield delo. A 1976. - №9. - p.41-43. (in Russ.).
- [14] Ibragimov N.G., et al. Complications in oil production. -Ufa: Monograph, 2003.-302 p. (in Russ.).
- [15] Rehbindar P.A. Surface phenomena in disperse systems. Colloidal chemistry. Selected trudy.- Nauka, 1978. - 177 p. (in Russ.).
- [16] Th.F. Tadros. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co*, 2013, 75 p. (in Eng.).
- [17] Dimitrov, A. N., Yordanov, D. I., Petkov P. S. *Int. J. Environ. Res*, 2012, 6, 435-442 (in Eng.).
- [18] The patent of the Russian Federation № 2278145. The composition for dehydration and desalting of oil emulsions / R.A. Basimova, AA Galyautdinov, HH Rakhimov, VL Kadnikov, GN Melnikov. (in Russ.).
- [19] Salam K. K., Alade A.O., Arinkoola A.O., Opawale A. *J. Petrol. Eng.*, 2013, 2013, 125-131 (in Eng.).
- [20] Ekott E.J., Akpabio E.J. *J. of Eng. Appl. Sci.*, 2011, 6, 200-204 (in Eng.).

### КЕҢЛІК ЖӘНЕ ӨЗЕН КЕНОРЫНДАРЫНЫҢ СУЛЫ-МҰНАЙ ЭМУЛЬСИЯСЫН ЫДЫРАТУ

А. Қ. Жармағамбетова<sup>1</sup>, Н. Ж. Тұмабаев<sup>1</sup>, А. И. Джумекеева<sup>1</sup>, К. С. Берсүгіров<sup>1</sup>, Б. Х. Абдрахман<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Д. В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан  
<sup>2</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** деэмульгаторлар, базалық компоненттер, сулы-мұнай эмульсиясы, мұнай кенорындары, реагенттер.

**Аннотация.** Кеңлік (Қызылорда) және Өзен (Жаңаөзен) кенорындарының сулы-мұнай эмульсиялары үшін деэмульгирлеу белсенділігінің салыстырмалы зерттеулері BASF Chemical Company концернінің деэмульгаторлар компоненттерінде жүргізілді. Құрамдар ретінде алкоксилденген шайырлар (1 топ), этилен мен пропилен оксидінің блоксополимерлері (2 топ) және этилен мен пропилен оксиді тетролының блоксополимері (3 топ), полиэфирполиолдар (4 топ), алкоксилденген полиэтиленминдер (5 топ) пайдаланылды. Зерттеу «Bottle test» әдісі бойынша жүргізілді. Компонент құрамына молекулалардың полярлығын арттыратын функционалды топтарды (эфирлер, аминдер, спирттерді) енгізгеннен реагент белсенділігі артатыны анықталды. Эмульсияның ең жоғары бөліну жылдамдығы алкоксилденген полиэтленминдер тобындағы деэмульгатор компоненттерін пайдаланған кезде байқалғаны көрсетілді. Кеңлік және Өзен кенорындарының мұнай құрамды эмульсиясының салыстырмалы микроскоп зерттеулері жүргізілді. BASF фирмасының (Basorol P DB-9393) компоненті негізінде катионды азотқұрамды беттік-активті зат қосылған екікомпонентті деэмульгирлеуші жүйе жасалынды. Жасалған жүйе мұнай типінің құрамы мен қасиеті бойынша әр түрлі Кеңлік және Өзен кенорындарының сулы-мұнай эмульсиясын терең ыдыратады, әрі оны жоғары жылдамдықпен жүзеге асырады.

Поступила 03.12.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 30 – 40

## NONOXIDATIVE CONVERSION MECHANISM OF METHANE AND NATURAL GAS INTO AROMATIC HYDROCARBONS ON MOLIBDENUMCONTAINING CATALYSTS

B. T. Tuktin, L. B. Shapovalova

D. Sokolskii Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: ioce@ioce.kz

**Keywords:** mechanism, methane, natural gas, aromatic hydrocarbons, the catalyst.

**Abstract:** In this review there is information available in the scientific literature about the non-oxidative conversion mechanisms of methane and natural gas into aromatic hydrocarbons on molybdenum-containing catalysts, the structure and condition of the active centers, the role of the metal-promoter, the influence of acidic centers, the reasons for the appearance of induction period, the nature of the carbidic carbon deposits and others.

In particular, it is shown that the molybdenum-containing catalysts have bifunctional nature. Activation of the methane molecule occurs at the metal-containing active sites. The further transformations of intermediates occur with the acid sites of the zeolite.

The catalyst active surface is formed under the influence of the reaction medium during the induction period. In this time the structure and dispersion of centers providing activation of methane are stabilized. Also redox balance of the active phase of the catalyst component are arranged. On the other hand, the chemisorption of methane or natural gas components on active centers of the catalyst-are accompanied by its molecule dissociation and the formation of carbon and C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-fragments take place. Moreover, the carbon on the surface of molybdenum catalysts exist in several forms, some of which blocked acidic sites in the zeolite channels, other are reduced metal active phase and is mainly localized to the external surface of the zeolite.

The formation of C-fragments is carried out on the most active centers of blocking dissociative direction CH<sub>4</sub>-molecules, while reducing the methane conversion, and is lightening associative processes with the formation of aromatic compounds

УДК 541.128.13;665.644.26; 665.658.62

## МЕХАНИЗМ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА И ПРИРОДНОГО ГАЗА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Б. Т. Туктин, Л. Б. Шаповалова

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** механизм, метан, природный газ, ароматические углеводороды, катализатор.

**Аннотация.** В обзоре представлены сведения, имеющиеся в научной литературе о механизме неокислительной конверсии метана и природного газа в ароматические углеводороды на молибденсодержащих катализаторах, структуре и состоянии активных центров, роли металла-промотора, влиянии кислотных центров, причинах появления индукционного периода, природе углеродистых отложений и др.

В частности, показано, что молибденсодержащие катализаторы конверсии метана имеют бифункциональную природу: активация молекулы метана происходит на активных центрах, содержащих металл, а дальнейшие превращения промежуточных продуктов протекают с участием кислотных центров самого цеолита.

Во время индукционного периода, с одной стороны, под воздействием реакционной среды формируется поверхность катализатора, т.е. устанавливается определенное окислительно-восстановительное равновесие компонентов активной фазы, стабилизируется структура и дисперсность центров, обеспечивающих активацию метана. С другой стороны, при хемосорбции метана или компонентов природного газа на активных центрах катализатора имеет место диссоциация его молекулы с образованием углерода и  $C_xH_y$ -фрагментов. Причем, углерод на поверхности молибденсодержащих катализаторов существует в нескольких формах, одни из которых блокируют кислотные центры в каналах цеолита, другие – восстанавливают кластеры металлов активной фазы и, в основном, локализуются на внешней поверхности цеолита.

Образование C-фрагментов осуществляется на наиболее активных центрах, блокируя диссоциативное направление адсорбции  $CH_4$ -молекул, при одновременном снижении конверсии метана, и способствует усилению ассоциативных процессов с образованием ароматических соединений.

Эффективная утилизация природного газа (ПГ) остается одной из давних проблем в катализе. Метан является основным компонентом природного газа и его содержание в нем может достигать 95 % об. В последние годы рассматриваются различные маршруты, как прямые, так и косвенные конверсии метана в продукты нефтехимического синтеза. Очень большие запасы метана, которые часто находятся в отдаленных регионах, могли бы служить в качестве сырья для производства химических веществ и в качестве источника энергии. Хотя метан в настоящее время используется в таких важных отраслях как системы отопления домов и генерации водорода для синтеза аммиака, его потенциал для нефтехимии не реализован. Таким образом, природный газ будет приобретать все большее значение в качестве источника сырья для нефтехимического синтеза. Увеличение значимости  $C_1$ -химии приведет к более широкому химическому использованию природного газа (метана) в качестве альтернативного сырья для нефтехимической промышленности, постепенно заменяя ресурсы сырой нефти [1-4].

Начиная с 90-х годов прошлого века проводятся исследования по прямому преобразованию  $CH_4$  в бензол. Ароматизация (преобразование в ароматические углеводороды) метана является частью более широкой проблемы ароматизации алканов. Ароматизация алканов преследует двойную цель: получение высокооктанового жидкого топлива и отдельных ароматических углеводородов для нефтехимического синтеза [1-4].

Молекула метана очень устойчива и инертна. Расчеты показывают, что энергия диссоциации связей метана равна 398 ккал/моль. Преобразование молекул метана в молекулу бензола  $6CH_4 \rightarrow C_6H_6 + 9H_2$  высокоэндо термично ( $\Delta H = 523 \text{ kJ/mol}$ ) и требует эффективных катализаторов и высоких температур. Лучшими катализаторами для процесса дегидроароматизации метана на данный момент являются моно- и полиметаллические Mo-содержащие системы, модифицированные цеолитами.

Механизм каталитического получения ароматических соединений из метана весьма сложен, процесс протекает в несколько стадий.

Исследования неокислительной конверсии  $CH_4$  и природного газа (ПГ) в ароматические соединения, проводимые нами [5, 6] с использованием молибденсодержащих катализаторов, показали, что имеет место определенный индукционный период, в течение которого происходит поглощение значительного количества  $CH_4$  (или ПГ). В это время наблюдается образование только небольших количеств водорода и CO, а на поверхности катализатора образуются углеродсодержащие структуры различного строения. И лишь спустя некоторое время появляются ароматические соединения. Наличие индукционного периода в процессе неокислительной конверсии метана отмечается многими исследователями [7-21]. Длительность индукционного периода в зависимости от природы составляющих катализатора и условий проведения опыта колеблется от 0,5 до нескольких часов.

С помощью методов электронной микроскопии и дифракции электронов нами [5,6] показано, что дисперсность, структура и состояние активных центров на поверхности  $Mo/Al_2O_3+ZSM$  существенно зависят от количества молибдена в составе катализатора. Так, на поверхности 1%  $Mo/Al_2O_3+ZSM$  присутствуют небольшие скопления плотных частиц с  $D \approx 3,0-7,0$  нм и частицы с  $D \approx 20,0$  нм, имеющие признаки прямоугольной огранки, идентифицированные как  $\epsilon$ -  $MoO_3$  и  $MoO_2$  соответственно. Кроме того, на поверхности катализатора обнаружены скопления с диаметром от 7,0 до 200,0 нм, в состав которых входят частицы с диаметром  $\approx 10,0-30,0$  нм. Дисперсность

3%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM катализатора значительно выше: на его поверхности преобладают агрегаты с 3,0-5,0 нм, состоящие из более мелких частиц. Имеются также единичные образования размером 10,0-5,0 нм. С помощью дифракции электронов установлено, что на поверхности преобладает молибден, окисленный до 4<sup>x</sup> валентного состояния (MoO<sub>2</sub>). Увеличение концентрации молибдена в составе катализатора до 5% приводит к снижению дисперсности структур. Их дисперсность колеблется в пределах 30,0-50,0 нм. В состав этих структур входят MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>2,5</sub>(OH)<sub>0,5</sub> и Mo(Si,Al)<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>, Mo<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, Mo<sub>3</sub>Si, Al<sub>0,30</sub>MoO<sub>3</sub>, присутствие которых указывает на внедрение молибдена в кристаллическую структуру цеолита. Окисленные состояния молибдена в Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM катализаторах обнаружены и в работах [2-21].

В соответствии с широко распространенной точкой зрения индукционный период может соответствовать восстановлению MoO<sub>x</sub>-структур адсорбирующимся метаном в Mo<sub>2</sub>C и/или MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, т.е. в частицы, которые впоследствии станут активными центрами для ароматизации. [2].

Методами XAFS и ТГ/ДТА/масс-спектрометрии найдено, что нанесенный на цеолит молибден находится в окисленном состоянии и при адсорбции метана превращается в наночастицы карбида молибдена Mo<sub>2</sub>C (для связи Mo-C к.ч. = 1, R – 2,09 Å; для связи Mo-Mo к.ч. = 1; R = 2,98 Å). Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что наночастицы карбида молибдена тонко диспергированы на внешней поверхности и внутри кристаллитов HZSM-5 [22]

С использованием импульсной техники исследовали индукционный период ароматизации метана на Mo/HZSM-5 [7, 12]. Параллельно с этими исследованиями [12-20] показано, что во время индукционного периода происходит постепенное сокращение количества Mo<sup>6+</sup>-состояний. Углеродистые отложения, появляющиеся в результате разложения метана при его адсорбции, затем взаимодействуют с частично восстановленными состояниями молибдена, формируя активные центры реакции.

В обзоре [9] приводятся сведения об исследовании методами теории функционала плотности механизма адсорбции метана на катализаторе MoO<sub>2</sub>/HZSM-5. Согласно расчетам, при взаимодействии метана с активным центром сначала образуется адсорбционный комплекс (рисунок 1, а), который затем диссоциирует на метильный фрагмент и водород. В адсорбционном комплексе геометрия молекулы метана почти не изменяется, но происходит поляризация связей C – H. В переходном состоянии (рисунок 1, б) атом водорода метана (H<sub>dis</sub>) находится между атомом углерода и атомом кислорода, связанным с молибденом. Для этой структуры характерна одна мнимая частота 1406 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям Н–СН<sub>3</sub> и О–Н. При диссоциации водород взаимодействует с кислородом, образуя ОН-группу, а метильная группа образует связь с атомом молибдена. Группы ОН и СН<sub>3</sub> образуют ковалентные связи с атомом Мо, стабилизируя продукт присоединения метана (рисунок 1, с).

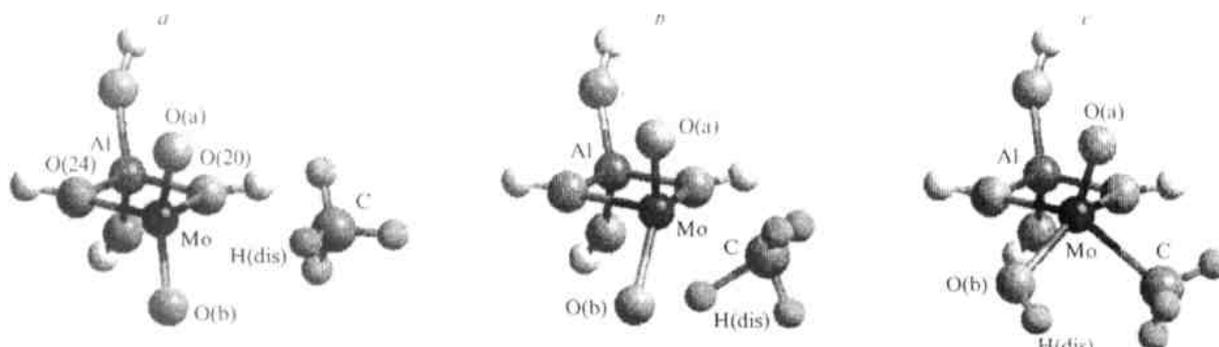


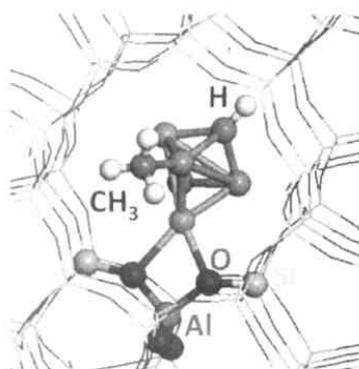
Рисунок 1 – Структуры кластерных моделей:

а – адсорбционный комплекс, б – переходное состояние, с- продукт присоединения метана

В работе [23] механизм активации метана на молибденсодержащих катализаторах был разработан на основе метода DFT. Предполагается, что метан активируется активном центре, состоящем из Mo-C пары поверхностных атомов (рисунок 2).

Активный центр расщепляет молекулу метана, адсорбированную из газовой фазы, одновременно стабилизируя фрагмент СН<sub>3</sub> на атоме молибдена и атом водорода на соседнем С-атоме

Рисунок 2 – Активация метана на  $\text{Mo}_4\text{C}_2$ -наночастице на поверхности ZSM-5



наночастицы. Этот механизм реакции был использован для сравнения активности наночастиц  $\text{Mo}_x\text{C}_y$ . Расчеты проводились для небольших кластерных моделей ZSM-5. Предварительные результаты показывают, что частицы  $\text{Mo}_2\text{C}$  с атомным отношением 2:1, имеют достаточно низкий активационный барьер, и, следовательно, более каталитически активны.

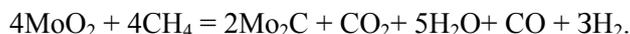
В обзоре [9] также сообщается, что активация метана происходит на Mo-содержащих центрах с выделением водорода в газовую фазу и образованием поверхностных частиц  $\text{CH}_x$ . Затем продукты их димеризации ( $\text{C}_2\text{H}_y$ ) олигомеризуются на БКЦ цеолита с образованием бензола и нафталина.

В ряде случаев на начальном этапе работы катализатора (индукционный период) происходит его активация (формирование активной фазы). На этом этапе оксид  $\text{MoO}_3$ , образовавшийся при прокаливании катализатора в окислительной атмосфере, восстанавливается с образованием карбида молибдена:



В соответствии с результатами [25], во время индукционного периода в начальной стадии реакции  $\text{MoO}_3$ , находящийся на поверхности и в каналах HZSM-5, сначала восстанавливается до  $\text{Mo}_2\text{C}$  и/или  $\text{MoO}_2$  метаном. Затем метан диссоциирует на Mo-активных центрах  $\text{Mo}_2\text{C}$ , образуя поверхностные разновидности углеродсодержащих частиц, таких как  $\text{CH}_x$ , которые олигомеризуются на ZSM-5-подложке, имеющей подходящие кислотные центры для получения ароматических углеводородов. Когда  $\text{MoO}_3$  начинает преобразовываться в  $\text{Mo}_2\text{C}$ , количество кислородсодержащих частиц, таких как  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , резко уменьшается (выход  $\text{CO}_2$  падает почти до нуля) и количество высших углеводородных продуктов постепенно увеличивается [25].

Исследование индукционного периода неокислительной конверсии метана методом TPSR показало [11], что восстановление оксида молибдена метаном протекает в две стадии:



Увеличение содержания молибдена приводит к повышению температуры восстановления оксида молибдена, что связано с наличием более крупных Mo-содержащих частиц, восстановление которых требует более жестких условий. На поверхности работающего катализатора методом РФЭС *in situ* по-прежнему сосуществуют  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{MoO}_3$  [26].

Авторы [27, 28] считают, в активации участвуют кислотные центры цеолита, входящего в состав катализатора. Так же полагают, что индукционный период лимитируется наиболее медленной стадией



Затем имеет место квазиравновесное образование этилена с последующей рекомбинацией его в бензол по реакции  $3\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$ , более тяжелые ароматические углеводороды и необратимое образование углерода, отравляющего катализатор (рисунок 3):

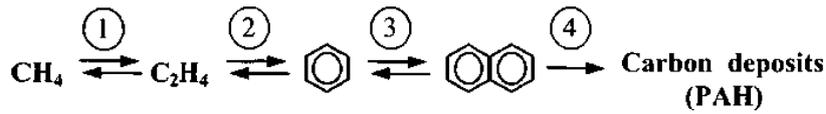


Рисунок 3 – Схема основных этапов конверсии метана

В [29] также считают, что активация метана происходит на кислотных центрах катализатора (рисунок 4) с последующей дегидрогенизацией и образованием  $\text{CH}_3$ -фрагментов

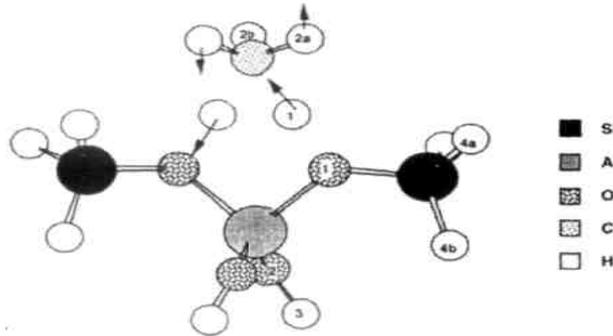


Рисунок 4 – Процесс адсорбции метана на кислотном центре катализатора. Стрелки указывают на основные направления векторов смещения вдоль координаты реакции

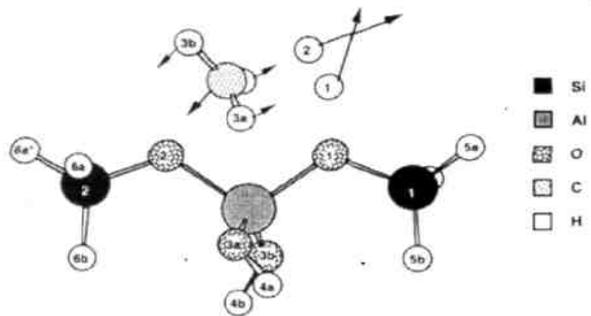


Рисунок 5 – Процесс дегидрогенизации метана на кислотном центре катализатора. Стрелки указывают на основные направления векторов смещения вдоль координаты реакции

Согласно схеме на рисунке 5 атом углерода координирован на базовом атоме кислорода ( $\text{O}_2$ ) кластера цеолита. В результате образуется комплекс  $\text{CH}_3$ -цеолит.

Бифункциональный механизм неокислительной конверсии метана на  $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$  катализаторах с участием  $\text{Mo}$ -содержащих центров и БКЦ является наиболее общепринятым в последних работах [11, 19, 20, 23, 30, 31]. В этом случае активация метана происходит на  $\text{Mo}$ -содержащих центрах с выделением водорода в газовую фазу и образованием  $(\text{CH}_x)$ -поверхностных частиц (рисунок 6, а). Затем продукты их димеризации ( $\text{C}_2\text{H}_y$ ) олигомеризуются на БКЦ цеолита с образованием бензола и нафталина (рисунок 6, б)

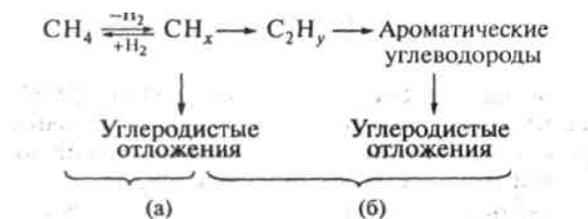
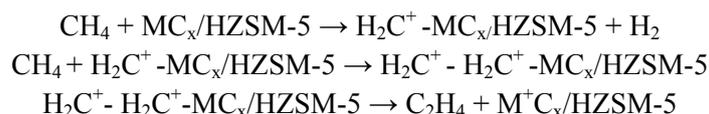


Рисунок 6 – Схема механизма реакции дегидроароматизации метана [30, 31]

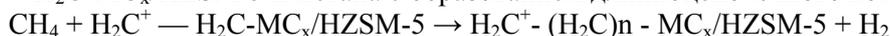
В обзоре [9] приведены предполагаемые схемы механизма активации метана:



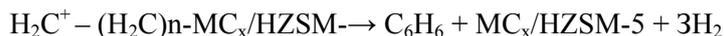
Образующийся этилен превращается в бензол в порах цеолита ZSM-5

$$3\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$$

Возможен альтернативный путь ароматизации, включающий процесс олигомеризации интермедиата  $\text{H}_2\text{C}^+ - \text{H}_2\text{C} - \text{MC}_x/\text{HZSM-5}$  и метана с образованием длинноцепочечного комплекса:



Далее в порах цеолита возможна ароматизация образующегося длинноцепочечного комплекса:



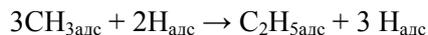
Однако следует отметить, что высокая кислотность катализаторов способствует усилению адсорбции  $\text{CH}_x$  и образованию длинноцепочечных углеводородных структур, но уменьшает селективность по ароматическим углеводородам.

Активация метана с последующим образованием связи C–C была изучена методом функционала плотности на поверхности (001) $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$ . Из четырех рассмотренных моделей для адсорбции молекулы метана на поверхности  $\text{Mo}_2\text{C}$  две являются стабильными и имеют одинаковые структуры с энергией адсорбции равной -289 кДж /моль. При этом метан диссоциативно адсорбируется с образованием частиц  $\text{CH}_3$  и H [9].

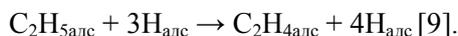
При адсорбции двух молекул метана каждая диссоциирует на  $\text{CH}_{3\text{адс}}$  и  $\text{H}_{\text{адс}}$  независимо друг от друга:



При сближении двух метильных фрагментов формируется связь C–C и образуются поверхностные частицы  $\text{H}_{\text{адс}}$  и  $\text{C}_2\text{H}_{5\text{адс}}$ :



Отщепление одного из атомов водорода частицы  $\text{C}_2\text{H}_{4\text{адс}}$  приводит к образованию  $\text{C}_2\text{H}_4$ , связанного с  $\text{Mo}_2\text{C}$  двумя связями:



Исходя из анализа экспериментально полученных кинетических зависимостей и литературных данных, авторами [32] предложена следующая совокупность химических реакций, протекающих при неокислительной конверсии природного газа в ароматические углеводы: дегидрирования, крекинга, олигомеризации, диспропорционирования, дегидроциклизации, дегидро-циклоолигомеризации (ароматизации), алкилирования, конденсации и коксообразования, которые представлены в следующем общем виде (рисунок 9):

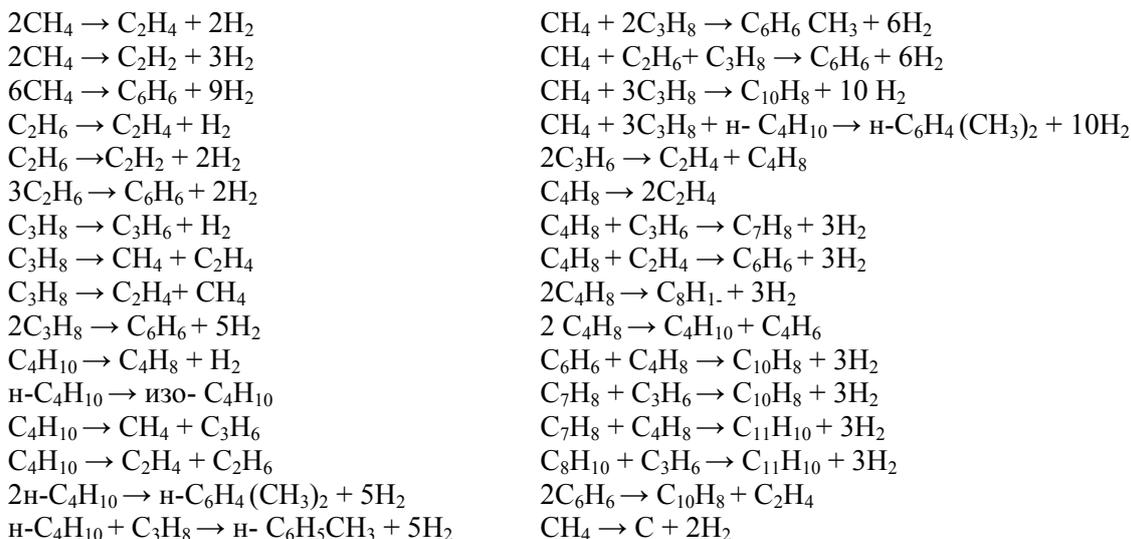


Рисунок 9 – Схема механизма превращения компонентов природного газа в условиях его неокислительной конверсии

Таким образом, Mo/ZSM-5 катализатор конверсии метана имеет бифункциональную природу: активация молекулы метана происходит на активных центрах, содержащих металл, а дальнейшие превращения промежуточных продуктов протекают с участием кислотных центров самого цеолита

Следует отметить, что в настоящее время в процессе неокислительной конверсии метана и природного газа используют преимущественно биметаллические молибденсодержащие катализаторы Mo-M/цеолит+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (M= Ni, W, Co и др.). Биметаллические цеолитсодержащие системы обладают полифункциональными свойствами, так как на активных центрах, содержащих частицы Mo, происходит активация молекул метана, на M-содержащих активных центрах – дегидрирование присутствующих в природном газе предельных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>, а также образующихся промежуточных продуктов, на кислотных центрах самого цеолита – олигомеризация и дегидроциклизация интермедиатов с образованием ароматических соединений. Вероятно, такое сочетание свойств высококремнеземного цеолита и вводимых в него металлов приводит к получению наиболее эффективного катализатора [6, 10, 33-38].

Согласно [38] роль металла промотора, по-видимому, связана со следующими функциями: во-первых, он регулирует степень восстановления MoO<sub>3</sub> по реакции  $M^{n+} + Mo^{6+} \leftrightarrow M^{m+} + Mo^{5+}$  и тем самым препятствует образованию малоактивной фазы Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; во-вторых, он снижает скорость образования кокса за счет своей повышенной гидрирующей способности. Например, в катализаторах Ni- Mo/ZSM-5 при контакте с метаном образуются частицы различной природы: кластеры Mo (размеры ~1 нм) внутри каналов цеолита, частицы карбида молибдена (5–30 нм) на внешней поверхности цеолита и частицы Ni-Mo-сплава, на которых в условиях реакции происходит рост углеродных нитей. Частицы Mo и Ni имеют размеры до 50 нм, хотя в катализаторе обнаружены и более мелкие частицы. Оксид молибдена (VI) имеет сравнительно низкую температуру плавления (795°C), вследствие чего на стадии прокаливания образцов при приготовлении катализаторов создается повышенное давление его паров. Конденсация паров MoO<sub>3</sub> приводит к проникновению молибдена во внутренние каналы цеолита и образованию дисперсных двумерных частиц, распределенных на поверхности цеолита. Вполне вероятно, что в ходе реакции с метаном при 750°C внутри каналов ZSM-5 формируются кластеры Mo-Ni/ Кроме того, при взаимодействии молибдена с частицами никеля на поверхности цеолита могут образоваться инициированные никелем частицы карбида Mo, а также частицы Ni-Mo-сплава различного состава (менее 5 ат % Ni), на которых происходит рост нитевидного углерода.

Ранее авторами [38] было показано, что кластеры внутри каналов обуславливают стабильную работу молибденсодержащих катализаторов и ароматизацию метана. При этом кластеры Mo активируют метан, а стадии превращения промежуточных продуктов в бензол идут на бренстедовских кислотных центрах цеолита или внутри каналов, или на его внешней поверхности

Исследования [5, 6] показали, что существенное значение для производительности катализатора имеет соотношение льюисовских и бренстедовских кислотных центров, структура каналов цеолита, состояние и расположение M-центров

Активность кислотных центров и дисперсность цеолитсодержащих катализаторов в значительной степени зависят от природы компонентов. Кислотные характеристики Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+HZSM катализатора исследованы методом температурно-программированной десорбции аммиака. Методом ТПД показано, что аммиак на монометаллическом молибденсодержащем катализаторе адсорбируется в трех формах. Слабо адсорбированный аммиак десорбируется с  $t_{max}=160^{\circ}C$ , более прочно связанный аммиак десорбируется при  $t_{max}= 200-350$  и  $450^{\circ}C$ . Количество их – 14,17, 6,49 и  $10,36 \cdot 10^{-4}$  моль NH<sub>3</sub>/г катализатора соответственно. Суммарная кислотность равна  $31,02 \cdot 10^{-4}$  моль NH<sub>3</sub>/г катализатора.

Введение кобальта в состав Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+HZSM меняет кислотные характеристики катализатора: температурные максимумы десорбции аммиака смещаются в область более высоких значений до 195, 220-370 и 460 °C. Количество NH<sub>3,адс</sub> составляет  $11,55 \cdot 10^{-4}$  (195°C),  $5,42 \cdot 10^{-4}$  (220-370°C), и  $9,88 \cdot 10^{-4}$  (460°C) моль NH<sub>3</sub>/г катализатора. Суммарное количество аммиака, десорбирующегося с поверхности Mo-Co /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+HZSM-катализатора, равно  $26,85 \cdot 10^{-4}$  моль NH<sub>3</sub>/г катализатора, т.е. несколько ниже, чем для Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+HZSM.

Эти результаты согласуются с данными ИК – спектроскопии молекулы-зонда CO. В ИК-спектрах оксида углерода, хемособранного на поверхности Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+HZSM катализатора

при 250°C, имеются п.п. 2155 и 2120  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к CO, линейно адсорбированному на  $\text{M}^{\text{nt}}$ -центрах, которые могут работать как льюисовские кислотные центры. При повышении температуры адсорбции CO на  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{HZSM}$  до 350 °C наблюдается смещение п.п. 2195, 2140  $\text{см}^{-1}$ .

В ИК-спектрах молекулы – зонда CO, хемосорбированной на поверхности биметаллического  $\text{Mo-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$  катализатора при 250°C, имеются интенсивные п.п. при 2150 и 2125  $\text{см}^{-1}$  – характеризующие линейную адсорбцию CO на  $\text{M}^{\text{nt}}$  - центрах. При повышении температуры адсорбции CO на  $\text{Mo-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{HZSM}$  до 350 °C происходит смещение п.п. до 2160 и 2135  $\text{см}^{-1}$ . и наблюдается снижение их интенсивности. После вакуумирования в ИК-спектре обнаружены п.п. 3600-3000, 2900-2800, 1600 и 1080  $\text{см}^{-1}$

Таким образом, модифицирование 3%  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 +\text{ZSM}$  - катализатора введением кобальта, меняет кислотные характеристики монометаллической системы, повышая активность и продолжительность времени стабильной работы в процессе неокислительной конверсии метана

Сравнение результатов, полученных при исследовании процесса ароматизации метана на монометаллическом 3%  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 +\text{ZSM}$  и биметаллическом 3%  $\text{Mo-0,5\%Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 +\text{ZSM}$  - катализаторах, показывает, что модифицирование монометаллического молибденсодержащего катализатора введением кобальта, повышает его активность и продолжительность времени стабильной работы.

В последнее время особое внимание уделяется исследованию природы углеродистых отложений, образующихся в процессе работы молибденсодержащих катализаторов. Общеизвестно, что зауглероживание катализаторов является главной причиной их дезактивации [39-43]. Во время адсорбции метана на поверхности катализатора в условиях его неокислительной конверсии образуются различные углеродсодержащие структуры.

Установлено [7], что часть углеродистых отложений связана с брэнстедовскими кислотными центрами цеолита, а другая часть – это углерод, ассоциированный с карбидом либо с иными соединениями молибдена, в которых молибден частично восстановлен.

Механизм образования углеродных нитей детально изучен в работе [39]. Показано, что частица металла или сплава при взаимодействии с углеводородом катализирует рост углерода через стадию образования мегастабильных карбидов на активном участке поверхности частицы. Распад карбида дает металл и атомы углерода, которые диффундируют к тыльной стороне частицы, где образуется графитоподобная фаза. Согласно этому механизму фронтальная поверхность частицы металла или сплава сохраняет каталитическую активность длительное время, несмотря на накопление углерода.

В основном различают несколько типов углеродистых отложений [30, 43]. Так, по данным РФЭС можно выделить три типа углерода. Это карбидный углерод в составе  $\text{Mo}_2\text{C}$  ( $\text{C}_{1s}$  282,7 eV), углерод ( $\text{C}_{1s}$  283,2 эВ) в составе углеродистых отложений предграфитного типа (sp тип, обедненный водородом) и углерод ( $\text{C}_{1s}$  284,6 эВ) в составе углеродистых отложений со структурой графита. Углеродистые отложения с преимущественно с SP-гибридизацией формируются на внешней поверхности цеолита, а графитный тип — внутри каналов цеолита. Во время процесса неокислительной конверсии метана, в основном, увеличивается количество углерода предграфитного типа с SP-гибридизацией. Углерод SP-типа постепенно захватывает как поверхности цеолита, так и фазу  $\text{Mo}_2\text{C}$  во время активации метана и отвечает за дезактивацию катализатора. Количество углеродистых отложений возрастает с увеличением продолжительности и температуры процесса. В ходе реакции происходит увеличение углеродистых отложений, локализованных на внешней поверхности цеолита. С увеличением продолжительности реакции содержание водорода в углеродистых отложениях снижается. Дезактивация катализатора усиливается.

Таким образом, с одной стороны, во время индукционного периода под воздействием реакционной среды формируется поверхность катализатора, т.е. устанавливается определенное окислительно-восстановительное равновесие компонентов активной фазы, стабилизируется структура и дисперсность центров, обеспечивающих активацию метана. С другой стороны, при хемосорбции метана (или компонентов природного газа) на активных центрах катализатора имеет место диссоциация его молекулы с образованием углерода и  $\text{C}_x\text{H}_y$ -фрагментов. Причем, углерод на поверхности молибденсодержащих катализаторов существует в нескольких формах, одни из которых блокируют кислотные центры в каналах цеолита, другие – восстанавливают кластеры металлов активной фазы и, в основном, локализуются на внешней поверхности цеолита.

Образование С-фрагментов осуществляется на наиболее активных центрах, блокируя диссоциативное направление адсорбции  $\text{CH}_4$  – молекул, при одновременном снижении конверсии метана, и способствует усилению ассоциативных процессов с образованием ароматических соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Lunsford J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century // *Catalysis Today*. - 2000. - Vol. 63. - P. 165–174.
- [2] Skutil L, Taniewski M. Some technological aspects of methane aromatization (direct and via oxidative coupling) // *Fuel Processing Technology*. - 2006. - Vol. 87. - P. 511–521.
- [3] Tushar V., Choudhary T.V., Aksoylu E. Nonoxidative activation of methane // *Catalysis reviews*. - 2003. - Vol. 45, № 1. - P. 151–203.
- [4] Госсен Л. П., Величкина Л. М. Экологические проблемы использования нефтегазовых запасов и получения высококачественных нефтепродуктов // *Нефтехимия*. - 2012. - Т. 52, -№ 2. - С. 154-158
- [5] Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Егизбаева Р.И., Комашко Л.В. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на монометаллических молибденосодержащих катализаторах // *Известия НАН РК. Серия химия и технология*. - 2013. - № 6. - С. 40-45.
- [6] Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Егизбаева Р.И., Шаповалов А.А. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mo-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторах, промотированных цеолитом ZSM // *Известия НАН РК. Серия химия и технология*. - 2013. - № 6. - С. 46-51
- [7] Jiang H., Wang L.S., Cui W., Xu Y.D. Study on the induction period of methane aromatization over  $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$ : partial reduction of Mo species and formation of carbonaceous deposit // *Catal. Lett.* - 1999. - Vol. 57. - P. 95–102.
- [8] Weckhuysen B.V., Wang D., Rosynek M.P., Lunsford J.H. Catalytic Conversion of Methane into Aromatic Hydrocarbons over Iron Oxide Loaded ZSM-5 Zeolites // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 1997. - Vol. 36, -№ 2. - P. 55-62.
- [9] Мамонов Н.А., Фадеева Е.В., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н., Кустов Л.М., Алхимов С.А. Металл-цеолитные катализаторы дегидроароматизации метана // *Успехи химии* - 2013. - Т. 82, № 6. - P. 567-585.
- [10] Vosmerikova A.V., Zaikovskii V.I., Kozlov V.V. Methane conversion into aromatic hydrocarbons over  $\text{Ag-Mo}/\text{ZSM-5}$  catalysts // *Reaction kinetics and catalysis letters*. - 2011. - Vol. 52, -№ 3. - P. 427-433.
- [11] Ma D., Shu Y.Y., Cheng M.J., Xu Y.D., Bao X.H. On the induction period of methane aromatization over Mo-based catalysts // *J. Catal.* - 2000. - Vol. 194. - P. 105–114
- [12] Solymosi F., Erdohelyi A., Szoke A. Dehydrogenation of methane on supported molybdenum oxides - formation of benzene from methane // *Catal. Lett.* - 1995. - Vol. 32. - P. 43-53.
- [13] Solymosi F., Szoke A., Cserenyi J. Conversion of methane to benzene over  $\text{Mo}_2\text{C}$  and  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$  catalysts // *Catal. Lett.* - 1996. - Vol. 39. - P. 157–161.
- [14] Szoke A., Solymosi F. Selective oxidation of methane to benzene over  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$  catalysts // *Appl. Catal. A-Gen.* - 1996. - Vol. 142. - P. 361–374.
- [15] Solymosi F., Cserenyi J., Szoke A., Bansagi T., Oszko A. Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-based catalysts // *J. Catal.* - 1997. - Vol. 165. - P. 150–161.
- [16] Solymosi F., Bugyi L., Oszko A., Horvath I. Generation and reactions of  $\text{CH}_2$  and  $\text{C}_2\text{H}_5$  species on  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(111)$  surface // *J. Catal.* - 1999. - Vol. 185. - P. 160–169.
- [17] Solymosi F., Bugyi L., Oszko A. Formation and reactions of  $\text{CH}_3$  species over  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(111)$  surface // *Catal. Lett.* - 1999 - Vol. 57. - P. 103–107.
- [18] Wang D.J., Lunsford J.H., Rosynek M.P. Catalytic conversion of methane to benzene over  $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$  // *Top. Catal.* - 1996. - Vol. 3. - P. 289–297.
- [19] Wang D.J., Lunsford J.H., Rosynek M.P. Characterization of a  $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$  catalyst for the conversion of methane to benzene // *J. Catal.* - 1997. - Vol. 169. - P. 347–358.
- [20] Weckhuysen B.M., Wang D.J., Rosynek M.P., Lunsford J.H. Conversion of methane to benzene over transition metal ion ZSM-5 zeolites - I. Catalytic Characterization // *J. Catal.* - 1998. - Vol. 175. - P. 338–346.]
- [21] Heng Liu, Jing Hu, Zhifang Li, Shujie Wu, Lulu Liu, Jingqi Giki, Qiubin Kan. Synthesis of zeolite IM-5 under rotating and static conditions and the catalytic performance of  $\text{Mo}/\text{H-IM-5}$  catalyst in methane non-oxidative aromatization // *Кинетика и катализ*. - 2013. - Т. 54. - № 4. - С.466-473
- [22] Шетиан Л., Линшенг В., Рюнтиро О., Масару И.: Дегидроароматизация метана в бензол и нафталин на бифункциональном катализаторе  $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$  в присутствии добавок  $\text{CO}/\text{CO}_2$  // *Кинетика и катализ*. - 2000. - Т. 41, № 1. - С.148-160
- [23] Gao J., Zheng Y., Joannis J., Tang Y., Wachs I.E., Podkolozin S.G. Structure of  $\text{Mo}_2\text{C}_x$  and  $\text{Mo}_4\text{C}_x$  molybdenum carbide nanoparticles and their anchoring site on ZSM-5 zeolite // *J. Phys. Chem.* -2014. -N 118. -P. 4670-4679
- [24] Ding W., Li S., Meitzner D., Iglesia E. Methane conversion to aromatics on  $\text{Mo}/\text{H-ZSMo}$ : Structure of molybdenum species in working catalysts // *J. Phys. Chem. B*. - 2001. Vol. 105. - № 2. -P. 506-513.
- [25] Bingsi L., Yong Y., Abdelhamid S. Non-oxidative dehydroaromatization of methane over Ga-promoted  $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$ -based catalysts // *Applied Catalysis A: General* - 2001. - Vol. 214. - P. 95-102
- [26] Chen H.Y., Tang S., Zhong Z.Y., Lin J., Tan K.L. XPS and FTIR Studies of  $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$  Catalysts for Nonoxidative Conversion of Methane to Aromatics // *Surface Review and Letters*. - 2001. - Vol. 8. -P. 627-63
- [27] Lin Li, . Borry R.W., Iglesia E. Design and optimization of catalysts and membrane reactors for the non-oxidative conversion of methane // *Chemical Engineering Science* - 2002. - Vol.57 - P. 4595-4604

- [28] Anggoro d.D., Amin N.A.S. Methane to Liquid Fuels over Metal Loaded HZSM-5 Catalyst// *J. of Sustainable Energy & Environment* – 2011. – № 2. - P.57-59
- [29] Blaszkowski S.R., Jansen A. P. J., Nascimento M. A. C., van Santen R. A. Density Functional Theory Calculations of the Transition States for Hydrogen Exchange and Dehydrogenation of Methane by a Brønsted Zeolitic Proton// *J. Phys. Chem.* - 1994, – Vol. 98, – P. 12938-12944
- [30] Исмагилов З.Р., Матус Б.В., Керженцев М.А., Цикоца Л.Т., Исмагилов И.З. Конверсия метана в ценные продукты в присутствии наноструктурированных Mo/ZSM-5- катализаторов // *Нефтехимия.* - 2011. - Т. 51, – № 3. - С. 186-198.
- [31] Ismagilov Z.R., Matus E.V., Tsikoza L.T. Direct conversion of methane on Mo/ZSM-5 catalysts to produce benzene and hydrogen: achievements and perspectives // *Energy Environ. Sci.*, – 2008, -№ 1, -P. 526-541
- [32] Восмери́кова Л. Н., Восмери́ков А.В. Изучение кинетических закономерностей превращения компонентов природного газа в ароматические углеводороды // *Нефтехимия* . – 2011. – №1. – С.34-37.
- [33] Кориби́цына Л. Л., Козлов В. В., Восмери́ков А. В. Неокислительная конверсия метана на Мо-содержащих цеолитах // *Известия Томского политехнического университета. Химия и химические технологии.* -2014. -Т. 325. -№ 3. С. 71-77.
- [34] Восмери́ков А.В., Ечевский Г.В., Кориби́цына Л.Л. Арбузова Н.В. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на W-содержащих пентасилах // *Кинетика и катализ.* - 2007. - Т. 48, № 3. - С. 432-437.
- [35] Восмери́кова Л. Н., Восмери́ков А.В., Ечевский Г.В. Превращение природного газа в жидкие продукты на биметаллических цеолитных катализаторах // *Химическая технология* – 2007.-Т. 8. -№ 12. – С.554-558
- [36] Восмери́кова Л. Н., Ечевский Г.В. Восмери́ков А.В.. Неокислительная конверсия природного газа в на W-содержащих цеолитах типа ZSM-5 // *Нефтепереработка и нефтехимия.* – 2008. - № 12.- С.34-39
- [37] Kusmiyatf, Amien N.A.S., Siswanto W.A.. Highly active W-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HZSM-5 catalyst for direct conversion of methane into aromatic // *Reaktor.* – 2007.-Vol. 11. – No.2, – P. 61-65
- [38] Восмери́ков А.В., Зайковский В.И., Кориби́цына Л.Л., Ечевский Г.В., Козлов В.В., Барбашин Я.Е., Журавков С.П. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на Ni-MO/ZSM-5 катализаторах // *Кинетика и катализ.* - 2009. - Т. 50, № 5. - С. 755-763.
- [39] Восмери́ков А.В., Зайковский В.И., Кориби́цына Л.Л., Козлов В.В., Арбузова Н.В., Журавков С.П. Исследование конверсии метана в ароматические углеводороды на катализаторах Ag-Mo/ZSM-5 // *Кинетика и катализ.* - 2011. - Т. 52, № 3. - С. 438-444.
- [40] Martins R. L., Schulmal M. Activation of Methane on NiO Nanoparticles with Different Morphologies // *Braz. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 25. – № 12. – P. 2399-2408.
- [41] Восмери́ков А.В., Ечевский Г.В., Кориби́цына Л.Л., Барбашин Я.Е. Дезактивация Мо-содержащих цеолитов в процессе неокислительной конверсии метана // *Кинетика и катализ.* - 2005. - Т. 46, -№ 5. - С. 769-772
- [42] Козлов В.В., Барбашин Я.Е., Кориби́цына Л.Л., Восмери́ков А.В., Ечевский Г.В. Исследование дезактивации W/H-ZSM-5 катализатора в процессе дегидроароматизации метана // *Нефтехимия и нефтепереработка.* – 2007. - № 8. – С.32-35.
- [43] Weckhuysen B.M., Rosynek M.P., Lunford J.H. Characterization of surface carbon formed during the conversion of methane to benzene over Mo/H-ZSM-5 catalysts // *Catal. Lett.* – 1998. N 52. – P. 31-36].

## REFERENCES

- [1] Lunsford J. H. *J.Catalysis Today.* **2000**, 63, 165–174. (in Eng).
- [2] Skutil L, Taniewski M. *J. Fuel Processing Technology.* **2006**, 87, 511–521. (in Eng).
- [3] Tushar V., Choudhary T.V., Aksoylu E. *J. Catalysis reviews.* **2003**, 45, 1, P. 151–203. (in Eng).
- [4] Hossen L.P., Velichkina L.M. *J. Neftekhimia.* **2012**, 52, 2, 154-158. (in Eng).
- [5] Tukhtin B., Shapovalova L.B., Egizbaeva R.I., Komashko L.V. *J. Izvestia NAN RK, seria himia i tehnologia*, **2013**, 6, 40-45. (in Russ).
- [6] Tukhtin B., Shapovalova L.B., Egizbaeva R.I., Shapovalov A.A. *J. Izvestia NAN RK, seria himia i tehnologia.* **2013**, 6, 46-51. (in Russ).
- [7] Jiang H., Wang L.S., Cui W., Xu Y.D. *J. Catal. Lett.* **1999**, 57, 95–102. (in Eng).
- [8] Weckhuysen B.V., Wang D., Rosynek M.P., Lunsford J.H. *J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2, 55-62. (in Eng).
- [9] Mamonov N.A., Fadeeva E.V., Grigoriev D.A., Mihailov M.N., Kustov L.M., Alhimov C.A. *J.Uspehi himii.* **2013**, 82, 6, 567-585. (in Russ).
- [10] Vosmerikova A.V., Zaikovskii V.I., Kozlov V.V. *J.Reaction kinetics and catalysis letters.* **2011**, 52, 3, 427-433. (in Eng).
- [11] Ma D., Shu Y.Y., Cheng M.J., Xu Y.D., Bao X.H. *J. Catal.* **2000**, 194, 105–114 (in Eng).
- [12] Solymosi F., Erdohelyi A., Szoke A. *J.Catal. Lett.* **1995**, 32, 43-53. (in Eng).
- [13] Solymosi F., Szoke A., Cserenyi J. *J.Catal. Lett.* **1996**, 39, 157–161. (in Eng).
- [14] Szoke A., Solymosi F. *J. Appl. Catal. A-Gen.* **1996**, 142, 361–374. (in Eng).
- [15] Solymosi F., Cserenyi J., Szoke A., Bansagi T., Oszko A. *J. Catal.* **1997**, 165, 150–161. (in Eng).
- [16] Solymosi F., Bugyi L., Oszko A., Horvath I. *J. Catal.* **1999**, 185, 160–169. (in Eng).
- [17] Solymosi F., Bugyi L., Oszko A. *J.Catal. Lett.* **1999**, 57, 103–107. (in Eng).
- [18] Wang D.J., Lunsford J.H., Rosynek M.P. *J.Top. Catal.* **1996**, 3, 289–297. (in Eng).
- [19] Wang D.J., Lunsford J.H., Rosynek M.P. *J. Catal.* **1997**, 169,347–358. (in Eng).
- [20] Weckhuysen B.M., Wang D.J., Rosynek M.P., Lunsford J.H. *J. Catal.* **1998**, 175, 338–346. (in Eng).
- [21] Heng L., Jing H., Zhifang L., Shujie W., Lulu Liu, Jingqi G., Qiubin K. *Kinetika i kataliz.* **2013**, 54, 4, 466-473 (in Russ).
- [22] Shetian L., Lisheng V., Runtiro O., Masaru I. *Kinetika i kataliz.* **2000**, 41, 1, 148-160 (in Russ).
- [23] Gao J., Zheng Y., Joannis J., Tang Y., Wachs I.E., Podkolozin S.G. *J.Phys. Chem.* **2014**, 118, 4670-4679

- [24] Ding W., Li S., Meitzner D., Iglesia E. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 2, 506-513. (in Eng).
- [25] Bingsi L., Yong Y., Abdelhamid S. *J. Applied Catalysis A: General.* **2001**, 214, 95-102 (in Eng).
- [26] Chen H.Y., Tang S., Zhong Z.Y., Lin J., Tan K.L. *J. Surface Review and Letters.* **2001**, 8, 627-634 (in Eng).
- [27] Lin Li., Borry R.W., Iglesia E.. *J. Chemical Engineering Science.* **2002**, 57, 4595-4604. (in Eng).
- [28] Anggoro d.D., Amin N.A.S.. *J. of Sustainable Energy & Environment*, 2011, 2, 57-59. (in Eng).
- [29] Blaszkowski S. R., Jansen A. P. J., Nascimento M. A. C., van Santen R. A.. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 12938-12944. (in Eng).
- [30] Ismagilov Z.R., Matus E.V., Kerjensev M.A., Tsikoza L.T. *J. Nefehimia.* **2011**, 51, 3, 186-198. (in Russ).
- [31] Ismagilov Z.R., Matus E.V., Tsikoza L.T. *J. Energy Environ. Sci.*, **2008**, 1, 526-541. (in Eng).
- [32] Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.V., *J. Nefehimia.* **2011**, 1, 34-37. (in Russ).
- [33] Korobisina L.L., Kozlov V.V., Vosmerikov A.V.. *J. Izvestia Tomskogo politehnicheskogo universiteta/ Himia i himichskie tehnologii.* **2014**, 325, 3, 71-77 (in Russ).
- [34] Vosmerikov A.V., Echevskii G.V., Korobisina L.L., Arbuzova N.V. *J. Kinetika i kataliz.* **2007**, 48, 3, 432-437. (in Russ).
- [35] Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.V., Echevskii G.V., *J. Himichskaja tehnologia.* **2007**, 8, 12, 554-558. (in Russ).
- [36] Vosmerikova L.N., Echevskii G.V., Vosmerikova A.V.. *J. Nefehimia i neftepererabotka.* **2008**, 12, 34-39. (in Russ).
- [37] Kusmiyatf, Amien N.A.S., W.A. Siswanto W.A.. *J. Reaktor.* 2007, 11,2, 61-65. (in Eng).
- [38] Vosmerikov A.V., Zaikovskii V.I., Korobisina L.L., Echevskii G.V., Kozlov V.V., Barbashin A. E., Juravkov S.P. *J. Kinetika i kataliz.* **2009**, 50, 5, 755-763. (in Russ).
- [39] Vosmerikov A.V., Zaikovskii V.I., Korobisina L.L., Kozlov V.V. Arbuzova N.V., Juravkov S.P.. *J. Kinetika i kataliz.* **2011**, 52, 3, 438-444. (in Russ).
- [40] Martins R. L., Schmal M. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, 25, 12, 2399-2408. (in Eng).
- [41] Vosmerikov A.V., Echevskii G.V., Korobisina L.L., Barbashin A. E.. *Kinetika i kataliz.* **2005**, 46, 5, 769-772. (in Russ).
- [42] Kozlov V.V., Barbashin A. E., Korobisina L.L., Vosmerikov A.V., Echevskii G.V. *Nefehimia i neftepererabotka.* **2007**, 8, 32-35. (in Russ).
- [43] Weckhuysen B.M., Rosynek M.P., Lunford J.H. *J. Catal. Lett.* **1998**, 52, 31-36. (in Eng).

## МОЛИБДЕНҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ТАБИҒИ ГАЗ БЕН МЕТАНДЫ АРОМАТТЫ КӨМІРСУТЕКТЕРГЕ ТОТЫҚТЫРМАЙ КОНВЕРСИЯЛАУДЫҢ МЕХАНИЗМІ

Б. Т. Туктин, Л. Б. Шаповалова

Д. В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** механизм, метан, табиғи газ, ароматты көмірсутектер, катализатор.

**Аннотация.** Берілген әдеби шолуда ғылыми әдебиеттерде қамтылатын молибденқұрамды катализаторларда табиғи газ бен метаннан тотықтырмай ароматты көмірсутектерді алу реакциясының механизмі, олардың құрылымы активті орталықтарының жағдайы, промоторланған металдың рөлі, қышқылдық ортаның әсері, индукциялық периодтың пайда болу себебі, көміртекті түзілімдердің табиғаты және т.б. мағлұматтар ұсынылған.

Атап айтқанда молибденқұрамды катализаторлар метанды конверсиялау процесінде бифункционалды қасиеті бар екендігі көрсетілді: металл бар активті орталықта метан молекуласын активтендіру, ал аралық өнімдердің өзгеріске ұшырауы цеолиттің қышқылдық ортасының қатысуымен өтеді.

Бір жағынан қарағанда индукция кезінде реакциялық ортаның әсерінен катализатордың беткі қабаты құрылады, яғни белсенді фаза компоненттерінің белгілі тотығу-тотықсыздану тепе-теңдігі қалыптасады, метанды активтендіруді қамтамасыз ететін құрылым мен дисперсті орта тұрақтандырылады. Басқа жағынан метанның немесе табиғи газдың компоненттерінің катализаторлардың активті орталықтарында хемосорбциясы кезінде молекулаларының диссоциациялануы көміртегі және  $C_xU_y$ -фрагменті түзілуі орын алады. Молибденқұрамды катализаторлардың беткі қабатында көміртегі бірнеше қалыпта болады, бірқатары цеолиттің түтігіндегі қышқылдық ортаны жапса, басқалары металдардың активті фазасын қалпына келтіреді, негізінде цеолиттің сыртқы беткі қабатында орналасады.

С-фрагментінің түзілуі активті орталықтарда  $CH_4$ -молекулаларының адсорбциясының диссоциациялану бағытын жабу арқылы жүзеге асады, метан конверсиясының төмендеуі бір уақытта және ассоциациялық процестердің көбеюіне ароматты қосылыстардың түзілуіне әкеледі.

Поступила 03.12.2015г.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 41 – 47

**DEVELOPMENT OF GAS-GENERATING DEFLAGRATION  
PYROTECHNIC COMPOSITION FOR THE DESTRUCTION  
OF REINFORCED CONCRETE BLOCKS****Z. A. Mansurov<sup>1</sup>, M. I. Tulepov<sup>1</sup>, Y. V. Kazakov<sup>1</sup>, A. N. Djubanshkalieva<sup>1</sup>,  
D. A. Baiseitov<sup>1</sup>, A. N. Temirgalieva<sup>1</sup>, Alan B. Dalton<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,<sup>2</sup>University of Surrey, Department of Physics, Guildford, Surrey GU27XH, United Kingdom.

E-mail: acel-@mail.ru; dauren\_b91@mail.ru

**Keywords:** combustion, smokeless powder, colloxylin, pyrotechnic composition.

**Abstract.** Fordamage or cracking hard objects (reinforced or reinforced concrete blocks) in the construction of the subway, building of tunnels type of block stone or rockblocks gently in order to avoid the disadvantages associated with the use of conventional explosives it can be used reaction of deflagration combustion that is rapid combustion specially selected fuel. The burning rate of the deflagration reaction is around 340 mm/sec, lower than that of the explosive, the explosive substance involved in the reaction with the combustion velocity of detonation speed of sound. To destroy objects abore-holesis drilled along the line of the planned separation, with addition into drilled holes charges of liquid and solid pyrotechnic oxidants and combustible additives. For break reinforced concrete constructions pyrotechnic composition based on smokeless powder, magnesium, colloxylin and alkali metal nitrate was developed at Institute Combustion Problems working in a low-speed detonation. Mixture of smokeless powder and magnesium in various proportions was taken as a basis of gas-generating composition. In order to impart required properties alkali metal nitrate was added to the mixture of smokeless powder-Mg-colloxylin. Colloxylin was taken as a cementitious component and was added to composition for reducing burning rate. The mixture was molded and subjected for drying at temperature 25°C for 168 hours. Flash point of composition was determined by thermocouple method, it is 78°C. After reaction qualitative and quantitative analysis of released in the process of combustion of gases was determined by the method of gas chromatography. Developed composition smokeless powder-Mg-colloxylin has good gas generating properties.

**РАЗРАБОТКА ГАЗОГЕНЕРАТОРНОГО  
ДЕФЛАГРАЦИОННОГО ПИРОТЕХНИЧЕСКОГО СОСТАВА  
ДЛЯ РАЗРУШЕНИЯ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ БЛОКОВ****З. А. Мансуров<sup>1</sup>, М. И. Тулепов<sup>1</sup>, Ю. В. Казаков<sup>1</sup>, А. Н. Джубаншкалиева<sup>1</sup>,  
Д. А. Байсейтов<sup>1</sup>, А. Н. Темиргалиева<sup>1</sup>, Алан Б. Дальтон<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,<sup>2</sup>Суррейский Университет, Физический Факультет, Гилдфорд, СуррейGU27XH, Великобритания**Ключевые слова:** горение, бездымный порох, коллоксилин, пиротехнический состав.

**Аннотация.** Для разрушения или раскалывания жестких объектов (бетонных или железобетонных блоков) при строительстве метро, туннелестроении, блочного камня или скальных блоков в щадящем режиме с целью избежать недостатков, связанных с использованием обычных взрывчатых веществ, может быть использована реакция дефлаграционного горения, то есть быстрого сгорания специальным образом подобранных пиротехнических составов. Скорость горения в реакции дефлаграции находится в пределах 340 м/с ниже, чем у взрывчатых веществ при низкоскоростной детонации. Для разрушения объекта пробуриваются шпуры вдоль линии планируемого отрыва, с вводом в пробуренные шпуры зарядов жидких и твердых пиро-

технических окислителей и горючих добавок. Для разрушения железобетонных конструкций в Институте проблем горения был разработан пиротехнический состав на основе бездымного пороха, магния, коллоксилина и нитрата щелочного металла, работающего в режиме низкоскоростной детонации. В качестве основы газогенерирующего состава была взята смесь бездымного пороха и магния в различных пропорциях. Для придания требуемых свойств в состав бездымный порошок – Mg – коллоксилин был введен нитрат щелочного металла. В качестве вяжущего и для снижения скорости горения в состав был введен коллоксилин. Смесь формовали и подвергли сушке при температуре 25°C в течение 168 часов. Методом термопары была выявлена температура вспышки состава, которая равна 78°C. После реакции методом газовой хроматографии был определен качественный и количественный анализ выделившихся в процессе горения газов. Разработанный состав бездымный порошок – Mg – коллоксилин-MeNO<sub>3</sub> обладает приемлемыми газогенерирующими свойствами.

Вследствие увеличения объемов строительных работ в Казахстане в условиях "уплотнительной" застройки-разборки старых железобетонных конструкций, а также для строительных и демонтажных работ в условиях мерзлоты в зимний период времени на севере Казахстана и на юге в горной местности, когда воздействие сейсмических или воздушных ударных волн, присущих промышленным взрывчатым веществам, появляется необходимость во внедрении "тихих", несейсмичных технологий [1].

Для этих целей применяются газогенераторные химические патроны (ГХП) [2-13].

В газогенераторных патронах используются взрывчатые вещества в смеси с окислителем (например, NoneX – это смесь бездымного пороха с аммиачной селитрой). Процесс использования этих зарядов представляет собой не детонацию, а дефлаграционное горение, не создающую дробления и ударных волн [14].

Выбор компонентов был обусловлен различными факторами. Как известно из литературы, для горения бездымного пороха не требуется дополнительный кислород, магний и нитрат щелочного металла увеличивают энергетические характеристики пиросостава, а горение коллоксилина происходит при скоростях равные скоростям дефлаграции. Явление дефлаграции может быть использовано в газогенераторах, где необходима, сравнительно с детонацией, невысокая скорость нарастания давления [15, 16].

В процессе строительных, копательных, демонтажных работ целесообразным будет применение газогенераторных патронов, принцип действия которых относительно прост: при инициировании происходит скоростное сгорание газогенерирующей смеси с выделением большого количества газов, которые создают необходимые для откола монолита усилия по линиям концентрации напряжений (по линии шпуров) [17-20].

### Экспериментальная часть

Нами исследовались различные составы, горения которых переходило в низкоскоростную детонацию. Для снижения скорости горения в газогенерирующий состав был введен коллоксилин. В результате исследований был разработан пиротехнический состав: Магний = 50%, Порох бездымный = 30%, Коллоксилин = 20%. Результаты исследований показаны на рисунке 1.

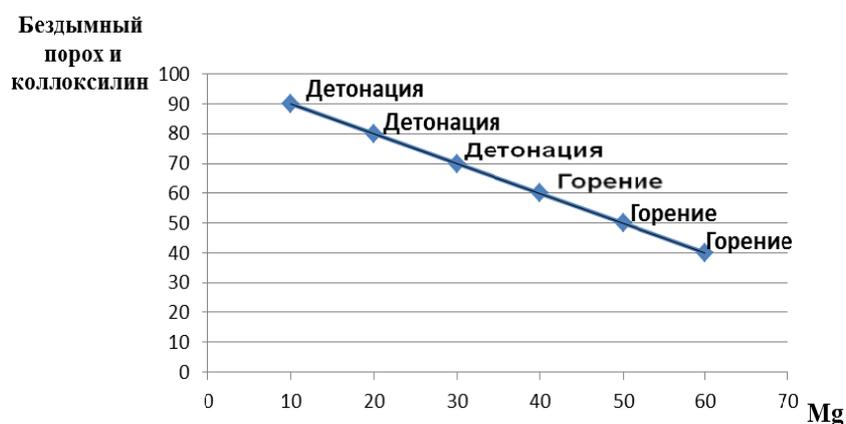


Рисунок 1 – Результаты исследований зависимости процентного соотношения горючего и окислителей

Результаты также сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты исследований зависимости процентного соотношения горючего и окислителей

№ п/п	Магний металлический, %	Бездымный порошок и коллоксилин, %	Результаты
1	10	45+45	Детонация
2	20	45+35	Детонация
3	30	35+35	Детонация
4	35	30+35	Горение
5	40	30+30	Горение
6	50	30+20	Горение
7	60	20+20	Горение

Как видно из рисунка 1 и таблицы 1, в зависимости от процентного соотношения компонентов в смеси были получены различные результаты. Детонация происходила при содержании 10% магния и 90% пороха и коллоксилина в сумме.

Требуемые физико-химические параметры горения происходили при 50% содержании магния металлического и 30 % содержании пороха бездымного и 20 % коллоксилина.

**Описание экспериментов.** При исследованиях в качестве основы газогенерирующего состава была взята смесь бездымного пороха и магния в различных пропорциях. Для определения соотношения бездымного пороха и Mg для составления основы газогенераторной смеси бездымный порошок и Mg были взяты в следующих соотношениях соответственно: 1:1, 7:3, 1:9. В результате горение состава №1 сопровождалось ярким световым эффектом, реакция прошла энергично. Горение состава №2 было энергичным, но свечения было меньше. Горение состава №3 было хуже, чем в случае №1 и №2. Оптимальным соотношением бездымного пороха и Mg было принято соотношение 1:1. Для придания требуемых свойств в состав бездымный порошок – Mg – коллоксилин был введен нитрат щелочного металла. Коллоксилин использовался как вяжущее и придавал составу водоустойчивость. Смесь формовали и подвергли сушке при температуре 25°C в течение 168 часов. Соотношение компонентов состава следующее:

Компонент	масс., %
Бездымный порошок	25
Mg	25
Коллоксилин	25
MeNO <sub>3</sub>	25

Данный состав горит лучше, чем предыдущий (без нитрата металла). Для проверки окислительных способностей состава был изготовлен состав MeNO<sub>3</sub> : Mg : бездымный порошок в соотношении 1:1:1. Смесь детонировала. На рисунке 2 приведена фотография процесса детонации состава.



Рисунок 2 – Горение пирособстава в режиме детонации

### Результаты и их обсуждения

Методом термопары была выявлена температура вспышки состава, которая равна 78°C. Методом газовой хроматографии был проведен качественный и количественный анализ выделившихся в процессе горения газов, данные которых приведены в таблицах 2, 3 и на рисунке 3 по органическим составляющим, и в таблицах 4, 5 и на рисунке 4 по неорганическим составляющим.

Таблица 2 – Расчет по компонентам органических газов

Время, мин	Компонент	Площадь	Высота	Концентрация	Единица концентрации	Кол-во
2,666	Метан	0,560	1,737	0,000000	мл	1
3,071	Этан	28,701	11,960	0,000011	мл	1
3,248	Этилен	2,282	1,316	0,000001	мл	1
3,399	Пропан	28,564	11,648	0,000006	мл	1
5,039	Изобутан	18,043	5,584	0,000003	мл	1
6,026	Бутан	22,704	5,925	0,000003	мл	1

Таблица 3 – Расчет по группам органических газов

Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Единица концентрации	Количество компонентов
	101,383	38,169	0,000024	Мл	6

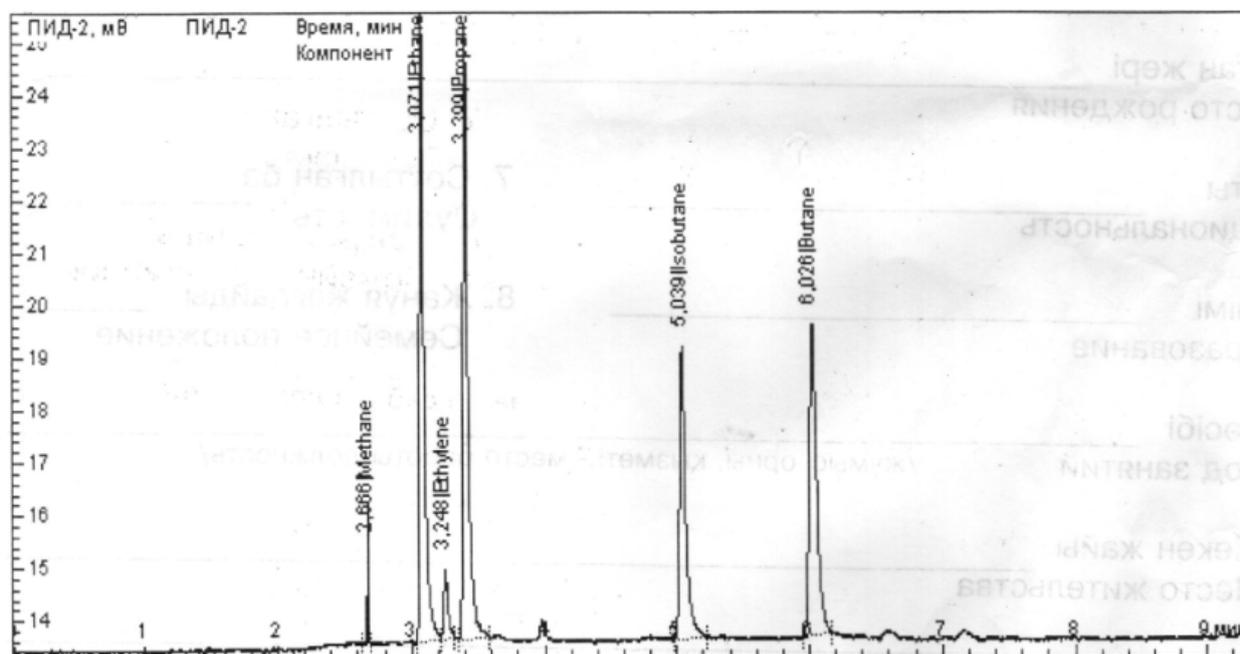


Рисунок 3 – Хроматограмма органических газов, выделившихся в процессе горения

Таблица 4 – Расчет по компонентам неорганических газов

Время, мин	Компонент	Площадь	Высота	Концентрация	Единица концентрации	Кол-во
2,0000	Азот	39018,163	2117,056	0,77180	мл	1
1,186	Водород	13,953	1,902	0,04715	мл	1
1,693	Кислород	8778,712	1011,930	0,17007	мл	1

Таблица 5 – Расчет по группам неорганических газов

Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Единица концентрации	Количество компонентов
	47810,827	3130,899	0,98902	Мл	3

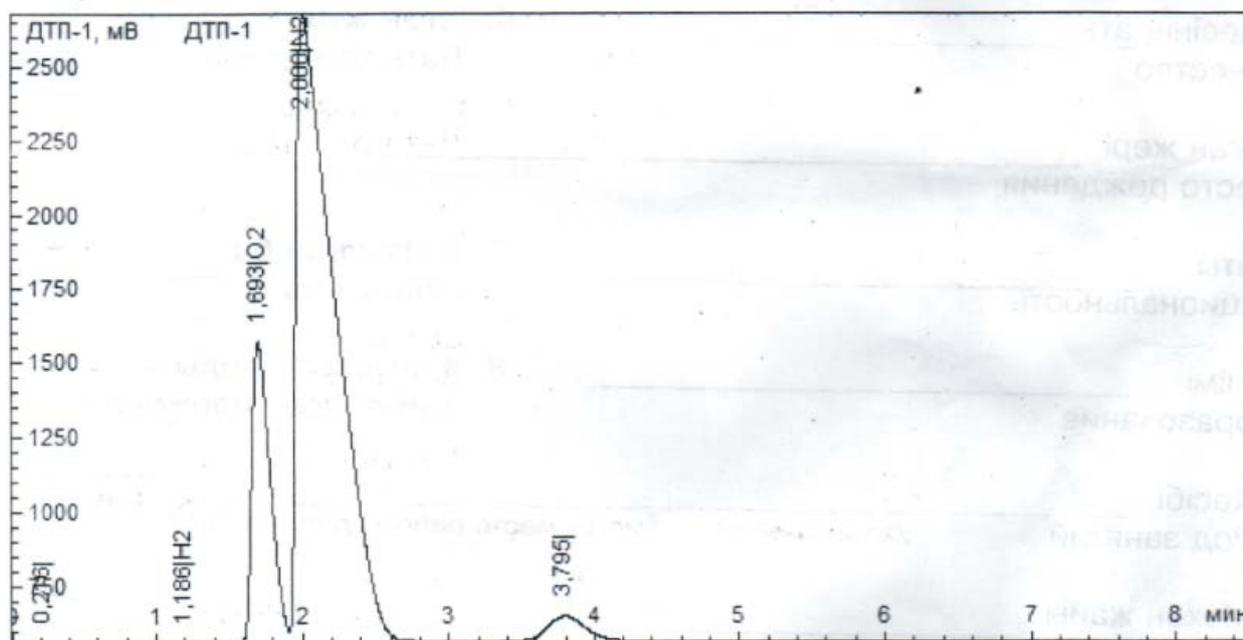
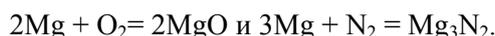


Рисунок 4 – Хромотограмма неорганических газов, выделившихся в процессе горения

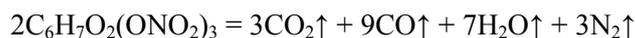
Из данных газовой хроматографии следует, что выброс вредных газов незначителен, таким образом можно сказать, что данный газогенераторный состав относительно безопасен с экологической точки зрения. По продуктам горения можно приблизительно описать процесс горения пиротехнического состава нижеприведенными химическими реакциями. Температура горения магния – 2200°C. Одновременно образуется и нитрид магния:



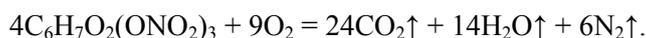
При сильном нагревании (выше 500-600°C) нитраты щелочных металлов разлагаются с выделением кислорода:  $2\text{MeNO}_3 = 2\text{MeNO}_2 + \text{O}_2\uparrow$  или с выделением кислорода и диоксида азота:



Основным компонентом бездымного пороха и коллоксилина является нитроцеллюлоза. Теплота сгорания пироксилиновых порохов около 3250-4000 кДж/кг, температура горения 2500-3100 К.



на воздухе будет проходить дожигание и уравнение будет выглядеть так:



**Заключение.** Разработанный химический газогенераторный состав: бездымный порох – Mg – коллоксилин- $\text{MeNO}_3$ , обладающий приемлемыми газогенерирующими свойствами, мощности, которой достаточно для разрушения железобетонных блоков при прочности бетона 30 МПа. Состав безопасен с экологической точки зрения и может применяться для разрушения твердых тел в стесненных условиях города.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Природный камень. Добыча блочного и стенового камня: Учебное пособие / Ю. Г. Карасев, Н. Т. Бака; Санкт-Петербургский горный ин-т. СПб., 1997. – 428 с.
- [2] Патент на изобретение RU № 2456443/ 20, 20.07.2012.
- [3] Патент на изобретение RU № 2423339/19, 10.07.2011.
- [4] Патент на изобретение KZ № 13338 / 8, 15.08.2003.
- [5] Патент на изобретение RU № 2138630/27, 27.09.1999.
- [6] Патент на изобретение RU № 2139423/ 10.10.1999.
- [7] Патент на изобретение KZ № 13446/ 9, 15.09.2003.
- [8] Патент на изобретение RU № 2075597/ 20.03.1997.
- [9] Алтухов О.И. Термодинамический расчет температуры и состава продуктов горения пиротехнических газогенерирующих зарядов для наддува порошковых огнетушителей [Текст] О.И.Алтухов, В.В.Фрыгин // Вестн. Сам. гос. техн.ун. Сер.физ.-мат.науки, №3, 2011. С.143-148.
- [10] Алтухов О.И. Горение пиротехнических газогенерирующих составов и разработка устройств для средств пожаротушения [Текст] / Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук, Самара, 2012.
- [11] Березуев Ю.А., Евграфов Л.В., Кундышев М.В. ГДШ – перспективный инструмент для проведения уникальных строительно-демонтажных работ // Физические процессы горного производства, Вестник КПДУ им. Михаила Остроградского. -2007. -Т.5, часть 1.-С. 101-103.
- [12] Березуев Ю.А., Ейбог М.А., Курузов Б.Н., Митрофанов А.Г. Новые средства и технологии отделения от массива и пассивировки блочного камня // Сбор.матер.междунар-практ.конф. «Горное дело-2000». Промышленная безопасность и эффективность новых технологий в горном деле. – М.: МГГУ, 2000. – С.572-576.
- [13] Березуев Ю.А., Головин Е.В., Заярный В.П., Кундышев М.В. Газогенератор давления шпуровой – сейсмобезопасная экологичная технология демонтажа //Современные ресурсоэнергосберегающие технологии горного производства. – 2011.-Выпуск 2. –С. 78-85.
- [14] Газогенератор давления шпуровой ТУ 7275 -002-46242932-2002, С-Пб., НПК «Контех», 2002.
- [15] Газогенератор хлоратный патронированный (ТУ 7275-001-55254696-03), 2003.
- [16] Агафонов Н.Н. Щадящие технологии добычи ценного кристалло-сырья. / Учебное методическое пособие, М.: Недра, 1993 г.
- [17] Котов Л.Р., Куценко Г.П., Кулакевич Я.С. Шланговые заряды для раскалывания гранитных блоков. Москва, 7-11.09.1999.
- [18] Лигоцкий Д.Н. Потери гранита при добыче и обработке. - Проблемы теории проектирования карьеров. Межвуз. сб. науч. тр., 1995, С.-Петербург. С.75-76.
- [19] Горст А.Г. Пороха и взрывчатые вещества / А.Г. Горст. – М.: Оборонгиз, 1957. – 181 с.
- [20] Ганопольский М.И. Методы введения взрывных работ. Специальные взрывные работы // Взрывное дело.- М.:Издательство МГГУ, 2007. –С. 281-282.

REFERENCES

- [1] Natural stone. Extraction of block and wall stone: *Y.G.Karasev, N.T.Baka; St.Petersburg mining institute. Spb, 1997.* 428 p.(in Russ.).
- [2] Patent RU № 2456443/ 20, 20.07.2012.
- [3] Patent RU RU № 2423339/19, 10.07.2011.
- [4] Patent KZ № 13338 / 8, 15.08.2003.
- [5] Patent RU № 2138630/27, 27.09.1999.
- [6] Patent RU № 2139423/ 10.10.1999.
- [7] Patent KZ № 13446/ 9, 15.09.2003.
- [8] Patent RU № 2075597/ 20.03.1997.
- [9] Altuhov O.I. *Vestnik Sam.gos.teh.un, Ser.fiz-mat nauki, 2011, 3, 143-148.* (in Russ.).
- [10] Altuhov O.I. *Avtoreferat dissertatsii na soiskanie uchenoi stepeni kandidata himicheskikh nauk, Samara, 2012.* (in Russ.).
- [11] Berezuev Y.A., Evgrafov L.V., Kundyshev M.V. *Fizicheskie protsessi gornogo proizvodstva. Vestnik KPDU imeni Mihaila Ostrogradskogo, 2007, 5, part 1, 101-103.* (in Russ.).
- [12] Berezuev Y.A., Eibog M.A., Kutuzov B.N., Mitrofanov A.G. *Mining-2000. Industrial safety and effectiveness of new technologies in mining. M.: MGGU, 2000, 572-576.* (in Russ.).

- [13] Berezuev Y.A., Golovin E.V., Zayarniy V.P., Kundyshev M.V. *Sovremennye resurso energy osberegaiushie tehnologii gornogo proizvodstva*, **2011**, 2, 78-85. (in Russ.).
- [14] Borehole pressure gas generator TU 7275 -002-46242932-2002, S-Pb., NPK:Konteh, **2012**. (in Russ.).
- [15] Gas generator chlorate cartridge (TU 7275-001-55254696-03), **2003**. (in Russ.).
- [16] Agafonov N.N. *Sparing technologies of extraction of valuable raw crystal*. M.: Nedra, **1993**. (in Russ.).
- [17] Kotov L.R., Kutsenko G.P., Kulakevich Ya.S. *Airline charges for splitting of granite blocks*, Moskva, **1999**. (in Russ.).
- [18] Ligotski D.N. *Loss of soil mining and processing, Problems of the theory of design quarries*, Sankt-Peterburg, **1995**. 75-76. (in Russ.).
- [19] Gorst A.G. *Gunpowder and explosives*. M.: *Oborongiz*, **1957**, 181 p. (in Russ.).
- [20] Ganopolski M.I. *Vzryvnoe delo*. M.: Izdatelstvo MGGU, **2007**, 281-282. (in Russ.).

## ТЕМІРБЕТОНДЫ БЛОКТАРДЫ БҰЗУ ҮШІН ГАЗОГЕНЕРАТОРЛЫҚ ДЕФЛАГРАЦИОНДЫ ПИРОТЕХНИКАЛЫҚ ҚҰРАМДЫ ЖАСАУ

З. А. Мансуров<sup>1</sup>, М. И. Тулепов<sup>1</sup>, Ю. В. Казаков<sup>1</sup>, А. Н. Джубаншкалиева<sup>1</sup>,  
Д. А. Байсейтов<sup>1</sup>, А. Н. Темірғалиева<sup>1</sup>, Алан Б. Дальтон<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

<sup>2</sup>Суррей университеті, Физикалық факультет, Гилдфорд, СуррейGU27XH, Ұлыбритания

**Тірек сөздер:** жану, түтінсіз оқ-дәрі, коллоксилин, пиротехникалық құрам.

**Аннотация.** Қарапайым жарылғыш заттарды қолданумен байланысты туындайтын кемшіліктерден арылу мақсатында нашар режимде блогты тастар немесе жартасты блогтар типіндегі туннель құрылысында, метро құрылысы кезінде қатты объектерді жару немесе бұзу үшін дефлаграциялық жану реакциясы, яғни арнайы таңдалған отынның тез жануы қолданылуы мүмкін. Дефлаграция реакциясындағы жану жылдамдығы төменжылдамдықты детонация кезінде шамамен 340 м/с, жарылғыш затқа қарағанда төмен. Объектті бұзу үшін дефлаграцияны қолданудың тәсілдерінің бірі бұрғыланған теспелерге, алдын-ала ойластырылған детонациялық емес жану реакцияларына қатысатындай етіп таңдалып алынған сұйық және қатты пиротехникалық тотықтырғыштар мен жанғыш қоспалардың зарядтарын қою арқылы болжамдалған жыртып алу сызық бойымен теспені. Темірбетонды конструкцияларды бұзу үшін төменжылдамдықты детонация режимінде жұмыс істейтін түтінсіз оқ-дәрі, магний, коллоксилин және сілтілік метал нитраты негізіндегі пиротехникалық құрам Жану проблемалары институтында жасалынды. Газогенераторлық құрамның негізі ретінде түрлі қатынастардағы түтінсіз оқ-дәрі мен магний қоспасы алынды. Түтінсіз оқ-дәрі – Mg – коллоксилин құрамына қажетті қасиеттерді беру мақсатында құрамға сілтілік металдың нитраты қосылды. Байланыстырғыш ретінде және жану жылдамдығын төмендету мақсатында құрамға коллоксилин қосылды. Қоспаға форма берілді және 25°C температурада 168 сағат бойы кептірілді. Құрамның жарқылдау температурасы терможұп әдісімен анықталды, ол 78°C болды. Реакциядан кейін жану процесінде бөлінген газдардың сапалық және сандық анализі газды хроматография әдісімен анықталды. Жасалынған түтінсіз оқ-дәрі – Mg – коллоксилин–MeNO<sub>3</sub> құрамы қажетті газогенераторлық қасиеттерге ие.

Поступила 03.12.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 48 – 52

**RESEARCH OF GROWTH-REGULATORY ACTIVITY  
OF OXYPHOSPHONATES TETRAHYDROPYRANIC  
AND TETRAHYDROTIOPYRANIC SERIES**

**N. O. Appazov<sup>1</sup>, N. A. Ahataev<sup>1</sup>, B. Zh. Dzhiembaev<sup>2</sup>,  
G. T. Baramisova<sup>1</sup>, G. T. Saparova<sup>3</sup>, U. S. Tusipova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Korkyt Ata Kyzylorda State University, Kyzylorda, Kazakhstan,

<sup>2</sup>Kazakh State Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan,

<sup>3</sup>Nazarbayev Intellectual School of Chemistry and Biology in Kyzylorda, Kazakhstan.

E-mail: nurasar.82@mail.ru

**Keywords:** oxyphosphonates, O,S-containing heterocyclic ketones, Abramov reaction, plant hormones, growth-stimulating activity.

**Abstract.** The search for new regulators of plant structurally related to the natural physiologically active substances have contributed the synthesis of phosphorus compounds based on tetrahydropyranic and tetrahydrotiopyranic series of Abramov reaction conditions. With a yield of 60-84% isolated and characterized  $\alpha$ -oxyphosphonates. The compounds obtained were identified by means of modern physical and chemical methods of analysis, such as the PMR, NMR <sup>31</sup>P and IR-spectrometry. For confirmation, the intended structure of the synthesized  $\alpha$ -oxyphosphonates and range of biologically active substances of heterocyclic series held a series of works on the synthesis of esters of various structures. Some synthetic derivatives of phosphorous us O,S-containing ketones were tested on the growth-stimulating activity. Application of  $\alpha$ -oxyfosfonate in preparation for sowing the seeds of cucumbers increases energy of germination and field germination have shown growth-stimulating activity of phase with the formation of the 1-st true leaf. Tests growth-stimulating activity of the samples were conducted on cucumber hybrids «Melen F1», «Kalunga F1» and «Multistar F1». During the tests, it considers the effect of the test substances on the dynamics of germination and growth of plants. As a result, of the primary biological tests O,S-containing hydrogen phosphate found that tetrahydropyranic and tetrahydrotiopyranic oxyphosphonates series have shown moderate growth-stimulating activity.

УДК 547.823.241.07:631.547

**ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТРЕГУЛИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ  
ОКСИФОСФОНАТОВ ТЕТРАГИДРОПИРАНОВОГО  
И ТЕТРАГИДРОТИОПИРАНОВОГО РЯДОВ**

**Н. О. Аппазов<sup>1</sup>, Н. А. Ахатаев<sup>1</sup>, Б. Ж. Джиембаев<sup>2</sup>,  
Г. Т. Барамысова<sup>1</sup>, Г. Т. Сапарова<sup>3</sup>, У. С. Тусипова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата, Кызылорда, Казахстан,

<sup>2</sup>Казахский государственный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан,

<sup>3</sup>Назарбаев Интеллектуальная школа химико-биологического направления, Кызылорда, Казахстан

**Ключевые слова:** оксифосфонаты, O,S-содержащие гетероциклические кетоны, реакция Абрамова, фитогормоны, ростстимулирующая активность.

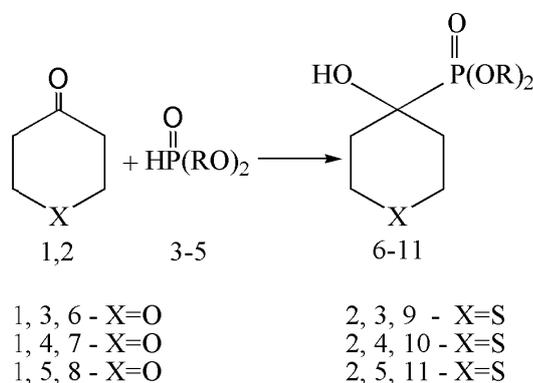
**Аннотация.** Поиски новых регуляторов растений структурно близких к природным физиологически активным веществам способствовали синтезу фосфорсодержащих соединений на основе кетонов тетра-

гидропиранового и тетрагидротиопиранового ряда в условиях реакции Абрамова. С выходами 60-84% выделены и охарактеризованы  $\alpha$ -оксифосфонаты. Полученные соединения идентифицированы с помощью современных физико-химических методов анализа, такими как ПМР, ЯМР  $^{31}\text{P}$  и ИК-спектromетрии. Для подтверждения предполагаемого строения синтезированных  $\alpha$ -оксифосфонатов и расширения круга биологически активных веществ гетероциклического ряда проведен цикл работ по синтезу сложных эфиров различного строения. Некоторые синтезированные нами фосфорсодержащих производных O,S-содержащих кетонов проходили испытания на ростстимулирующую активность. Применение  $\alpha$ -оксифосфонатов в подготовке семян огурцов к посеву повышает энергию прорастания и полевую всхожесть и проявили ростстимулирующую активность с фазы формирования 1-го настоящего листа. Испытания ростстимулирующей активности образцов проводились на гибридах огурцов «Мелен F1», «Калунга F1» и «Мультистар F1». В ходе испытаний учитывалось влияние испытуемых веществ на динамику появления всходов и рост растений. В результате первичных биологических испытаний O,S-содержащих гидрофосфонатов установлено, что оксифосфонаты тетрагидропиранового и тетрагидротиопиранового рядов проявляют умеренную ростстимулирующую активность.

Одним из направлений, имеющих высокий инновационный потенциал, является разработка технологии предпосевной обработки семян сельскохозяйственных культур, обеспечивающая повышение урожайности и биологической ценности растений. Применение стимуляторов роста в подготовке семян к посеву повышает энергию прорастания и полевую всхожесть, препятствует распространению посевным материалам болезней и вредителей, создает для появляющихся проростков улучшенное питание, повышает устойчивость к неблагоприятным факторам среды, способствует раннему созреванию и к приросту урожая [1].

Широкие перспективы в этом плане имеют производные  $\alpha$ -окси- и  $\alpha$ -аминофосфонатов гетероциклического ряда, на основе которых получены новые биологически активные вещества для нужд медицины и сельского хозяйства [2-4]. В Казахстане проводятся систематические исследования в этой области, в результате выявлен ряд эффективных регуляторов роста и развития растений. При разработке новых высокоэффективных регуляторов роста растений установлено, что взаимосвязь «структура-активность» является сложной функцией, которое зависит от многих параметров, структуры, в том числе наличия биофорных групп, их растворимости и комплекса этих и других свойств. Результатом этих исследований явились препараты акпинол, фоспинол и гуминовые препараты [4-9].

Карбонильная группа в положении  $\text{C}_4$  гетероциклических кетонов (1,2) представляет собой реакционный центр для химических модификаций диалкилфосфитами (3-5) в условиях реакции Абрамова. При взаимодействии тетрагидропиран-4-она (1), тетрагидротиопиран-4-она (2) с диметил- (3), диэтил- (4) и ди-( $\beta$ -хлорэтил)фосфитами (5) осуществлен синтез новых оксифосфонатов гетероциклического ряда (6-11). В качестве инициатора реакции использованы соответствующие алколяты натрия.



Реакции гетероциклических кетонов (1,2) и диалкилфосфитов (3-5) проводили в среде диэтилового эфира при перемешивании эквимольных количеств реагентов при комнатной температуре в течение 3-4 ч с добавлением каталитических количеств соответствующего алколята натрия. С выходами 60-84% выделены и охарактеризованы  $\alpha$ -оксифосфонаты (6-11), которые представляют

собой белые кристаллические вещества, растворимые в воде и в большинстве органических растворителях.

Установлены некоторые закономерности влияния выхода целевых продуктов от строения заместителей у атома фосфора в фосфорильном фрагменте, в частности, конфигурация и галоидзамещение. Наиболее высокие выходы  $\alpha$ -гидроксифосфонатов получены в случае применения в качестве фосфорилирующего агента диэтилфосфита (84%), наименьший выход – ди-( $\beta$ -хлорэтил)-фосфита (78%). Выход эфиров  $\alpha$ -оксифосфоновых кислот (6-11) в ряду гетеросодержащих кетонов (1-2) несколько уменьшается с переходом от O→S (84→60%).

Конденсация диалкилфосфитов (3-5) с гетероциклическими кетонами (1-2) в присутствии алкоголятов натрия, согласно [2-4] протекает по ионному механизму. Состав и строение соединений (6-11) подтверждены данными элементного анализа, ПМР-, ЯМР  $^{31}\text{P}$  и ИК-спектromетрии. В спектрах ИК  $\alpha$ -оксифосфонатов (6-11) идентифицируются полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп ( $3265\text{-}3280\text{см}^{-1}$ ) и идентифицируются интенсивные дублетные полосы P=O и сложноэфирные полосы поглощения –P-O-C групп ( $1230\text{-}1260$  и  $1020\text{-}1080\text{ см}^{-1}$ ).

В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединений (6-11) наблюдаются синглетные сигналы ядер фосфора в области 24,23-26,41 м.д.

Для подтверждения предполагаемого строения синтезированных  $\alpha$ -оксифосфонатов (6-11) и расширения круга биологически активных веществ гетероциклического ряда проведен цикл работ по синтезу сложных эфиров различного строения.

Некоторые синтезированные нами фосфорсодержащих производных O,S-содержащих кетонов (6,7,9) проходили испытания на ростстимулирующую активность в тепличном хозяйстве Научного центра «Агробиологические и прикладные исследования» Кызылординского государственного университета им. Коркыт Ата:

1. 4-диметоксифосфорилтетрагидропиран-4-ол (9);
2. 4-диэтоксифосфорилтетрагидропиран-4-ол (6);
3. 4-диэтоксифосфорилтетрагидропиран-4-ол (7).

Исследована зависимость рострегулирующей активности  $\alpha$ -оксифосфонатов гетероциклического ряда (6,7,9) от их состава и структуры. Испытания ростстимулирующей активности вышеуказанных образцов проводились на гибридах огурцов «Мелен F1», «Калунга F1» и «Мультистар F1».

Работа проводилась в лабораторных и производственных условиях, концентрациями рабочего раствора 0,001 и 0,005% соответствующих  $\alpha$ -оксифосфонатов. Схема опыта включала следующие этапы: предпосевная обработка семенного материала вышеуказанными образцами  $\alpha$ -оксифосфонатов в соответствующих концентрациях, оценка морфометрических и биометрических показателей растений. Контролем служили варианты, в которых семена гибридов огурцов «Мелен F1», «Калунга F1» и «Мультистар F1», предварительно замачивались в воде (контроль-вода).

В ходе испытаний учитывалось влияние испытуемых веществ (6,7,9) на динамику появления всходов и рост растений. Через 29 дней после посева семян рассада гибридов огурцов была испытана в производственных условиях тепличного хозяйства на грунте. Первые цветы появились на 8-10 день после высадки, а полное цветение наступило на 9-13 день (см. таблицу).

Препараты 4-диметоксифосфорилтетрагидропиран-4-ол (6), и 4-диэтоксифосфорилтетрагидропиран-4-ол (7) проявили ростстимулирующую активность с фазы формирования 1-го настоящего листа.

Препарат 4-диметоксифосфорилтетрагидропиран-4-ол (9) не оказал ростстимулирующей активности в испытуемых рабочих концентрациях, фазы роста и развития всех гибридов наступали в те же сроки, что и в контрольном варианте. Препараты 4-диметоксифосфорилтетрагидропиран-4-ол (6) и 4-диэтоксифосфорилтетрагидропиран-4-ол (7) проявляли одинаковую активность и сокращали период до начала цветения гибридов на 2-е суток (5,26%).

Таким образом, в результате первичных биологических испытаний O,S-содержащих гидроксифосфонатов (6,7,9) установлено, что оксифосфонаты тетрагидропиранового и тетрагидропиранового рядов проявляют умеренную ростстимулирующую активность. Вышеизложенные краткие показатели подтверждают целесообразность разработки новых конкурентноспособных отечественных препаратов для нужд сельского хозяйства на основе фосфорсодержащих произ-

Предварительные результаты фенологических наблюдений влияния соединений (6,7,9)  
на рост и развитие гибридов огурцов

Гибрид	Обработано	Развитие растения							
		Первые всходы, суток	Полные всходы, суток	1-ый лист, суток	2-ый лист, суток	3-ий лист, суток	4-ый лист, суток	Высадка в субстрат, суток	Начало цветения, суток
Мелен F1	контроль	2	4	8	13	18	22	29	37
	9 – 0,001%	2	4	8	13	18	22	29	37
	9 – 0,005%	2	4	8	13	18	22	29	37
	6 – 0,001%	2	4	8	12	17	20	29	35
	6 – 0,005%	2	4	8	12	17	20	29	35
	7 – 0,001%	2	4	8	12	17	20	29	35
	7 – 0,005%	2	4	8	12	17	20	29	35
Калунга F1	контроль	3	5	10	14	20	23	29	39
	9 – 0,001%	3	5	10	14	20	23	29	39
	9 – 0,005%	3	5	10	14	20	23	29	39
	6 – 0,001%	3	5	9	13	18	21	29	37
	6 – 0,005%	3	5	9	13	18	21	29	37
	7 – 0,001%	3	5	9	13	18	21	29	37
	7 – 0,005%	3	5	9	13	18	21	29	37
Мульти-стар F1	контроль	3	5	9	14	19	22	29	38
	9 – 0,001%	3	5	9	14	19	22	29	38
	9 – 0,005%	3	5	9	14	19	22	29	38
	6 – 0,001%	3	5	8	13	18	21	29	36
	6 – 0,005%	3	5	8	13	18	21	29	36
	7 – 0,001%	3	5	8	13	18	21	29	36
	7 – 0,005%	3	5	8	13	18	21	29	36

водных кетонов гетероциклического ряда. Приведенные результаты исследований коррелируются с дальнейшим ростом и развитием культур, что свидетельствует о целесообразности проведения дальнейших исследований по применению новых соединений в качестве регуляторов роста растений.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мельников Н.Н. Пестициды в окружающей среде // Успехи химии. – 1992. – Т.61. - №10. – С. 1932-1961.
- [2] Черкасов Р.А., Галкин В.И., Галкина И.В., Гарифзянов А.Р., Собанов А.А. Аминофос-фонаты: механизмы образования, реакционная способность и аналитические свойства // Бутлеровские сообщения. – 2005. – Т.6. – С.30-36.
- [3] Нифантьев Э.Е. Химия гидрофосфорильных соединений. – М: Наука, 1983. – 263 с.
- [4] Джиембаев Б.Ж.  $\alpha$ -окси и  $\alpha$ -аминофосфонаты шестичленных (N, O, S, Se) гетероциклов. – Алматы: Комплекс, 2003. – 234 с.
- [5] Туканова С.К., Джиембаев Б.Ж., Бутин Б.М. Регуляторы роста растений в ряду окси- и аминоксифосфонатов гетероциклического ряда // Тезисы докладов научно-практ. конф. «Технология возделывания, переработка лекарственного сырья и производство для медицины и сельского хозяйства». – Алматы: РНИ Бастау, 1997. – С. 118.
- [6] Барамысова Г.Т., Артамонов А.Ф., Джиембаев Б.Ж., Жуманова Г.С., Тлеубаева А.А. Разработка новых отечественных фитогормонов на основе природного и синтетического сырья Казахстана // Химический журнал Казахстана. – 2010. – №4. – С.166-174.
- [7] Барамысова Г.Т., Тлеубаева А.А., Джиембаев Б.Ж. Разработка новых регуляторов роста овощных и технических культур индольного ряда // Мат. Межд. Заочн. научно-практ. конф. «Актуальные вопросы и тенденции развития биологии, химии, физики». – Новосибирск: НП «Сибирская ассоциация консультантов». – 2012. – С. 53-61.
- [8] Барамысова Г.Т., Джиембаев Б.Ж., Кожамжарова Л.С. Фиторегуляторы развития растений на основе природного и синтетического сырья Казахстана // Мат. IX научно-практ. конф. «Бъдещите изследвания-2013». – София: «БялГрад-БГ» ООД, 2013. – Т.23. – С. 27-37.

REFERENCES

- [1] Mel'nikov N.N. *Uspehi himii*, **1992**, V.61, 10, 1932-1961 (in Russ).  
[2] Cherkasov R.A., Galkin V.I., Galkina I.V., Garifzjanov A.R., Sobanov A.A. *Butlerovskie soobshhenija*, **2005**, V.6, 30-36 (in Russ).  
[3] Nifant'ev Je.E. *Moscow: Nauka*, **1983**. 263 s.  
[4] Dzhiembaev B.Zh. *Almaty: Kompleks*, **2003**. 234 s (in Russ).  
[5] Tukanova S.K., Dzhiembaev B.Zh., Butin B.M. *Tezisy докладов nauchno-prakt. konf. «Tehnologija vozdeleyvanija, pererabotka lekarstvennogo syr'ja i proizvodstvo dlja mediciny i sel'skogo hozjajstva»*. Almaty: RNI Bastau, **1997**, 118 (in Russ).  
[6] Baramysova G.T., Artamonov A.F., Dzhiembaev B.Zh., Zhumanova G.S., Tleubaeva A.A. *Himicheskij zhurnal Kazahstana*, **2010**, 4, 166-174 (in Russ).  
[7] Baramysova G.T., Tleubaeva A.A., Dzhiembaev B.Zh. *Mat. Mezhd. Zaochn. nauchno-prakt. konf. «Aktual'nye voprosy i tendencii razvitiya biologii, himii, fiziki»*. Novosibirsk: NP «Sibirskaja asociacija konsul'tantov», **2012**, 53-61 (in Russ).  
[8] Baramysova G.T., Dzhiembaev B.Zh., Kozhamzharova L.S. *Mat. IX nauchno-prakt. konf. «Bdeshhite izsledvanija-2013»*. Sofija: «BjalGrad-BG» OOD, **2013**, V.23, 27-37 (in Russ).

ТЕТРАГИДРОПИРАН ЖӘНЕ ТЕТРАГИДРОТИОПИРАН ҚАТАРЫНДАҒЫ  
ОКСИФОСФОНАТТАРДЫҢ ӨСІМДІК ӨСУІН РЕТТЕГІШТІК ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Н. О. Аппазов<sup>1</sup>, Н. А. Ахатаев<sup>1</sup>, Б. Ж. Джембаев<sup>2</sup>,  
Г. Т. Барамысова<sup>1</sup>, Г. Т. Сапарова<sup>3</sup>, Ұ. С. Тусипова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Қорқыт Ата атындағы Қызылорда мемлекеттік университеті, Қызылорда, Қазақстан,

<sup>2</sup>Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан,

<sup>3</sup>Қызылорда қаласындағы химия-биология бағытындағы Назарбаев Зияткерлік мектебі,  
Қызылорда, Қазақстан

**Тірек сөздер:** оксифосфонаттар, O,S-құрамды гетероциклды кетондар, Абрамов реакциясы, фитогормондар, өсу реттегіш белсенділік.

**Аннотация.** Табиғи физиологиялық белсенді қосылыстарға құрылысы жағынан ұқсас жаңа өсімдік өсуін реттегіштерді іздестіру, Абрамов реакциясы жағдайында тетрагидропиран және тетрагидротиопиран қатарындағы кетондар негізінде фосфорқұрамды заттар синтездеуге жол ашты. 60-84% шығыммен С выходами  $\alpha$ -оксифосфонаттар алынды және сипатталды. Алынған қосылыстар ПМР, ЯМР <sup>31</sup>P және ИҚ-спектрометрия тәрізді заманауи физика-химиялық талдау әдістерімен идентификацияланды. Синтезделген  $\alpha$ -оксифосфонаттардың болжамдалған құрылысын дәлелдеу және гетероциклды қатардағы биологиялық белсенді заттар қатарын кеңейту үшін әртүрлі құрылысты күрделі эфирлер синтезі бойынша бірқатар жұмыстар жүргізілді. Біздің синтездеген кейбір O,S-құрамды кетондардың фосфорқұрамды туындылары өсімдік өсуін реттегіштік белсенділігіне сынақтан өтті.  $\alpha$ -оксифосфонаттарды қияр тұқымдарын егуге дайындағанда, өсу энергиясы мен өсіп кетуін жоғарылатып, 1-ші жапырақ шыққаннан бастап өсу реттегіштік белсенділік көрсетті. Үлгілердің өсімдіктердің өсу реттегіштігіне сынақтар қиярдың «Мелен F1», «Калунга F1» және «Мультистар F1» гибридтеріне жүргізілді. Сынақ кезінде зерттелген заттардың өскіндердің пайда болу динамикасы мен өсімдік өсуіне әсері ескерілді. O,S-құрамды гидрофосфонаттарға біріншілік биологиялық сынақ нәтижесінде тетрагидропиран және тетрагидротиопиран қатарындағы оксифосфонаттар орташа өсу реттегіштік белсенділік көрсететіндігі анықталды.

Поступила 03.12.2015г.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 53 – 60

**MODIFICATION OF COAL WITH ORE CATALYSTS  
AND THEIR ACTIVITY IN HYDROGENATION****D. A. Baiseitov, Sh. E. Gabdrashova, M. I. Tulepov, A. K. Akylbai,  
O. Dalelhanuly, G. A. Esen, Zh. B. Kudyarova, Zh. R. Ualiev, Z. A. Mansurov**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: tulepov@rambler.ru

**Keywords:** coal, polymers, hydrogenation, paste formers, Balkhash concentrate, catalysts, mechanical activation.

**Abstract.** Natural materials containing iron compounds can be used as available catalysts of coal hydrogenation. However, a deep degree of conversion of the organic coal is reached, usually at high pressure of hydrogen and high concentrations of catalysts in the coal oil paste. In this regard, the prospect of the use of iron ore materials as catalysts for the hydrogenation of coal is linked to the development of effective methods of their activation. As a object of investigation was chosen coal of Karazhir deposit and Ekibastuz coal of Central region of Kazakhstan. As a catalyst was used a concentrate containing pyrite and chalcopyrite with a total content of Fe- 24%, Cu - 30%, Al - 12%, sulfur S - 12%. X-ray fluorescence studies and elemental analysis was carried out using microprobe "ФОКУС - M2M» and mechanical activation was carried out in the mill-activator of centrifugal planetary mill. Changes of the surface and structure was studied by scanning electron microscope Ntegra Thermo. The effect of highly dispersive iron containing concentrates of Balkhash deposit as a catalyst on hydrogenation indicators of brown coal of Karazhir deposit was investigated. Catalysts was obtained by mechanochemical activation of concentrate followed by dispersion in a coal in the presence of polyethylene paste former. The use of an activated catalyst containing pyrite on hydrogenation of coal in tetralin allows to achieve practically complete decomposition of OMC into liquid and gaseous products and the yield of maltenes was obtained in the presence of activated catalyst dispersed into tar –petroleum residue and polyethylene – hydrogen donor.

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЯ РУДНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ  
И ИХ АКТИВНОСТЬ В ГИДРОГЕНИЗАЦИИ****Д. А. Байсейтов, Ш. Е. Габдрашова, М. И. Тулепов, А. К. Акылбай,  
О. Далелханулы, Г. А. Есен, Ж. Б. Кудьярова, Ж. Р. Уалиев, З. А. Мансуров**

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** уголь, полимеры, гидрогенизация, пастообразователи, балхашский концентрат, катализаторы, механоактивация.

**Аннотация.** Природные материалы, содержащие соединения железа, могут быть использованы как доступные катализаторы гидрогенизации угля. Однако глубокая степень конверсии органического угольного вещества достигается, как правило, при высоких давлениях водорода и больших концентрациях, катализаторов в углемасляной пасте. В этой связи, перспектива использования железорудных материалов в качестве катализаторов гидрогенизации угля связана с разработкой эффективных методов их активирования. В качестве объекта исследования был выбран уголь месторождения Каражира и Экибастузский Центрального региона Казахстана. В качестве катализаторов использовался концентрат представляющий собой смесь пиритов и халькопиритов с общим содержанием Fe - 24 %, Cu - 30%, Al - 12% и серы S - 12%. Рентгенофлуоресцентные исследования и элементный анализ проводили при помощи микроанализатора «ФОКУС-M2M»,

а механоактивирование осуществляли в мельнице-активаторе центробежно-планетарной мельницы. Изменения поверхности и структуры изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа NtegraTherma. Исследовано влияние высокодисперсных железосодержащих концентратов Балхашского месторождения в качестве катализаторов на показатели процесса гидрогенизации бурого угля Каражирского месторождения. Катализаторы получали механохимическим активированием концентрата, с последующим диспергированием в угле в присутствии полиэтиленового пастообразователя. Применение активированного катализатора, содержащего пирит, при гидрогенизации угля в тетралине позволяет достичь, практически, полного разложения ОМУ в жидкие и газообразные продукты и выход мальтенов 56,1 масс. % был получен в присутствии активированного катализатора, диспергированного в гудрон – нефтяного остатка и полиэтилена – доноров водорода.

Известно, что природные материалы, содержащие соединения железа, могут быть использованы как доступные катализаторы гидрогенизации угля. Однако глубокая степень конверсии органического угольного вещества достигается, как правило, при высоких давлениях и больших концентрациях водорода и катализаторов в углемасляной пасте. В этой связи перспектива использования железорудных материалов в качестве катализаторов гидрогенизации угля связана с разработкой эффективных методов их активирования [1-8].

Рудные катализаторы используются, как правило, в виде относительно крупных частиц с низкой удельной поверхностью. Увеличить дисперсность таких материалов можно путем тонкого механического измельчения [9], что приводит не только к увеличению их удельной поверхности, но часто и к изменению их химических свойств. Так, в [10] отмечается изменение реакционной способности халькопирита при его механохимическом активировании. Детальные исследования показали, что наблюдаемый эффект связан с нарушением кристаллической решетки образца [11]. Механохимическое активирование может инициировать химические превращения, такие как разложение вещества или его взаимодействие с окружающей средой. Например, при механической обработке пирита происходит его разложение в пирротин, который затем окисляется до гидросульфата железа [12].

Одним из перспективных направлений в области получения жидких продуктов из угля [13-16] является их механохимическая обработка растворителя и угля. При механообработке угольного свойства происходит его диспергирование, вследствие чего увеличивается удельная поверхность, образование на вновь созданной поверхности разрушения активных центров с возможной диссоциацией на них молекул растворителя, увеличение концентрации свободных радикалов, ослабление в результате многократных деформаций всех видов связей ионообразование относительно низкомолекулярных продуктов [17].

Все это обуславливает повышение растворимости механоактивированных углей в органических растворителях и увеличение их реакционной способности при дальнейших химических превращениях [18, 19]. Полученные результаты [20] подтвердили, эффективность предварительной механохимической обработки угольной пасты в процессе ожигения углей «Каражира» и «Кияктинский» и это приводит к увеличению продуктов на 3-10 %.

### **Экспериментальная часть**

В качестве объекта исследования для проведения процессов совместной гидрогенизации угля и пластмасс и исследования структуры и состава углей был выбран уголь месторождения Каражира и Экибастузский Центрального региона Казахстана.

В качестве катализаторов использовался концентрат Балхашского месторождения представляющего собой смесь пиритов и халькопиритов с общим содержанием Fe- 24 %, Cu - 30%, Al - 12% и серы S - 12%.

Рентгенофлуоресцентные исследования и элементный анализ твердого образца проводили на микроанализаторе «ФОКУС - М2М» с использованием Fe-излучения в диапазоне от 2 до 37 В. Интенсивность дифракционных максимумов оценивали аналитическим методом в тетрагональной сингонии.

Механоактивирование природного концентрата Балхашского концентрата (БК) и модельного железосодержащего катализатора на основе оксида меди и FeCl<sub>3</sub>(МК) осуществляли в мельнице-



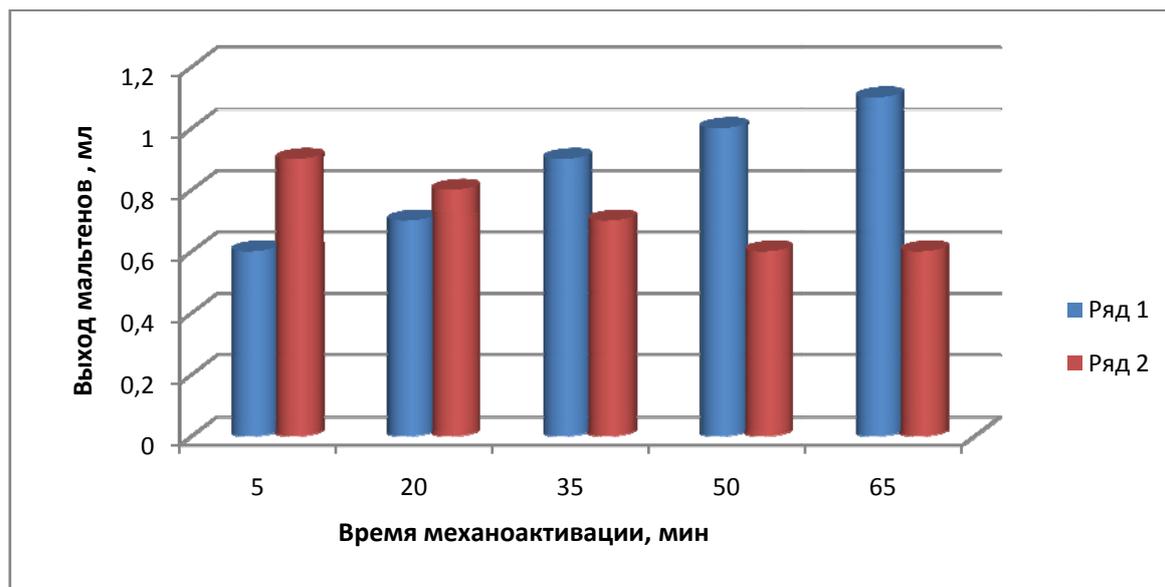


Рисунок 2 – Влияние продолжительности механоактивации катализаторов на выход мальтенов:  
1 – ряд БК катализатор, 2 – ряд МК катализатор

Гидрогенизат разделяли на мальтены (гексанорастворимые) и асфальтены (бензолрастворимые - гексанорастворимые) последовательной экстракцией гексаном и бензолом, соответственно. По количеству нерастворимого в бензоле остатка рассчитывали степень превращения органической массы угля (ОМУ). Выход мальтенов рассчитывали как разность между степенью превращения ОМУ и выходом асфальтенов и газов.

Из сопоставления результатов исследования БК катализатора и его модельного аналога (МК) испытаниями при гидрогенизации угля (рисунок 2) следует, что при малом времени механоактивирования, степень конверсии ОМУ увеличивается в зависимости от катализатора БК. В то же время, при дальнейшей обработке (более 20 мин) существенного увеличения активности катализатора не происходит, и конверсия ОМУ не изменяется.

Активность модельного катализатора МК даже снижается при одновременном снижении конверсии ОМУ при непродолжительном активировании, однако затем стабилизируется. Таким образом, полученные результаты показывают, что эффект механохимического активирования обусловлен не только увеличением удельной активности рудного катализатора, но и, вероятно, изменением каталитических свойств поверхности. Эти изменения, по-видимому, могут быть связаны с нарушением кристаллической структуры образца в результате интенсивного механического воздействия.

Разрушение кристаллической структуры и образование различных дефектов в кристаллической решетке при механохимической обработке может приводить к изменению химических и физических свойств вещества, вплоть до возникновения новых свойств, нетипичных для этих веществ до обработки [11]. Отмечается, что приобретенные свойства в ряде случаев имеют метастабильный характер, т.е. изменяются с течением времени или при повышении температуры.

Испытания показали, что каталитическая активность БК образца снижается с увеличением времени выдержки от момента активирования до момента его использования. Так, при испытании активированного в течение 60 мин пиритного катализатора через 2 сут. после обработки степень конверсии угля составила 69%, через 14 сут. - 63 %, через 21 сут. - 59 %.

Таким образом, модифицирование железорудных катализаторов методом механохимической обработки увеличивает их активность при гидрогенизации угля в тетралине.

Применение активированного катализатора, содержащего пирит, при гидрогенизации угля в тетралине позволяет достичь, практически, полного разложения ОМУ в жидкие и газообразные продукты.

Эффект механохимического активирования, вероятно, связан с диспергированием и разрушением кристаллической структуры рудных катализаторов, проявляющихся в большей степени для грубо дисперсного образца, содержащего пирит.

В работе использовали бурый уголь Каражирского месторождения, элементный состав которого представлен ниже (рисунок 3) (% на массу абсолютно сухого, обеззоленного угля): С - 85,32; О - 14,68. Уголь измельчали до размера частиц < 0,25 мм и высушивали при 100-105 °С до влажности < 1 масс. %.

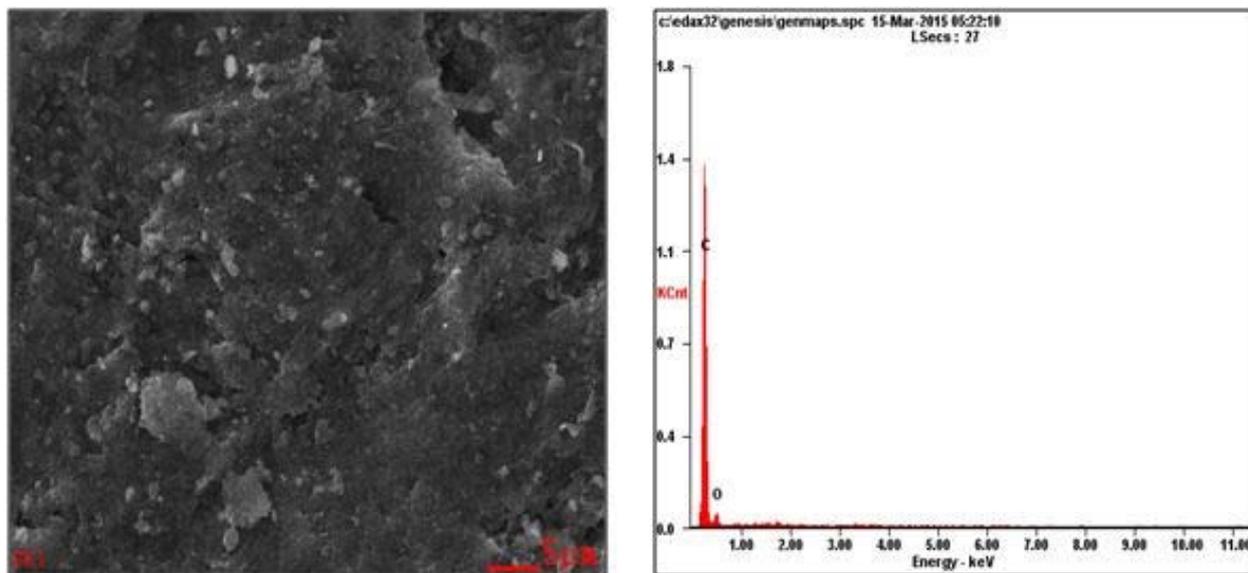


Рисунок 3 – Данные СЭМ анализа с элементным составом исходного угля

Железосодержащие катализаторы были приготовлены и введены в реакционную смесь следующими способами:

– порошкообразный Балхашский концентрат подвергали механохимической обработке в смеси с водой в центробежно планетарной мельнице - активаторе. Активированный катализатор добавляли к смеси угля и воды (2:10 масс. частей) из расчета 10 % к ОМУ и диспергировали в течение 20 мин. Затем смесь высушивали при 105 °С до влажности < 1 масс.%;

– порошкообразный концентрат, подвергнутый механохимической обработке в смеси с водой в мельнице - активаторе, добавляли к гудрону из расчета от 5 до 45 % к ОМУ и диспергировали с последующим удалением воды из смеси при 34 °С в сушильном шкафу.

Образцы угля с введенным катализатором исследовались помощью сканирующего электронного микроскопа при ускоряющем напряжении 10-30 кВ (рисунок 4).

Одновременно происходит уменьшение размера его частиц и агрегирование частиц с образованием крупных агрегатов. Механическое диспергирование активированного концентрата в угле не вызывает разрушение агрегатов (рисунок 4, г).

Диспергирование активированного концентрата в угле приводит к существенному уменьшению размеров и разрушению агрегатов, при этом значительная часть катализатора находится на поверхности угля в виде частиц с размерами менее 100 нм преимущественно в виде «корки» (рисунок 4, б). Вероятно, большая часть катализатора находится в высокодисперсной форме на поверхности, либо в порах угля, что не позволяет надежно его регистрировать методом сканирующей микроскопии.

Данные колебательной спектроскопии исходного угля показали (рисунок 5), что эти соединения относятся к аморфным образованиям. В частности, органическая составляющая каменных углей представляет собой смесь различных рентгеноаморфных компонентов, присутствие и количество которых меняется в ряду метаморфизма.

Физико-химические характеристики полученного угля с полимером, в частности, Раман спектр показал, что основной продукт состоит, главным образом, из углерода (не менее 90 %) и до 10 % минеральных примесей входящих в основу полимерного материала (рисунок 6).

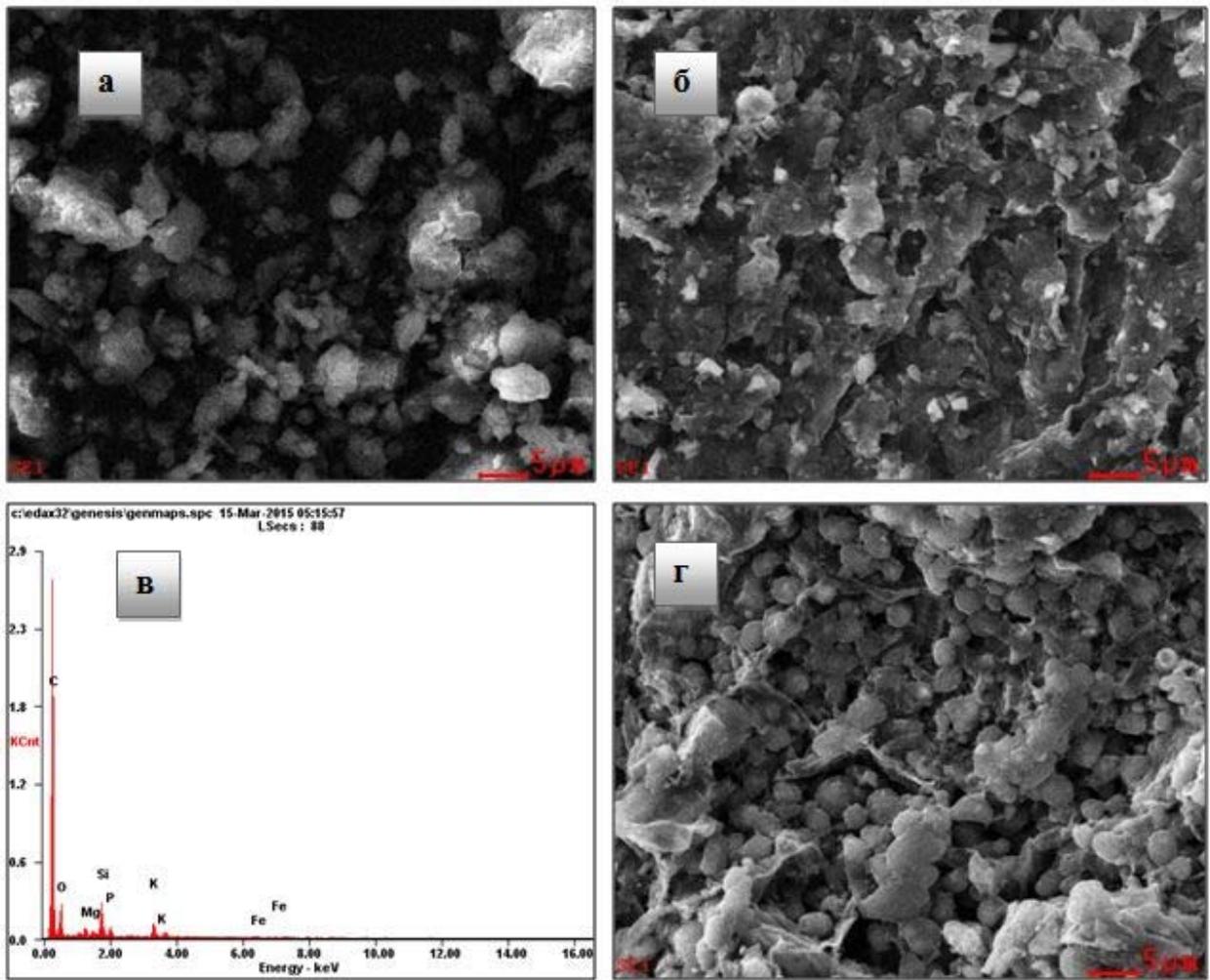


Рисунок 4 – Образцы угля с введенным катализатором

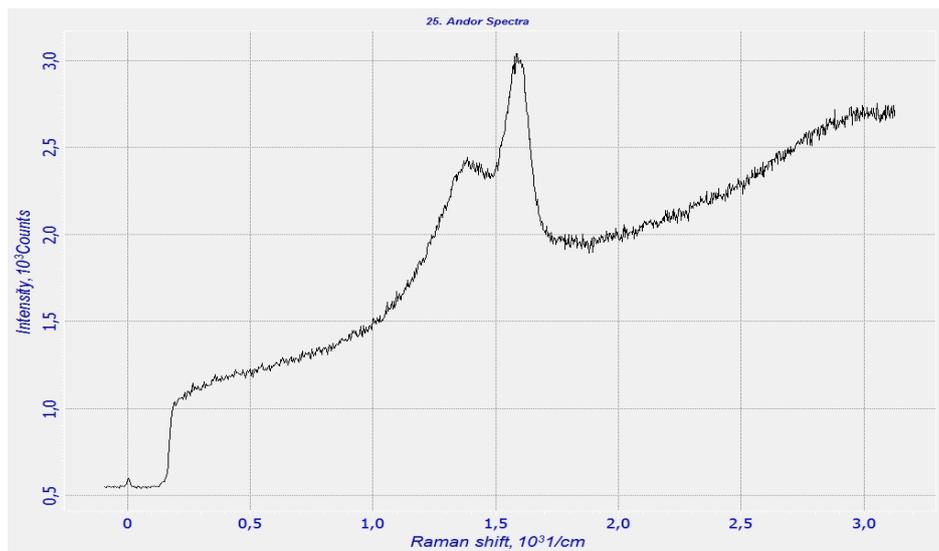


Рисунок 5 – Раман спектр исходных углеродных материалов

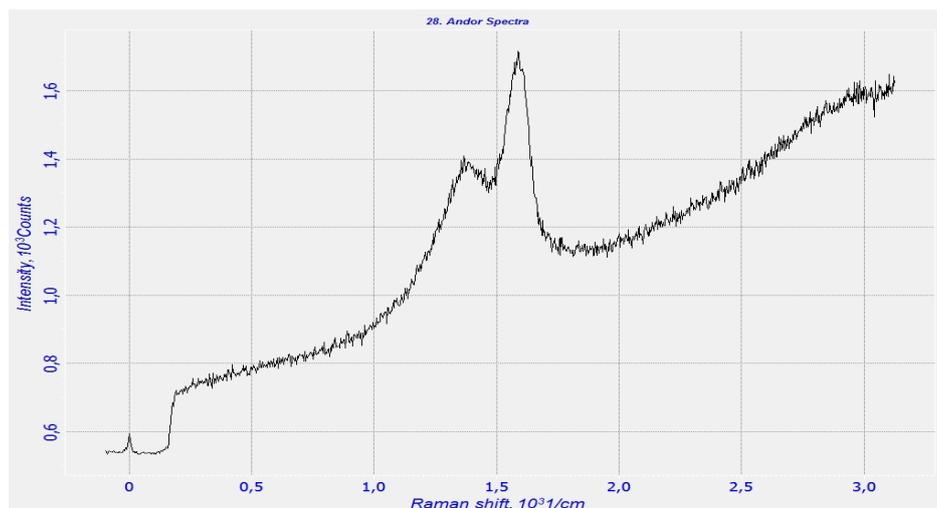


Рисунок 6 – Раман спектр угля с полимером

**Заключение.** Таким образом, модифицирование железорудных катализаторов методом механохимической обработки увеличивает их активность при гидрогенизации угля в тетралине.

Применение активированного катализатора, содержащего пирит, при гидрогенизации угля в тетралине позволяет достичь практически полного разложения ОМУ в жидкие и газообразные продукты.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Tsuchida Y. Гидрогенизация угля с использованием железа и йода в качестве катализатора // J. Fuel Soc. Jap. – 1986.–Vol. 65. № 9. – P. 734-738.
- [2] Liu Z.Y., Zondlo J.W., Stiller A.H., Dadyburjor D.B. Coal Tire Coliquefaction Using an Iron Sulfide Catalyst Impregnated in Situ in the Coal // Energy & Fuels. -1995. - Vol.9. - P. 673-679.
- [3] Каирбеков Ж. К. Катализаторы гидрогенизации углей на основе сернистых соединений железа и других металлов // Вестник КазГУ. Сер. хим. – 2000. – № 1. – С. 26-33.
- [4] Wang L. Изучение свойств поверхности катализаторов на основе Fe, применяемых при прямом ожигении угля // Meitonxuebaoj. Of China Coal Soc. – 1999. – Vol. 24. № 4. – P. 420-423.
- [5] Полубенцева М. Ф. Ожигение бурого угля в присутствии железного катализатора и доноров водорода // Химия твердого топлива. – 1997. – № 6. – С. 62-70.
- [6] Sharypov V.I., Kuznetsov B.N., Beregovtsova N.G. Reshetnikov O.L., Baryshnikov S.V. Modification of iron ore catalysts for lignite hydrogenation and hydrocracking of coal - derived liquids // Fuel. - 1996. -V.75. №.1.- P. 39-42.
- [7] Liu Z., Yang J., Zondlo J.W., Stiller A.H., Dadyburjor. D.B. In situ impregnated iron-based catalysts for direct coal liquefaction // Fuel. -1996. - Vol.75. - P. 51-57.
- [8] Платонов В. В. Нетрадиционный катализ в ожигении угля // Проблема катализа в углехимии : сб. науч.труд. АН Украины. – Киев: ИФОХИУ, 1992. С.31-40.
- [9] Крапчин И.П., Глеубердина С.Ч. Экономические аспекты переработки углей // Рос. Хим. Журн. - 1994.- Т.48. - С. 105-109.
- [10] Болдырев В.В., Ткачева К., Павлюхин Ю.Т. и др. Исследование структурных изменений в механически активированном халькопирите методом ЯГРС//Докл. АН СССР. Сер.хим. наук. - 1983.- Т. 273. № 3. - С. 643-649.
- [11] Буянов Р.Ф., Золотовский Б.П., Парамзин С.Т. и др. Механохимический синтез в приготовлениях катализаторов // 10 Всесоюз. совещ. по кинетике и механизмам химических реакций в твердом теле. - Черноголоака.: Недра, 1989. - С. 173-177.
- [12] Ходаков Г.С. Влияние тонкого измельчения на физико-химические свойств твердых тел //Химия твердого топлива. – 2000. – № 7. – С. 42-50.
- [13] Gao J. Исследование гидрогенизации углей КНР низкой стадии метаморфизма // Fuel. Chem. and Technol. – 1988. –Vol.16. № 4. – P. 321-327.
- [14] Григорьева Е.А., Лесникова Е.В., Смуткина З.С. Переработка угля в жидкое и газообразное топливо //Изд-е 2. М.: Тр. ИГИ.- 1982.- С. 3-12.
- [15] Малолетнев А. С. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизации углей. – М.: Недра, 1992. –128 с.
- [16] Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. – Новосибирск.: Наука. Сиб. отделение, 1990. - 302 с.
- [17] Габдрашева Ш.Е., Есен Г., Байсейтов Д., Кудайбергенов К.К., Любчик С.Б., Абдракова Ф.Ю., Казаков Ю.В., Тулепов М.И., Мансуров З.А. Изучение химической структуры поверхности углей каражирского месторождения с использованием дериватографического анализа // Матер. VIIIмеждунар. симп. «Горения и плазмохимия» и Международная научно-техническая конференция «Энергоэффективность-2015».- Алматы : Казак университети, 2015. – С. 264-268.

[18] D.A.Baiseitov, M.I.Tulepov, L.R.Sassykova, Sh.E.Gabdrashova, E.Guldana, D.A.Zhumabai, K.K.Kudaibergenov and Z.A.Mansurov. The sorbents for collection of oil and petroleum of the phytogenesis // *Int.J.Chem.Sci.*-2015- №13.P.1027-1033. (Scopus)

[19] Kudaibergenov Kenes, Ongarbayev Yerdos, Mansurov Zulkhair, Tulepov Marat. Efficiency of Agricultural Wastes for the Removal of Gasoline from Water // *Applied Mechanics and Materials*. – 2015.–Vol. 751. – P. 82–85.(Scopus)

[20] Тулепов М., Сасыкова Л., Атаманов М., Ешимбетова Д., Амир Ж., Мансуров З. Гидрогенизация угля в присутствии катализаторов- концентратов балхашского месторождения // *Промышленность Казахстана.*– 2015. –№ 3. – С. 82-86.

#### REFERENCES

- [1] Tsuchida Y. J. *Fuel Soc. Jap.*, **1986**, Vol. 65, 9, 734– 738. (in Russ.).
- [2] Liu Z.Y., Zondlo J.W., Stiller A.H., Dadyburjor D.B. *Energy & Fuels*, **1995**, Vol.9, 673-679. (in Eng.).
- [3] Kayirbekov Zh.K. *Vestnik Kazgu. Ser. him*, **2000**, 1, 26–33. (in Russ.).
- [4] Wang L. *Meitonxuebaoj. Of China Coal Soc*, 1999, Vol. 24, 4, 420 – 423.
- [5] Polubentseva M. F. *Himiya tverdogo topliva*, **1997**, 6, 62–70. (in Russ.). (in Russ.).
- [6] Sharypov V.I., Kuznetsov B.N., Beregovtsova N.G. Reshetnikov O.L., Baryshnikov S.V. *Fuel*, **1996**, V.75, 1, 39-42. (in Eng.).
- [7] Liu Z., Yang J., Zondlo J.W., Stiller A.H., Dadyburjor. *Fuel*, **1996**, Vol.75, 51- 57. (in Eng.).
- [8] Platonov V.V. *Problema kataliza v uglehimii: sb.nauch.trud, AN Ukrainy, Kiev, IFOHIY*, **1992**, 31-40. (in Russ.).
- [9] Krapchin I.P., Pleuberina S. Ch. *Rossiski Him. Zhurnal*, **1994**, V.48, 105-109. (in Russ.).
- [10] V.V.Boldyrev, K.Tkacheva, Y.T.Pavliuhin and e.t.c. *Doklad AN SSSR. Ser. him nauk*, **1983**, V.273, № 3, 643-649 (in Russ.).
- [11] Buyanov R.F., Zolotovskii B.P., Paramzin S.T and e.t.c. 10 *Vsesoiuz. sovesh po kinetike i mehanizmam himicheskikh reaktivov v tverdom tele*, Chernogolovka, Nedra, **1989**, 173-177. (in Russ.).
- [12] Hodakov G.S. *Himiya tverdogo tela*, **2000**, 7, 42-50. (in Russ.).
- [13] Gao J. *Fuel. Chem. and Technol.*, **1988**, Vol.16, 4, 321–327. (in Russ.).
- [14] Grigorieva E.A. *Izдание 2, M.: Tr. IGI*, **1982**, 3-12. (in Russ.).
- [15] Maloletnev A.S. Production of synthetic liquid fuels of coal hydrogenation. *M. Nedra*, **1992**, 128 p. (in Russ.).
- [16] Kuznetsov B.N. Catalysis of chemical reactions of coal and biomass. *Novosibirsk.: Nauka, Sib.otdelenie*, **1990**, 302 p. (in Russ.).
- [17] Gabdrasheva Sh.E., Esen G., Baiseitov D., Kudaibergenov K.K., Liubchik S.B., Abdrakova F.Y., Kazakov Y.V., Tulepov M.I., Mansurov Z.A. *Materials of VIII International symposium «Combustion and plasma chemistry and International scientific-technical conference Energy efficiency 2015*, Almaty, Kazakh University, **2015**, 264-268. (in Russ.).
- [18] D.A.Baiseitov, M.I.Tulepov, L.R.Sassykova, Sh.E.Gabdrashova, E.Guldana, D.A.Zhumabai, K.K.Kudaibergenov and Z.A.Mansurov. *Int.J.Chem.Sci.*, **2015**, 13, 1027-1033. (in Eng.).
- [19] Kudaibergenov Kenes, Ongarbayev Yerdos, Mansurov Zulkhair, Tulepov Marat. *Applied Mechanics and Materials*, **2015**, V. 751, 82–85. (in Eng.).
- [20] Tulepov M., Sassykova L., Atamanov M., Eshimbetova D., Amir Zh., Mansurov Z. *Promyshlennost Kazahstana*, **2015**, 3, 82-86. (in Russ.).

#### КӨМІРДІ КЕН КАТАЛИЗАТОРЛАРЫМЕН МОДИФИЦИРЛЕУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯДАҒЫ АКТИВТІЛІГІ

Д. А. Байсейтов, Ш. Е. Габдрашова, М. И. Тулепов, А. К. Ақылбай,  
О. Дәлелханұлы, Г. А. Есен, Ж. Б. Кудьярова, Ж. Р. Уалиев, З. А. Мансуров

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** көмір, полимерлер, гидрогенизация, пастатүзгіштер, балхаш концентраты, катализаторлар, механикалық активтеу.

**Аннотация.** Құрамында темір қосылыстары бар табиғи материалдар көмір гидрогенизациясының қолжетімді катализаторлары ретінде қолданылуы мүмкін. Дегенмен де, органикалық көмірдің конверсиясының терең дәрежесіне сутегінің жоғары қысымында және көмірмайлы пастадағы катализатордың жоғары концентрациялары кезінде қол жеткізіледі. Осыған байланысты, теміррудалы материалдарды көмір гидрогенизациясының катализаторлары ретінде қолдану перспективтілігі олардың активтеудің эффективті әдістерін жасаумен тығыз байланысты. Зерттеу объектісі ретінде Қаражир жерінің көмірі мен Орталық Қазақстандағы Екібастұз көмірі алынды. Катализатор ретінде пирит пен халькопириттен тұратын концентрат қолданылды, оның құрамындағы Fe - 24 %, Cu - 30%, Al - 12% және күкірт S - 12%. Рентгенфлуоросценттік зерттеулер мен элементтік анализді «ФОКУС-М2М» микроанализаторы көмегімен жүргізді, ал механикалық активтеуді орталық планетарлық диірменнің диірмен-активаторында жүргізді. Беттің өзгерісі мен құрылымын Ntegra Thermo сканирлеуші электронды микроскобымен зерттеді. Балқаштың жоғарыдисперсті темірқұрамды концентраттарының катализатор ретінде Қаражир жерінің қоңыр көмірінің гидрогенизация процесінің көрсеткіштеріне әсері зерттелді. Катализаторлар концентраттың механикалық активтенуі мен ары қарай полиэтиленді пастатүзгіш қатысында көмірдің диспергирленуі арқылы алынды. Тетралиндегі көмірдің гидрогенизациясы жағдайында құрамында пирит бар активтелінген катализаторды қолдану практикалық тұрғыдан, КОМ-ның сұйық және газтекті өнімдерге толық ыдырауына қол жеткізуге мүмкіндік береді және мальтеннің 56,1 масс. % шығымы гудрон мен полиэтиленге диспергирленген активтелген катализатор қатысында алынды, гудрон – мұнай қалдығы, ал полиэтилен – сутегі доноры.

Поступила 03.12.2015г.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 61 – 67

**CHEMICAL GAS-GENERATORS (CG) WITH ZERO OXYGEN  
BALANCE FOR DESTRUCTION OF ROCK  
IN UNDERGROUND MINES****Z. A. Mansurov, M. I. Tulepov, Y. V. Kazakov, A. N. Djubanshkalieva,  
D. A. Baiseitov, S. Tursynbek, F. Y. Abdrakova, G. A. Esen, K. K. Munasbayeva**Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.  
E-mail: dauren\_b91@mail.ru; dauren\_b91@mail.ru**Keywords:** composition, gas-generator, destruction, hole, cement mixture.

**Abstract.** For the extraction of solid mineral resources in the mines, block stone, in the construction of the subway tunnel construction, laying and various bus roads, the destruction of asphalt or concrete roadway, oversized granite blocks, concrete brick buildings in a dense housing issues of efficiency and safety of the work are often conflicting. Thus, improving the efficiency of destruction, usually accompanied by an increase of the intensity of the shock and the air of seismic waves. To reduce the harmful effects of blasting at a sparing is used: charges loosening with reduced specific consumption of explosives; construction charges soft loading with air, water gaps and gaps filled by inert environments. In the results of investigation chemical gas-generator with zero oxygen balance destroying rocks in underground mines was developed. When destruction there was not the impact of seismic and air shock waves. Formulation of the pyrotechnic composition and design of borehole pressure gas generator are developed for low seismic and environmentally-friendly destruction of reinforced concrete constructions and rocks. At Institute of Combustion Problems in laboratory of power-consuming materials chemical gas generator with zero oxygen balance was developed, which can be used for destruction of reinforced concrete constructions and also can be used in underground conditions, for example, for tunneling and underground workings of Almaty and to make compositions in underground locations.

**ХИМИЧЕСКИЕ ГАЗОГЕНЕРАТОРЫ (ХГ)  
С НУЛЕВЫМ КИСЛОРОДНЫМ БАЛАНСОМ ДЛЯ РАЗРУШЕНИЯ  
ГОРНЫХ ПОРОД В ПОДЗЕМНЫХ ВЫРАБОТКАХ****З. А. Мансуров, М. И. Тулепов, Ю. В. Казаков, А. Н. Джубаншкалиева,  
Д. А. Байсейтов, С. Турсынбек, Ф. Ю. Абдракова, Г. А. Есен, К. К. Мунасбаева**

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

**Ключевые слова:** состав, газогенератор, разрушение, шпур, цементная смесь.

**Аннотация.** При добыче блочного камня, прокладке различных коммуникаций, при разрушении бетонных кирпичных строений в условиях плотной застройки вопросы эффективности и безопасности проведения работ зачастую находятся в противоречии. Так, повышение эффективности разрушения (получение транспортбельных кусков), как правило, сопровождается увеличением количества и дальности разлета мелких осколков, ростом интенсивности ударной воздушной и сейсмозрывных волн. Для снижения вредного действия при шадящем взрывании применяют различные методы и средства, например: заряды рыхления с пониженными удельными расходами взрывчатых веществ; конструкции зарядов мягкого нагружения с воздушными, водяными зазорами и промежутками, заполненными инертными средами. В результате исследований разработан химический газогенератор с нулевым кислородным балансом разрушающий горные породы в подземных выработках. При разрушении отсутствовало воздействие сейсмических и воздушных

ударных волн. Разработана рецептура пиротехнического состава и конструкция патрона газогенератора давления шпурового для эффективного низкосейсмического и экологически удовлетворительного разрушения железобетонных конструкций и горных пород. В Институте проблем горения в лаборатории энергоемких материалов разработан химический газогенератор с нулевым кислородным балансом, который можно применять для демонтажа железобетонных конструкций, подлежащих разборке, а также применять в подземных условиях, например, для проходки выработок Алматинского метрополитена и готовить составы на подземных пунктах приготовления.

Одна из наиболее трудоемких и долгосрочных стадий ведения строительных работ в условиях плотной застройки – это демонтаж железобетонных конструкций, подлежащих разборке. Связано это с тем, что при наиболее производительном методе ведения таких работ – буровзрывном – требуется полностью исключить негативное влияние на окружающую среду как ударных воздушной и сейсмической волн, токсичных продуктов детонации, так и разлета осколков демонтируемого объекта. Если с осколками и воздушной ударной волной успешно справляются с помощью комплекса защитных мер (зачастую достаточно трудоемких и дорогостоящих), то с сейсмическим воздействием бороться гораздо труднее. Это весьма ограниченный перечень возможных приемов – уменьшение зарядов при сгущении сетки бурения, применение короткозамедленного взрывания (с замедлением более 20мс), выполнение отрезных щелей, пузырьковая защита при подводных взрывах.

Поскольку этими приемами возможные защитные меры исчерпываются, то актуальным является поиск высокоэнергетических составов, обладающих достаточным газовыделением при низкой токсичности продуктов разложения и отсутствии бризантности благодаря исключению перехода реакции горения в детонационный режим, служащий причиной образования сейсмических волн. Для обеспечения перспектив в условиях рынка, такие составы должны быть абсолютно безопасны при хранении и перевозках, а также иметь возможность некоторого оперативного регулирования энерговыделения в зависимости от задачи во время подготовки к работе непосредственно в местах выполнения работ, и для этого применяются газогенераторные составы [1-13].

В последнее время при добыче блочного камня, разрушение бетонных и железобетонных опорных колон, зданий которые подлежат разрушению применяют вещества, создающие давление в шпуре за счет реакции горения в дефлаграционном режиме, то есть в режиме горения, либо в режиме горения [14]. В Институте проблем горения разработаны углеродсодержащие наноструктурированные материалы на основе минерального и растительного сырья. Эти материалы идеально подходят для производства газогенераторных химических составов [15].

Для разрушения пород и бетонов необходима плотная забойка шпура песком (гранитным отсевом) и достаточная глубина шпура. Так как давление, развиваемое при горении композиции газогенератора, может развиваться только в замкнутом объеме [16-20].

В Институте проблем горения в лаборатории энергоемких материалов разработан химический газогенератор с нулевым кислородным балансом, который можно применять для демонтажа железобетонных конструкций, подлежащих разборке, а также применять в подземных условиях, например, для проходки выработок Алматинского метрополитена и готовить составы на подземных пунктах приготовления.

Целью настоящей работы является разработка ХГ на основе аммиачной селитры и жидкой горючей добавки с нулевым кислородным балансом.

### **Экспериментальная часть**

Составы готовились с различным соотношением компонентов: гранулированная аммиачная селитра (АС), углерод (С), магниевый порошок, жидкая горючая добавка. Состав тщательно перемешивался, затем вводился в патрон из патронированной бумаги и покрывался парафином. Иницирование осуществлялось при помощи электричества через нихромовую спираль.

Проводились исследования на скорость горения и полноту выгорания. Составы закладывались в толстостенную трубу, с диаметром 1,5 см, с высотой 22,7 см. Горение инициировалось с верхней части трубы с иницирующим составом (50 % Mg+50% бездымный порох). Время сгорания

составов фиксировалась секундомером. Скорость горения составов определялась делением высоты трубы на время сгорания составов. Температура вспышки составов фиксировалась оптическим пирометром Raytek 3 i 1M. Температура вспышки составила 110 °С. Скорость горения состава составила 0,016 мм /сек.

Газы образующиеся в результате горения составов определялись при помощи газового хроматографа марки «Хроматэк кристалл 5000».

В лаборатории энергоемких материалов разработаны быстротвердеющие составы для создания замкнутого объема в шпурах.

Цементный камень при соотношении вода цемент (В:Ц) исходного раствора равном 0,4 и добавкой модификатора химического компонента (ХК – CaCl<sub>2</sub>) в первые 15 мин. имеет скорость твердения 8 МПа/ч. Максимальный уровень прочности цементного камня за 30 мин. в возрасте твердения достигает 23 МПа. Для разработки технологии приготовления быстротвердеющей смеси исследовали характер действия ускорителя твердения в зависимости от точки подачи его в процесс приготовления цементного раствора.

### Результаты и их обсуждения

Проведен хроматографический анализ для состава: АС-С-Mg-жидкая горючая добавка. Газы, образующиеся при работе газогенератора, включают себя: метан, этан, углекислый газ, водород, кислород, азот. Количество образовавшихся газов незначительно, так как оно не превышает предельно-допустимую концентрацию вредных веществ в рабочей зоне.

Полученные при подрыве в калориметрической бомбе газов, наличие которых было определено при помощи газового хроматографа. Результат исследования сведены в таблицу 1, 2 и рисунках 1, 2.

Как видно из таблицы и хроматограммы, в результате исследования в составе газе отсутствуют ядовитые газы, в виде окисей углерода и окислов азота.

Таблица 1 – Расчет по компонентам органических газов

Время, мин	Компонент	Площадь	Высота	Концентрация	Единица концентрации	Детектор
0.820	CH <sub>4</sub> -2	63.932	9.864	0.0014165	ml	ДТП-2
1.612	CO <sub>2</sub>	2419.764	324.182	0.0423132	ml	ДТП-2
2.708	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -2	44.265	4.522	0.0006135	ml	ДТП-2

Таблица 2 – Расчет по компонентам неорганических газов

Время, мин	Компонент	Площадь	Высота	Концентрация	Единица концентрации	Детектор
1.171	H <sub>2</sub>	8.397	1.199	0.0283775	мл	ДТП-1
1.686	O <sub>2</sub>	7233.001	890.945	0.1401287	мл	ДТП-1
1.970	N <sub>2</sub>	39633.319	2164.158	0.7839645	мл	ДТП-1

Для создания замкнутого пространство в шпуре применялось цементное тесто в качестве ускорителя твердения CaCl<sub>2</sub> введенного в виде химического раствора в готовую цементную смесь. Полученные результаты сведены в рисунках 1–3.

Для проведения экспериментов готовился бетонный куб 60х60х60. Время твердения куба составляло 6 месяцев (рисунок 3).

Испытания газогенераторов проводилось на полигоне, представленной породой волуногаличником. Было испытано 10 шпуров по одному метру глубиной, заряд состоял из химического состава, введенного в плотную бумажную парафированную оболочку диаметром 32 мм, длиной 250 мм. Устье шпура герметизировалось быстротвердеющими цементными смесями. Заряды сработали безотказно. Была произведена техническая отбойка волуногаличника. При разрушении отсутствовало воздействие сейсмических и воздушных ударных волн, а также разрушен бетонный блок.

Хроматограммы

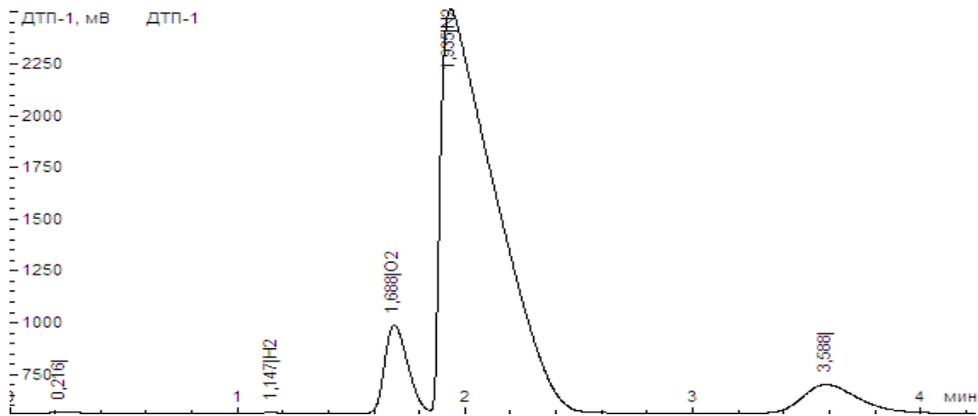


Рисунок 1 – Хроматограмма неорганических газов, выделившихся в процессе горения

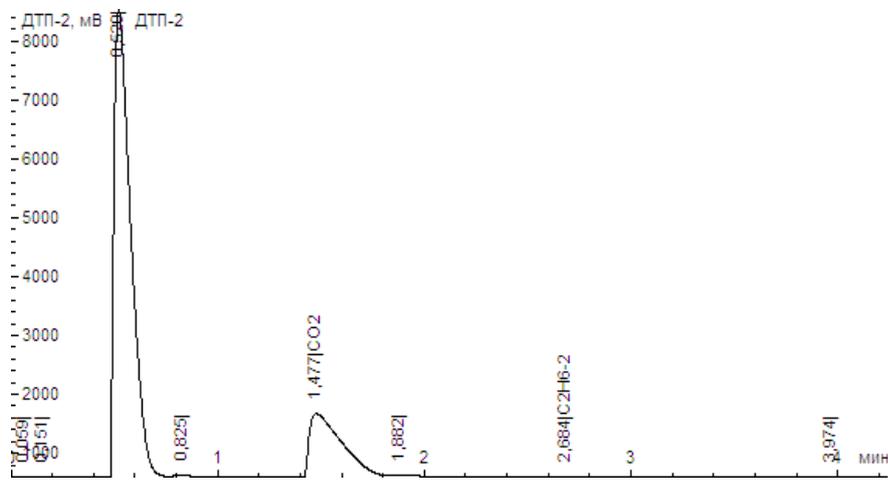


Рисунок 2 – Хроматограмма органических газов, выделившихся в процессе горения

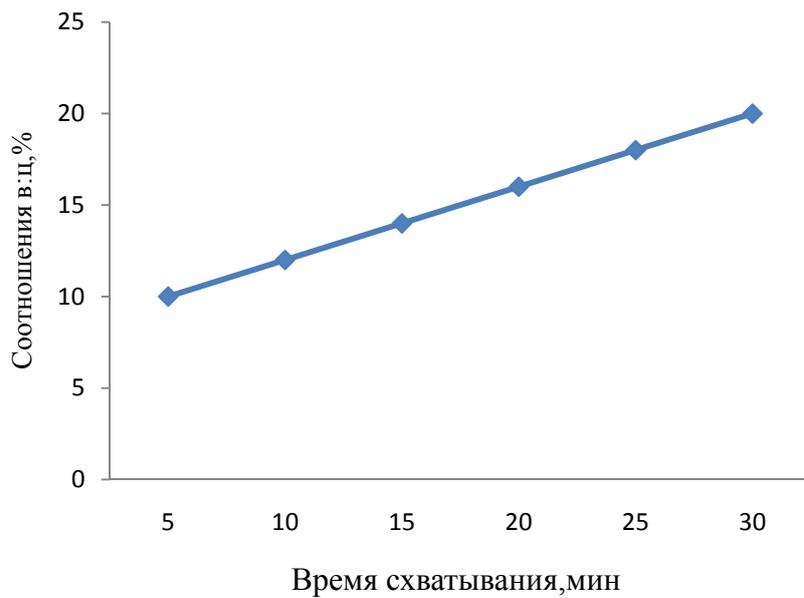


Рисунок 1 – Зависимость времени схватывания цементного камня от соотношения В:Ц (вода:цемент)

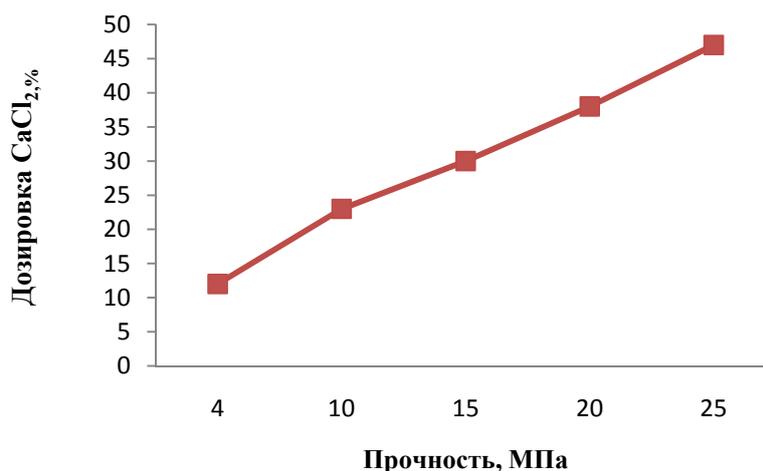


Рисунок 2 – Зависимость прочности от дозировки ускорителя твердения



Рисунок 3 – Железобетонная колонна с 2-мя шпурами для ввода газогенератора работающего в режиме дефлаграционного горения

**Заключение.** Таким образом, в результате исследований разработан химический газогенератор с нулевым кислородным балансом разрушающий горные породы в подземных выработках. При разрушении отсутствовало воздействие сейсмических и воздушных ударных волн.

При хроматографическом анализе состава выяснилось, что в составе газов отсутствуют ядовитые газы, такие как окись углерода и окислы азота.

Разработан состав быстротвердеющей смеси, имеющей скорость твердения 8 МПа/ч. Максимальный уровень прочности цементного камня за 30 мин. в возрасте твердения достигает 23 МПа.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Березуев Ю.А., Ейбог М.А., Кутузов Б.Н., Митрофанов А.Г. Новые средства и технологии отделения от массива и пассировки блочного камня // Сбор.матер.междунар-практ.конф. «Горное дело-2000». Промышленная безопасность и эффективность новых технологий в горном деле. – М.: МГУ, 2000. – С.572-576.

[2] Патент на изобретение RU № 2456443/ 20, 20.07.2012.

[3] Патент на изобретение RU № 2423339/19, 10.07.2011.

[4] Патент на изобретение KZ № 13338 / 8, 15.08.2003.

[5] Патент на изобретение RU № 2138630/27, 27.09.1999.

[6] Патент на изобретение RU № 2139423/ 10.10.1999.

[7] Патент на изобретение KZ № 13446/ 9, 15.09.2003.

[8] Патент на изобретение RU № 2075597/ 20.03.1997.

[9] Алтухов О.И. Термодинамический расчет температуры и состава продуктов горения пиротехнических газогенерирующих зарядов для наддува порошковых огнетушителей [Текст] О.И.Алтухов, В.В.Фрыгин // Вестн. Сам. гос. техн. ун. Сер.физ. –мат.науки, №3, 2011. С.143-148.

- [10] Алтухов О.И. Горение пиротехнических газогенерирующих составов и разработка устройств для средств пожаротушения [Текст] / Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук, Самара, 2012.
- [11] Березуев Ю.А., Евграфов Л.В., Кундышев М.В. ГДШ – перспективный инструмент для проведения уникальных строительно-демонтажных работ // Физические процессы горного производства, Вестник КПДУ им. Михаила Остроградского.-2007. -Т.5, часть 1.-С. 101-103.
- [12] Березуев Ю.А., Ейбог М.А., Кутузов Б.Н., Митрофанов А.Г. Новые средства и технологии отделения от массива и пассивировки блочного камня // Сбор.матер.междунар-практ.конф. «Горное дело-2000». Промышленная безопасность и эффективность новых технологий в горном деле. – М.: МГГУ, 2000. – С.572-576.
- [13] Березуев Ю.А., Головин Е.В., Заярный В.П., Кундышев М.В. Газогенератор давления шпуровой – сейсмо-безопасная экологичная технология демонтажа //Современные ресурсоэнергосберегающие технологии горного производства. – 2011.-Выпуск 2. –С. 78-85.
- [14] Лигоцкий Д.Н. Потери гранита при добыче и обработке. - Проблемы теории проектирования карьеров. Межвуз. сб. науч. тр., 1995, С.-Петербург. С.75-76.
- [15] Казаков Ю.В., Алипбаев А.Н., Мансуров З.А. Углеродные материалы (отходы производства) в составе дымных порохов // Матер. VI междунар. симп. «Горение и плазмохимия». - Алматы : Казак университети, 2011.– С. 181 – 184.
- [16] Агафонов Н.Н. Щадящие технологии добычи ценного кристаллосырья. /Учебное методическое пособие, М.: Недра, 1993 г.
- [17] Котов Л.Р., Куценко Г.П., Кулакевич Я.С. Шланговые заряды для раскалывания гранитных блоков. Москва, 7-11.09.1999.
- [18] Горст А.Г. Пороха и взрывчатые вещества / А.Г. Горст. – М.: Оборонгиз, 1957. – 181 с.
- [19] Ганопольский М.И. Методы введения взрывных работ. Специальные взрывные работы // Взрывное дело.- М.:Издательство МГГУ, 2007. –С. 281-282.
- [20] Газогенератор хлоратный патронированный (ТУ 7275-001-55254696-03), 2003.

#### REFERENCES

- [1] Berezuev Y.A., Eibog M.A., Kutuzov B.N., Mitrofanov A.G. *Mining-2000. Industrial safety and effectiveness of new technologies in mining*. M.: MGGU, **2000**, 572-576. (in Russ.).
- [2] Patent RU № 2456443/ 20, 20.07.2012.
- [3] Patent RU RU № 2423339/19, 10.07.2011.
- [4] Patent KZ № 13338 / 8, 15.08.2003.
- [5] Patent RU № 2138630/27, 27.09.1999.
- [6] Patent RU № 2139423/ 10.10.1999.
- [7] Patent KZ № 13446/ 9, 15.09.2003.
- [8] Patent RU № 2075597/ 20.03.1997.
- [9] Altuhov O.I. *Vestnik Sam.gos.teh.un, Ser.fiz-mat nauki*, **2011**, 3, 143-148. (in Russ.).
- [10] Altuhov O.I. *Avtoferat dissertatsii na soiskanie uchenoi stepeni kandidata himicheskikh nauk*, Samara, **2012**. (in Russ.).
- [11] Berezuev Y.A., Evgrafov L.V., Kundyshev M.V. *Fizicheskie protsessi gornogo proizvodstva. Vestnik KPDU imeni Mihaila Ostrogradskogo*, **2007**, 5, part 1, 101-103. (in Russ.).
- [12] Berezuev Y.A., Eibog M.A., Kutuzov B.N., Mitrofanov A.G. *Mining-2000. Industrial safety and effectiveness of new technologies in mining*. M.: MGGU, **2000**, 572-576. (in Russ.).
- [13] Berezuev Y.A., Golovin E.V., Zayarniy V.P., Kundyshev M.V. *Sovremennyye resurso energo sberegaiushie tehnologii gornogo proizvodstva*, **2011**, 2, 78-85. (in Russ.).
- [14] Ligotski D.N. *Loss of soil mining and processing, Problems of the theory of design quarries*, Sankt-Peterburg, **1995**. 75-76. (in Russ.).
- [15] Kazakov Y.V., Alipbaev A.N., Mansurov Z.A. *Materials of VI international symposium. Combustion and plasma chemistry. Almaty: Kazakh University*, **2011**, 181-184 (in Russ.).
- [16] Agafonov N.N. *Sparing technologies of extraction of valuable raw crystal*. M.: Nedra, **1993**. (in Russ.).
- [17] Kotov L.R., Kutsenko G.P., Kulakevich Ya.S. *Airline charges for splitting of granite blocks*, Moskva, **1999**. (in Russ.).
- [18] Gorst A.G. *Gunpowder and explosives. M.:Oborongiz*, **1957**,181 p.(in Russ.).
- [19] Ганопольский М.И. Методы введения взрывных работ. Специальные взрывные работы // Взрывное дело.- М.:Издательство МГГУ, 2007. –С. 281-282.
- [20] Gas generator chlorate cartridge (TU 7275-001-55254696-03), **2003**. (in Russ.).

**ЖЕРАСТЫ ӨНДІРУІНДЕГІ ТАУЛЫ ЖЫНЫСТАРДЫ БҰЗУ ҮШІН  
НӨЛДІК ОТТЕКТІК БАЛАНСТЫ ХИМИЯЛЫҚ ГАЗОГЕНЕРАТОРЛАР**

**З. А. Мансуров, М. И. Тулепов, Ю. В. Казаков, А. Н. Джубаншкалиева,  
Д. А. Байсейтов, С. Турсынбек, Ф. Ю. Абдракова, Г. А. Есен, К. К. Мунасбаева**

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** құрам, газогенератор, жою, шпур, цементтік қоспа.

**Аннотация.** Кен ошақтарында қатты минералды шикізаттарды, блогты тастарды өндіру кезінде, метро құрылысы кезінде, туннель құрылысында, әртүрлі коммуникациялар мен жол төсеу кезінде, асфальтты және бетонды жол төсемдерінің бұзылуы, габаритті емес гранитті блоктардың, бетонды кірпішті құрылымдардың тығыз құрылыс салу жағдайында жұмыс жүргізудің тиімділігі мен қауіпсіздігі туралы сұрақтар жиі қарама-қайшылықта. Сонымен, бұзылудың тиімділігін арттыру сейсможарылғыш және соқпалы әуе толқындардың қарқындылығының өсуімен жүреді. Жарылыс кезіндегі зиянды әрекеттерді бәсеңдету үшін жарылғыш заттардың меншікті шығындары төмендетілген жұмсарту зарядтары; инертті ортамен толтырылған аралықтар мен ауа, су саңылаулы жұмсақ жүктемелі зарядтардың конструкциялары қолданылады. Зерттеулер нәтижесінде жерасты өндіруіндегі таулы жыныстарды бұзу үшін нөлдік оттектік балансты химиялық газогенераторлар жасалынды. Бұзу кезінде сейсмикалық және ауа соқпа толқындарының әсері болмады. Пиротехникалық құрамның рецептурасы және темірбетонды конструкциялар мен таулы жыныстарды эффективті төмен сейсмикалық және экологиялық тұрғыдан қанағаттанарлықтай бұзатын қысымдық шпурлы газогенератор патрондарының конструкциясы жасалынды. Жану проблемалары институтында энергосыйымды материалдар лабораториясында нөлдік оттектік газогенераторлар жасалынды, оны темірбетонды конструкцияларды бұзу үшін, сондай-ақ жерасты жағдайында, мысалы, Алматы метрополитенінің өткелін жасағанда және сол жер асты дайындау бекеттерінде құрамдарды дайындауға болады.

*Поступила 03.12.2015г.*

**NEWS**

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
**SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 67 – 74

**OBTAINING OF LIQUID FUEL FROM COAL  
IN THE PRESENCE OF PASTE FORMERS**

**D. A. Baiseitov, Sh. E. Gabdrashova, A. K. Akylbai, O. Dalehanuly,  
Zh. B. Kudyarova, L. R. Sasykova, M. I. Tulepov, Z. A. Mansurov**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.  
E-mail: [tulepov@rambler.ru](mailto:tulepov@rambler.ru)

**Keywords:** coal, polymers, hydrogenation, paste formers, Balkhash concentrate, catalysts, mechanical activation.

**Abstract.** The most versatile method of obtaining liquid products from coal is a direct hydrogenation, i.e., effecting on a carbon with molecular hydrogen under pressure at elevated temperature using a liquid product (paste-) and catalysts. Hydrogenation is a type of thermal processing of coal, which include, in particular, semi-coking and coking. However, the conditions and modes of thermal degradation are not same. Experiments on coal hydrogenation was carried out in a 0.5 liter rotating autoclave. The mixture of coal, catalyst and tar was loaded into the autoclave and was sealed and flushed with argon to remove air. Thereafter, hydrogen was pumped into the autoclave to 5.0 MPa and heated to 430 °C. As a paste formers were investigated tar, polyethylene and rubber crumb. In the results of investigations, it is stated that when the content of the polymeric material in the mixture at least 10 mass. %

the degree of conversion of the mixture into liquid and gaseous products is low, which prevents the effective implementation of the process. The degree of coal conversion and the yield of light products increase with the increasing of amounts of synthetic polymeric material in a mixture of up to 70% based on the weight of the mixture. The proposed process for producing liquid products from coal allows to increase the yield of low-boiling hydrocarbon fraction from 12 to 60 mass. %. An advantage of the present process for producing liquid products from coal is the high yield of hydrocarbon products boiling up to 200 °C, the exception of the flowsheet of the process and recovery stage hydrotreating of paste former, possibility of utilize of industrial and household waste plastics.

## **ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО ТОПЛИВА ИЗ УГЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ПАСТООБРАЗОВАТЕЛЕЙ**

**Д. А. Байсейтов, Ш. Е. Габдрашова, А. К. Акылбай, О. Далелханулы,  
Ж. Б. Кудьярова, Л. Р. Сасыкова, М. И. Тулепов, З. А. Мансуров**

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

**Ключевые слова:** уголь, полимеры, гидрогенизация, пастообразователи, балхашский концентрат, катализаторы, механоактивация.

**Аннотация.** Наиболее универсальный метод получения жидких продуктов из угля – прямая гидрогенизация, т.е. воздействие на уголь молекулярным водородом под давлением при повышенной температуре с использованием жидких продуктов (пастообразователей) и катализаторов. Гидрогенизация – один из видов термической переработки угля, к числу которых относятся, в частности, полукоксование и коксование. Однако условия и режимы этой термической деструкции неодинаковы. Эксперименты по гидрогенизации угля проводили во вращающемся автоклаве объемом 0,5 л. Смесь угля, катализатора и гудрона загружали в автоклав, герметизировали и промывали аргоном для удаления воздуха. После этого закачивали в автоклав водород до 5,0 МПа и нагревали до температуры 430 °С. В качестве пастообразователей были исследованы гудрон, полиэтилен и резиновая крошка. В результате исследований установлено, что при содержании полимерного материала в смеси менее 10 масс. % степень конверсии смеси в жидкие и газообразные продукты невысока, что препятствует эффективному осуществлению процесса. Степень конверсии угля и выход легкокипящих продуктов растут при увеличении количества синтетического полимерного материала в смеси до 70% в расчете на вес смеси. Предлагаемый способ получения жидких продуктов из угля позволяет увеличить выход легкокипящей углеводородной фракции от 12 до 60 масс. %. Преимуществом предлагаемого способа получения жидких продуктов из угля является высокий выход углеводородных продуктов выкипающих до 200 °С, исключение из технологической схемы процесса стадии выделения и гидрооблагораживания пастообразователя, возможность утилизации промышленных и бытовых отходов полимерных материалов.

Наиболее универсальный метод получения жидких продуктов из угля – прямая гидрогенизация, т.е. воздействие на уголь молекулярным водородом под давлением при повышенной температуре с использованием жидких продуктов (пастообразователей) и катализаторов [1-5].

При гидрогенизации происходит деструкция угольных веществ и насыщение (гидрирование) с изменением их фракционного и химического состава, который аналогичен природной нефти, за исключением повышенного содержания ароматических углеводородов и гетероатомных соединений. При гидрогенизации около 90 % угля превращается в жидкие продукты и газ, причем высококипящие фракции (выше 300-350 °С) рециркулируют в процессе, а конечным продуктом является дистиллят с температурой кипения до 300-350 °С (т.е. смесь сырого бензина, керосина, дизельного топлива), выход которого составляет 60-65 % органической массы угля [6].

Известно, что железосодержащие материалы, такие как продукты и полупродукты переработки железных руд, отходы металлургических производств и т.д., находят применение в качестве гетерогенных катализаторов в процессах гидрогенизации угля [7 - 9]. Преимущества таких каталитических систем – доступность и возможность регенерации относительно простыми способами. Кроме того, невысокая стоимость позволяет использование их в качестве одноразовых катализаторов без стадии регенерации, что особенно актуально при разработке крупнотоннажных процессов гидрогенизации угля. Для их диспергирования применяют различные методы [10, 11], в ряду которых относительно простым и весьма эффективным является механохимическое активирование в мельницах-активаторах [12].

Высокодисперсное распределение соединений железа может быть достигнуто импрегнированием угля концентратами комплексных соединений железа. Такой способ часто сопровождается последующим переводом соединений железа, нанесенных на поверхность угля в требуемую форму с использованием различных химических воздействий [11-13].

Перспективный метод – введение в уголь в высокодисперсной форме соединений железа из концентрата в процессе механоактивации. Нанесение катализатора осуществляют в условиях, обеспечивающих восстановление железа в порах угля.

В настоящей работе изучено влияние железосодержащих катализаторов, введенных в реакционную смесь в высокодисперсной форме, на показатели процесса гидрогенизации бурого угля Каражирского месторождения.

### Экспериментальная часть

Эксперименты по гидрогенизации угля проводили во вращающемся автоклаве объемом 0,5 л (рисунок 1, б). Смесь угля, катализатора и гудрона загружали в автоклав, герметизировали и промывали аргоном для удаления воздуха. После этого закачивали в автоклав водород до 5,0 МПа и нагревали до температуры 430 °С.



Рисунок 1 – Установки по гидрогенизации:  
а – в стационарном режиме и б – во вращающемся автоклаве

Длительность эксперимента составляла 1 ч с момента выхода автоклава на режим, в этих условиях давление в автоклаве составляло 8,0-10,5 МПа.

В качестве пастообразователей были исследованы гудрон, полиэтилен и резиновая крошка. После завершения эксперимента автоклав охлаждали, выявляли объем газообразных продуктов. Состав газообразных продуктов определяли методом газовой хроматографии. Потребление газообразного водорода рассчитывали как разность его количеств в автоклаве до и после эксперимента.

Конденсированную часть продуктов извлекали из автоклава и разделяли на мальтены, экстрагируемые гексаном, асфальтены, экстрагируемые бензолом, и твердый остаток. По количеству твердого остатка и его зольности рассчитывали степень превращения ОМУ в газообразные и жидкие продукты.

### Результаты и их обсуждение

В процессе гидрогенизации угля в гудроне, обладающем водородно-донорными свойствами, исследуемые катализаторы значительно увеличивают степень конверсии ОМУ (таблица 1).

Таблица 1 – Гидрогенизация угля в присутствии пастообразователей

Состав	Степень конверсии ОМУ, масс %	Выход жидких продуктов, масс %	Выход твердых продуктов, масс%	Расход водорода, об.%
Уголь:гудрон: 50/50	68,1	42,1	5,8	0,5
Уголь/гудрон/концентрат: 50/50	65,1	43,5	5,7	1,5
Механоактивированный уголь/гудрон/ концентрат: 45/45/10	72,1	50,4	5,4	1,8
Механоактивированный уголь/полиэтилен/концентрат: 80/10/10	70,2	44,2	6,8	1,9
Механоактивированный уголь/резиновая крошка/ концентрат: 80/10/10	69,2	45,2	6,1	2,0

Наиболее высокие показатели степени конверсии угля (72,1 масс. %) и выхода жидких продуктов (50,4 масс. %) наблюдались в составе механоактивированный уголь/гудрон/концентрат 80/10/10. В присутствии катализатора, нанесенного в высокодисперсной форме на поверхность бурого угля в присутствии полиэтилена и резиновой крошки, были получены относительно невысокие показатели превращения угля. Этот факт может быть объяснен нахождением активированного железа в виде сложных комплексов в структуре полимеров полиэтилена и резиновой крошки, что может создавать определенные диффузионные ограничения для продуктов термической деструкции угля.

В условиях процесса гидрогенизации гудрон дегидрируется, превращаясь в жидкие углеводороды. Очевидно, что дегидрирование гудрона в присутствии угля протекает в результате его взаимодействия с ОМУ или продуктами ее термической деструкции.

По данным газовой хроматографии газообразные продукты гидрогенизации угля представлены в основном оксидами углерода, содержание углеводородных газов C<sub>1</sub>- C<sub>4</sub> не превышало 20 об. %. В процессе гидрогенизации происходит потребление молекулярного водорода углем.

Из данных газового анализа (таблица 2) можно сделать вывод, что достаточно высокий выход углеводородных газов происходит в присутствии полимеров, т. е. в тех случаях, когда свободный

Таблица 2 – Хроматографический анализ продуктов гидрогенизации

Название	Исходный	В присутствии полимера
Жидкая фаза, об.%		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3,3	2,6
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	8,4	9,4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	10,4	10,9
n-ксилол	7,0	6,4
Этилтолуол	8,1	6,0
Этилбензол	4,6	6,6
Газовая фаза, об.%		
H <sub>2</sub>	18,1	24,3
CO	3,6	5,1
CO <sub>2</sub>	13,2	19,1
CH <sub>4</sub>	7,5	6,7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,1	1,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	1,0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,2	0,9
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,3	1,0

водород имеется в избытке. Выделение  $\text{CO}_2$  после гидрогенизации объясняется процессами деструктурирования полимеров, появление углеводородных газов – способствует глубоким деструктивным процессам органического синтеза жидкой фазы и вещества угля с немедленным заполнением нескомпенсированных связей выделяющимся водородом.

Обобщая приведенные данные, можно заключить, что присутствие полимера в углях приводит к выделению летучих и растворимых низкомолекулярных продуктов, являющихся продуктами деструктивных превращений угля и полимеров. Их выход, состав и строение зависят от условий гидрогенизации, стадии углефикации угля, среды, вида и режима механического воздействия.

При гидрогенизации гудрона и угля наблюдается увеличение количества жидких продуктов и глубины превращения органической массы угля.

Увеличение степени конверсии угля, увеличение выхода жидких продуктов из угля, улучшение состава получаемых жидких продуктов, снижение рабочего давления процесса гидрогенизации угля возможно при использовании катализаторов или каталитических добавок. Катализаторы или каталитические добавки ускоряют передачу водорода от донорного растворителя к органической массе угля и активируют молекулярный водород, переводя его в атомарную форму.

Установлено, что в присутствии концентратов потребление углем водорода из гудрона составило 1,5-2,0% от ОМУ по материальному балансу, по хроматографическому анализу газообразного водорода – 1,3-1,5 % от ОМУ.

В среде полиэтилена-пастообразователя, обладающего способностью растворять продукты гидрогенизации угля, но не обладающего водородно-донорными свойствами, степень конверсии ОМУ существенно ниже аналогичных показателей, полученных в среде гудрона.

Было установлено, что дегидрирование полиэтилена в выбранных условиях не протекает. Таким образом, различие в показателях некаталитического превращения угля в среде гудрона и полиэтилена характеризует вклад водородно-донорных свойств пастообразователя в суммарный процесс.

В среде резиновой крошки в отличие от полиэтилена добавление исследуемых катализаторов к углю приводит к уменьшению степени конверсии ОМУ, но увеличению выхода жидких продуктов. Наиболее вероятно, что в этом случае каталитический эффект вызван гидрированием продуктов деструкции угля молекулярным водородом на поверхности катализатора.

Нами были проведены исследования по определению влияния количества полиэтилена – пастообразователя для получения жидких продуктов из угля, включающее приготовление смеси угля, пастообразователя и железосодержащего концентрата Балхашского месторождения, содержащего в своем составе Fe - 32,80 %, S – 15,53% подвергнутого механохимической обработке, нагревание полученной смеси под давлением водорода от 1 до 5 МПа с последующим выделением целевых продуктов, в качестве пастообразователя используют полимерные материалы, такие как полиэтилен, взятые в количестве 10-75% к весу смеси.

Известно, что для превращения органической массы угля в жидкие продукты необходимо провести деструкцию угольных макромолекул и увеличить концентрацию в них водорода, что обычно достигается нагреванием угля под давлением молекулярного водорода в среде пастообразователя, обладающего водородно-донорными свойствами. Известно, что такие полимеры, как полиэтилен и полипропилен содержат около 14 масс.% водорода. В процессе совместного термического превращения с углем они могут выступать в качестве потенциального источника водорода, необходимого для превращения угля в легкокипящие углеводородные фракции. Кроме того, термический крекинг полиэтилена и полипропилена протекает по радикальному механизму.

В процессе их совместного термического превращения с углем происходит взаимодействие радикальных фрагментов термической деструкции угля с радикалами полимера, что предотвращает протекание вторичных реакций полимеризации и поликонденсации угольных продуктов, приводящих к образованию кокса.

Из таблицы 3 видно, что выход жидких продуктов с температурой кипения ниже 200°C составил 12 масс.% в расчете на вес загружаемой смеси. Выход жидких продуктов с температурой кипения выше 200°C составил 30 масс.%. Степень конверсии смеси в жидкие и газообразные продукты, определенная по весу твердого остатка она составила 70 масс.%.

Таблица 3 – Влияние полиэтилена и состава смеси на выход жидких продуктов гидрогенизации

Состав	Количество полимера в смеси, масс. %	Степень конверсии смеси, масс. %	Выход жидких фракции, масс. %	
			T <sub>кип.</sub> < 200 °С	T <sub>кип.</sub> > 200 °С
Механоактивированный уголь/полиэтилен/ концентрат: 80/10/10	10,0	70,2	5,2	44,2
Механоактивированный уголь/полиэтилен/ концентрат: 70/20/10	20,0	71,6	10,3	45,4
Механоактивированный уголь/полиэтилен/ концентрат: 50/40/10	40,0	75,2	23,7	37,5
Механоактивированный уголь/полиэтилен/ концентрат: 30/60/10	60,0	77,0	32,5	40,5
Механоактивированный уголь/полиэтилен/ концентрат: 15/75/10	75,0	78,0	30,7	48,0
Механоактивированный уголь/гудрон/концентрат/полиэтилен: 10/10/10/70	70,0	73,1	52,4	10, 2
Механоактивированный уголь/гудрон/ концентрат/полиэтилен: 10/5/10/75	75,0	72,1	60	8,3

При увеличении количества полиэтилена в смеси до 75 % выход жидких продуктов совместного превращения угля с полиэтиленом с температурой кипения ниже 200°С максимально составил 37 масс.%, продуктов с температурой кипения выше 200°С составил 48 масс.%, конверсия смеси в жидкие и газообразные продукты при этом составило 78 масс. %.

Таким образом, при содержании полимерного материала в смеси менее 10 масс.% степень конверсии смеси в жидкие и газообразные продукты невысока, что препятствует эффективному осуществлению процесса. Степень конверсии угля и выход легкокипящих продуктов растут при увеличении количества синтетического полимерного материала в смеси до 70% в расчете на вес смеси. Дальнейшее увеличение содержания полимерного материала в смеси не приводит к существенному изменению этих показателей процесса. Предлагаемый способ получения жидких продуктов из угля позволяет увеличить выход легкокипящей углеводородной фракции от 12 до 60 масс. %.

Преимуществом предлагаемого способа получения жидких продуктов из угля является высокий выход углеводородных продуктов, выкипающих до 200°С, исключение из технологической схемы процесса стадии выделения и гидрооблагораживания пастообразователя, возможность утилизации промышленных и бытовых отходов полимерных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кричко А. А. Гидрогенизация угля СССР – М.: ЦНИЭИ уголь, 1984. – 110 с.
- [2] Григорьева Е.А., Лесникова Е.В., Смуткина З.С. Переработка угля в жидкое и газообразное топливо // Изд-е 2. М.: Тр. ИГИ.- 1982.- С. 3-12.
- [3] Gao J. Исследование гидрогенизации углей КНР низкой стадии метаморфизма // Fuel. Chem. and Technol. – 1988. –Vol.16. № 4. – P. 321–327.
- [4] Kim Jae Jo, Weler S. Studies of the catalyzed evolution of hydrogen from coal. // Fuel Process Technol. –1985. – Vol. 11. № 2. – P. 205–209.
- [5] Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. – Новосибирск.: Наука. Сиб. отделение, 1990. - 302 с.
- [6] Малолетнев А. С. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизации углей. – М.: Недра, 1992. –128 с.

- [7] Atherton E. C. Polyamide supports for polypeptide Synthesis // *J. Amer. Chem. Soc.* –1975. –Vol. 97. –P. 65–84.
- [8] Hellgeth J. W., Taylor, L. T. Coal liquefaction of bituminous coal // *Fuel.* –1984. – Vol.63, № 7. – P.961–967.
- [9] Kuhlmann E. J., Jung D. Y. Coal liquefaction using a hydrogenated creosote oil solvent. H-atom transfer from hydrogen donor components in the solvent // *Fuel.* –1986. –Vol. 64, № 11. – P. 1552–1557.
- [10] Tsuchida Y. Гидрогенизация угля с использованием железа и йода в качестве катализатора // *J. Fuel Soc. Jap.* – 1986.–Vol. 65. № 9. – P. 734– 738.
- [11] Liu Z.Y., Zondlo J.W., Stiller A.H., Dadyburjor D.B. Coal Tire Coliquefaction Using an Iron Sulfide Catalyst Impregnated in Situ in the Coal // *Energy & Fuels.* -1995. - Vol.9. - P. 673-679
- [12] Каирбеков Ж. К. Катализаторы гидрогенизации углей на основе сернистых соединений железа и других металлов // *Вестник КазГУ. Сер. хим.* – 2000. – № 1. – С. 26–33
- [13] Wang L. Изучение свойств поверхности катализаторов на основе Fe, применяемых при прямом ожижении угля // *Meitonxuebaoj. Of China Coal Soc.* – 1999. – Vol. 24. № 4. – P. 420 – 423.
- [14] Полубенцева М. Ф. Ожижение бурого угля в присутствии железного катализатора и доноров водорода // *Химия твердого топлива.* – 1997. – № 6. – С. 62–70.
- [15] Sharypov V.I., Kuznetsov B.N., Beregovtsova N.G. Reshetnikov O.L., Baryshnikov S.V. Modification of iron ore catalysts for lignite hydrogenation and hydrocracking of coal - derived liquids // *Fuel.* - 1996. -V.75. №.1.- P. 39 - 42.
- [16] Liu Z., Yang J., Zondlo J.W., Stiller A.H., Dadyburjor. D.B. In situ impregnated iron-based catalysts for direct coal liquefaction // *Fuel.* -1996. - Vol.75. - P. 51- 57.
- [17] Болдырев В.В., Ткачева К., Павлюхин Ю.Т. и др. Исследование структурных изменений в механически активированном халькопирите методом ЯГРС//*Докл. АН СССР. Сер.хим. наук.* - 1983.- Т. 273. № 3. - С. 643-649.
- [18] Jandosov J., Mansurov Z.A., Tulepov M.I., Bijsenbaev M.A., Ismagilov Z.R., Shikina N.V., Ismagilov I.Z., Andrievskaya I.P. Syntesis of microporous –mesoporous carbons from rice husk via H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>- Activation // *Periodical of Advanced Materials Research.* – 2013.-Vol. 602-604. – P. 85-89.(Thomson Reuters impact factor 1)
- [19] Kudaibergenov Kenes, Ongarbayev Yerdos, Mansurov Zulkhair, Tulepov Marat, Tileuberdi Yerbol. Rice Husk Ash for Oil Spill Cleanup // *Applied Mechanics and Materials.* – 2014.–Vol. 446–447. – P. 1508–1511.
- [20] Kudaibergenov Kenes, Ongarbayev Yerdos, Tulepov Marat, Mansurov Zulkhair Scanning Electron Microscopic Studies of Carbonized Rice Husk And Apricot Stone // *Advanced Materials Research.* – 2014.–Vol. 893.– P. 478 – 481.

## REFERENCES

- [1] Krichko A.A. M.: *TSNIEI*, **1984**, 110 p. (in Russ.).
- [2] Grigorieva E.A. *Izdanie 2*, M.: Tr. IGI, **1982**, 3-12. (in Russ.).
- [3] Gao J. *Fuel. Chem. and Technol*, **1988**, Vol.16, 4, 321–327. (in Russ.).
- [4] Kim Jae Jo, Weler S. *Fuel Process Technol*, **1985**, Vol. 11, 2, 205–209. (in Eng.).
- [5] Kuznetsov B.N. Catalysis of chemical reactions of coal and biomass. *Novosibirsk.:Nauka, Sib.otdelenie*, **1990**, 302 p. (in Russ.).
- [6] Maloletnev A.S. *Production of synthetic liquid fuels of coal hydrogenation.* M. :Nedra, **1992**,128 p.(in Russ.).
- [7] Atherton E. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1975**, V.97, 65-84.(in Eng.).
- [8] Hellgeth J. W., Taylor, L. T. *Fuel*, **1984**,V.63,7, 961-967(in Eng.).
- [9] Kuhlmann E. J., Jung D. Y. *Fuel*, **1986**, V.64, 11,1552-1557.(in Eng.).
- [10] Tsuchida Y. *J. Fuel Soc. Jap*, **1986**, Vol. 65, 9, 734– 738. (in Russ.).
- [11] Liu Z.Y., Zondlo J.W., Stiller A.H., Dadyburjor D.B. *Energy & Fuels*, **1995**, Vol.9, 673-679. (in Eng.).
- [12] Kayirbekov Zh.K. *Vestnik Kazgu. Ser. him*, **2000**, 1, 26–33. (in Russ.).
- [13] Wang L. *Meitonxuebaoj. Of China Coal Soc*, 1999, Vol. 24, 4, 420 – 423.
- [14] Polubentseva M. F. *Himiya tverdogo topliva*, **1997**, 6, 62–70. (in Russ.). (in Russ.).
- [15] Sharypov V.I., Kuznetsov B.N., Beregovtsova N.G. Reshetnikov O.L., Baryshnikov S.V. *Fuel*, **1996**, V.75, 1, 39 - 42. (in Eng.).
- [16] Liu Z., Yang J., Zondlo J.W., Stiller A.H., Dadyburjor. *Fuel*, **1996**, Vol.75, 51- 57. (in Eng.).
- [17] V.V.Boldyrev, K.Tkacheva, Y.T.Pavliuhin and e.t.c. *Doklad AN SSSR. Ser. him nauk*, **1983**,V.273, № 3,643-649 (in Russ.).
- [18] JandosovJ., MansurovZ.A., TulepovM.I., BijsenbaevM.A., IsmagilovZ.R., ShikinaN.V., IsmagilovI.Z., AndrievskayaI.P. *Periodical of Advanced Materials Research*, **2013**, V.602-604, 85-89 (in Eng.).
- [19] Kudaibergenov Kenes, Ongarbayev Yerdos, Mansurov Zulkhair, Tulepov Marat, Tileuberdi Yerbol. *Applied Mechanics and Materials*, **2014**, V.446-447, 1508-1511.(in Eng.).
- [20] Kudaibergenov Kenes, Ongarbayev Yerdos, Tulepov Marat, Mansurov Zulkhair. *Advanced Materials Research*, **2014**, V.893, 478-481.(in Eng.).

ПАСТАТҮЗГІШТЕРДІҢ ҚАТЫСЫНДА КӨМІРДЕН СҰЙЫҚ ОТЫНДЫ АЛУ

Д. А. Байсейтов, Ш. Е. Габдрашова, А. К. Ақылбай, О. Дәлелханұлы,  
Ж. Б. Кудьярова, Л. Р. Сасыкова, М. И. Тулепов, З. А. Мансуров

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** көмір, полимерлер, гидрогенизация, пастатүзгіштер, Балхаш концентраты, катализаторлар, механикалық активтеу.

**Аннотация.** Көмірден сұйық өнімдерді алудың әмбебап әдістерінің бірі – тура гидрогенизация, яғни көмірге молекулалық сутекпен қысым астында жоғары температурада сұйық өнімдерді (пастатүзгіштер) және катализаторларды қолдану арқылы әсер ету. Гидрогенизация – көмірді термиялық өңдеудің бір түрі, яғни көмірге молекулалық сутегімен қысым астында жоғары температурада сұйық өнімдерді (пастатүзгіш) және катализаторды қолдану арқылы әсер ету. Гидрогенизацияға жартылай кокстеу және кокстеу жатады. Бірақ, бұл термиялық деструкцияның жағдайлары мен режимдері бірдей емес. Көмірдің гидрогенизациясы бойынша тәжірибелерді көлемі 0,5 л. автоклавта жүргізеді. Көмір, катализатор және гудрон қоспасын автоклавқа салды, одан кейін герметикалық қылып жасады және де ауаны жою үшін аргонмен жуды. Одан кейін автоклавқа 5,0 МПа-ға дейін сутегі беріп, 430 °С-қа дейін қыздырды. Пастатүзгіш ретінде гудрон, полиэтилен және резина үгіндісі таңдалып, зерттелді. Полимерлік материалдың мөлшері қоспада 10 масс. %-дан аз болғанда, қоспаның сұйық және газтекті өнімдерге конверсиялану дәрежесі төмен екендігі анықталды, ол процесті эффективті жүргізуге кедергі жасайды. Көмірдің конверсиялану дәрежесі және жеңіл қайнайтын өнімдердің шығымы синтетикалық полимерлік материалдың қоспадағы мөлшері 70 %-ға дейін бүкіл қоспаға есептегенде өседі. Ұсынылып отырған Сұйық өнімдерді көмірден алудың әдісі жеңіл қайнайтын фракцияның шығымын 12-ден 60 масс. %-ға дейін арттыруға мүмкіндік береді.

Поступила 03.12.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 74 – 81

THE SYNTHESIS OF DISILOXANE ANIONIC RECEPTORS,  
CONTAINING GUANIDINIUM AND PYRIDINIUM MOIETIES

A. S. Tukibayeva<sup>1</sup>, Łęska Bogusława<sup>2</sup>, Lukasz Tabisz<sup>2</sup>, A. Bayeshov<sup>3</sup>, D. Satybaldy<sup>4</sup>

<sup>1</sup>M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan,

<sup>2</sup>Adam Mickiewicz University in Poznan, Poland,

<sup>3</sup>Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry of D. V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan,

<sup>4</sup>Academic Innovation University, Shymkent, Kazakhstan

**Key words:** organosilicon chemistry, disiloxanes, anionic receptors, guanidinium, pyridinium

**Abstract.** Different synthetic pathways were first investigated using the siloxane precursor. The highest possible yields and reducing side reactions were achieved. The experimental conditions providing the best results were adapted for modification of pre-functionalized silica gel. This strategy proved to be effective in producing materials with satisfactory surface group conversion on the first try. It was interesting to note that those modification rates cannot be easily correlated with the yields of corresponding organosilicon compounds; they tend to fall in the 40-60% range regardless of excess reagent or time used in comparison with the synthesis of compound. It was interesting to note that the reaction time during preparing Schiff bases II-III was cut down from 80 min with regular to just 10 min with microwave-assisted synthesis. The Schiff bases were obtained in yields close to 100% and were of excellent purity.

## СИНТЕЗ ДИСИЛОКСАНОВЫХ АНИОННЫХ РЕЦЕПТОРОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ГУАНИДИНОВЫЕ И ПИРИДИНИЕВЫЕ ФРАГМЕНТЫ

А. С. Тукибаева<sup>1</sup>, Богуслава<sup>2</sup>, Л. Табиш<sup>2</sup>, А. Бешов<sup>3</sup>, Д. Сатыбалдыкызы<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, Шымкент, Казахстан,

<sup>2</sup>Университет Адама Мицкевича в Познани, Польша, Казахстан,

<sup>3</sup>ИТКЭ им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан,

<sup>4</sup>Академический инновационный университет, Шымкент, Казахстан

**Ключевые слова:** кремнийорганическая химия, дисилоксаны, анионные рецепторы, гуанидин, пиридин.

**Аннотация.** В работе приведены результаты исследования разных путей синтеза анионных рецепторов с помощью силоксанового предшественника. Возможные высокие выходы продуктов и уменьшение побочных реакций были достигнуты и экспериментальные условия обеспечили получение желаемых результатов и способствовали модификации предварительно функционализированного силикагеля. Этот процесс может быть эффективным в производстве материалов с достаточной поверхностью. Надо отметить, что эти показатели модификации не могут быть легко соотнесены с выходами соответствующих кремнийорганических соединений; они имеют тенденцию падать в интервале 40-60% независимо от избытка реагента или используемой продолжительности. Надо отметить, что продолжительность реакции при подготовке Шиффа П-ІІІ была снижена с 80 мин до 10 мин при проведении реакции с помощью микроволнового синтеза. Основания Шиффа были получены с выходами, близкими к 100% и были высокой чистоты.

**Введение.** Супрамолекулярная химия – одна из наиболее популярных и стремительно развивающихся областей экспериментальной химии. За 25-30 лет своего существования она уже успела пройти ряд важных этапов, но в то же время основные идеи и понятия этой дисциплины еще не являются общеизвестными и общепринятыми. Современная супрамолекулярная химия охватывает широкий круг проблем, однако ее основы лежат в области химии гость-хозяин [1-3].

Важнейшим направлением исследований последнего десятилетия стал синтез соединений, способных образовывать комплексы типа "гость-хозяин" с органическими молекулами. Это нужно для разделения и очистки органических веществ, их активации, для создания новых продуктов нового поколения и решения множества других научных и прикладных задач [4, 5].

Материалы, полученные на основе кремния, обычно используются в лаборатории и часто синтезированы с целью для разделения [6], экстракции [7], контролируемого выделения лекарственного средства [8], изготовления образца [9], зондирования [10], стабилизации порошкообразных эмульсии [11], гетерогенного катализа [12] и многие другие.

Описание силоксанов в основном встречается в полимерной науке. Полезность простых соединений, содержащих силоксановые мостики, остается достаточно неизученной, с некоторым исключением в супрамолекулярной химии комплексов металлов [13, 14].

В сочетании с жесткими, объемными заместителями можно получить новые силоксановые материалы жидкокристаллической структуры. Интересно, что они могут образовывать ферро- или антисегнетоэлектрические мезофазы [15, 16].

Анионные и катионные рецепторы, содержащие силоксановый мост, были синтезированы и изучены в работах [17-19]. Простые, короткие цепи силоксанов являются жизнеспособными предшественниками для специального назначения материалов. Они могут варьироваться от полимерных, газопроницаемых мембран к неорганическим, силикатным солям [20-22].

В то время как гибридные, материалы на основе диоксида кремния могут быть эффективно использованы в твердофазной экстракции вредных соединений из раствора, кремнийорганические соединения применяются в межфазном катализе и из-за широкого спектра их совместимых растворителей являются перспективными и универсальными растворяющими средствами.

Два известных органических функциональных, интересных с точки зрения анионообмена, были включены в (а) диподальные лиганды с силоксановым мостиком, выступающим в качестве

центра молекулы и (б) боковые цепи функционализированных силикагелей: гуанидиновых и пиридиновых ионных групп. Первые широко известны благодаря дважды водородно-связанной системе и образуют с карбоксилатными ионами (например, в пептидах), а также другими оксоанионами (сульфат-, фосфат-) некоторые супрамолекулярные комплексы [23]. Последние требуют более твердой структуры на молекуле, которые могут быть в противном случае предварительно не организованными, поданд-типными рецепторами и могут образовывать различные нековалентные соединения с анионными частицами, в том числе  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиями и даже слабыми водородными соединениями, которые предусматривают некоторые кислотные протоны в пара- и орто-положениях по отношению к  $N^+$  в кольце пиридина [24]. Полученные пять новых соединений дисилоксанов и силикагели были использованы в ионообменных экспериментах для установления влияния перехода от очень гибкой молекулы в твердый материал на селективность распознавания аниона.

Сравнительный анализ литературных данных требует проведения тщательного анализа супрамолекулярных сил относительно неподвижности рецептора на поверхности пористого твердого материала.

В последнее время ученые обратили внимание на различия между простыми органическими солями и аналогичными силикагелями, ионизированными компонентами, привитых на их поверхности. Мы пришли к выводу, что ионообменная селективность может быть хорошо определена даже для несложных лигандов, и те способности могут быть усилены с помощью предварительной организации таких лигандов на твердой матрице [25-27].

Теперь, принимая этот подход дальше, мы предположили, что один метод может привести к новым дисилоксановым соединениям с соответственно функциональным кремнистым материалам с потенциально взаимодополняющими свойствами. Исследовательская работа нацелена на определенный подход по отношению к изучению связывания с множественными гостевыми молекулами, испытываемыми на каждом из материалов. Дуалистическая концепция представленного исследования показана на рисунок 1.

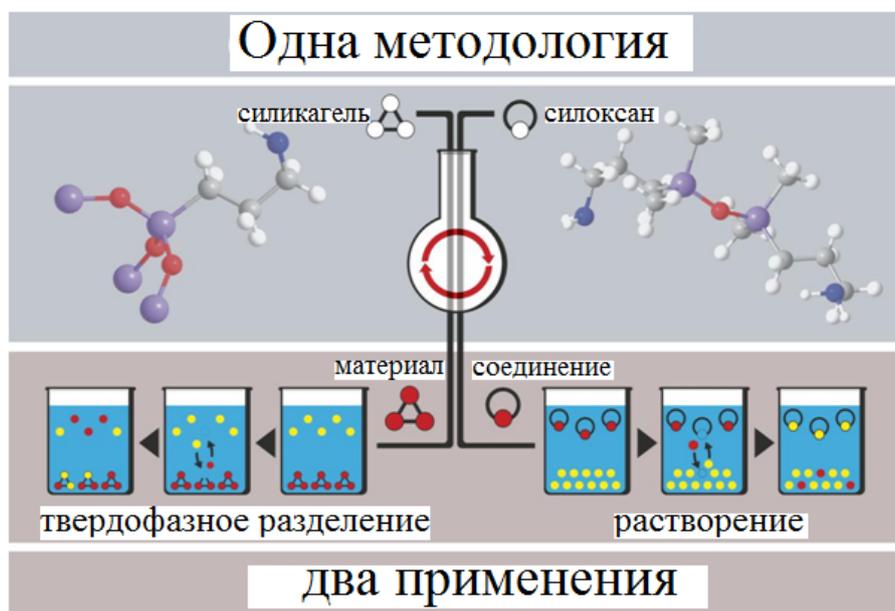


Рисунок 1 – Визуализация ключевых исследовательских идей

### Методика исследования

**Синтез.** 1,3-бис-(аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (P1) получили из ABCR продуктов. Предшественник материала (пропиламин-функционализированный силикагель, P2) получали из SiliCycle Inc. Другие реагенты были получены из Sigma-Aldrich. Всякий раз, когда это

применимо, была выполнена очистка с помощью дистилляции под низким давлением. Растворители были получены из POCH Corp. и они были аналитической чистоты или выше. Все они подвергались сушке с использованием молекулярных сит.

**Оборудование.** Весь микроволновый синтез проводили в микроволновом синтезаторе Discover® SP, снабженном автоматическим пробоотборником. Обратные холодильники всегда были соединены осушительной трубкой (безводный хлорид кальция). Реакционные смеси перемешивали с использованием магнитных мешалок; мелкие магнитные мешалки (больше оборотов в минуту) являются очень целесообразными при работе с гелями диоксида кремния.

**Соединение С1.** Раствор 1,3-бис (3-аминопропил) тетраметилдисилоксана (5 моль), 1Н-пиразол-1-карбоксамидин гидрохлорида (11 ммоль) и триэтиламина (11 ммоль) в безводном ацетонитриле (15 мл) получали в круглодонной колбе емкостью 50 мл и нагревали с обратным холодильником в течение 1,5 ч. Полученную двухфазную реакционную смесь медленно охлаждали и отделили в течение 1 ч. В целом, верхний слой был удален и заменен свежим ацетонитрилом (10 мл). Содержимое колбы вновь нагревали с обратным холодильником в течение 10 мин, после чего нижний слой стал более восковым и растворитель легко отделяли. Этот процесс был выполнен два раза и оставшийся смолистый продукт упаривали при пониженном давлении (настоятельно рекомендуется проводить лиофилизацию, чтобы ускорить удаление остаточного растворителя и уменьшить риск выделения высоковязких пузырьков смолы и засорение отверстия колбы).

**Соединение С2.** Раствор триэтиламина (6 ммоль), 1,3-бис-(3-аминопропил) тетраметилдисилоксана (6 ммоль) в безводном ацетонитриле (10 мл) нагревали с обратным холодильником в двугорловой круглодонной колбе емкостью 50 мл. Аргинин метиловый эфир дигидрохлорида (6 ммоль) добавляли к смеси кипения небольшими порциями в течение 2,5 ч. Перемешивали в течение еще 30 мин. Двухфазную смесь оставляли для разделения и охлаждения, оставляли на ночь в морозильную камеру. Верхний слой отделялся, остатки дважды промывались ацетонитрилом (10 мл), затем растворяли в горячем абсолютном этаноле. Растворы выпаривали при пониженном давлении и лиофилизировали.

**Промежуточные соединения И1-И3.** К раствору 1,3-бис (3-аминопропил) тетраметилдисилоксана (1 ммоль) в безводном этиловом спирте (объемом 3 мл) в реакционном сосуде емкостью 10 мл с магнитной мешалкой добавили соответствующий изомер пиридинкарбоксальдегида (2 ммоль). Микроволновый синтез проводили с использованием двухэтапного процесса: сначала смесь нагревали и выдерживали при 50 °С в течение 60 сек (50 Вт), а затем поднимали до 100 °С и облучали в течение еще 10 мин (100 Вт). Затем смесь упаривали при пониженном давлении, охлаждали до 0°С и оставляли для отверждения при комнатной температуре в течение ночи.

**Соединения С3-С5.** К нагретому раствору метилиодида/бензилбромид (6 ммоль) в безводном ацетонитриле (5 мл) в двугорловой круглодонной колбе емкостью 50 мл добавляли раствор И1-И3 (1 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) небольшими порциями в течение 5 ч при непрерывном перемешивании. Оптимальный интервал между последующими добавлениями можно оценить в начале реакции путем наблюдения за временем необходимым для смеси, чтобы остановить изменение его цвета (в конце это может привести к превращению в практически черное вещество). Затем раствор охлаждали, упаривали трижды при пониженном давлении (с растворением неочищенного продукта в 1-2 мл раствора безводного этанола в период между испарениями) и лиофилизировали в 2-3 раза (наблюдая до кипения при пониженном давлении). Замороженные и измельченные продукты отправляли и хранили во флаконах, наполненных аргоном, внутри эксикатора над безводным хлористым кальцием.

**Материалы М1-М2.** В круглодонную колбу емкостью 50 мл наливали 1,5 г пропиламина – функционализованного силикагеля P2 (равной к 2,6 ммоль пропиламиновой группы), триэтиламина (4 ммоль), либо 1Н-пиразол-1-карбоксамидин гидрохлорида (С1) или аргинин метилового эфира дигидрохлорида (С2) (5,2 ммоль каждой) и 10 мл безводного ацетонитрила. Смесь кипятили, снабжая обратным холодильником, в течение 1,5 ч и далее перемешивали более 6 часов при комнатной температуре. После этого вещество отфильтровывали, промывали метанолом, водой, метанолом, снова диэтиловым эфиром и сушили.

**Материалы М3-М5.**

*1-я стадия.* Пропиламин-функционализированный силикагель Р2 (1,73 г, соответствующий к 3 ммоль аминогруппы), безводный этиловый спирт (3 мл) и соответствующий изомер пиридин карбоксальдегида (3 ммоль) смешивали в реакционном сосуде емкостью 10 мл магнитной мешалкой. Микроволновый синтез проводили с использованием двухэтапного процесса: сначала смесь нагревали и выдерживали при 50 °С в течение 60 сек. (50 Вт), а затем поднимали до 100 °С и облучали в течение еще 20 минут (100 Вт). Силикагель отфильтровывали, промывали метанолом и диэтиловым эфиром и сушили. Модифицированные материалы были немедленно использованы на второй стадии.

*2-я стадия.* К нагретому раствору метилиодида/бензилбромида (4,5 ммоль) в безводном ацетонитриле (5 мл) в двухгорловой круглодонной колбе емкостью 50 мл добавляли дисперсный материал (полученный на первой стадии) в ацетонитриле (5 мл) небольшими порциями в течение 2 ч при непрерывном перемешивании. Смесь оставляли для охлаждения, отфильтровывали, промывали метанолом и диэтиловым эфиром, высушивали.

**Результаты и их обсуждения**

Пять новых ионных рецепторов были синтезированы с помощью микроволнового реактора (микроволновый синтез - MAS) и обычными традиционными методами [28].

Гуанидиниевые рецепторы С1-С2 были синтезированы в ходе одностадийного процесса (рисунок 2).

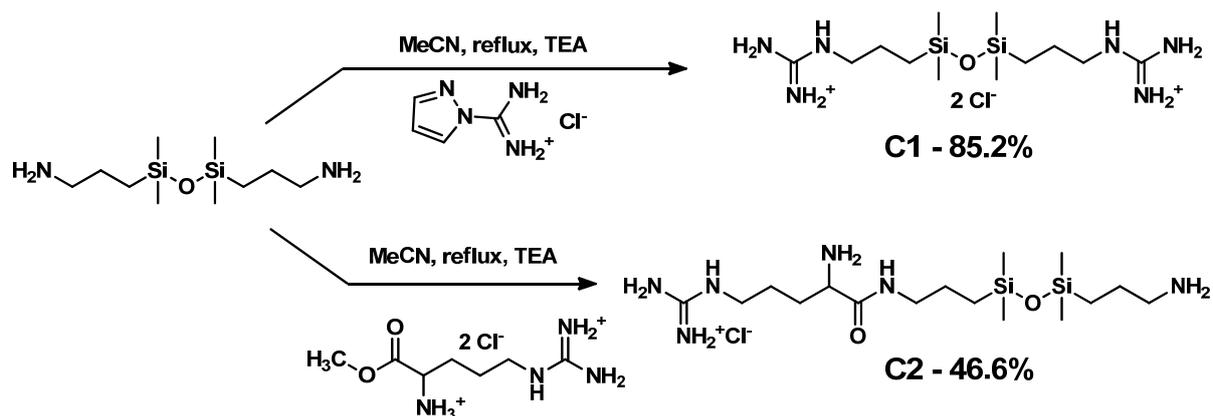


Рисунок 2 – Схема синтеза для С1–С2

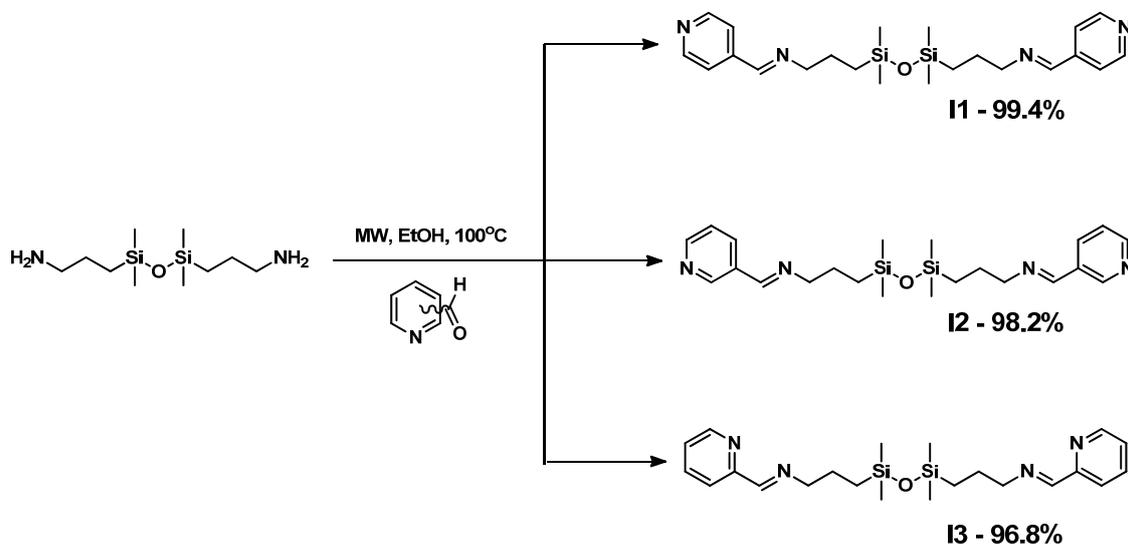
Выход продукта С1 составил 85,21% в виде бледно-желтой смолы.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.12$  (12 H, s); 0.59 (4 H, m); 1.60 (4 H, m); 3.16 (4 H, t). MS (ESI):  $m/z = 333$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] $^+$ ; 369/371 [ $\text{M}+\text{Cl}^-$ ]; 403/405 [ $\text{M}+\text{HCl}+\text{Cl}^-$ ].

Выход продукта С2 составил 46,56% в виде желтого воска.  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.11$  (3 H, s); 0.12 (3 H, s); 0.13 (6 H, s); 0.53-0.65 (4 H, m); 1.48-1.71 (8 H, m); 2.90 (2 H, t); 3.10-3.29 (4 H, m); 3.35 (1 H, t); MS (ESI):  $m/z = 405$  [ $\text{M}+\text{H}^+$ ] $^+$ ; 439/441 [ $\text{M}+\text{Cl}^-$ ]; 475/477 [ $\text{M}+\text{HCl}+\text{Cl}^-$ ].

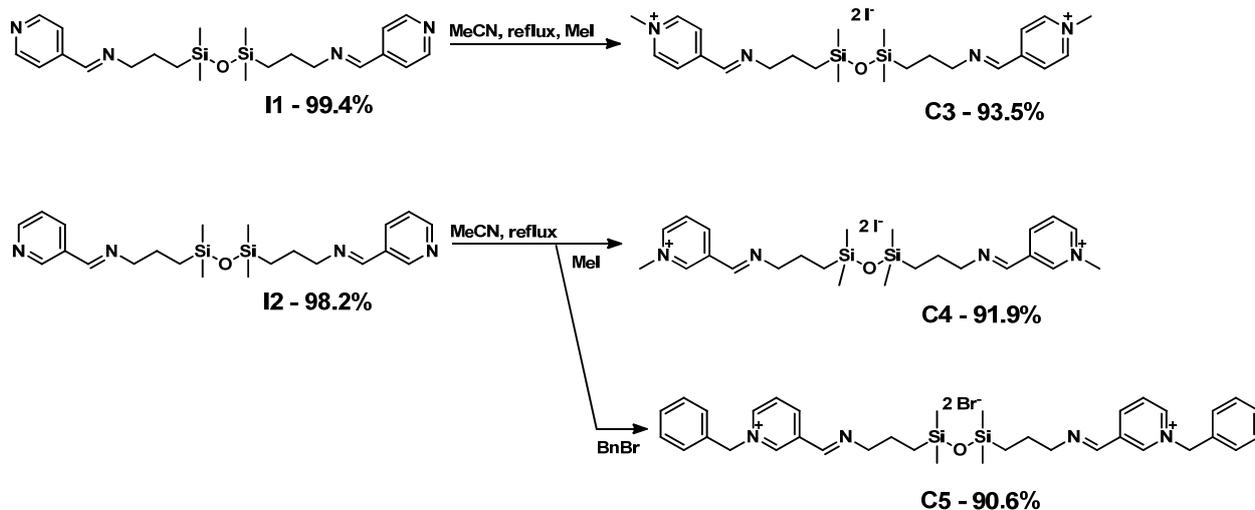
Промежуточные продукты И1-И3 были получены с близкими количественными выходами после 80-й минуты традиционными способами, но после 10 минутной обработки с помощью микроволнового синтеза в микроволновом реакторе (рисунок 3). При проведении синтеза с помощью микроволнового синтеза использование растворителя и энергии были также сильно снижены.

Выход промежуточного продукта И1 составил 99,43% в виде белого твердого вещества. М.р. 75-85°С.  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.06$  (12H, s); 0.56 (4H, m); 1.73 (4H, m); 3.63 (4H, t); 7.58 (4H, d); 8.24 (2H, s); 8.69 (4H, d). Выход промежуточного продукта И2 составил 98.22% в виде светло-желтого твердого вещества. М.р. 44-46°С.  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.07$  (12H, s); 0.55 (4H, m); 1.75 (4H, m); 3.62 (4H, t); 7.34 (2H, t); 8.11 (2H, d); 8.30 (2H, s); 8.64 (2H, d); 8.85 (2H, d). Выход промежуточного продукта И3 составил 96,83% в виде светло-коричневого твердого

вещества. М.р. 33-37°C.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.06 (12H, s); 0.56 (4H, t); 1.75 (4H, m); 3.66 (4H, t); 7.30 (2H, t); 7.73 (2H, t); 7.98 (2H, d); 8.37 (2H, s); 8.63 (2H, d). Подобные выходы были получены после 80 мин реакции с 10 мл ректификационного безводного этанола.



На следующем этапе силоксановые основания Шиффа были кватернированы для получения диподальных пиридиновых ионообменников C3–C5 (рисунок 4).



Итак, выход продукта C3 составил 93,51% в виде коричневатого-красного, смолистого вещества.  $^1\text{H NMR}$ (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 0.14 (12H, s); 0.61 (4H, m); 1.81 (4H, m); 3.66 (4H, t); 4.43 (6H, s); 8.26 (2H, d); 8.59 (4H, s); 8.90 (4H, d). MS (ESI):  $m/z$  = 228.1 [ $\text{M}^{2+}$ ] $^{2+}$ ; 583.0 [ $\text{M}^{2+}+\text{I}^+$ ] $^+$ ; 836.8 [ $\text{M}^{2+}+3\text{I}^+$ ] $^+$ . Выход продукта C4 составил 91,94% в виде темно-желтого масла (укрепляется в желтое, восково-твердое вещество при отстаивании).  $^1\text{H NMR}$ (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 0.07 (12H, s); 0.57 (4H, t); 1.95 (4H, m); 3.68 (4H, t); 4.37 (6H, s); 8.07 (2H, t); 8.45 (2H, t); 8.72 (2H, s); 8.74 (2H, d); 9.10 (2H, s). MS (ESI):  $m/z$  = 228.1 [ $\text{M}^{2+}$ ] $^{2+}$ ; 583.0 [ $\text{M}^{2+}+\text{I}^+$ ] $^+$ ; 836.8 [ $\text{M}^{2+}+3\text{I}^+$ ] $^+$ . Выход продукта C5 составил 90,58% в виде темно-красного, восково-твердого вещества.  $^1\text{H NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.05 (12H, s); 0.51 (4H, t); 1.68 (4H, m); 3.62 (4H, t); 6.35 (4H, s); 7.37 (6H, m); 7.77 (4H, m); 8.08 (2H, t); 8.59 (2H, s); 8.87 (2H, d); 9.68 (2H, d); 10.14 (2H, s). MS (ESI):  $m/z$  = 304 [ $\text{M}^{2+}$ ] $^{2+}$ ; 687/689 [ $\text{M}^{2+}+\text{Br}^+$ ] $^+$ ; 847/849/851 [ $\text{M}^{2+}+3\text{Br}^+$ ] $^+$ .

Итак, впервые исследованы разные пути синтеза анионных рецепторов с помощью силоксанового предшественника. Самые возможные высокие выходы продуктов и уменьшение по-

бочных реакций было нашей основной целью. Экспериментальные условия, обеспечивающие лучшие результаты, способствовали модификации предварительно функционализированного силикагеля. Этот процесс может быть эффективным в производстве материалов с достаточной поверхностью.

Авторы благодарят Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан за финансовую поддержку в рамках Грантового финансирования № 68-35 от 12.02.2015 в 2015-2017 годы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Зоркий П.М., Лубнина И.Е. Супрамолекулярная химия: возникновение, развитие, перспективы // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2, Химия. -1999. -Т.40, №5. -С.300-307.
- [2] Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. - Новосибирск: Наука, Сибирское предприятие РАН, 1998. - 333 с.
- [3] Стил Д.В., Этвуд Д.Л. Супрамолекулярная химия. – М.:Академкнига, 2007. - 480 с.
- [4] Пожарский А.Ф. Супрамолекулярная химия. Часть 2. Самоорганизующиеся молекулы // Соросовский образовательный журнал. -1997, Т.9. - С. 40-47
- [5] Дядин Ю.А. Супрамолекулярная химия: контактная стабилизация молекул // Соросовский образовательный журнал. -2000, Т.6, №5. –С.31-38
- [6] Pu Q, Sun Q. Application of 2-mercaptobenzothiazole-modified silica gel to on-line preconcentration and separation of silver for its atomic absorption spectrometric determination. *Analyst*. 1998; 123: 239-243
- [7] Wang N, Liang X, Li Q, Liao Y, Shao S. Nitro-substituted 3,3'-bis(indolyl)methane-modified silica gel as a sorbent for solid-phase extraction of flavonoids. *RSC Adv*, 2015; 5: 15500-15506
- [8] Kittappa S, Cui M, Ramalingam M, Ibrahim S, Khim J, Yoon Y, et al. Synthesis Mechanism and Thermal Optimization of an Economical Mesoporous Material Using Silica: Implications for the Effective Removal or Delivery of Ibuprofen. *PLoS ONE*. 2015; 10(7): e0130253. doi:10.1371/journal.pone.0130253
- [9] Yongbeom S, Kyoungsoo K, Younjae J, Ryong R. Synthesis of mesoporous carbons using silica templates impregnated with mineral acids, *Microporous Mesoporous Mater*. 2015; 207: 156-162
- [10] Kubota LT, Gouvea F, Andrade AN, Milagres BG, Neto GDO. Electrochemical sensor for NADH based on Meldola's Blue immobilized on silica gel modified with titanium phosphate. *Electrochim acta*. 1996;. 41(9): 1465-1469
- [11] Ikem V.O., Menner A., Bismarck A. High internal phase emulsions stabilized solely by functionalized silica particles. *Angew Chem Int Ed*. 2008; 47(43): 8277-8279
- [12] Shu X.Z., Nguyen S.C., He Y., Oba F., Zhang Q., Canlas C, et al., Silica-Supported Cationic Gold (I) Complexes as Heterogeneous Catalysts for Regio- and Enantioselective Lactonization Reactions. *J Am Chem Soc*. 2015; 137(22): 7083-7086
- [13] Mirela-Fernanda Z., Alexandru M., Cazacu M., Shova S., Novitchi G., Train C., et al. Tetranuclear Copper (II) Complexes with Macrocyclic and Open-Chain Disiloxane Ligands as Catalyst Precursors for Hydrocarboxylation and Oxidation of Alkanes and 1-Phenylethanol//*Eur. J. Inorg. Chem*. -2014. -№29. -P.4946-4956.
- [14] Vlad A., Turta C., Cazacu M., Rusu E., Shova S. A bis(pyrrrole) Schiff base containing a flexible siloxane bridge and its Ni(II) complex// *Eur. J. Inorg. Chem*. 2012, 31. -P. 5078 – 5084.
- [15] Pivnenko M.N., Lehmann P., Komitov L., Coles H.J. Optical and electro-optical properties of bimesogenic organosiloxane antiferroelectric liquid crystals with molecular tilt approaching 45 degrees//*Liquid Crystals*. -2005. -Vol.32(2). -P.173-181.
- [16] Komitova L., Olsson N., Helgee B. Necessary conditions for display and fast switching of high contrast images by antiferroelectric liquid crystal displays// *Applied Physics Letters*. -2006. -Vol. 89 (12). -P.12-19.
- [17] Olsson N., Helgee B., Andersson G., Komitov L. A new series of siloxane liquid crystalline dimers exhibiting the antiferroelectric phase// *Liquid Crystals*. -2005. -Vol. 32 (9). -P.1139-1150
- [18] Сесслер Джонатан Л., Гейл Филипп А., Хо Вои-Сеоб. Химия анионных рецепторов: Пер. с англ. – М.:УРСС, КРАСАНД, 2011. -456 с.
- [19] Jung H.J., Lee M.E., Lim C.Y., Paeng K. The Potentiometric Studies on the Effects of Various Functional Groups in Disiloxane as an Anion-Selective Ionophore// *Bulletin of the Korean Chemical Society*. -2005. -Vol. 26(1). -P.57-62.
- [20] Soroceanu A., Cazacu M., Shova S., Turta C., Kozisek J., Gall M., Breza M., etc. Copper (II) Complexes with Schiff Bases Containing a Disiloxane Unit: Synthesis, Structure, Bonding Features and Catalytic Activity for Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol// *European Journal of Inorganic Chemistry*. -2013. -Vol.9. -P.1458-1474.
- [21] Nguyen Q.T., Langevin D., Bahadori B., Callebert F., Schaezel P.. Sorption and diffusion of volatile organic components in a membrane made by deposition of tetramethyl disiloxane in cold remote-plasma// *Journal of Membrane Science*. - 2007. -Vol. 299 (1-2). -P.73-82
- [22] Däschlein C., Bauer J.O., Strohmam C.. From the Selective Cleavage of the Si-O-Si Bond in Disiloxanes to Zwitterionic, Water-Stable Zinc Silanates//*Angewandte Chemie International Edition*. -2009. -Vol. 48(43). -P.8074-8077.
- [23] Houk R.J.T, Tobey S.L, Anslyn E.V. Abiotic Guanidinium receptors for anion molecular recognition and sensing// *Top Curr. Chem*. -2005. –No 255. –P.199-229.
- [24] Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. –Изд-во СО РАН.: Новосибирск, 2002. - 414 с.
- [25] Tabisz Ł, Pankiewicz R, Łęska B. Novel anion receptors: hybrid materials based on quaternary ammonium salts for selective extraction of dichromate ions// *Tetrahedron Lett*. -2014. –Vol. 55(47). –P.6416-6419
- [26] Tabisz Ł, Pankiewicz R, Rozwadowski Z, Łęska B. Hybrid materials comprising trimethylglycinamide groups: immobilization consequences for anion binding affinities. *Tetrahedron*. -2015. –Vol.71(15). –P.2267-2272

[27] Тукибаева А.С., Леска Б., Табиш Л. Сравнение реакции нуклеофильного замещения между 3-хлоралкил-силоксанов и аминов в различных условиях классического метода и с помощью MAS (микроволн синтез)// Известия НАН РК. Серия химии и технологии. –Алматы, 2015, 5 (413). -С.29-37

[28] Tukibayeva Ainur, Boguslaw Leska, Łukasz Tabisz, Radoslaw Pankiewicz, Marta Dobielska, Izabela Nowak. The synthesis of new type of disiloxane anionic receptors comprising guanidinium and pyridinium moieties and theirs hybrid analogues// В сб трудов «ICITE-2015». – Шымкент, 2015. -С.142-146

## REFERENCES

- [1] Zorky P.M., Lubnina I.E., *Vestnik Moskovskogo univ., Seria 2*, **1999**, 40, 5, 300-307 (in Rus.).
- [2] Len Zh - M. *Supramolekulyarnaya chimia. Koncepcii i perspektivy. Novosibirsk*, **1998**, 333 p. (in Rus.).
- [3] Stid D.V., Etvud D.L. *Supramolekulyarnaya chimia, Moskva*, **2007**, 480 p. (in Rus.).
- [4] Pozharsky A.F., *Sorovsky obrazovatel'ny zhurnal*, **1997**, 9, 40-47(in Rus.).
- [5] Dadin Yi.A., *Sorovsky obrazovatel'ny zhurnal*, **2000**, 6, 5, 31-38(in Rus.).
- [6] Pu Q, Sun Q. *Analyst*. **1998**, 123, 239-243 (in Eng.).
- [7] Wang N, Liang X, Li Q, Liao Y, Shao S. *RSC Adv*, **2015**, 5, 15500-15506 (in Eng.).
- [8] Kittappa S, Cui M, Ramalingam M, Ibrahim S, Khim J, Yoon Y, et al., *PLoS ONE*, **2015**; 10(7): e0130253. doi:10.1371/journal.pone.0130253 (in Eng.).
- [9] Yongbeom S, Kyoungsoo K, Younjae J, Ryong R., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**, 207, 156-162 (in Eng.).
- [10] Kubota LT, Gouvea F, Andrade AN, Milagres BG, Neto GDO., *Electrochim acta*, **1996**, 41(9), 1465-1469 (in Eng.).
- [11] Ikem V.O., Menner A., Bismarck A., *Angew Chem Int Ed*. **2008**, 47(43), 8277-8279 (in Eng.).
- [12] Shu X.Z., Nguyen S.C., He Y., Oba F., Zhang Q., Canlas C, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(22), 7083-7086 (in Eng.).
- [13] Mirela-Fernanda Z., Alexandru M., Cazacu M., Shova S., Novitchi G., Train C., et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 29, 4946-4956 (in Eng.).
- [14] Vlad A., Turta C., Cazacu M., Rusu E., Shova S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 31, 5078 – 5084 (in Eng.).
- [15] Pivnenko M.N., Lehmann P., Komitov L., Coles H.J., *Liquid Crystals*, **2005**, 32(2), 173-181 (in Eng.).
- [16] Komitova L., Olsson N., Helgee B., *Applied Physics Letters*, **2006**, 89 (12), 12-19 (in Eng.).
- [17] Olsson N., Helgee B., Andersson G., Komitov L., *Liquid Crystals*, **2005**, 32 (9), 1139-1150 (in Eng.).
- [18] Sessler J.L., Geil Philip A., *Chimia anionnykh receptorov, Moskva*, **2011**, 456 p. (in Rus.).
- [19] Jung H.J., Lee M.E., Lim C.Y., Paeng K., *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2005**, 26(1), 57-62 (in Eng.).
- [20] Soroceanu A., Cazacu M., Shova S., Turta C., Kozisek J., Gall M., Breza M., etc., *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, 9, 1458-1474 (in Eng.).
- [21] Nguyen Q.T., Langevin D., Bahadori B., Callebert F., Schaetzel P., *Journal of Membrane Science*, **2007**, 299 (1–2), 73-82 (in Eng.).
- [22] Däschlein C., Bauer J.O., Strohmam C., *Angewandte Chemie International Edition*, **2009**, 48(43), 8074-8077 (in Eng.).
- [23] Houk R.J.T, Tobey S.L, Anslyn E.V. *Top Curr. Chem.*, **2005**, 255, 199-229 (in Eng.).
- [24] Fenelonov V.B. *Vvedenie v fizicheskuyu khimiyu formirovaniyu supramolekulyarnoi struktury adsorbentov i katalizatorov, Novosibirsk*, **2002**, 414 p. (in Rus.).
- [25] Tabisz Ł, Pankiewicz R, Łeska B. *Tetrahedron Lett.*, **2014**, 55(47), 6416-6419 (in Eng.).
- [26] Tabisz Ł, Pankiewicz R, Rozwadowski Z, Łeska B., *Tetrahedron*, **2015**, 71(15), 2267-2272 (in Eng.).
- [27] Tukibayeva A., Leska B., Tabish L. *Izvestia NAN RK. Seria khimii i technologii*, **2015**, 5 (413), 29-37 (in Rus.).
- [28] Tukibayeva A., Leska B., Tabisz L., Pankiewicz P, Dobielska M, Nowak I., *In book of conference «ICITE-2015»*, **2015**, 142-146 (in Eng.).

### ҚҰРАМЫНДА ГУАНИДИН ЖӘНЕ ПИРИДИН ФРАГМЕНТТЕРІ БАР ДИСИЛОКСАНДЫ АНИОНДЫ РЕЦЕПТОРЛАРДЫ СИНТЕЗДЕУ

А. С. Тукибаева<sup>1</sup>, Л. Богуслава<sup>2</sup>, Л. Табиш<sup>2</sup>, А. Бешов<sup>3</sup>, Д. Сатыбалдықызы<sup>4</sup>

<sup>1</sup>М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан,

<sup>2</sup>Познаньдағы Адама Мицкевич университеті, Польша, Қазақстан,

<sup>3</sup>Д. В. Сокольский атындағы ЖКЭИ, Алматы, Қазақстан,

<sup>4</sup>Академиялық инновациялық университет, Шымкент, Қазақстан

**Тірек сөздер:** кремнийорганикалық химия, дисилоксандар, анионды рецепторлар, гуанидин, пиридин.

**Аннотация.** Жұмыста силоксанды құрушы көмегімен анионды рецепторлар алудың әртүрлі жолдары зерттелген. Өнімдердің мүмкін болған жоғары шығымдары мен қосымша реакциялардың жүруін төмендетуге қол жеткізілген және зерттеу жағдайлары қажетті нәтижелер алуға мүмкіндік жасап, алдын ала функционализацияланған силикагельді модификациялауға жағдай жасады. Бұл процесс беттік қабаты үлкен материалдар өндірісінде тиімді болмақ. Айтатын жайт, бұл модификация көреткіштеріне сәйкес келетін кремний-органикалық қосылыстардың шығымдарымен салыстыруға оңай болмайды; олар реагенттің артық мөлшеріне немесе қолданылған реакция ұзақтығына қарамастан 40-60% аралығында төмендейді. Сондай-ақ, тағы да, Шифф негіздерін ІІ-ІЗ даярлау кезінде реакция ұзақтығы 80 минуттан 10 минутқа микротолқынды синтез көмегімен реакция жүргізгенде төмендеді. Шифф негіздері 100%-ға жуық шығыммен және жоғары тазалықпен алынды.

Поступила 03.12.2015г.

**NEWS**

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 82 – 87

**PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES  
OF STRONGLY CROSS-LINKED COMPOSITE SORBENTS  
ON THE BASIS OF BENTONITE CLAY AND POLYACRYLAMIDE**

**Zh. Zh. Ainashova, G. Zh. Kairalapova, R. S. Iminova,  
Sh. N. Zhumagalieva, M. K. Beysebekov**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

Email: ainashova\_92@mail.ru

**Keywords:** composites, bentonitic clay, polyacrylamide.

**Abstract.** In this work we synthesized strongly cross-linked composite gels on the basis bentonite clay and polyacrylamide. The physical and chemical properties of obtained composite gels were investigated. The synthesis was carried out by radical polymerization methods with intercalation and without intercalation. As cross-linking agent was taken methylene-bis-acrylamide of varying concentration. The results showed that the density of the gels obtained by intercalation higher than the gels obtained without intercalation. This is due to a stronger bonding between bentonite clay and polymer resulting from the process of intercalation. It was investigated such important properties of composites as the swelling in water and solutions of metal ions, and sorption capacity in relation to the ion metal. It was found that the swelling of the composites obtained without intercalation is high. The results show that the compositions have the properties of the starting components. Studies of the swelling of the composition showed that the degree of swelling in the metal solutions is much lower than in water, as a result of electrostatic and hydrophobic bonds of gels with metal ions. With increasing amounts of cross-linking agent in the composite gels, the swelling decreases, which in turn is explained by increased cross-linking frequency of polymer network. The correspondence of the results of investigation of the laws of sorption data on swelling of gels. The high sorption ability of the composites with respect to heavy metal ions lead.

ӘОЖ 543.544-414

**БЕНТОНИТ САЗЫ ЖӘНЕ ПОЛИАКРИЛАМИД  
НЕГІЗІНДЕ ЖИІ ТІГІЛГЕН КОМПОЗИТТЕРДІҢ  
ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ**

**Ж. Ж. Айнашова, Г. Ж. Қайралапова, Р. С. Иминова,  
Ш. Н. Жұмағалиева, М. Қ. Бейсебеков**

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** композициялық материалдар, бентонит сазы, полиакриламид.

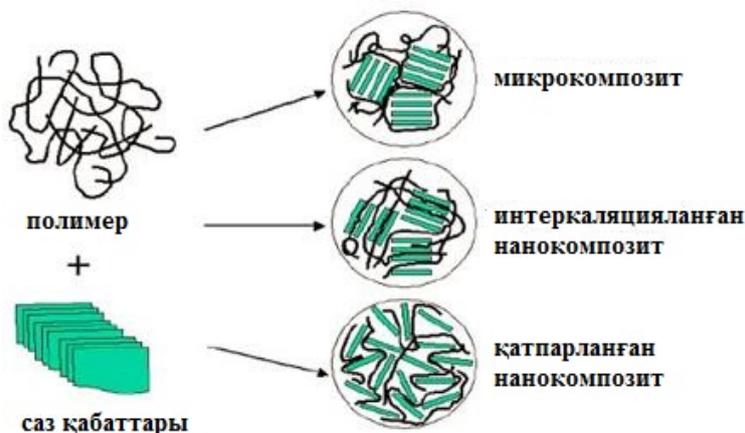
**Аннотация.** Жұмыста бентонит сазы-полиакриламид негізіндегі жиі тігілген композициялық гельдер синтезделді. Сонымен қатар олардың физика-химиялық қасиеттерінің зерттеу нәтижелері келтірілді. Синтез радикалды полимерлеу арқылы интеркаляция және интеркаляциясыз жолдармен жүргізілді. Тігуші агент ретінде әр түрлі мөлшердегі метилен-бис-акриламид алынды. Интеркаляция арқылы алынған гельдер тығыздығы интеркаляциясыз алынған гель тығыздығымен салыстырғанда жоғары болатыны көрсетілді. Бұл интеркаляцияланған полимер мен бентонит сазының берік байланысуының нәтижесі. Композиттердің маңызды қасиеттері – ісінгіштік және сорбциялану қасиеті суда және металл ионы ерітіндісінде зерттелді. Интеркаляциясыз жолмен алынған композиттің ісінгіштігі жоғары болып келеді. Бұл композициялық материал өз

құрамдастарының жақсы қасиеттерін толық сіңіруге мүмкіндік жасайтындығын көрсетті. Гельдің металл ерітіндісіне қарағанда суда ісінгіштігі жоғары болатыны анықталды. Бұл металл иондарының гельдермен электростатикалық және гидрофобты әрекеттесуінің нәтижесі болып табылады. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, композит құрамында тігуші агент мөлшері артқан сайын ісінгіштік азаяды. Бұл өз кезегінде тігуші агент көбейген сайын тігілу торының жиіленуі салдарымен түсіндіріледі. Сорбциялану заңдылықтары гельдердің ісіну заңдылықтарына сәйкес келетіндігі көрсетілді. Бентонит сазы-полиакриламид негізіндегі жиі тігілген композициялық сорбентімен сорбциялау жақсы нәтижелер көрсетіп, сорбциялық қабілетінің жоғары екендігі анықталды.

Қазіргі уақытта ең басты нысан болып ағын суларды ауыр металл иондары қоспасынан тазалау мәселесі болып отыр. Полимерлік композиттерді ағын суларды ауыр металл иондарынан тазартуда сорбент ретінде қолданудың мүмкіндігі жоғары және құрамына сазды енгізу олардың механикалық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік береді [1]. Осыған орай табиғи бейорганикалық полимер – бентонит сазы мен бейионогенді полимер – полиакриламид негізіндегі жиі тігілген композициялық гельдер радикалдық полимерлеу әдісі арқылы интеркаляциялы және интеркаляциясыз жолдармен синтезделіп алынды және ауыр металл иондарын сорбциялау қабілеті бағаланды.

Интеркаляциялау бентонит сазының қатпарларына мономерлердің енуі арқылы полимерлену болып табылады. Интеркаляциясыздан айырмашылығы уақытына байланысты. Яғни, бұл әдіс уақытқа тәуелді болып табылады [2].

Бентонит сазының суспензиясын 2 сағат бойы магнитті араластырғышпен араластырылды, содан кейін суспензияға бейионогенді мономерлер акриламид қосып 6 сағатқа дейін араластыру жалғасты. Соңында ыдыстың бетін мықтап бекітіп, 24 сағатқа (бір тәулік) қалдырылды. Бір тәуліктен кейін полимеризациялық қоспа тағы 2 сағат араластырылды. Инициатор ретінде мономер массасының 1 моль. % мөлшерін құрайтын калий персульфаты алынды. Тігуші агент ретінде метилен-бис-акриламид (МБАА) қолданылды. Тігуші агенттің мөлшері мономер массасының 1; 1,5; 2 моль. % құрайды. Полимеризация интеркаляциялау жағдайында 60 °С температурасында 2 сағатқа созылды.



1-сурет – Полимер-саз композициясының құрылым түзу сызбанұсқасы

Түзілген гель полимерленбеген мономерлерден дистилдеген сумен 2-3 апта бойы жуылды. Алынған гельдердің мономерлерден толық жуылғанын анықтау мақсатында  $\text{KMnO}_4$  ерітіндісімен сапалық реакция арқылы бақыланды. Алынған гельдерді ары қарай 40 °С-та вакуумды шкафта кептіріп физика-химиялық қасиеттері зерттелді [3].

Алынған жиі тігілген композициялық гельдердің құрамы мен физика-химиялық сипаттамалары 1-кестеде келтірілген.

Бұл кестеде полиакриламид (ПАА) пен бентонит сазы-полиакриламид (БС-ПАА) негізіндегі жиі тігілген композициялық гельдердің физика-химиялық сипаттамалары салыстырмалы түрде келтірілген. Кестеден БС-ПАА композициялық гелінің физика-химиялық көрсеткіштері полиакриламид гелімен (ПААГ) салыстырғанда жоғары екенін көруге болады. Сонымен қатар,

1-кесте – Композициялық гелдердің физика-химиялық сипаттамалары

Құрамы, мас. %	БС-ПАА Г (3:10)						ПААГ
	1		1,5		2		
ТА (МБАА), моль. %							1
Интеркаляциялау уақыты, сағат	24	–	24	–	24	–	–
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1,4287	1,4033	1,4405	1,4200	1,4410	1,3934	1,2529
G, %	93,30	93,15	94,99	94,54	95,80	95,04	65,73
S, %	6,70	6,85	5,01	5,46	4,20	4,96	34,27
j, %	2,74	2,77	2,44	2,52	2,29	2,43	5,88
* G – гель-фракция шығымы, %, S – золь-фракцияның шығымы, %, j – тігілу дәрежесі.							

интеркаляция арқылы алынған гелдер тығыздығы бентонит сазы мен полимер арасында берік байланысу нәтижесінде интеркаляциясыз алынған гел тығыздығымен салыстырғанда жоғары болатыны көрсетілді.

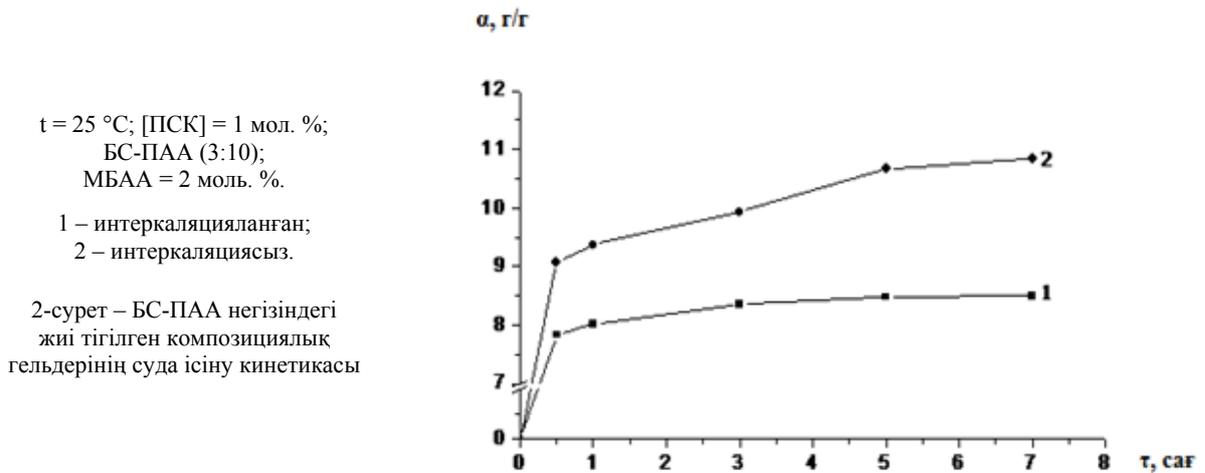
Әдеби мәліметтер бойынша [4], БС әртүрлі металл оксидтерінен тұратындығы ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) мәлім. Осыған байланысты БС беттік қабаты кедір-бұдыр, үшкір шыңдарға бай екендігі, ал таза полимердің беттік қабаты негізінен тегіс. БС-ПАА негізінде алынған композициялық материалдың беттік қабаты БС-мен салыстырғанда біршама тегіс болып келеді. Бұл БС-ПАА жүйесінің біртекті композициялық материал түзілетінін, полимер матрицасында саз пластинкалары мен тактоидтар біртекті таралған тегіс бет пен мономерлердің саз кеңістігінің қатпарлары арасына енуін көрсетеді [5].

БС-ПАА композициялық гелдерінің құрамын растай түсу үшін олардың ИҚ-спектрлері түсірілген болатын. ПАА-БС композицияларының  $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  облысындағы жолақтары қасында таза бентонит сазына тән және полиакриламидтің тербелу жиілігіне сәйкес келетін ИҚ-спектрлері силикатты топ оттегі атомдарымен сутегі байланыстарымен қозу нәтижесінде қысқа толқындық аумаққа ығысқан. ПАА-тің  $\text{NH}_2$  тобының валенттілік тербелуінің кең жолақтарының  $2785\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  облысында кең жұтылу жолақтарын көрсетті. Карбамидтік байланыстардың валенттілік ығысқан  $1671$ ,  $1657$ ,  $1453\text{ см}^{-1}$ ; С-С алифаттар  $1181$ ,  $1114\text{ см}^{-1}$  облысында жазылады. Сонымен қатар, спектрлерде  $798$ ,  $496\text{ см}^{-1}$  облысында Si – O байланыстарында Si–O–Si байланыстарының ассиметриялық тербелуі байқалады. Осы мәліметтерден интеркаляция процесі кезінде акриламид (АА) мономері молекуласы бентонит сазы галереясына қосымша тереңірек еніп, өз кезегінде бұл силикаттың оттегі орналасқан беті полимермен сутектік байланысу есебінен жүйені полимеризациялау нәтижесінде мықты әрекеттесуіне әкеледі және құрамы бойынша әлдеқайда біртекті композициялық гелдер түзіледі деген қорытынды жасалды [6].

Полимерлік гел – суда ісінетін, аса бағалы қасиеттерге ие материал. Сондықтан олардың ісінгіштік қасиеті – маңызды физика-химиялық қасиеті болып саналады. Алынған композициялық гелдердің суда тепе-теңдік ісіну дәрежесі шамамен 1 тәулікте қалыптасады.

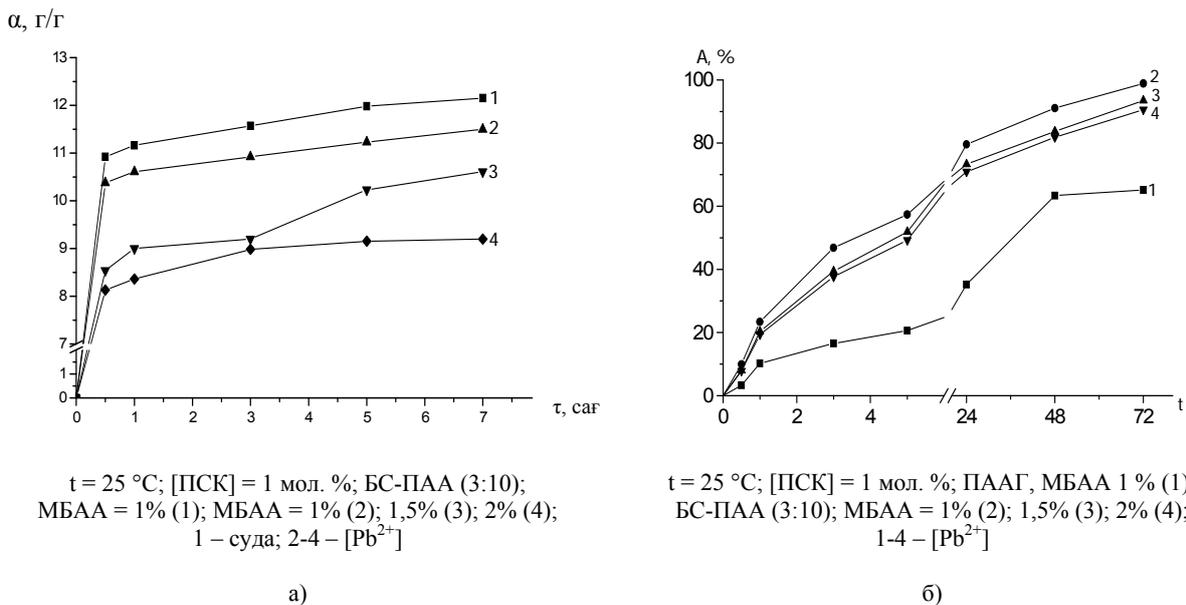
Таза полиакриламидпен салыстырғанда композициялық гелдердің ісінгіштігінің аз болуы бентонит сазының ісіну қабілетінің төмендігімен түсіндіріледі. Бұл біркелкі үйлесімді композициялық гел түзілгенін дәлелдейді. Ал тігуші агент мөлшерінің артуымен композицияның ісіну дәрежесі төмендейді, бұл тігілу жиілігінің артуымен байланысты және торлы полимерлер үшін жалпы белгілі заңдылық болып табылады. Осындай полимерлік және композициялық гелдердің ісінгіштіктеріндегі елеусіз аз айырмашылықтар соңғылардың практикалық мүмкіндіктерінің аясын кеңейтеді. Композициялық гелдердің ісіну қабілетін зерттеу нәтижелерінен интеркаляциясыз жолмен алынған композиттің ісінгіштігі жоғары болатыны анықталды. Бұл композициялық материал өз құрамдастарының жақсы қасиеттерін толық сіңіруге мүмкіндік жасайтындығын көрсетеді. Зерттеу нәтижелері бойынша, анықталған барлық қасиеттер интеркаляциясыз гелдердің ісіну көрсеткішінің жоғары болатынын дәлелдейді (2-сурет).

Алынған БС-ПАА негізіндегі жиі тігілген композициялық гелдерді ағын суларды ауыр металл иондарынан тазартуда қолдану мүмкіндігін бағалау үшін металл ерітінділерінде ісіну және сорбция көрсеткіштерін қарастыру қажет.



Металл ерітінді ретінде  $\text{Pb}^{2+}$  ионы ерітіндісі алынды. Таңдап алыну себебі, олардың ағын сулардағы кездесетін мөлшеріне байланысты. Өнеркәсіптік ағын сулардағы ауыр металл иондарының шекті рұқсат етілген концентрациялары болады. Әдеби мәліметтер бойынша,  $\text{Pb}^{2+}$  иондарының шекті рұқсат етілген концентрациясы 0,03 мкг/мл болуы тиіс. Ал, Қазақстан Республикасындағы өнеркәсіп орындарының ағын суларына тоқталып кететін болсақ, ағын сулардың химиялық құрамы шекті рұқсат етілген концентрациядан асып кеткен. Ең көбі  $\text{Pb}^{2+}$  иондары болып тұр [7].

3-суретте композициялық гельдердің  $\text{Pb}^{2+}$  ионы ерітіндісінде ( $C_{\text{Pb}} = 50 \text{ мкг/мл}$ ) ісінгіштігі және сорбциясы көрсетілді. Бұл суреттен байқалатын екі заңдылыққа тоқталып кетуге болады: 1) композициялық гельдердің металл иондарындағы ісінгіштігі сумен салыстырғанда төмен болып тұр, яғни бұл металл иондарының гельдермен электростатикалық және гидрофобты әрекеттесуінің нәтижесі. Синтезделіп алынған гельдер бентонит сазының теріс зарядының әсерінен теріс зарядты ПАА композициялық гелі түзіледі. Ал бейионогенді полиакриламидпен гидрофобты байланысады; 2) композит құрамында тігуші агент мөлшері артқан сайын тігілу торының жиіленуі нәтижесінде ісінгіштік азаяды. Ісінгіштікте байқалатын заңдылықтар сорбцияда да байқалады. Металдарды сорбциялауға ең оңтайлы гель ретінде ПАА-БС негізіндегі тігуші агент мөлшері 1% болатын композициялық гелді алуға болады, оның сорбциялау дәрежесі 98 %.



3-сурет – БС-ПАА негізінде жиі тігілген композициялық гельдердің ісіну (а) және сорбциялану (б) кинетикасы

Сорбцияның сандық көрсеткіштері бойынша композициялық гельдердің 1 % тігуші агенті бар үлгілері ең жоғары көрсеткішке ие. Атап кететін болсақ, құрамында тігуші агенті 1 %, 1,5 %, 2 % болатын композициялық гельдердің сорбциялау қабілеті сәйкесінше 98 %, 93 % және 91 % құрайды. Келтірілген көрсеткіштер композициялық гельдердің сорбциялық қабілеті жоғары екенін көрсетеді. Тігуші агенті жоғары гельдердің сорбциялау қабілеті төменірек болуы гель торының жиіленуі мен ісінгіштік қабілетінің төмен болуымен түсіндіріледі.

Бейионогенді полимер полиакриламид пен табиғи бейорганикалық полимер – бентонит сазы негізіндегі жиі тігілген композициялық гельдер радикалдық полимерлеу әдісі арқылы интеркаляциялы және интеркаляциясыз жолдармен синтезделіп алынды және олардың физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Зерттеу әдістері көмегімен композициялық гель құрамдастары бір-бірімен біртекті полимерлік гель түзетіні көрсетілді. Синтезделген композициялардың суда, металл тұздары  $[Pb^{2+}]$  ерітінділерінде ісіну және сорбциялану кинетикасы зерттелді. БС-ПАА гельдерінің металл иондарымен электростатикалық байланыс арқылы комплекс түзгені анықталды. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей ауыр металл иондарынан тазалауда БС-ПАА (МБАА=1%) негізіндегі композициялық сорбентімен сорбциялау жақсы нәтижелер көрсетіп, сорбциялық қабілетінің жоғары екендігі анықталды. Сорбциялау қабілеті бойынша синтезделген композициялық гельдерді болашақта сорбент ретінде қолдануға ұсынуға болады.

#### ӘДЕБИЕТ

[1] Бухтояров О.И., Мостальгина Л.В., Камаев Д.Н., Костин А.В. Сорбция тяжелых металлов ( $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) на бентонитовой глине Зырянского месторождения Курганской области // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2011. - Т.11. - №4. - С. 518-524.

[2] Lavrent'eva E.K., Starodubtsev S.G., Khokhlov A.R., Volkov V.V., and Dembo K.A. Effect of Polymer Nature on the Structure and Properties of Gel Composites with Incorporated Bentonite Particles // Kolloidnyi Zhurnal. - 2008. - Vol. 70. - №5. - P. 650-655.

[3] Волков А.В., Москвина М.А., Спиридонов Ф.М., Волков И.А., Варфоломеев А.Е., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Механизм образования и структура полимерных наноконпозиций поливинилового спирта-магнетит // Высокомолекул. соед. - 2008. - Т. 50 - № 9. - С. 1656-1664.

[4] Балыкбаева Г.Т. Бактерицидный сорбент на основе бентонитовой глины // Химия и экология. – 2013. - №5 (59). - С.112-114.

[5] Чвалун С.Н. Новокшлнова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н. Полимер-силикатные наноконпозиции: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией in situ // Рос. хим. ж. - 2008. - Т. LI, вып. 5. - С. 53-57.

[6] Бейсебеков М.М., Иминова Р.С., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А.

Синтез и исследование композиционных сорбентов на основе бентонитовой глины и неионогенных полимеров // VIII международный Беремжановский съезд по химии и химической технологии, сборник докладов часть II. – Усть-Каменогорск, 2014. – С. 426-429.

[7] Ибраева Ж.Е. Композиционные полимерные гидрогели // Химический журнал Казахстана. - 2010. - №2 (29). - С. 165-174.

#### REFERENCES

[1] Buhtoyarov O.I., Mostalygina L.B., Kamaeva D.N., Kostin A.B. Sorption of heavy metals ( $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) on bentonite clay Zyryan field Kupgan area. Process sorption and chromatography, 2011. C.11, №4. 518-524 p. (in Russ.).

[2] Lavrent'eva E.K., Starodubtsev S.G., Khokhlov A.R., Volkov V.V., Dembo K.A. Effect of polymer nature on the structure and properties of gel composites with incorporated bentonite particles. Colloid magazine, 2008, Vol. 70, №5. 650-655 p. (in Eng.).

[3] Volkov A.B., Moskvina M.A., Spiridonov F.M., Volkov I.A., Varfolomeev A.E., Volynski A.L., Bakeev N.F. Mechanism of education and structure polymeric nanocompositions polyvinyl alcohol-magnetite. High-molecular compounds, 2008, C. 50, № 9. 1656-1664 p. (in Russ.).

[4] Balykbaeva G.T. Bactericidal sorbent on a basis of bentonitic clay. Chemistry and ecology, 2013, №5 (59). 112-114 p. (in Russ.).

[5] Chvalun S.N. Novokshlnova L.A., Korobko A.P., Brevnov P.N. Polymer-silicate nanokomposites: physical and chemical aspects of synthesis by polymerization in situ. Rus. chem. Magazine, 2008, C. LII, edition 5. 53-57 p. (in Russ.).

[6] Beisebekov M.M., Iminova R.S., Zhumagalieva Sh.N., Beisebekov M.K., Abilov Zh.A. Synthesis and research of composition sorbents on a basis of bentonitic clay and nonionic polymers. VIII international Beremzhanov congress in chemistry and chemical technology, collection of reports part II, 2014. 426-429 p. (in Russ.).

[7] Ibraeva Zh.E. Composite polymeric hydrogels. Chemical magazine of Kazakhstan, 2010, №2 (29). 165-174 p. (in Russ.).

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛЬНО СШИТЫХ КОМПОЗИТОВ  
НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ И ПОЛИАКРИЛАМИДА****Ж. Ж. Айнашова, Г. Ж. Кайралапова, Р. С. Иминова, Ш. Н. Жумагалиева, М. К. Бейсебеков**

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казакстан

**Ключевые слова:** композиционные материалы, бентонитовая глина, полиакриламид.

**Аннотация.** В работе были синтезированы сильно сшитые композиционные гели на основе бентонитовой глины и полиакриламида. Приведены результаты исследования физико-химических свойств. Синтез проводился радикальной полимеризацией методами интеркаляции и без интеркаляции. В качестве сшивающего агента был взят метилен-бис-акриламид разной концентрации. Результаты показали, что плотность гелей, полученных методом интеркаляцией, выше по сравнению с гелями, полученными без интеркаляции. Это объясняется более прочным связыванием между бентонитовой глиной и полимером в результате предварительного процесса интеркаляции. Исследованы такие важные свойства композитов, как набухаемость в воде и растворах ионов металла, а также сорбционная способность в отношении последнего. Установлено, что набухаемость композитов, полученных без интеркаляции, является высокой и полученные композиции обладают свойствами исходных компонентов. Исследования набухающей способности композиции показали, что в растворах металла степень набухания значительно ниже, чем в воде в результате электростатических и гидрофобных связей ионов металла с гелями. С увеличением количества сшивающего агента в составе композита набухаемость гелей уменьшается, что в свою очередь объясняется учащением сшивки полимерной сетки. Показано соответствие результатов исследования закономерностей сорбции с данными по набухаемости гелей. Установлена высокая сорбирующая способность полученных композитов в отношении ионов тяжелого металла свинца.

*Поступила 03.12.2015г.***NEWS****OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 87 – 93

**SYNTHESIS OF CRYOGELS ON THE BASIS  
OF POLYACRYLIC ACID AND RESEARCH  
OF THEIR PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES****A. Zh. Bazarova, B. A. Dosbergenov, G. Zh. Kairalapova,  
Sh. N. Zhumagalieva, M. K. Beysebekov, Zh. A. Abilov**Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.  
E-mail: bazarova\_ase@mail.ru**Keywords:** cryogels, surface-active agent, sorbent.

**Abstract.** In this article investigated synthesizing of cryogels and their physicochemical properties, has aroused the interest of many researchers now. These cryogels are obtained by surface-active agent which receive easily and the available synthesized methods. The formation of cryotop gel based by surface-active agent carried out during not deep freeze, adherence frozen and thawing solutions containing monomeric, polymeric representatives or colloidal dispersions. By changing the internal or external factors there were defined effective synthesis conditions. Besides considered the influence of NaOH in participating formation of gel on properties of polymeric system. There are defined physicochemical properties of the cryogels received as a result of this synthesis. It was defined that at increase in number of the cross-linking agent density of cryogels is because of increase numbers of pores in total volume of cryogel which is connected with an increase in cross-linking grids. Definition of morphology, structure,

construction and porosity of the synthesized cryogels was carried out by comparing with gel of surface-active agent. According to figures of the digital optical microscope, the surface roughness seen cryogel surface-active agent. As a proof of this result in images of an atomic force microscope to be seen that the surface-active agent gel surface is uniform and the surface cryogels surface-active agent rich in sharp peaks. This in turn proves the formation of a porous gel. Pictures taken with a scanning electron microscope in different sizes (microns nm) showed that the structure of surface-active agent gels based uniform and cryogels surface-active agent have high porosity. Determination of swelling in water cryogel was conducted by investigating the influence of the amount of cross-linking agent and sodium hydroxide as part of cryogel. As a result, it was found that when the amount of the cross-linking agent and sodium hydroxide and the swelling degree increases. The results showed the possibility of using obtained cryogel material in wastewater.

ӘОЖ 543.544-414

## **ПОЛИАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫ НЕГІЗІНДЕГІ КРИОГЕЛЬДЕР СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ**

**А. Ж. Базарова, Б. А. Досбергенов, Г. Ж. Қайралапова,  
Ш. Н. Жұмағалиева, М. Қ. Бейсебеков, Ж. Ә. Әбілов**

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** криогельдер, ПАҚ, сорбент.

**Аннотация.** Жұмыста қазіргі таңда көптеген зеттеушілердің қызығушылығын тудырып жүрген криогельдер синтезделіп, олардың физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Бұл криогельдер өңделуі жеңіл және қол жетімді синтездік әдістермен алынатын полиакрил қышқылы (ПАҚ) негізінде алынды. ПАҚ негізіндегі криотропты гель түзілуінің процесі терең емес мұздату, мұздатылған күйде ұстау және мономерлі немесе полимерлі өкілдері бар ерітінділердің немесе коллоидты дисперсиялардың кейінгі еруі кезінде жүргізіледі. Ішкі және сыртқы факторларын өзгерте отырып, синтездің оңтайлы жағдайлары анықталды. Сонымен қатар, алынған полимерлік жүйе қасиетіне гель түзуге қатысатын NaOH әсері қарастырылды. Осы синтез нәтижесінде алынған криогельдердің физика-химиялық қасиеттері анықталды. Тігуші агент мөлшері артқан сайын криогельдердің тығыздығы тор тігілуінің жиілеуі салдарынан жалпы криогель көлеміндегі кеуектің мөлшерінің артуынан жоғарылайтыны анықталды. Синтезделген криогельдердің морфологиясын, құрылымын, құрылысын және кеуектілігін анықтау ПАҚ гелімен салыстыру арқылы жүргізілді. Сандық оптикалық микроскоп суреттерінен ПАҚ криогелінің беттік қабатының біртегіс емес екендігі байқалды. Бұған дәлел ретінде атомдық-күштік микроскоп суреттері нәтижелерінде ПАҚ гелінің тегіс бетті, ал, ПАҚ криогельдерінің үшкір шыңдарға бай екендігі көрінді. Бұл өз кезегінде кеуекті гель түзілгендігін дәлелдейді. Сканерлеуші электрондық микроскоп (СЭМ) құрылысымен әр түрлі өлшемде (мкм, нм) алынған суреттер ПАҚ негізіндегі гелдің біркелкі құрылымды екенін, ал ПАҚ криогелінің кеуектілігін жоғары екендігін көрсетті. Криогельдердің суда ісіну қабілетін анықтау криогель құрамындағы натрий гидроксидінің және тігуші агенттің мөлшерінің әсерін зеттеу арқылы жүргізілді. Нәтижесінде, натрий гидроксидінің және тігуші агенттің мөлшерінің артуымен ісіну дәрежесі де артатыны айқындады. Зерттеу нәтижелері алынған криогельдік материалдың ағын суларды тазалауда сорбент ретінде қолдану мүмкіндігін көрсетті.

**Кіріспе.** Гель – «полимер – иммобилизацияланған еріткіш» типті кеңістіктік-құрылымдық полимерлі жүйелер, құрамында макромолекулалар құрылымдық тор түрінде болып келеді. Критопты гель түзілуімен, яғни, бастапқы жүйені криогенді өңдеу нәтижесіндегі спецификалық гель түзілумен алынған гелдер криогельдер (грек тілінен криос - аяз, мұз) деп аталады [1].

Криогельдерді қарапайым гелдер түзілетін үдерістермен де алуа болады, мұндай әдістерге келесі әдістер жатады:

- тармақталған криополимерлену және криополиконденсация;
- жоғары молекулалы қосылыстан тігуші агент қатысында алу;
- полимер ерітіндісінің термодинамикалық қасиеттерін өзгерту арқылы гелге айналдыру.

Криогельдер түзілудің маңызды шарттарының бірі – бастапқы жүйедегі кіші молекулалы сұйықтықтың негізгі массасының кристаллизациясы (қатуы) болып келеді. Криогель түзудің

сызықты криополимерленуден айырмашылығы – мұздатылған гельді еріткеннен кейін әртүрлі өлшемді және геометриялы ірі кеуектері бар макрокеукті криогель түзіледі. Синтезделген криогель біріктірілген кеуектер жүйесіне ие, өйткені, еріткішті мұздату кезінде оның әр кристалы перифериядан ыдыстың орталығына дейін (бағытталған мұздату жүрмейтін шартта) өседі. Криогельдердің макрокеуктілігі оларды ғылым мен техниканың барлық салаларында қолдануға мүмкіндік береді [2].

### Тәжірибелік бөлім

Ішкі және сыртқы факторларын өзгерте отырып ПАҚ негізіндегі криогельдерді синтездеу жұмыстары  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $-20^{\circ}\text{C}$  және  $-30^{\circ}\text{C}$  температураларда 6-24 сағат уақыт аралығында жүргізілді. Нәтижесінде криогель синтездеудің оңтайлы жағдайы ретінде  $-30^{\circ}\text{C}$  және 24 сағат анықталды. Радикалды полимерлеу реакциясымен ПАҚ негізіндегі криогельді алу үшін тігуші агент ретінде N,N'-метилен-бис-акриламид (МБАА), инициатор ретінде аммоний персульфаты (АПС) мен натрий метабисульфиті (НМБС), натрий гидроксиді және су қолданылды. Криогель синтезін ПАҚ және натрий гидроксидінің 1:1 және 1:1,5 қатынастарында, МБАА мөлшері 0,5%; 1,0%; 1,5% шамасында жүргізілді [3].

Синтезделген криогельдердің морфологиясын және құрылымын, құрылысын және кеуктілігін, анықтап көру үшін олар әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-дың инженерлік бағыттағы зертханасында атомдық-күштік микроскоп, сандық оптикалық микроскоп Leica DM 6000M (Швейцария) және сканерлеуші электрондық микроскоп Hitachi S-4800 (Германия, Потсдам) құрылғыларымен зерттелді.

### Зерттеу нәтижелерін талқылау

Криоқұрылым түзу процесі арқылы полиакрил қышқылы тұздарының негізінде алынған гельдерді түзу процесінің жағдайларын өзгерту елеулі дәрежеде гель кеуктілігіне әсер ететіндігі байқалды. Соның ішінде ерекше әсер ететіні – тігуші агенттің мөлшері мен реакциялық ортадағы мономердің қосынды концентрациясы. Тігуші агент мөлшерінің артуы жалпы кеуктілік мәнінің артуына әкеледі. Тігуші агенттің жалпы реакциялық ортадағы жалпы мөлшері ~7-9 мол.% болған кезде ең үлкен кеуктілік байқалады. МБАА концентрациясының артуымен кеуктіліктің артуы кеуктің жылдам түзілуімен түсіндіруге болады. Концентрация артуымен кеуктілік кемиді, себебі, бұл кезде реакциялық ортада полимердің қосынды концентрациясы үлкен болады. Полимердің қосынды концентрациясынан басқа кеуктіліктің кемуіне дұрыс емес кристалдануға әкелетін құрылымдық суыну да әсер етеді. М.И. Штильманның жетекшілігімен жасалған зерттеулерде кеук өлшеміне синтез уақытының әсерін қарастырған мезгілде бастапқы уақытта кіші өлшемді кеуектер, ал кейін синтезделу уақытын ұзартқанда макрокеуектер түзілетіні анықталды. Реакция температурасының әсерін қарастырғанда  $-15^{\circ}\text{C}$  және  $-5^{\circ}\text{C}$  температура аралығында кеук өлшемі бірқалыпты 45-55 мкм шамасын сақтаса,  $-20^{\circ}\text{C}$  температурасына дейін төмендеткен кезде 12 мкм-ге дейін кеук өлшемі азаяды. Бұл өлшем кішіреуі осы жағдайда түзілетін кристалдану орталықтарының санының көбеюімен байланысты болып келеді [4].

Криогель синтезі ішкі және сыртқы факторларды өзгерте отырып жүргізілді. Алғашында криогельдер  $-10^{\circ}\text{C}$  және  $-20^{\circ}\text{C}$  температурада және 6, 12, 24 сағат уақыт шамасында синтезделді, алайда, бұл температурада гель түзілмеді. Сондықтан гельдерді синтездеуді  $-30^{\circ}\text{C}$  температурада, 6, 12, 24 сағатта жүргізді. Нәтижесінде криогель түзілуінің оңтайлы жағдай ретінде  $-30^{\circ}\text{C}$  температура және 24 сағат уақыт анықталды.

Акрил қышқылы негізіндегі криогель түзілуі қышқыл емес, қышқыл тұзы арқылы жүзеге асатындықтан, синтез жүргізудің алғашқы сатысында натрий акрилаты алынды. Криогель түзілуінің натрий акрилаты қатысында жүруін әлсіз акрил қышқылының (диссоциациялану дәрежесі аз ~ 20 %) күшті негіз натрий гидроксидімен әрекеттестіру арқылы иондануы және диссоциациялану дәрежесі жоғары тұз алуымен түсіндіреміз. Бұл түзілген тұздың диссоциациялану дәрежесі жоғары болғандықтан да, сәйкесінше, тұз қатысындағы реакцияда судың гидратталу мөлшері де жоғары болады. Ал, криополимерлену үдерісі осындай күшті электролит жағдайында, иондануы және гидратталуы жоғары ортада жүреді [5].

Осыған байланысты, ПАҚ криогелін алу үшін алдымен натрий гидроксидімен NaOH әрекеттестіріп, қышқыл тұзы түзілген соң осы екі құрамдастың түрлі қатынастарында (1:1; 1:1,5) криополимеризация процесі жүргізілді. Осы синтез нәтижесінде алынған криогельдердің физика-химиялық қасиеттері 1-кестеде келтірілген.

1-кесте – ПАҚ негізіндегі криогельдердің физика-химиялық қасиеттері

Физика-химиялық сипаттамалары	ПАҚ-NaOH (1:1)			ПАҚ-NaOH (1:1,5)			ПАҚ гелі	
	МБАА, %							
	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5		0,5
$\rho$ жана синт.	0,9967	1,0394	1,0633	0,9970	1,0017	1,1978	0,8854	
$\rho$ кептірілген	1,3884	1,4399	1,5732	1,5926	1,6019	1,6116	1,005	
G, %	83,51	78,96	81,75	80,79	76,46	84,12	57,73	
S, %	16,49	21,04	18,25	19,21	23,54	15,88	42,27	
j, %	4,12	4,63	4,33	4,43	4,89	4,05	6,52	
$\rho$ – тығыздығы, г/см <sup>3</sup> ; G – криогельдің шығымы, %; S – золь фракциясының шығымы, %; j – тігілу дәрежесі, %.								

Бұл кестеде ПАҚ гелі және синтезделген ПАҚ негізіндегі криогельдердің физика-химиялық қасиеттері салыстырмалы түрде келтірілген. Кестеде келтірілген мәліметтер бойынша ПАҚ негізіндегі криогельдердің жалпы физика-химиялық қасиеттері (тығыздығы, криогельдің шығымы, золь фракциясының шығымы) бойынша ПАҚ гелімен салыстырғанда жоғары екені байқалады. Сонымен қатар, тігуші агент мөлшері артқан сайын криогельдердің тығыздығы жоғарылау себебі, бұл тор тігілуінің жиілеуімен түсіндіріледі [6].

2-кестеде ПАҚ гелімен ПАҚ негізіндегі криогельдерінің оптикалық микроскоп арқылы түсірілген суреттері бойынша салыстырмалы түрде қарайтын болсақ, ПАҚ криогелінің беттік қабатының біртегіс емес екендігін байқауға болады және бұған дәлел ретінде атомдық-күштік микроскоп суреттері нәтижелерінде ПАҚ гелінің тегіс бетті, ал, ПАҚ криогельдерінің үшкір шыңдарға бай екендігі кеуекті гель түзілгендігін көрсетеді. Мұндағы ПАҚ геліндегі және ПАҚ негізіндегі криогеліндегі тігуші агенттің мөлшері 0,5 пайыз. Салыстырмалы түрде қарасақ, ПАҚ геліндегі шыңдары тегістелген және олардың биіктігі 200 нм болса, ПАҚ негізіндегі криогельдердің шыңдары үшкір және де шыңның биіктігі 400 нм. Сонымен қатар, бұл кестеде гельдердің кеуек өлшемін анықтау үшін сканерлеуші электронды микроскоп суреттері түсірілген болатын.

ПАҚ криогелінің анық құрылымын алу үшін сканерлеуші электрондық микроскоп (СЭМ) құрылғысымен әр түрлі өлшемде (мкм, нм) алынған суреттерді зерттеу қызықты болып табылады. Алдыңғы ғылыми жұмыстарда зерттелген ПАҚ негізіндегі гелі біркелкі құрылымды [7] екенін көреміз, ал ПАҚ криогелінің кеуектілігін жоғары екендігін байқауға болады.

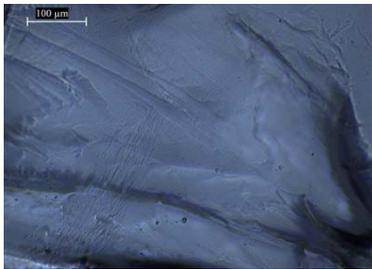
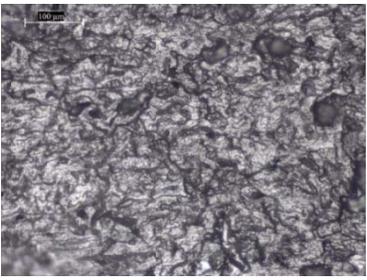
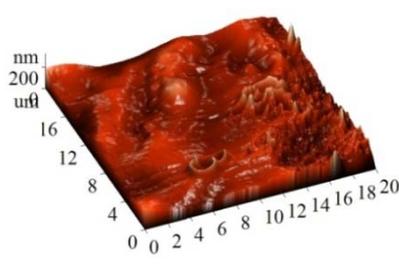
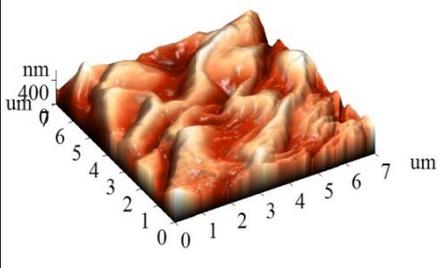
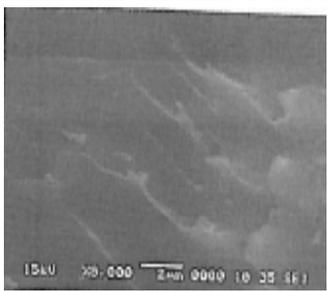
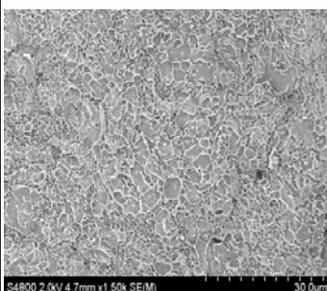
Гельдік материалдардың аса маңызды, бағалы қасиеттерінің бірі – ісіну қабілеті. Ісіну көбіне жоғары молекулалы қосылыстың еруінің бастапқы сатысы болып табылады. Ісіну үдерісінің шекті және шексіз екі түрін ажыратады. Шекті ісіну кезінде полимердің ісінуі белгілі бір мәнге дейін жүреді де кейін полимермен еріткіштің арасында байланыс болса да ісіну жүрмейді. Шексіз ісіну кезінде полимер уақыт аралығында сұйықтықты өз бойына сіңіре береді, нәтижесінде ісіну еру процесіне айналады [8].

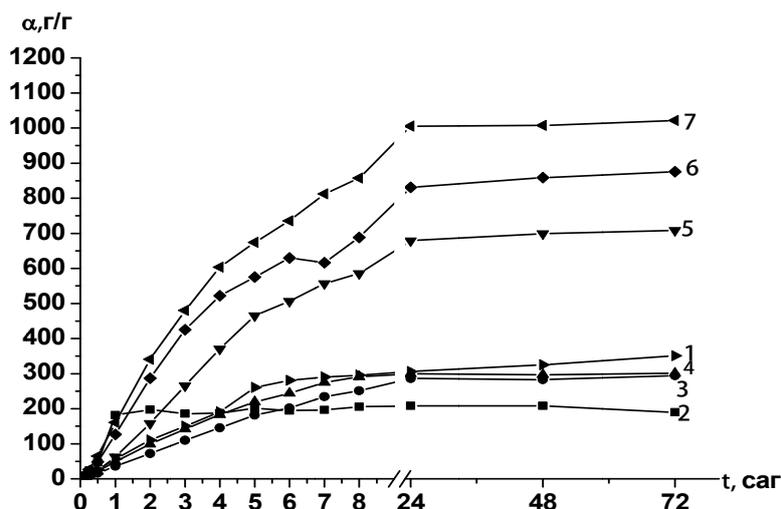
Гельдердің суда шамадан тыс ісінуіне себепкер болатын негізгі екі факторды бөліп айтуға болады:

1. Ісінудің электростатикалық компоненті. Функционалдық топтардың суда диссоциациялануынан пайда болған, полимерлік тізбекпен ковалентті байланысқан аттас зарядтар бір-бірінен тебіліп, макромолекуланың жазылуын, осыған сәйкес "полиэлектрлиттік ісінуді" тудырады.

2. Ісінудің осмостық компоненті. Функционалдық топтардың иондануы нәтижесінде түзілген қарсы иондар полимерлік торды іштен кернеп, гель фазасындағы осмос қысымын қатты өсіреді. Осының нәтижесінде полимерлік тордың қабырғасына іштен қысым түсіп, гелдің ісінуіне әкеледі [9]. Суретте криогельдердің суда тепе-теңдік ісіну кинетикасы келтірілген. Тігуші агенттің

2-кесте – ПАҚ негізіндегі криогельдердің атомдық - күш микроскоп және оптикалық микроскоп, сканирлеуші электронды микроскоп суреттері.

	ПАҚ гелі [МБАА] = 0,5% [ДАК] = 0,5%	ПАҚ криогелі ПАҚ-NaOH (1:1) [МБАА] = 0,5%
Оптикалық микроскоп		
Атомдық-күштік микроскоп		
Сканерлеуші-электронды микроскоп		



ПАҚ гелі; [МБАА] = 0,5 % (1); ПАҚ-NaOH (1:1) (2-4); ПАҚ-NaOH (1:1,5) (5-7); [МБАА] = 0,5 % (2, 5); 1,0 % (3, 6); 1,5 % (4, 7); [АПС] = 1,0 %; [НМБС] = 1,0 %;  $\tau_c = 24$  car.

Гельдердің судағы тепе-теңдік ісіну кинетикасы

0,5 пайызды ПАҚ негізіндегі гельдердің судағы ісіну дәрежесі жоғары ( $\alpha = 350$  г/г, 1-кисық), дәл сондай тігуші агентті криогельдердің судағы ісінуінің дәрежесі гельмен салыстырғанда төмен ( $\alpha = 290$  г/г, 2-кисық) [10]. Криогельдердің судағы ісіну тепе – теңдігі 1 тәулікте орнады. Кеуектілігіне, тығыздығына, беріктілігіне байланысты ПАҚ негізіндегі криогельдің ісінгіштігінің төмен болуы криогельдің кеуекті екендігін дәлелдейді. Бірақ, кеуектердің ішіне су молекулалары еркін енеді. Осыған байланысты ПАҚ криогелінің кеуектілігі оның тығыз болуын, беріктілік қасиет көрсетуін жақсартады.

Криогель құрамындағы натрий гидроксидінің және тігуші агенттің мөлшерінің артуымен ісіну дәрежесі де артады, себебі, тігуші агенттің артуымен полимерлік массаның жалпы көлемінде кеуектің мөлшері де артады.

1-суреттен байқалатын екінші заңдылық тігуші агент мөлшерінің артуымен криогельдердің ісіну тепе-теңдігінің орнау уақыты да өседі. ПАҚ криогельде МБАА-ның 0,5 пайыздық мөлшерінде тепе-теңдік тез ( $\tau = 1$  сағ,  $\alpha = 181$  г/г) орнайды. Ал, тігуші агент мөлшері көбейген сайын гельдердің ісіну тепе-теңдігінің орнауы ұзара түседі. ПАҚ криогельде МБАА-ның 1,5 пайыздық мөлшерінде тепе-теңдік 7 сағатта ( $\alpha = 291$  г/г) орнайды. Мұның себебі, тігілу торының жиілеуі нәтижесінде геледегі кеуектердің санының көбеюіне әкеледі де, тепе-теңдік орнауы ұзақ жүреді.

**Қорытынды.** Полиакрил қышқылы негізінде түрлі қатынастарда криогель синтезделді. Нәтижесінде синтезге оңтайлы жағдай ретінде  $-30^{\circ}\text{C}$  және 24 сағат уақыт таңдап алынды. Синтезделген криогельдің физика-химиялық қасиеттері зерттеліп, геледің осы қасиеттеріне тігуші агенттің әсері бар екендігі анықталды. Криогельдердің морфологиясы, құрылымы, құрылысы және кеуектілігі атомдық күштік микроскоп, сканерлеуші электронды микроскоп және сандық оптикалық микроскопта зерттелді. Бұл құрылғылармен зерттеу нәтижесінде алынған суреттердегі үшкір шыңдар ПАҚ негізіндегі криогельдердің кеуекті екендігін дәлелдейді. Криогельдердің аса маңызды қасиеттерінің бірі - ісіну қабілеті де зерттелді. Бұл зерттеу нәтижесінен алынған мәліметтер бойынша, криогель құрамындағы заттардың мөлшерінің өзгеруі осы криогельдің қасиеттеріне ерекше әсер етеді деген қорытындыға келдік. Криогельдердің жоғарыда айтып кеткен қасиеттерге ие болуы олардың қолданылу аясын кеңейте түспек. Криогельді материалдар медицинада, биологияда, биохимияда, жасушалардың иммобилизациясы үшін және әртүрлі биологиялық активті лигандтардың, бақылаулы БАЗ бөлінуі жүретін жүйелер компоненттерінің, тканьдерді (ұлпаларды) ығыстыруда және т.б. қолданылады. ПАҚ негізіндегі криогельдердің артықшылықтары алдағы уақытта оны ағын суларды ауыр металл иондарынан тазалайтын сорбенттер ретінде қолданылуына мүмкіндік береді.

#### ӘДЕБИЕТ

- [1] Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // 7 - Успехи химии. - 2002. - 71 (6). - С. 559-58.
- [2] Штильман М.И., Артюхов А.А., Козлов В.С., Тсатсакис А.М. Эпоксисодержащие пористые гидрогели поли-(2-гидроксиэтилметилакрилата): исследование влияния условий синтез // Пластические массы. - 2002. - №7. – С. 24-28.
- [3] Иманбаева А.С., Себепақалиева Н.Н., Қайралапова Г.Ж., Бейсебеков М.Қ., Жұмағалиева Ш.Н., Әбілов Ж.Ә. Полиакрил қышқылы негізіндегі криосорбенттің қасиетін зерттеу // «VII халықаралық Бірімжанов атындағы химия және химиялық технология бойынша съезді» атты халықаралық съездтің баяндамалар жинағы. – Өскемен, 2014. – С. 37-39.
- [4] Штильман М.И., Артюхов А.А., Чалых А.Е., Семенчук О.В., Тсатсакис А.М. Криогели ионогенных материалов // Пластические массы. – 2006. – №3. – С. 28-31.
- [5] Никоноров В.В. Получение гидрогелей хитозана, модифицированного диальдегидами, с использованием технологии криотропного гелеобразования. – М., 2010. – С. 6-19.
- [6] Иминова Р.С., Жұмағалиева Ш.Н., Қайралапова Г.Ж., Қудайбергенова Б.М., Абилов Ж., Бейсебеков М.К. Поливинил спирті негізіндегі криогельдердің қасиеттерін зерттеу // Вестник казну им. аль-Фараби. Сер. Хим. – 2012. – Т. 67, № 3. – С. 51-54.
- [7] Даутбаева Л.М., Қайралапова Г.Ж., Жұмағалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К. Бентонит сазы және полиакрил қышқылы негізіндегі композициялық сорбентпен өндірістік ағынды суларды тазалау // Қазақстан ғылымы. Алматы, 2014. – №4. – Б. 21-29.
- [8] Uygun Murat. Preparation of Laccase Immobilized Cryogels and Usage for Decolorization. - Kocearlı Vocational and Training School.– Turkey: Adnan Menderes University, 15 July 2013. – С. 2-6.
- [9] Бейсебеков М.Қ. Дәрілік препараттарды иммобилизациялау. – Алматы, 2011. – Б. 79-92
- [10] Абилов Ж., Қайралапова Г.Ж., Бейсебеков М.К. Поликарбон қышқылдар мен бентонит сазы негізіндегі композицияларының металл тұздары ерітіндісіндегі ісінгіштігі // Вестник казну. – 2012. – Т. 65, №1. – С. 374-380.

## REFERENCES

- [1] Lozinski V.I. Cryogels on a basis of natural and synthetic polymers: receiving, properties and areas of application. 7 - Achievements of chemistry. 71 (6), 2002. 559-58p.
- [2] Shtilman M.I., Artuhov A.A., Kozlov V.S., Tsatsakis A.M. Epoksi the containing porous gidrogeli poli-(2-gidroksietilmetilakril): research of influence of conditions synthesis. Plastic masses, №7, 2002. 24-28 p.
- [3] Imanbaeva A.S., Sebepkalyeva N.N., Kairalapova G.Zh., Beisebekov M.K., Zhumagalieva Sh.N., Abilov Zh.A. Research of properties of a cryosorbent on a basis polyacrylic acids. «VII the international Beremzhanovsky congress in chemistry and chemical technology» collection of reports of the international congress. Ust-Kamenogorsk, 2014. 37-39 p.
- [4] Shtilman M.I., Artuhov A.A., Chalyh A.E., Semenchuk O.V., Tsatsakis A.M. Kriogeli ionogenic materials, Plastic masses, №3, 2006. 28-31 p.
- [5] Hikonorov V.V. Receiving gidrogeley hitozan, modified dialdegid, c use of technology kriotrop jellifications. Moskva, 2010. 6-19 p.
- [6] Iminova R.S., Kudaibergenova B.M., Kairalapova G.Zh., Zhumagalieva Sh.N., Beisebekov M.K., Abilov Zh.A. Research of properties of cryogels on the basis of polyvinyl alcohol. Vestnik KazNU n. Al-Farabi, Ser. Chem., 2012, T.67, №3. 51 – 54 p.
- [7] Dautbaeva L.M., Kairalapova G.Zh., Zhumagalieva Sh.N., Beisebekov M.K. Purification of production sewage with a sorbent on the basis of bentonite clay and polyacrylic acid. Science Kazakhstan, Almaty, №4, 2014. 21-29 p.
- [8] Uygun Murat. Preparation of Laccase Immobilized Cryogels and Usage for Decolorization. Kocearlı Vocational and Training School, Adnan Menderes University, Turkey, 15 July 2013. 2-6 p.
- [9] Beisebekov M.K. Immobilization of medicines, Almaty, 2011. 79-92 p.
- [10] Kairalapova G.Zh., Beisebekov M.K., Abilov Zh.A. Swelling of composition on the basis of polycarboxylic acids and bentonite clay in solution of salt of metals. Vestnik KazNU, 2012, T. 65, №1. 374-380 p.

**СИНТЕЗ КРИОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ  
И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

**А. Ж. Базарова, Б. А. Досбергенов, Г. Ж. Кайралапова,  
Ш. Н. Жумагалиева, М. К. Бейсебеков, Ж. А. Абилов**

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** криогели, ПАК, сорбент.

**Аннотация.** В работе синтезированы криогели, вызвавшие интерес многих исследователей в настоящее время, и исследованы их физико-химические свойства. Эти криогели получены на основе ПАК, которую получают легкими и доступными синтезированными методами. Процесс образования криотопного геля на основе ПАК проводится во время неглубокого замораживания, придерживания в замороженном виде и оттаивания растворов, содержащих мономерные или полимерные представители, или коллоидных дисперсий. Изменяя внутренние или внешние факторы, были определены эффективные условия синтеза. Кроме того, было рассмотрено влияние NaOH, участвующее в образовании геля, на свойство полимерной системы. Определены физико-химические свойства криогелей полученных в результате этого синтеза. Было определено, что при увеличении количества сшивающего агента плотность криогелей увеличивается из-за увеличения количества пор в общем объеме криогеля, которое связано с учащением сшивания сеток. Определение морфологии, структуры, строения и пористости синтезированных криогелей было проведено с помощью сравнения с гелем ПАК. По рисункам цифрового оптического микроскопа замечена неровность поверхности криогеля ПАК. В виде доказательства этому в результате снимков атомно-силового микроскопа было видно что поверхность геля ПАК равномерна, а поверхность криогелей ПАК богата на острые пики. Это в свою очередь доказывает образование пористого геля. Снимки, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа в разных размерах (мкм, нм), показали, что структура гелей на основе ПАК равномерна, а криогели ПАК обладают высокой пористостью. Определение способности набухания в воде криогелей было проведено с помощью исследования влияния количества сшивающего агента и гидроксида натрия в составе криогеля. В результате было определено, что при увеличении количества сшивающего агента и гидроксида натрия увеличивается и степень набухания. Результаты исследования показали возможность использования полученного криогельного материала в очистке сточных вод.

*Поступила 03.12.2015г.*

**NEWS**

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 94 – 99

**OBTAINING COMPOSITE CRYOSORBENTS BASED  
ON POLYVINYL ALCOHOL-BENTONITE CLAY  
AND ANALYZING THEIR PROPERTIES**

**A. M. Bektursynova, R. S. Iminova, Sh. N. Zhumagalieva, M. K. Beysebekov**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: mysterious\_miss@mail.ru

**Keywords:** cryogel, polyvinyl alcohol, bentonite clay, sorbent.

**Abstract.** In this study it was synthesized cryogels based on polyvinyl alcohol and bentonite clay, and also investigated the physicochemical properties. There were considered the special properties of the gels treated cryogenically. There were chosen the optimal synthesis conditions. The formation was carried out at a temperature of -20 °C and 24 hours. The morphological structure of the obtained samples were analyzed and studied using scanning electron microscopy and atomic force microscopy. There was noticed the formation of equally spaced clay platelets of macroporous composite cryogels in the polymer matrix. There were showed the formation of complex clay-polymer by intermolecular hydrogen bonding components cryogel by IR spectroscopy. There were physicochemical properties of the cryogels. It was found that the components of cryogel form the structure by hydrogen and hydrophobic interaction. Also there were determined the ability of swelling cryogels. The swelling took place in water, electrolyte and surfactant. As a result, the swelling of gels in the surfactant and the electrolyte was less than the swelling in water. So there were considered internal and external factors affecting to the properties of cryogels.

ӘОЖ 543.544-414

**ПОЛИВИНИЛ СПИРТІ-БЕНТОНИТ САЗЫ  
НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ КРИОГЕЛЬДЕРДІ АЛУ  
ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ**

**А. М. Бектұрсынова, Р. С. Иминова, Б. М. Құдайбергенова, М. Қ. Бейсебеков**

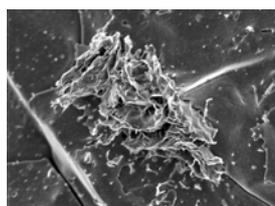
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** криогель, ПВС, бентонит сазы, сорбент.

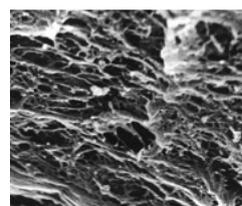
**Аннотация.** Жұмыс поливинил спирті мен бентонит сазы негізінде криогельдер алу және олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге арналған. Криогенді өңделген гельдердің айырықша қасиеттері қарастырылды. Синтездің оңтайлы шарттары таңдалынып алынды. Түзілу үрдісі -20 °C температурада 24 сағатта жүргізілді. Алынған үлгілердің морфологиялық құрылысы сканерлеуші-электрондық микроскопия мен атомды-күштік микроскопия әдістерімен зерттелді. Нәтижесінде полимерлі матрицада саз пластинкалары біркелкі таралған макрокеуекті композициялық криогель түзілгені байқалды. ИҚ-спектроскопия көмегімен криогель компоненттерінің өзара молекулааралық сутектік байланыстар арқылы саз-полимер комплексі түзілетіні дәлелденді. Алынған гельдердің физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Онда криогель құрамдастары өзара сутектік және гидрофобты әрекеттесулер арқылы құрылым түзетіні анықталды. Сонымен қатар криогельдердің ісіну қабілеті зерттелді. Ісіну су, электролит, ББЗ ерітінділерінде жүргізілді. Нәтижесінде гельдердің электролит, ББЗ ерітіндісіндегі ісінуі судағымен салыстырғанда төмендеу болып шықты. Осылайша криогельдерге ішкі және сыртқы факторлардың әсері қарастырылды.

Қазіргі кезде өздігінен құрылым түзгіш полимерлер негізіндегі криогельдер көптеп зерттеліп, қолдану аймағы кеңейуде. Криогельдер материалының тұрақтылығымен, механикалық беріктілігімен және дамыған макрокеуекті құрылымымен ерекшеленеді. Өздігінен құрылым түзу қабілеті мен биоүйлесімділігі жоғару болғандықтан поливинил спирті (ПВС) криогель алуда көп қолданылады. Криогельдер – төмен температурада өздігінен құрылым түзетін макрокеуекті гельдер [1], олардың бастапқы ерітіндісінде болатын кіші молекулалық қосылыстың негізгі көлемінде қатуы нәтижесінде түзілген кристалдардың еруінен кеуектер пайда болады. Криогельдердің тағы бір артықшылығы өте жоғары дамыған кеуектер жүйесінің болуы. Кеуектелген құрылымы криогельді сорбенттер ретінде қолдануға мүмкіндік береді. Соңғы жылдары зерттеушілердің назарын аударып жүрген, қарқынды даму үстіндегі бағыттардың бірі композициялық материалдар алу. Осыған орай бұл жұмыста осындай композициялық жүйе ретінде Маңырақ жерінің бентонит сазы мен поливинил спирті негізіндегі криогельдер алыну көзделіп отыр [2]. Криотропты гель түзілу әдісімен поливинил спирті мен бентонит сазы (ПВС-БС) негізіндегі жүйе - 20 °С температурада 24 сағатқа мұздатылды. Алынған мұзды криогель еріген соң тұрақты массаға келгенше вакуумдық пеште 40-50 °С кептіріліп, физикалық тігілген криогельдер синтезделді. Бастапқы ерітінділерінің концентрациясы 13 %, 15 %, 17 %, ал жүйе құрамдастарының қатынастары (1:1), (2:1), (3:1), (5:1) болатын криогель үлгілері алынды. Жұмыс барысында әр түрлі зерттеу әдістерінің көмегімен ПВС пен БС арасындағы әрекеттесу табиғаты қарастырылды. Алынған криогельдердің морфологиялық және құрылымдық ерекшеліктерін көрсету үшін сканерлеуші электрондық микроскопия Hitachi S-4800 (Германия, Потсдам), атомдық-күштік микроскопия, оптикалық микроскопия, ИҚ-спектроскопия қолданылса, физика-химиялық қасиеттерін анықтау үшін балку температурасы, тығыздығы, ісіну дәрежесі зерттелді.

*ПВС-БС криогельдерінің морфологиялық құрылысын зерттеу.* Сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдісімен зерттеу нәтижесінде ПВС-БС комплексінің өлшемі шамамен 1-3 мкм болатын біркелкі, кеуекті әрі біртекті микроқұрылымдық бірліктерден тұратын криогель түзетіні анықталды (1-сурет). ПВС-БС негізіндегі криогельдер негізінен кристаллиттерден құралған. Ал атомдық-күштік микроскопия (АКМ) әдісімен зерттегенде (2-сурет) криогель бетінде созылмалы кедір-бұдырлы және кеуектер саны азайған гель фазалы аймақтар пайда болды. Бұл мұздатуға дейінгі суспензия құрамындағы БС кристаллиттерінің кеуектер көлемін толтырып, кеуек саны азайған ПВС-БС криогельдерінің құрылымын деформацияға ұшыратады. Бұл полимерлі криогельдің сорбциялық қабілеттерінің төмендеуіне себепкер болуы мүмкін. Бірақ, кеуектегі БС-ның қабатты бөлшектері керісінше төмен молекулалы заттарды өзінің табиғи адсорбциялық белсенділігіне байланысты оңай сорбциялайтынын болжауға болады. Оптикалық микроскоп

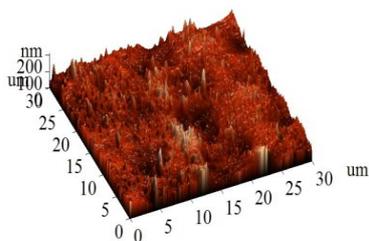


1

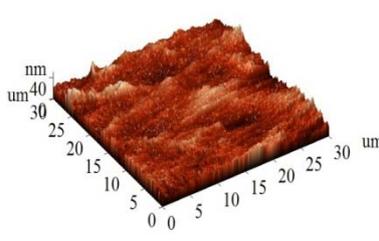


2

1-сурет – Таза БС (1) пен ПВС-БС (2) криогелінің СЭМ суреттері



1

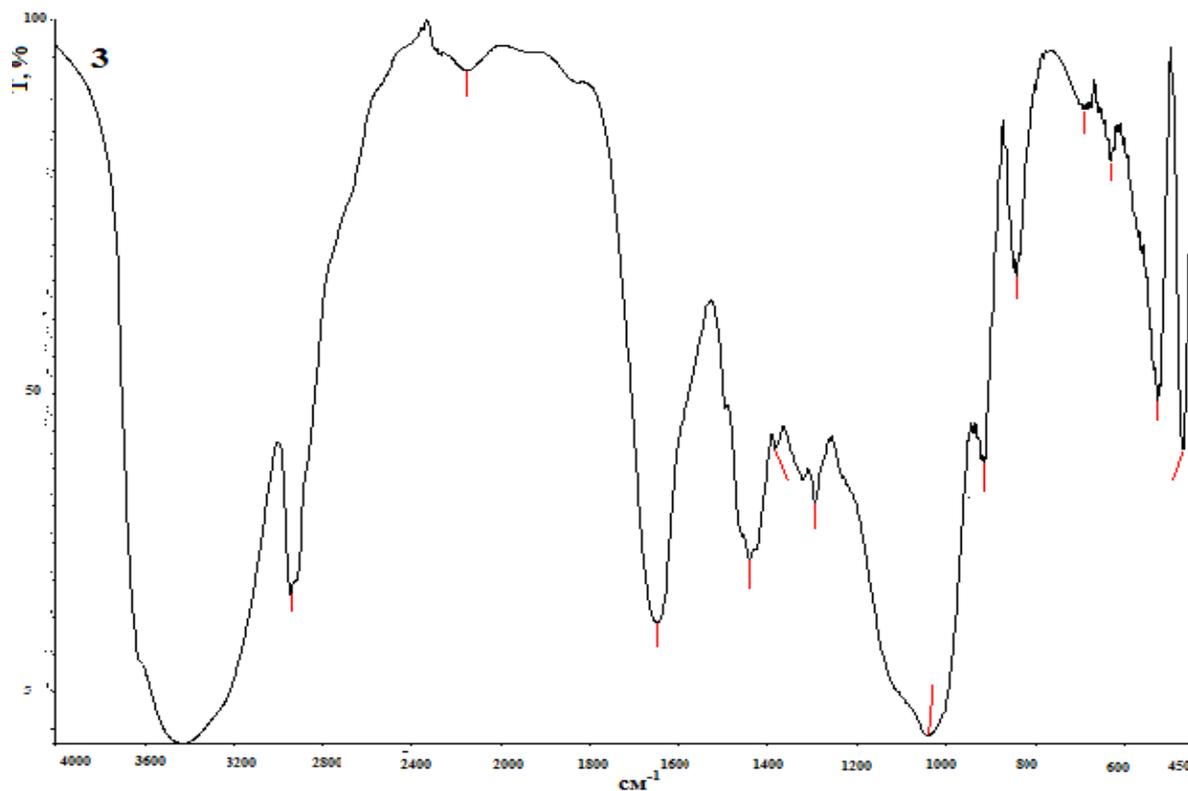


2



3

2-сурет – Таза БС (1), ПВС (2) және ПВС-БС (3) криогелінің АКМ суреттері



3-сурет – ПВХ-БС композициясының ИҚ-спектрі

қондырғысы арқылы криогельдердің беттік қабаттарының әртүрлі форматтағы кескіндері түсірілді. Зерттеу нәтижелері бойынша БС пен ПВХ-нің негізінде біртекті және кедір-бұдырлы криогель түзілгені байқалды. Алынған композиттердің әрекеттесу табиғатын зерттеу мақсатында түсірілген ИҚ-спектрі саз-полимер комплексінің молекулааралық сутектік байланыстар арқылы түзілетінін көрсетті (3-сурет).

ПВХ негізіндегі криогельдер термотұрақтылық пен механикалық беріктілікпен ерекшеленеді [4]. Осы қасиеттерін бағалауда алынған композиттердің балку температурасы мен тығыздықтары анықталды. Зерттеу нәтижелері 1-кестеде көрсетілген. Келтірілген мәліметтерден ПВХ-БС криогельдерінің тығыздығы полимер концентрациясы артқан сайын жоғарылайтыны байқалды. Бұл құбылыстың себебін сутектік байланыстар есебінен тізбектің тігілу жиілігі артуымен түсіндіруге болады. Яғни, криоөңдеу жағдайында полимер мөлшері өскен сайын құрылым түзу қабілеті де жоғарылап, гель тығыздалып, қаттылығы артады. Полимер концентрациясының өсуінен композиттің кеуектілігі артып, макрокеуекті криогель түзіледі. Криогельдердің балку температураларын анықтау кезінде де полимер концентрациясы артқан сайын балку температурасы жоғарылайтыны байқалды. Сонымен қатар осыған дейін зерттелген ПВХ физикалық гелдерінің балку температурасымен (30-40<sup>0</sup>С) салыстырғанда криогельдердің балку температурасы (75-83<sup>0</sup>С) айтарлықтай жоғары болады.

Полимер-саз гелді материалдарын сипаттайтын аса маңызды қасиеттердің бірі – ісіну қабілеті. Бұл жұмыста ПВХ-БС криогельдері сорбенттер ретінде қолдану мақсатында алынғандықтан, олардың сорбциялық қасиетін іске асыруда ісіну қабілеті маңызды. Сол себептен тепендікті ісіну әдісімен криогельдердің ісіну кинетикасы суда және электролитте зерттелді. Алынған 13, 15 және 17 % полимерлік криогельдердің судағы ісіну дәрежесі жүйенің пайыздық мөлшері жоғарылаған сайын кемитіні анықталды. Бұл криогельдер концентрациясы жоғарылаған сайын тығыз байланысып, гелдің суды сіңіруінің қиындауымен түсіндіріледі. Зерттеу нәтижелері бойынша байқалатын заңдылық: полимерлік композицияның құрамындағы полимер мөлшерінің көбеюі ісіну қабілетінің артуына әкеледі. Мысалы, [1:1] қатынасқа қарағанда [5:1]-н ісіну дәрежесі жоғары. Яғни, ПВХ мөлшері неғұрлым артса, соғұрлым криогельдің құрылым түзу қабілеттері

1-кесте – ПВС-БС криогельдерінің балку температуралары мен тығыздықтары ( $t = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_{\text{крио}} = 24$  сағат)

[ПВС-БС], %	ПВС:БС	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{\text{балку}}$ , $^{\circ}\text{C}$	$\alpha^*$ , г/г
13	1:1	1,3143	75,6 ± 1	3,285
	2:1	1,3377		3,503
	3:1	1,3484		3,736
	5:1	1,3607		3,912
15	1:1	1,3735	78 ± 1	1,785
	2:1	1,3898		2,33
	3:1	1,4046		2,765
	5:1	1,4240		3,375
17	1:1	1,4540	81 ± 1	1,433
	2:1	1,4798		1,73
	3:1	1,5053		2,103
	5:1	1,5332		2,329
$\alpha^*$ – суда 24 сағаттағы ісіну дәрежесі.				

артып, нәтижесінде жоғары кеуекті құрылымды полимерлік композиция түзіледі деуге болады. Нәтижесінде кеуектің артуынан сұйықтықты өз бойына сіңіру қабілеті де жоғарылайды.

ПВС-БС негізіндегі композиттердің электролит ерітіндісінде (0,15 М NaCl) ісіну қасиеттері сумен салыстырғанда төмендеу болып шықты (1-сурет). Бұл нәтижелерді әдеби мәліметтермен [4] сәйкестендіруге болады: электролиттің әсеріне құрамында монтмориллонит бар саздар сезімтал болып келеді, яғни олардың ісіну дәрежесі концентрацияға және электролит катионының табиғатына байланысты 7 есеге дейін азаяды. Бұл нәтиже, бір жағынан, теріс зарядталған саз пластинкаларының есебінен бейионогенді полимер ПВС-нің полиэлектролиттік қасиетке ие болғанын айғақтайды [5].

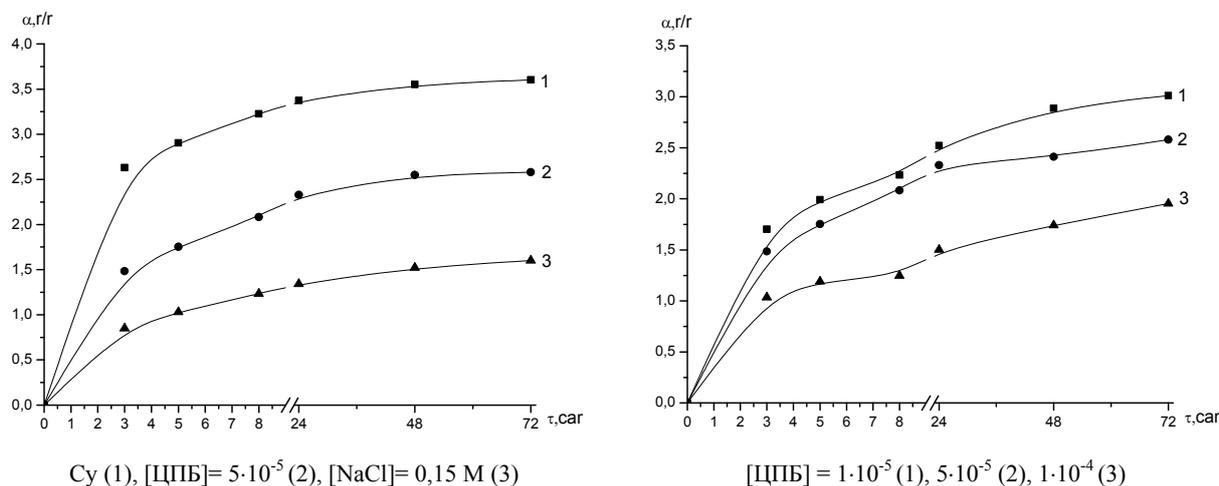
Макрокеуекті гельді материалдар сыртқы факторлар әсерінің кең аймағында қасиеттерін сақтап, көптеген орта жағдайларында биологиялық ыдырамауына байланысты перспективті болып келеді [6]. Бұл мақсатта алынған криогельдердің сезімталдығын бақылауда олардың ісінгіштігінің ортаның рН-ы мен температураға тәуелділігі зерттелді. Соған байланысты, сыртқы ерітіндінің температурасын 25, 40, 60  $^{\circ}\text{C}$  етіп, ал рН мәндерін 1-12 дейін өзгертіп, композициялық гельдердің ісіну тепе-теңдігіне әсері анықталды. 2-кестеден температураның жоғарылауы криогельдердің ісінуіне тура пропорционал екендігі байқалады. Қалыпты температурамен салыстырғанда температураның өсуі криогельдердің ісіну қабілетінің жалпы артуына әкеліп тұр. Себебі біріншіден, температураның артуынан молекулааралық сутектік байланыстардың үзілуі суда ісінуінің жоғарылауына әкеледі. Екіншіден, еріткіштің термодинамикалық сапасы артып, оның диффузиялық коэффициенті жоғарылауынан да ісіну қабілеті өседі. Ал ортаның рН-ы ПВС криогелінің ісінгіштік қасиетіне айтарлықтай әсер етпеді, себебі ПВС бейионогенді полимер болғандықтан, орта рН-ның кең интервалында оның диссоциациялану дәрежесі төмен болады [7].

Беттік белсенді заттардың сорбенттері ретінде қолдану мақсатында алынған ПВС-БС криогельдерінің ЦПБ ерітінділеріндегі ісіну қасиеттері зерттелді. Бұл мақсатта  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л концентрациясындағы ЦПБ ерітінділері алынған. 3-суреттен көрініп тұрғандай, ПВС-БС криогелінің ЦПБ ерітінділеріндегі ісіну дәрежесі судағы ісінгіштігіне қарағанда әлдеқайда төмен.

2-кесте – 17 % ПВС пен ПВС-БС криогельдерінің ісіну дәрежелерінің температураға тәуелділігі. Ісіну уақыты 6 сағат

Гель үлгілері	$t$ , $^{\circ}\text{C}$		
	25	40	60
Таза ПВС	1,42	2,16	2,86
ПВС-БС 1:1	1,71	2,65	3,07
ПВС-БС 5:1	2,31	2,26	3,71

Композициялық криогельдің БАЗ ерітіндісінде жиырылуы гель мен ЦПБ арасындағы электростатикалық және гидрофобты күштер есебінен комплекс түзілуінен болуы мүмкін. Криогельдердің ісіну кинетикасын зерттеуде байқалатын заңдылық, ЦПБ концентрациясының артуымен, ал криогель ерітіндісінің концентрациясының жоғарлауымен ісіну дәрежесі төмендеді (4-сурет). Ішкі және сыртқы факторлардың өзгеруі жағдайында жүргізілген тепе-теңдік ісіну нәтижелерін қорыта келе, композиция компоненттері сутектік байланыс пен гидрофобтық әрекеттесулермен байланысады деуге болады.



4-сурет – 15% ПВС-БС криогелінің ісіну кинетикасы

**Қорытынды.** Поливинил спирті мен бентонит сазы негізінде физикалық криогельдер синтезделді. Синтездің оңтайлы шарттары ретінде  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  температурада 24 сағат деп таңдалынып алынды. ПВС-БС негізіндегі криогельдердің морфологиялық құрылысы сканерлеуші-электрондық микроскопия мен атомды-күштік микроскопия әдістерімен зерттелді. Түсірілген суреттерге негізделе отырып, криоөңдеу нәтижесінде полимерлі матрицада саз пластинкалары біркелкі таралған макрокеуекті композициялық криогель түзілгенін айтуға болады. Синтезделген криогельдердің физика-химиялық қасиеттері зерттелді. ИҚ-спектроскопия көмегімен криогель компоненттерінің өзара молекулааралық сутектік байланыстар арқылы саз-полимер комплексін түзетіні дәлелденді. Композиция құрамында ПВС-тің мөлшері артқан сайын композицияның біркелкі микроқұрылымы қалыптасатыны анықталды. Ішкі және сыртқы факторлардың өзгеруі жағдайында жүргізілген тепе-теңдік ісіну нәтижелерін қорыта келе, композиция компоненттері сутектік байланыс пен гидрофобтық әрекеттесулермен байланысады деуге болады. Жоғарыда зерттелген криогельдің барлық қасиеттерін ескере отырып, алдағы уақытта қолдану аясы кең деуге болады. Сорбент ретінде табиғи минералдарды қолдану арқылы бірнеше мәселелерді шешуге болады. Осылайша, экономикалық қол жетімді әрі биологиялық усыз алынған криогельдер ағынды суларды тазалауда тиімді құрал бола алады.

#### ӘДЕБИЕТ

- [1] Анциферов В.Н. Бездудный Ф.Ф. Белянчиков Л.Н. Новые материалы под ред. Карабасова; Министерство образования РФ. – М.: МИСИК, 2002. – 736 с.
- [2] Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и применение: Дис. ... док. хим. наук. ИНЭОС РАН. – М., 1994. – 82 с.
- [3] Бейсебеков М.К. Имобилизация лекарственных препаратов. – Алматы, 2011. – С. 79-92
- [4] Савина И.Н. Наполненные криогели поливинилового спирта: получение, влияние свойств дисперсной фазы, применение: Дис. ... кан. хим. наук. – М., 2003. – 156 с.
- [5] Бейсебеков М.Қ., Әбілов Ж.Ә. Дәрілік заттардың полимерлік туындылары. – Алматы, 2004. – 250 б.
- [6] Физико-химические свойства криогелей поливинилового спирта и особенности их макропористой морфологии // Коллоидн. журн. – 2007. – № 69 (6). – С. 798-816.

[7] Лозинский В.И., Дамшкaлн Л.Г., Шаскольский Б.Л., Бабушкина Т.А., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. Изучение криоструктурирования полимерных систем.

#### REFERENCES

- [1] Ansiferov V.N., Bezdudniy F.F., Belyanchikov L.N., New materials by Karabasova; 2002, -736 p.  
[2] V.I. Lozinski. Kriogeli on a basis of natural and synthetic polymers: receiving, properties and areas of application // 7 - Achievements of chemistry. - 71 (6). - 2002. - P. 559-58.  
[3] M.K. Beisebekov. Immobilization of medicines, Almaty, 2011. – P. 79-92  
[4] Savina I.N. Filled polyvinyl alcohol's cryogels: obtaining, influence of properties of disperse phase, using. –Moscow, 2003. -156 p.  
[5] Beisebekov M.M., Abilov Zh.A. Polimer derivatives of medical substances. –Almaty, 2004.-250 p.  
[6] Physical chemical properties of cryogels of polyvynil alcohol and features their macroporous morphology. Colloidal journal №69, -2007. -798-816 p.  
[7] Lozinskiy V.I., Damshcaln L.G., Shaskolskiy B.L., Babushkina T.A., Kurochkin I.N. Studying of cryo structuring of polimer systems.

### ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ КРИОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА-БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ

**А. М. Бектурсынова, Р. С. Иминова, Б. М. Кудайбергенова, М. К. Бейсебеков**

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

**Ключевые слова:** криогель, ПВС, бентонитовая глина, сорбент.

**Аннотация.** В работе синтезированы криогели на основе поливинилового спирта и бентонитовой глины, а так же исследованы физико-химические свойства. Рассмотрены особые свойства гелей, обработанные криогенным способом. Были выбраны оптимальные условия синтеза. Процесс образования проводился при -20°C температуре и 24 часов. Морфологические структуры полученных образцов были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. По результатам замечано образование одинаково расположенных пластинок глины макропористых композиционных криогелей в полимерной матрице. С помощью ИК-спектроскопии выявлено образование комплекса глина-полимер в результате межмолекулярных водородных связей компонентов криогеля. Исследованы физико-химические свойства полученных криогелей. Выяснилось, что составляющие криогеля образуют структуру при помощи водородных и гидрофобных взаимодействиях. Также определены способности набухания криогелей. Набухание проводилось в воде, электролите и ПАВ. В результате набухания гелей в ПАВ и электролите оказалось меньше по сравнению набухания в воде. Так были рассмотрены внутренние и внешние факторы, влияющие на свойства криогелей.

*Поступила 03.12.2015г.*

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 100 – 104

## SYNTHESIS OF ETHERS BASED ON UNSATURATED ALCOHOLS OF HETEROCYCLIC SERIES

M. A. Dyusebaeva, L. B. Zhaimuhambetova, S. N. Kalugin, **Sh. S. Akhmedova**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: moldyr.dyusebaeva@kaznu.kz

**Key words:** piperidine, morpholine, propargyl alcohol, Mannich reaction, Williamson reaction.

**Abstract.** The article presents the data on methods of synthesis of new potentially biologically active unsaturated alcohols of heterocyclic series (III-IV), based on propargyl alcohol and amines - piperidine and morpholine, in conditions of the Mannich aminomethylation reaction. The presence of mobile hydrogen atom of the hydroxyl group in the structure of the synthesized alcohols of acetylenic series (III-IV) allowed to carry out the alkylation reaction with alkyl halides (ethyl bromide and butyl bromide) by the Williamson reaction. As a result, were synthesized 1-4-(4-etoксиалкилинил) амины (V-VIII; IX-XIV). And by acylation with benzoyl chloride in the presence of pyridine were obtained esters of heterocyclic series (XV-XVI). The structure of the novel synthesized compounds was confirmed by IR and PMR spectra and elemental analysis.

УДК 547.312

## СИНТЕЗ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ СПИРТОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО РЯДА

М. А. Дюсебаева, Л. Б. Жаймухамбетова, С. Н. Калугин, **Ш. С. Ахметодова**

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

**Ключевые слова:** пиперидин, морфолин, пропаргиловый спирт, реакция Манниха, реакция Вильямсона.

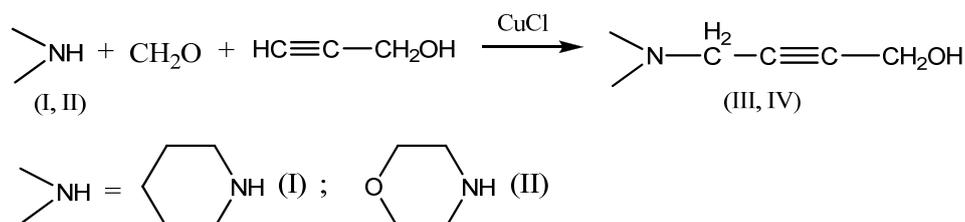
**Аннотация.** Приводятся данные по методам синтеза новых потенциально биологически активных ненасыщенных спиртов гетероциклического ряда (III-IV) на основе пропаргилового спирта и аминов – пиперидина и морфолина в условиях реакции аминометилирования Манниха. Наличие подвижного атома водорода гидроксильной группы в структуре синтезированных спиртов ацетиленового ряда (III-IV) позволило провести реакции алкилирования алкилгалогенидами (бромистым этилом и бромистым бутилом) по реакции Вильямсона. В результате синтезированы соответствующие 1-4-(4-этоксиалкилинил) амины (V-VIII; IX-XIV). А при ацилировании хлористым бензоилом в присутствии пиридина получены сложные эфиры гетероциклического ряда (XV-XVI). Структура новых синтезированных соединений подтверждена данными ИК-, ПМР-спектров и данных элементного анализа.

Пропаргиламины широко применяются в качестве мономеров в органическом синтезе, в том числе в направленном синтезе биологически активных соединений [1-3]. Так, пропаргиламины и их производные проявляют противоопухолевую активность [4], влияют на сердечно-сосудистую систему, вызывая снижение кровяного давления [5], используются для лечения болезни Паркинсона [6], входят в состав противомаларийных препаратов, проявляются антидепрессантные свойства [7].

Широкооистие применение пропаргиламинов в лабораторной практике и промышленности привело к необходимости более тщательного изучения реакций аминотетилирования терминальных ацетиленовых соединений с целью создания эффективных методов синтеза пропаргиламинов заданной структуры с высокими выходами и селективностью.

В связи с этим исследования по разработке методов синтеза и изучению реакционной способности и биологических свойств новых соединений на основе азотистых гетероциклов пиперидина, морфолина являются актуальной задачей для развития химии гетероциклических соединений и научного прогнозирования свойств новых соединений.

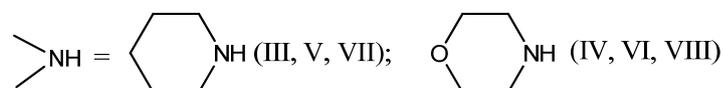
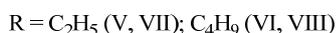
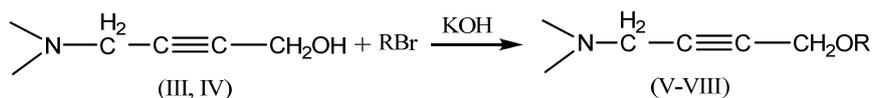
Ранее были описаны методы синтеза аминотетилированных спиртов ацетиленового ряда и их сложных эфиров на основе аминов гетероциклического ряда (морфолина и пиперидина), формальдегида и диметилэтинилкарбинола [8]. В продолжении данных исследований, используя реакцию аминотетилирования Манниха, нами синтезированы 3-(пиперидин-1-ил)проп-2-ин-1-ол (3) и 3-морфолинопроп-2-ин-1-ол (4), реакцию также проводили в присутствии солей полухлористой меди.



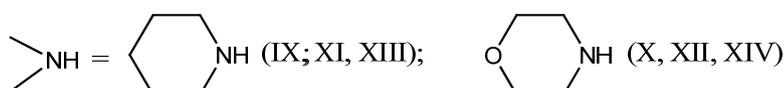
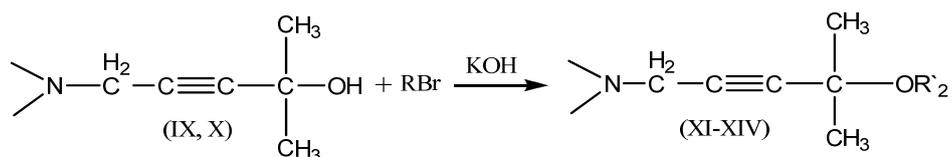
В ИК-спектрах синтезированных спиртов гетероциклического ряда (III, IV) отсутствуют полосы поглощения  $\equiv\text{C}-\text{H}$  групп. Присутствуют полосы поглощения  $\text{OH}$ -группы в области 3200-3400 и  $\text{C}\equiv\text{C}$  в области 2120-2125, что свидетельствует о прохождении реакции аминотетилирования.

Наличие гидроксильной группы у заместителя у атома азота в гетероциклическом спирте позволило провести некоторые превращения по окси-группе. С целью получения потенциально биологически активных веществ нами были проведены реакции алкилирования и ацилирования.

Наиболее простой метод получения простых эфиров заключается во взаимодействии алколюлятов щелочных металлов с алкилгалогенидами. Эта реакция была открыта А.Вильямсоном в 1852 г. и до сих пор остается наиболее общим способом получения простых эфиров. Нами был синтезирован 1-4-(4-этоксиалкил-инил)амины (5-8) в результате взаимодействия спиртов (III-IV) с алкилгалогенидами (бромистым этилом и бутилом) в присутствии щелочи.



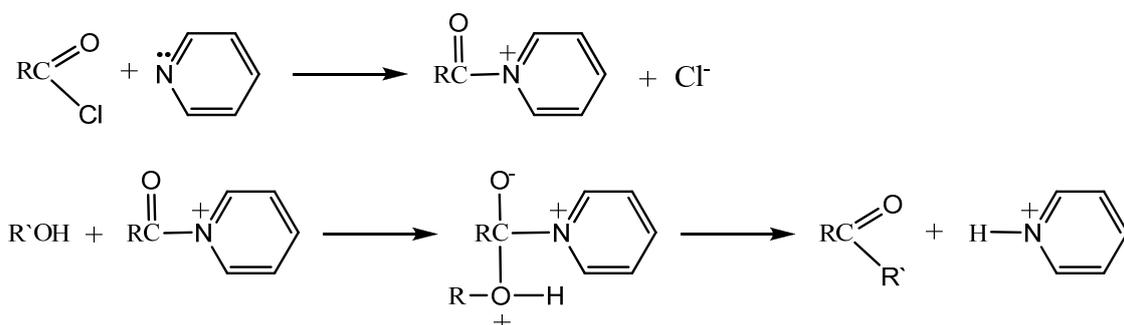
Также в продолжение предыдущих исследований были синтезированы 4-(4-алкил-4-метилпент-2-инил)амины (XI-XIV) из спиртов синтезированных ранее [8].



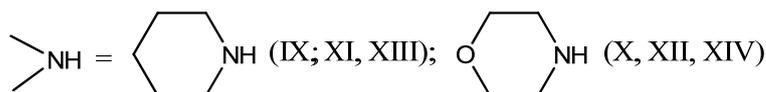
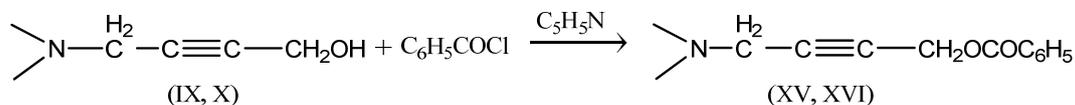
Синтезированные простые эфиры (V-VII и XI-XIV) представляют собой бледно-желтую, вязкую жидкость с четкими температурами кипения и показателями преломления.

В ИК-спектрах синтезированных простых эфиров гетероциклического ряда (V-VII и XI-XIV) отсутствуют полосы поглощения ОН-группы. Полосы поглощения валентных колебаний С-О-С группы при 1260-1285 см<sup>-1</sup>.

При синтезе сложных эфиров ацетиленовых аминоспиртов, в частности, аминоспиртов циклогексанового ряда в виде солей используют обычно реакцию непосредственного взаимодействия аминоспиртов с ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот, иногда в присутствии нейтрализующих агентов (пиридина). Пиридин является акцептором выделяющегося в результате реакции хлористого водорода, а также и нуклеофильным катализатором. Как нуклеофильный реагент пиридин является более реакционно-способным, чем исходный ацилхлорид в реакции со спиртом, т.е. каталитическая роль пиридина заключается в его повышенной реакционной способности.



Нами были синтезированы бензойные эфиры аминоспиртов гетероциклического ряда (XV-XVI) при действии хлористого бензоила в среде безводного бензола в присутствии пиридина при температуре 100-110<sup>0</sup>С.



Продукты реакций получены с выходами 65-75% от теоретического и представляют собой кристаллические вещества с четкими температурами плавления. Данные элементного анализа, ИК- и ПМР-спектров соответствуют брутто-формуле и функциональным группам.

В ИК-спектрах сложных эфиров гетероциклического ряда (XV, XVI) отсутствуют полосы поглощения ОН-группы. Полосы поглощения валентных колебаний С-О-С группы присутствуют в области 1255-1265 см<sup>-1</sup>, С=О группы при 1660-1700 см<sup>-1</sup>. Группа характеристических полос 700, 940, 1540-1600 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям ароматического кольца.

### Экспериментальная часть

Контроль реакций и чистоты синтезированных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (проявляли парами йода). ИК-спектры синтезированных соединений записаны на спектрометре Specord 75 IR в виде тонкого слоя, в таблетках KBr, в вазелиновом масле, в растворах хлороформа и четыреххлористого углерода. Спектры ПМР записаны на спектрометре Bruker WM 250 и спектрометре Bruker DRX 500 с рабочей частотой 250, 500 МГц при температуре 25<sup>0</sup>С. Внутренний стандарт ГМДС, растворители CD<sub>3</sub>OD, ДМСО-d<sub>6</sub>, химические сдвиги протонов выражены в шкале δ, м.д.

**Общая методика синтеза аминоспиртов гетероциклического ряда (III-IV).** Смесь (0,15 м) амина, 8,41 г (0,15 м) пропаргилового спирта, 9,35 г параформа и 0,9 г полухлористой меди при перемешивании нагревали в бензоле в течении 4 часов при температуре 60-70°C. Раствор охладили, промыли несколько раз водой, водный слой экстрагировали бензолом. Раствор сушили над прокаленным сульфатом натрия, бензол отогнали. После перегонки в вакууме масляного насоса получили соответствующие аминоспирты гетероциклического ряда (III-IV).

**1-(Пиперидин-1-ил)бутин-2-ол-1 (III).** Выход 17.18 г (75.02%), 134°C/2 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,4825. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3200-3400 (ОН), 2120 (C≡C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 1.35 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.50 м (4H, 2-CH<sub>2</sub>), 2.10 т (4H, 2-CH<sub>2</sub>, J 4.44), 2.44 с (2H, NCH<sub>2</sub>), 3.65 с (1H, ОН), 4.05 (2H, CH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 70.55; Н 9.87; N 9.14. C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO. Вычислено, %: С 70.57; Н 9.84; N 9.19.

**1-Морфолинобутин-2-ол-1 (IV).** Выход 16.63 г (70.0%), 139°C/3 мм. рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,4740. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3240-3390 (ОН), 2125 (C≡C). Найдено, %: С 61.91; Н 8.44; N 9.03. C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 61.85; Н 8.40; N 9.10.

**Общая методика синтеза простых эфиров гетероциклического ряда (V-VIII; XI-XIV).** К смеси (0,025 М) аминоспирта, 9,38 г (0,1М) порошкообразного гидроксида натрия в 41 мл ДМФА при охлаждении ледяной водой и перемешивании медленно прикапывают (0,027М) алкилгалогенида. Перемешивают при комнатной температуре до завершения реакции. Реакционную смесь разбавляют водой и экстрагируют бензолом. Экстракт сушат над сульфатом магния. Сушитель отфильтровывают, растворитель упаривают, остаток перегоняют в вакууме.

**1-(4-этоксипентил-2)пиперидин (V).** Выход 3.55 г (78.55%), т. пл. 161-163°C. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1170 (C-O-C). Найдено, %: С 82.88; Н 10.56; N 7.73. C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 82.82; Н 10.62; N 7.61.

**1-(4-бутоксипентил-2)пиперидин (VI).** Выход 3.60 г (70.23%), т. пл. 169-171°C. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1165 (C-O-C). Найдено, %: С 76.06; Н 9.33; N 6.82. C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO. Вычислено, %: С 76.26; Н 10.00; N 6.69.

**4-(4-этоксипентил-2)морфолин (VII).** Выход 3.39 г (74.0%), т. пл. 156-158°C. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1175 (C-O-C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 1.15 т (3H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.45 м (4H, 2-CH<sub>2</sub>), 2.15 т (4H, 2-CH<sub>2</sub>), 2.46 с (2H, NCH<sub>2</sub>), 3.46 м (2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 4.05 с (2H, ≡C-CH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 65.54; Н 9.35; N 7.64. C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 65.45; Н 9.30; N 7.69.

**4-(4-бутоксипентил-2)морфолин (VIII).** Выход 3.77 г (71.50%), т. пл. 166-167°C. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1175 (C-O-C). Найдено, %: С 68.21; Н 10.02; N 6.63. C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 68.72; Н 9.83; N 6.70.

**1-(4-этокси-4-метилпентил-2)пиперидин.** Выход 4.09 г (78.15%), т. пл. 194-196°C. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1180 (C-O-C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 1.10 т (3H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.35 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.46 м (6H, O-CH<sub>3</sub>), 1.50 м (4H, 2-CH<sub>2</sub>), 2.10 т (4H, 2-CH<sub>2</sub>), 2.44 с (2H, NCH<sub>2</sub>), 3.50 м (2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 74.59; Н 11.07; N 6.69. C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>NO. Вычислено, %: С 74.67; Н 11.17; N 6.41.

**(4-бутокси-4-метилпентил-2)пиперидин.** Выход 4.30 г (72.45%), т. пл. 187-188°C. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1170 (C-O-C). Найдено, %: С 75.90; Н 11.46; N 5.90. C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>NO. Вычислено, %: С 75.82; Н 11.92; N 5.42.

**4-(4-этокси-4-метилпентил-2)морфолин.** Выход 3.88 г (73.60%), т. пл. 195-197°C. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1180 (C-O-C). Найдено, %: С 68.21; Н 10.02; N 6.63. C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 68.22; Н 10.48; N 6.74.

**4-(4-бутокси-4-метилпентил-2)морфолин.** Выход 4.68 г (78.19%), т. пл. 204-206°C. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1180 (C-O-C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 0.90 т (3H, O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.35 м (2H, O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.45 м (2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.50 м (6H, O-CH<sub>3</sub>), 1.54 м (4H, 2-CH<sub>2</sub>), 2.10 т (4H, 2-CH<sub>2</sub>), 2.44 с (2H, NCH<sub>2</sub>), 3.37 т (2H, O-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>). Найдено, %: С 70.25; Н 10.53; N 5.85. C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 70.61; Н 10.32; N 5.28.

**Общая методика синтеза сложных эфиров гетероциклического ряда (XV-XVI).** (0,008М) аминоспирта растворяют в 5мл абсолютного пиридина и приливают 3,66г (0,016М) хлористого бензоила. Реакционную смесь нагревают в течение 15 часов при температуре 100-110°C.

После отгонки в вакууме водоструйного насоса пиридина и избытка хлористого бензоила продукт растирают сухим эфиром. Выпавший порошкообразный продукт перекристализовывают из абсолютного этилового спирта.

**4-(Пиперидин-1-ил)бутирил-2 бензоат.** Выход 1.75 г (85.2%), т. пл. 214-215<sup>0</sup>С. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1255 (C-O-C), 940, 1540-1600 (C=C аром.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 1.37 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.45 м (4H, 2-CH<sub>2</sub>), 2.10 т (4H, 2-CH<sub>2</sub>, J), 2.55 с (2H, NCH<sub>2</sub>), 7.10-7.70 м (5H, Ar-H). Найдено, %: C 74.68; H 7.44; N 5.44. C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 74.58; H 7.40; N 5.60.

**4-Морфолинобутирил-2 бензоат.** Выход 1.65 г (80.0%), т. пл. 224-226<sup>0</sup>С. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1285 (C-O-C), 1440-1660 (C=C аром.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 1.42 м (4H, 2-CH<sub>2</sub>), 2.15 т (4H, 2-CH<sub>2</sub>), 2.46 с (2H, NCH<sub>2</sub>), 7.15-7.55 м (5H, Ar-H). Найдено, %: C 71.06; H 7.95; N 5.34. C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 71.82; H 7.62; N 5.61.

Таким образом, в результате проведенных работ синтезированы аминоспирты гетероциклического ряда, их простые и сложные эфиры. Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК-, ПМР-спектров и данными элементного анализа. Синтезированные соединения представляют интерес для дальнейшего изучения в качестве потенциально биологически активных веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Bieber, L. W., da Silva M. F. Short and efficient preparation of alkynyl selenides, sulfides and tellurides from terminal alkynes // *Tetrahedron Letters*. - 2004. - Vol. 45. - №13. - P. 2735-2737.
- [2] Miura M., Enna M., Okuro K., Nomura M. Copper-Catalyzed Reaction of Terminal Alkynes with Nitrones. Selective Synthesis of 1-Aza-1-buten-3-yne and 2-Azetidinone Derivatives // *J. Org. Chem.* - 1995. - Vol. 60. - №12. - P. 4999-5004.
- [3] Huffman M. A., Yasuda N., DeCamp A. E., Grabowski E. J. J. Lithium Alkoxides of Cinchona Alkaloids as Chiral Controllers for Enantioselective Acetylide Addition to Cyclic N-Acyl Ketimines // *J. Org. Chem.* - 1995. - Vol. 60. - №6. - P. 1590-1594.
- [4] Fudzuki Sun. *J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sec.* Синтез ацетиленовых аминов // *РЖХим.* - 1967. - 2Ж146.
- [5] Котляревский И.Л., Андриевская Э.К. Моно и диамины, производные *p*-диэтилбензола // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* - 1966. - №3. - С. 546-549.
- [6] Лискер И.С. Физические методы исследования в агромониторинге. Ленинград : АФНИИ. -1987. -С. 3-21.
- [7] Изюмов Е.Г., Норина О.А., Андриевская Э.К., Федешок Л.Г., Котляревский И.Л. изучение фармакологических свойств, диацетиленовых аминов // *Изв. СО АН СССР, серия Биолог.-медиц.* - 1968. - №1. - С. 113.
- [8] Дюсебаева М.А., Женис Ж., Ахмедова Ш. С. Синтез ацетиленовых спиртов гетероциклического ряда и их ацильных производных // *Вестник КазНУ, Сер хим.* -2015. -№1. -С. 36-43

#### REFERENCES

- [1] Bieber, L. W., da Silva M. F. *Tetrahedron Letters*, **2004**, 45, 2735-2737 (in Eng.).
- [2] Miura M., Enna M., Okuro K., Nomura M. *J. Org. Chem*, **1995**, 4999-5004 (in Eng.).
- [3] Huffman M. A., Yasuda N., DeCamp A. E., Grabowski E. J. J. Lithium Alkoxides of *J. Org. Chem*, **1995**, 1590-1594 (in Eng.).
- [4] Fudzuki Sun. *J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sec. RZHHim.* - **1967** (in Russ.).
- [5] Kotlyarevskiy I.L., Andrievskaya E.K. *Izv. AN SSSR Ser. him.*, **1966**, 546-549 (in Russ.).
- [6] Lisker I.S. *Leningrad.: AFNII.* **1987**. -P. 3-21 (in Russ.).
- [7] Izyumov E.G., Norina E.G., Andrievskaya E.K., Fedeshok L.G., Kotlyarevskiy I.L. *Izv. SO AN SSSR Ser. biolog.*, **1968**, 113 (in Russ.).
- [8] Dyusebaeva M.A., Jenis J., Akhmedova Sh.S. *Vestnik KazNU, Ser. him.*, **2015**, 36-43 (in Russ.).

#### ГЕТЕРОЦИКЛДІ ҚАТАРДЫҢ ҚАНЫҚПАҒАН СПИРТТЕРІ НЕГІЗІНДЕГІ ЭФИРЛЕРДІҢ СИНТЕЗІ

М. А. Дюсебаева, Л. Б. Жаймухамбетова, С. Н. Калугин, Ш. С. Ахметодова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** пиперидин, морфолин, пропаргил спирті, Манних реакциясы, Вильямсон реакциясы.

**Аннотация.** Мақалада Маннихтің аминометилдеу реакциясының шарттары бойынша, пропаргил спирті және аминдер – пиперидин мен морфолин – негізіндегі жаңа потенциалды биологиялық активті гетероциклді қатардың қанықпаған спирттерінің (III-IV) синтезі әдістерінің мәліметтері келтіріледі. Синтезделген ацетилен қатарының спирттерінің (III-IV) құрылысындағы гидроксильді топта қозалғыш сутек атомының болуы Вильямсон реакциясы бойынша алкилгалогенидтермен (бромды этил және бромды бутил) алкилдеу реакцияларын жүргізуге жағдай жасады. Нәтижесінде сәйкес 1-4-(4-этоксипилин) аминдер (V-VIII; IX-XIV) синтезделді. Ал пиридин қатысында хлорлы бензоилмен ацилдеу жүргізгенде, гетероциклді қатардың күрделі эфирлері (XV-XVI) алынды. Синтезделген жаңа қосылыстардың құрылыстары ИК-, ПМР-спектрлер және элементтік анализ нәтижелері бойынша дәлелденді.

Поступила 03.12.2015г.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 105 – 108

**CREATING A COMPOSITE MATERIAL  
"SILICON DIOXIDE – CARBON NANOTUBES"****S. I. Ivanov, P. U. Tsigankov, I. I. Hudeev, N. V. Menshutina**

D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

E-mail: pauchemy@gmail.com

**Key words:** inorganic aerogels, carbon nanotubes, supercapacitors.

**Abstract.** Methods for producing a functional material "silicon dioxide - multiwall carbon nanotubes" was carried out. A number of aerogels with embedded nanotubes obtained. We consider two fundamentally different approaches to their implementation. We obtained the first analytical data. The structure of aerogels was characterized by scanning electron microscopy (SEM).

УДК 66.086.4

**СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА  
«ДИОКСИД КРЕМНИЯ – УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ»****С. И. Иванов, Б. Хусаин, П. Ю. Цыганков, И. И. Худеев, Н. В. Меньшутина**

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

**Ключевые слова:** неорганические аэрогели, углеродные нанотрубки, суперконденсаторы.

**Аннотация.** Разработаны способы получения функционального материала «диоксид кремния – многослойные углеродные нанотрубки». Получен ряд образцов аэрогелей с внедренными нанотрубками. Рассмотрены два принципиально разных подхода к их внедрению. Получены первые аналитические данные. Структура аэрогеля была охарактеризована с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Аэрогели были впервые получены в 1932 году и на данный момент являются очень перспективным материалом для сохранения энергии. Уникальные свойства аэрогелей, такие как высокая площадь удельной поверхности, узкое распределение пор по размерам, низкий коэффициент теплопроводности и высокая сорбционная емкость продолжают делать эти материалы привлекательными для ученых из широкого круга дисциплин [1].

В настоящее время актуальной задачей является создание новых типов накопителей энергии, обладающих большой электрической емкостью. Основная проблема современных накопителей заключается в низком значении отношения электрической емкости к весу самого накопителя. В данной работе будет рассмотрен процесс внедрения углеродных нанотрубок в неорганические аэрогели для дальнейшего исследования данного композита в качестве материала для суперконденсаторов.

Неорганические аэрогели стабильны при различных значениях pH и выдерживают широкий диапазон температур, также они вызывают интерес в качестве потенциальных электродных материалов из-за их большой площади поверхности и низкой теплопроводности. Для создания композитов использовалась стандартная методика получения кремниевых монолитов на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) [2].

Углеродные нанотрубки имеют высокую площадь удельной поверхности (до  $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Проблемой использования углеродных нанотрубок в этой области является относительная сложность структурирования нанотрубок таким образом, чтобы все они были замкнуты между собой и могли быть представлены в виде единой обкладки конденсатора.

В данной статье предлагается два подхода с использованием неорганического аэрогеля на основе диоксида кремния, с помощью которых можно решить задачу структуризации и фиксации углеродных нанотрубок в заданном положении. Неорганический аэрогель выступает в качестве диэлектрика между проводящими нанотрубками и в роли «жесткой» структуры, которая удерживает нанотрубки в заданном положении. Кроме того, за счет высокой пористости и низкой плотности аэрогеля, новый функциональный материал получается легким, что увеличивает значение отношения электрической емкости к весу материала.

Первый подход заключается во внедрении углеродных нанотрубок на стадии получения золя. Это достигается добавлением суспензии углеродных нанотрубок (НТ) в изопропиловом спирте с добавлением поверхностно активного вещества (ПАВ) в золь. После этого золь помещается в магнитное поле, создаваемое соленоидом (обеспечение прямых линий магнитного поля). При действии магнитного поля происходит процесс гелеобразования, что позволяет зафиксировать углеродные нанотрубки в заданном положении. После проводится процесс старения гелей и их последующая сверхкритическая сушка (СКС) (рисунок 1).

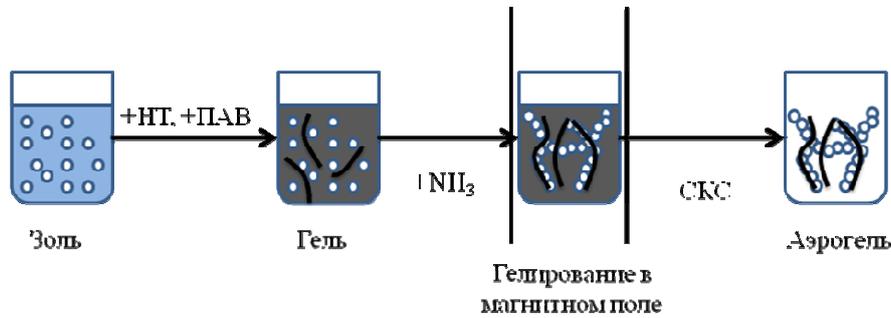


Рисунок 1 – Схема получения функциональных материалов с добавлением нанотрубок на стадии золя

Технологическая схема и внешний вид установки для сверхкритической сушки изображены на рисунке 2.

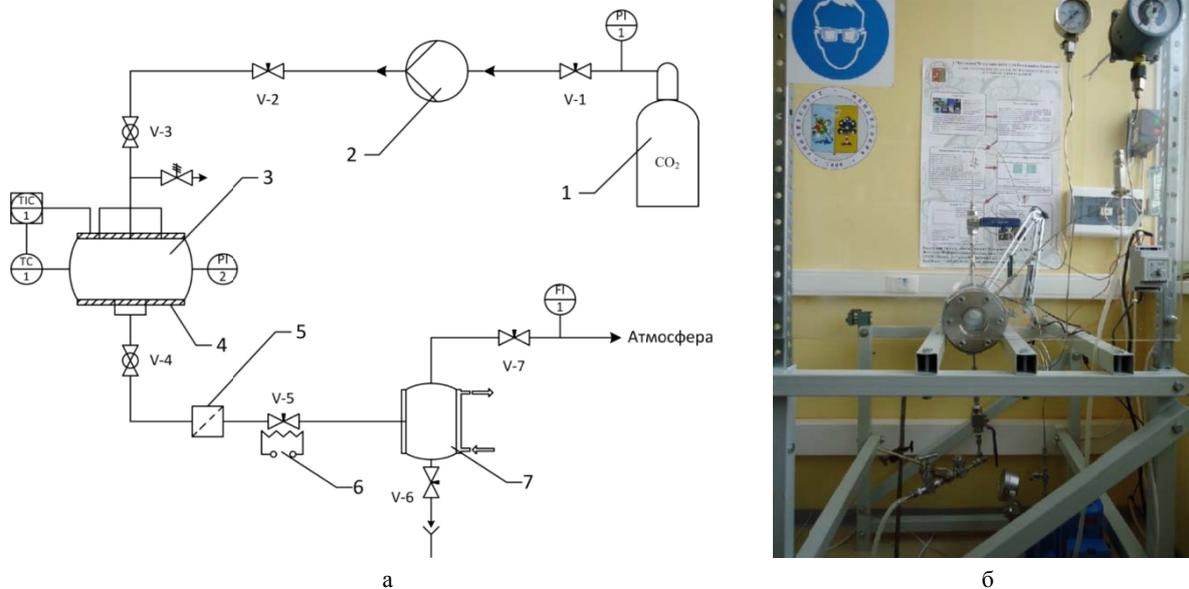


Рисунок 2 – а) Схема установки: 1 – баллон с жидким  $\text{CO}_2$ ; 2 – жидкостный мембранный насос; 3 – реактор высокого давления; 4 – нагревательная рубашка; 5 – фильтр; 6 – нагревательный элемент; 7 – сепаратор с охлаждающей рубашкой; PI – манометр; TIC – терморегулятор; TC – термopара; FI – расходомер; б) внешний вид установки

Известно также, что параллельно ориентированные углеродные нанотрубки в виде «леса» вырастают на поверхности плоских подложек, на которые нанесен тонкий слой катализатора, как раз на этом основан второй подход по созданию функциональных материалов [3]. Вторым подходом заключается во внедрении ионов кобальта и молибдена (центров роста углеродных нанотрубок) в аэрогель с последующим проращиванием углеродных нанотрубок в порах аэрогеля. Ионы молибдена внедряются на этапе получения геля, так как молибден образует растворимое соединение с 0,5 М раствором гидроксида аммония – гелирующим агентом. В свою очередь ионы кобальта внедряются после процесса гелеобразования, выдерживанием гелей в растворе нитрата кобальта в изопропиловом спирте в течение 96 часов. На рисунке 3 представлен весь процесс. После образцы загружаются в специальный реактор где проходит процесс производства углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза углеводородов.

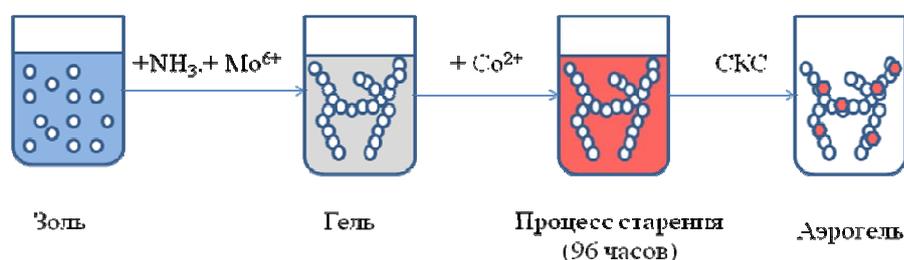


Рисунок 3 – Схема внедрения центров роста углеродных нанотрубок в структуру геля



Рисунок 4 – Соленоид

Магнитное поле, используемое в первом подходе, создается с помощью соленоида собственной конструкции (рисунок 4). Соленоид – это катушка индуктивности в виде намотанного на цилиндрическую поверхность изолированного проводника, по которому течет электрический ток. Электрический ток в обмотке создает в окружающем пространстве магнитное поле соленоида.

На рисунке 5 представлена фотография образцов функционального материала с добавлением нанотрубок на стадии золя, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа. Как видно, нанотрубки равномерно распределены по объему и не спутываются в клубки.

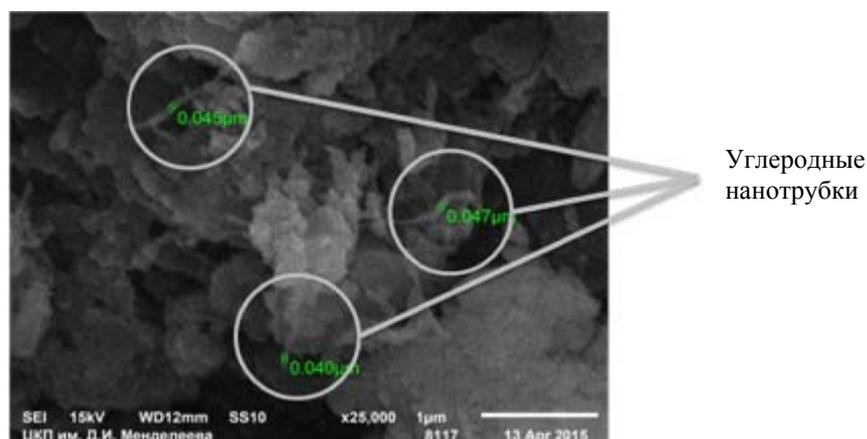


Рисунок 5 – Снимок кремниевого аэрогеля с загрузкой нанотрубок в 30 масс.%

На рисунке 6 представлена фотография образцов функционального материала полученного по средствам внедрения центров роста углеродных нанотрубок в аэрогель. Достигается хорошее однородное распределение центров роста по объему аэрогеля.

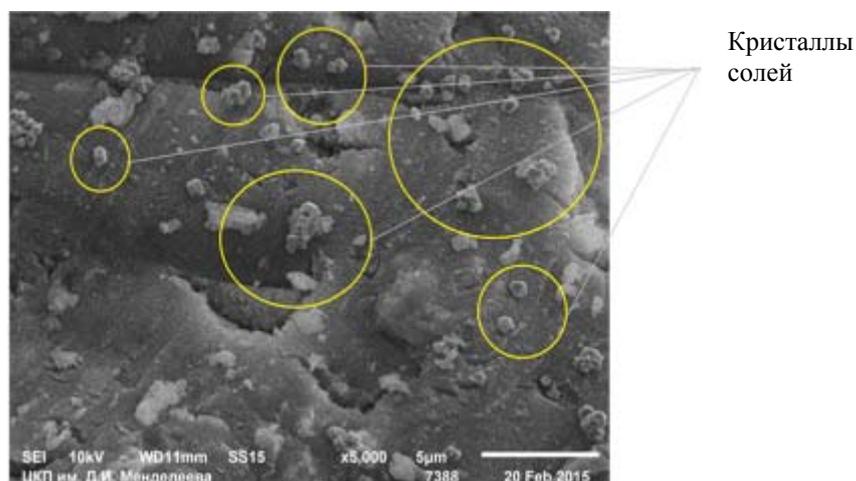


Рисунок 6 – Кристаллы солей кобальта и молибдена на поверхности аэрогеля

**Выводы.** Основной задачей данной работы было внедрение и ориентирование углеродных НТ в структуре аэрогеля на основе ТЭОС. Разработанные способы внедрения углеродных нанотрубок в кремниевые аэрогели позволяют добиться равномерного распределения нанотрубок внутри аэрогеля. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение свойств полученного функционального материала, будет определена электроемкость полученных образцов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 14.574.21.0111.*

*Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева.*

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Ulker Z., Sanli D., Erkey C. – application of aerogels and their composites in energy-related technologies // *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications*. – 2014. – chapter 8. – pp 157- 180.

[2] Ловская Д.Д., Катаевич А.М., Лебедев А.Е. Аэрогели – современные системы доставки лекарств // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2013. – Т. 27, №1(141). – С. 79-85.

[3] Bronikowski M.J. CVD growth of carbon nanotube bundle arrays // *Carbon*, 2006, vol.44, p.2822-2832.

#### REFERENCES

[1] Ulker Z., Sanli D., Erkey C. – application of aerogels and their composites in energy-related technologies // *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications*. – 2014. – chapter 8. – P. 157- 180.

[2] Lovska D.D., Katalevich A.M., Lebedev A.E. Aerogels - advanced drug delivery systems // *Advances in chemistry and chemical technology*. - 2013. - V. 27, №1 (141). - P. 79-85. (in Russ.).

[3] Bronikowski M.J. CVD growth of carbon nanotube bundle arrays // *Carbon*, 2006, vol.44, p.2822-2832.

### «КРЕМНИЙ ДИОКСИД – КОМІРТЕКТІ НАНОТҮТІКТЕР» ФУНКЦИОНАЛДЫҚ МАТЕРИАЛ ҚҰРУ

С. И. Иванов, Б. Хусаин, П. Ю. Цыганков, И. И. Худеев, Н. В. Меньшутина

Ресей Д. И. Менделеев атындағы химика-технологиялық университеті, Мәскей, Ресей

**Ті сөздер:** бейорганикалық аэрогельдер, көміртек нанотүтіктер, суперконденсаторлар.

**Аннотация.** «Кремний диоксиді – көпқабатты көміртекті нанотүтікшелер» функционалдық материалды алу тәсілдері әзірленді. Енгізілген нанотүтіктермен аэрогельдердің бірқатар үлгілері айырып алынды. Оларды енгізу мақсатында екі түрлі қағидаға негізделген тәсілдер қарастырылған. Бірінші талдамалық мәліметтер алынды. Аэрогельдердің құрылымы сканерлейтін электронды микроскопияның көмегімен сипатталған.

*Поступила 03.12.2015г.*

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 109 – 113

UDK 547.792.3

**ALKYLATION AND ACYLATION REACTIONS  
OF 3-(MORPHOLINOMETHYL)-4-PHENYL-1H-1,2,4-  
TRIAZOLE-5(4H)-THIONE****M. A. Dyussebaeva, J. Jenis, L. B. Zhaimuhambetova, Sh. S. Akhmedova**Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.  
E-mail: zhaimuhambetova@gmail.com**Key words:** morpholine, thiosemicarbazide, triazole, cyclization, S-alkylation, N-acylation.

**Abstract.** Derivatives of 1,2,4-triazole-5-thiones are heterocyclic compounds with thiol-thione grouping. This assumes tautomeric transformations of 1,2,4-triazoline-5-thione to 1,2,4-triazole-5-thiol. 3-(Morpholinomethyl)-4-phenyl-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione (II) exists in two tautomeric forms (IIa and IIb). This conducts the reaction of (II) by two reaction centers (by NH or SH groups). The presence of substituents in the 1,2,4-triazole ring promotes the reaction of substitution in the core of 1,2,4-triazole. During the alkylation or acylation of substituted 1,2,4-triazol-5(4H)-thione (II) the acceding group may be attached to either nitrogen atom or a sulfur atom. Thus alkylation with ethyl bromoacetate, methyl iodide and/or butyl bromide in alkaline media gave the corresponding S-alkylated compounds (III), (IV) and (V) respectively. While acylation of triazole (II) with benzoyl chloride in the presence of triethylamine yielded the N-acylated derivative (VI). The structures of the synthesized compounds were confirmed by elemental analyses, IR and  $H^1$  NMR spectra.

**Introduction.** Search and development of highly biologically active compounds and other practically useful substances and materials is one of the priorities of organic chemistry. In this regard, a promising is the use of a systematic approach, including a targeted synthesis of potentially biologically active substances, the determination of its structure, chemical modification and bioscreening. A decisive role in the chain plays electronic and spatial structure of the synthesized compounds, which determine its reactivity, tendency to tautomeric transformations and biological activity [1].

Among the variety of classes of organic compounds that exhibit a wide range of biological activity leading place saturated heterocycles. Among the heterocyclic derivatives found many hundreds of highly drugs, pesticides, plant growth regulators, and many other substances and materials with application properties. The combination of hydrocarbon fragments and single hetero cyclic or polycyclic system gives those compounds of a number of properties that reflect the particular carbocyclic moiety and a heteroatom functions. Hetero significantly affect the reactivity of neighboring atoms can be included in the  $\pi$ -electron system are structural elements of  $\sigma$ -skeleton. In constructing heterocyclic system often use nitrogen, oxygen, sulfur, phosphorus [2].

Currently, there is an increased interest in the nitrogen-containing heterocyclic compounds having piperidine ring and heterocyclic systems combining different loop nature heteroatoms (morpholine, triazole, thiadiazole, triazolone, oxadiazole, etc.) or different carbo- and heterocycles. This attention is due to the fact that among them found effective painkillers, antispasmodics, antidepressants, anticholinergics, blockers and other biologically active compounds. As a result of research in a number of heterocyclic derivatives, a whole cluster of painkillers, having as a framework the piperidine ring (lidol, morferidin, prodin, promedol prosidol, kazkain, Rihlokain). Among structurally related compounds found drugs with anti-inflammatory action (flazolon) psychotropic properties (haloperidol Benperidol). A

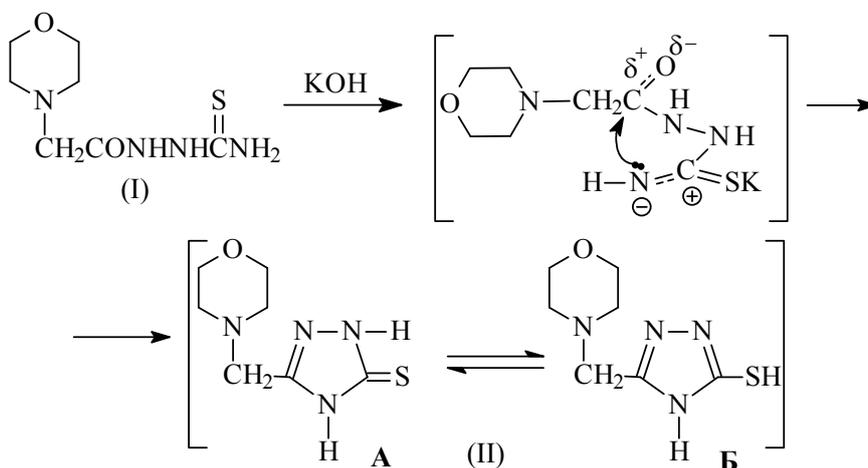
compound fused to various cycles, continue the structural number of physiologically active substances - teforin anticholinergic medication, analgesic morphine agonists (oksilarfon) and antagonists (nalorphine, naloxone) [3-6].

In recent years, we had the idea of the piperidine ring as an important component of the fragment of immunomodulation drugs. This, in particular, in the example of the preparation Rihlokain which test data in oncological practice exerts a synergistic effect with respect to cytostatics and acts as an immunomodulator and antitumor drugs prolongator [7].

Among the derivatives of 1,2,4-triazole compounds are also found with antitumor properties, antifungal and sedatives, moreover, a number of compounds known as tranquilizers and substances with analgesic and anti-hypoxic action [1, 8].

Combining piperidine, morpholine fragments with other heterocycles (triazole, oxadiazole) may lead to new reaction centers and changing dietary properties. In the course of our research efforts towards the preparation of new compounds containing the morpholine ring, since several biological activities have reported in morpholine derivatives, have been described here on the synthesis and reactions of new compounds containing the 1, 2, 4-triazole ring as well as morpholine ring.

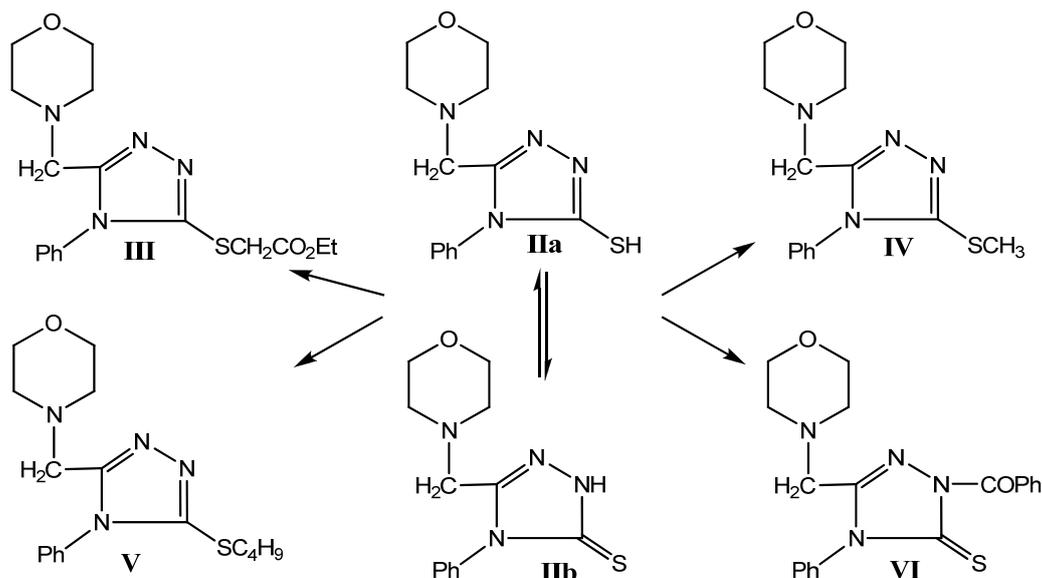
The starting compound, 3-(morpholinomethyl)-4-phenyl-1*H*-1,2,4-triazole-5(4*H*)-thione (II), was synthesized by the reaction of (morpholil-1-yl)-acetic acid thiosemicarbazide (I) with potassium hydroxide solution [9].



According to IR spectroscopic data of the original compound (II) which has triazolone-5-thione spectre, the observation of C=S stretching band of  $1240\text{ cm}^{-1}$  and the absence of an absorption about in  $2600\text{-}2550\text{ cm}^{-1}$  region cited for SH group have proved that this compound was in the thionic form (IIb) in the solid state. The IR spectrum of triazole (II) showed attributable bands for NH group at  $3100\text{ cm}^{-1}$ , for C=N group at  $1650\text{ cm}^{-1}$  and for aromatic group at  $1455\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ .

It is well known that alkylation of 1,2,4-triazole-5-thione derivatives with alkyl/arylalkyl halides or alkyl haloester gave the corresponding thioether derivatives. Therefore alkylation of 3-(morpholinomethyl)-4-phenyl-1*H*-1,2,4-triazole-5(4*H*)-thione (II) with ethyl bromo acetate in the presence of potassium carbonate gave ethyl 2-(5-(morpholinomethyl)-4-phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3-ylthio)acetate (III).

The IR spectrum of compound (III) showed attributable bands for C=O ester group at  $1730\text{ cm}^{-1}$  and for C=N group at  $1630\text{ cm}^{-1}$ . In the IR spectrum of compound (II), the absorption band of C=S group was absent which elucidate that the alkylation reaction was occurred at the sulfur atom.



The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of compound (III) showed signal at  $\delta$  4.0 ppm characteristic for S-CH<sub>2</sub>. The ethyl protons resonate at  $\delta$  4.1 and 1.3 ppm characteristic for CH<sub>2</sub> protons (quarter).

The absence of signals in the region 4.5 -5.5 ppm elucidate that the alkylation reaction was occurred at the sulfur atom.

Similarly alkylation of (II) with methyl iodide and / or butyl bromide in the presence of triethylamine gave 4-((5-(alkylthio)-4-phenyl-4H-1.2.4-triazole-3-yl)methyl)morpholine (IV) and (V).

Table 1 – The H-NMR spectra of some synthesized compounds in CDCl<sub>3</sub>

Compound (II)		Compound (III)		Compound (VI)	
Group	$\delta$ value	Group	$\delta$ value	Group	$\delta$ value
1H, NH	11.25	5H, Ar	7.1-7.5	10H, Ar-H	7.3-7.6
8H, Ar-H	7.4-7.5	2H, N-CH <sub>2</sub>	4.09	2H, N-CH <sub>2</sub>	4.3
2H, N-CH <sub>2</sub>	3.3	2H, S-CH <sub>2</sub>	4.04	4H, 2-CH <sub>2</sub>	2.1
4H, 2-CH <sub>2</sub>	2.3	4H, 2-CH <sub>2</sub>	2.2	6H, 3-CH <sub>2</sub>	1.7
6H, 3-CH <sub>2</sub>	1.4	6H, 3-CH <sub>2</sub>	1.5		

The IR spectra of compounds (IV) and (VI) showed attributable bands for C=N groups at 1605-1615 cm<sup>-1</sup> and for phenyl groups at 1520-1540 cm<sup>-1</sup>.

In the IR spectra for the alkylated compounds the absorption bands characteristic for C=S group were absent, this means that the alkylation reaction occurred at the sulfur atom and not at the nitrogen atom.

Acylation reaction of (II) with benzoyl chloride in dry benzene in the presence of triethylamine produced the N-acyl derivative (VI).

The IR spectrum of (3-(morpholinomethyl)-4-phenyl-5-thio-4,5-dihydro-1H-1,2,4-thiazol-1-yl)(phenyl)methanone (VI) showed attributable bands for C=O acyl group at 1730 cm<sup>-1</sup>, for C=N group at 1620 cm<sup>-1</sup>, for phenyl group at 1575-1600 cm<sup>-1</sup> and for C=S group at 1235 cm<sup>-1</sup>.

Table 2 – Physical data of the new compounds

Comp. №	m.p. °C	Formula (M. wt)	Calculated/found				
			C	H	N	O	S
II	183-184	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> OS (276.10)	56.50/56.25	5.84/5.66	20.27/20.02	5.79	11.60
III	254-255	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S (362.14)	56.33/56.01	6.12/5.96	15.46/15.76	13.24	8.85
IV	109-110	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> OS (290.12)	57.91/58.04	6.25/6.42	19.29/19.04	5.51	11.04
V	238-240	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> OS (330.43)	61.41/60.96	7.28/7.01	16.85/16.55	4.81	9.64
VI	240-241	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S (381.43)	63.14/63.56	5.30/5.04	14.73/14.21	8.41	8.43

## Experimental

**Synthesis ethyl 2-(5-(morpholinomethyl)-4-phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3-ylthio)acetate (III).** To a solution of triazole (II) (0.01 mole) and anhydrous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.01 mole) in 30 ml acetone was added ethyl bromo acetate (0.011 mole). The reaction mixture was heated at 55-60 °C with stirring for 6 hrs., after filtration the solvent was removed under vacuum and the solid product was filtered off and crystallized from ethanol to give white crystals of ethyl 2-(5-(morpholinomethyl)-4-phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3-ylthio)acetate (III).

**Synthesis 4-((5-(alkylthio)-4-phenyl-4*H*-1,2,4-triazole-3-yl)methyl)-morpholine (IV) and (V).** To a stirred solution of triazole (II) (0.01 mole) and triethylamine (0.01 mole) in absolute ethanol 20 ml, alkyl halide (0.01 mole) namely methyl iodide and / or butyl bromide was added. The reaction mixture was heated under reflux for 6 hrs. the solvent was removed under vacuum and the solid product was filtered off and crystallized from proper solvent to give white crystals of (IV) and (V) respectively.

**Synthesis (3-(morpholinomethyl)-4-phenyl-5-thioxo-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-thiazol-1-yl)(phenyl)-methanone (VI).** To a suspension of triazole (II) (0.01 mole) and triethylamine (0.01 mole) in dry benzene 20 ml, benzoyl chloride (0.01 mole) was added. The reaction mixture was heated under reflux for 6 hrs. The solid product obtained after cooling was filtered off and crystallized from chloroform to give white crystals of (3-(morpholinomethyl)-4-phenyl-5-thioxo-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-thiazol-1-yl)(phenyl)-methanone (VI).

## REFERENCES

- [1] Kaldrikyan M.A., Grigoryan L.A., Melik-Ogandzhanyan R.G., Arsenyan F.G. *Synthesis and antitumor activity of some benzofuryl substituted 1,2,4-triazoles and triazolothiones-5*, CHC, **2011**, 4, 15-17 (in Russ.).
- [2] Joule J.A., Mills K. *Heterocyclic Chemistry*, 4th ed., Blackwell Science, Oxford, **2002**. 589 pp. (in Eng).
- [3] Sainova G.A., Tolisbaev E.B., Zharmenova M.B., *The search of new pharmacologically active substances in a series of piperidine derivatives*, International Research Journal: A Collection of the results of XVIII International Research Journal Conference, **2013**, Vol. 4, 8, 43-44 (in Russ.).
- [4] Mashkovskiy M.D. *Drugs*. 16th ed. M.: Novaya volna, **2012**. 1432 p. (in Russ.).
- [5] Vartanyan R.S. *Synthesis of Essential Medicines*. M.: MIA, **2005**. 845 p. (in Russ.).
- [6] Soldatenkov A.T., Koljadina N.M., Shendrik I.V. *Fundamentals of organic chemistry of medicinal substances*. M.: Himija, **2001**. 192 p. (in Russ.).
- [7] Bordyushkov Yu.N., Golotina L.Yu. *Rihlokain as an immunocorrector and activator of antitumor drugs*, Kuban Research Medical Bulletin, **2000**, 4, 107-109 (in Russ.).
- [8] Semina I.I., Shilovskaya E.V., Tihonova N.A., Baychurina A.Z., Tarasova R.I., Garaev R.S. *Anticonvulsant activity of unsubstituted 1,2,4-triazoles*, Him.-farm. zh., **2010**, Vol. 36, 2, 3-5 (in Russ.).
- [9] Dyusebaeva M.A., Kalugin S.N., Ahmedova Sh.S. *Synthesis and intramolecular cyclization of thiosemicarbazide morpholilacetic acid*, Chemical Bulletin of KazNU, **2015**, 2 (in Russ.).

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Калдрикийн М.А., Григорян Л.А., Мелик-Оганджян Р.Г., Арсенян Ф.Г. Синтез и противоопухолевая активность некоторых бензофурилзамещенных 1,2,4-триазолов и триазолинтхионов-5 // ХГС. – 2011. – № 4. – Т. 45. – С. 15-17.
- [2] Joule J.A., Mills K. *Heterocyclic Chemistry*, 4th ed., Blackwell Science, Oxford, 2002. 589 pp.
- [3] Саинова Г.А., Толиспаев Е.Б., Жарменова М.Б. Поиск новых фармакологически активных веществ в ряду производных пиперидина // Международный научно-исследовательский журнал: Сборник по результатам International Research Journal Conference XVIII. Екатеринбург. : МНИЖ – 2013. – № 8. – Ч. 4. – С. 43-44.
- [4] Машковский М.Д. Лекарственные средства. Издание шестнадцатое. – М.: Новая волна, 2012. – 1432 с.
- [5] Вартанян Р.С. Синтез основных лекарственных средств. – М. : МИА, 2005. – 845 с.
- [6] Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрик И.В. Основы органической химии лекарственных веществ. – М.: Химия, 2001. – 192 с.
- [7] Бордюшков Ю.Н., Голотина Л.Ю. Рихлокаин как иммунокорректор и активатор противоопухолевых препаратов // Кубанский научный медицинский вестник. – 2000. – № 4. – С. 107-109.
- [8] Семина И.И., Шиловская Е.В., Тихонова Н.А., Байчурина А.З., Тарасова Р.И., Гараев Р.С. Противосудорожная активность незамещенных производных 1,2,4-триазолов // Хим.-фарм. ж. - 2010. - Т. 36. - № 2. - С. 3-5.
- [9] Дюсебаева М.А., Калугин С.Н., Ахмедова Ш.С. Синтез и внутримолекулярная циклизация тиосемикарбазида морфолилуксусной кислоты // Вестник КазНУ, Серия Химическая. – 2015. – №2. – С.

**3-(МОРФОЛИНОМЕТИЛ)-4-ФЕНИЛ-1H-1,2,4-ТРИАЗОЛ-5(4H)-ТИОННЫҢ АЛКИЛДЕНУ РЕАКЦИЯЛАРЫ****М. А. Дюсебаева, Ж. Женис, Л. Б. Жаймухамбетова, Ш. С. Ахметодова**

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** морфолин, тиосемикарбазид, триазол, циклдену.

**Аннотация.** 1,2,4-Триазол-5-тиондардың туындылары тион-тиолды топтасуы бар гетероциклді қосылыстарға жатады. Бұл 3-(морфолинометил)-4-фенил-1H-1,2,4-триазол-5(4H)-тионның (II) екі таутомерлі формада (IIa и IIb) кездесетіндігін білдіреді және осы қасиеті реакцияларды екі реакциялық орталықтар арқылы жүргізуге мүмкіндік береді (NH немесе SH топтар арқылы). 1,2,4-Триазол сақинасында орынбасарлардың болуы 1,2,4-триазол ядросында орынбасу реакцияларының жүруіне алып келеді. Орынбасқан 1,2,4-триазол-5(4H)-тионды (II) алкилдеген немесе ацилдеген кезде енуші топ азот атомына немесе күкірт атомына қосыла алады. Осылайша бромсірке қышқылының этил эфирімен, метилиодид және бромды бутилмен сілтілік ортада алкилдегенде, сәйкесінше S-алкилденген туындылар (III), (IV) және (V) синтезделді. Ал 1,2,4-триазол-5(4H)-тионды (II) хлорлы бензоилмен триэтиламин қатысында ацилдеу, нәтижесінде N-ацилденген туындыны (VI) берді. Алынған қосылыстардың құрылыстары элементтік талдау, ИК және Н-ЯМР спектрлермен дәлелденді.

**РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ  
3-(МОРФОЛИНОМЕТИЛ)-4-ФЕНИЛ-1H-1,2,4-ТРИАЗОЛ-5(4H)-ТИОНА****М. А. Дюсебаева, Ж. Женис, Л. Б. Жаймухамбетова, Ш. С. Ахметодова**

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

**Ключевые слова:** морфолин, тиосемикарбазид, триазол, циклизация, S-алкилирование, N-ацилирование.

**Аннотация.** Производные 1,2,4-триазол-5-тионов относятся к гетероциклическим соединениям с тион-тиольной группировкой. Это предполагает таутомерные превращения 1,2,4-триазолин-5-тиона в 1,2,4-триазол-5-тиол. 3-(Морфолинометил)-4-фенил-1H-1,2,4-триазол-5(4H)-тион (II) существует в двух таутомерных формах (IIa и IIb). И это позволяет проводить реакции по двум реакционным центрам (по NH или SH группам). Наличие заместителей в кольце 1,2,4-триазола способствует неоднозначному протеканию реакции замещения в ядре 1,2,4-триазола. При алкилировании или ацилировании замещенного 1,2,4-триазол-5(4H)-тиона (II) вступающая группа может присоединиться либо к атому азота, либо к атому серы. Таким образом, при алкилировании этиловым эфиром бромуксусной кислоты, метилиодидом и бромистым бутилом в щелочной среде синтезированы S-алкилированные производные (III), (IV) и (V) соответственно. В то время как ацилирование 1,2,4-триазол-5(4H)-тиона (II) хлористым бензоилом в присутствии триэтиламина привело к N-ацилированному производному (VI). Структуры полученных соединений были подтверждены данными элементного анализа, ИК и спектров Н-ЯМР.

Поступила 03.12.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 114 – 122

## STUDY OF THE PROCESS OF DISSOLVING OF ALKYLAROMATIC POLYMERS AND COPOLYMERS

G. K. Shambilova<sup>1</sup>, Z. D. Abdykadyrova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Atyrau State University named after Dosmukhamedov, Kazakhstan,

<sup>2</sup>Kazakh National Pedagogical University named after Abai, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: shambilova\_gulba@mail.ru

**Keywords:** alkyl aromatic polymers, copolyesters, crystal solvates, phase equilibria, heterophase systems.

**Abstract.** The article studied dissolving alkylaromatic polymers and isotropic poly-*m*-phenyleneisophthalamide in a polar solvent N-methylmorpholine-N-oxide (MMO). It is considered the new aspects of the use of a solvent for the other rigid polymers, promising to obtain high-strength fibers and heat. It was established that the IMO has a high solubility for the hydrophobic synthetic polymers, which resulted in the formation of crystal solvates (COP) of different composition. There were obtained the values of phase transition temperatures corresponding to the formation range 140-185°C crystallophases, responsible corridor existence of liquid-crystal structures. It is shown that the phenomenon of phase separation of amorphous solutions is a common phenomenon for all half-rigid and rigid polymers. Stages of formation of crystal solvates analyzed by polarization microscopy, differential scanning calorimetry and X-ray analysis. It was considered the phase equilibrium in systems containing crystal solvates.

УДК 541.64:536.7:539.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ АЛКИЛЕНАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ

Г. К. Шамбилова<sup>1</sup>, З. Д. Абдыкадырова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамедова, Казахстан,

<sup>2</sup>Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** алкиленароматические полимеры, сополиэфиры, кристаллосольваты, фазовое равновесие, гетерофазные системы.

**Аннотация.** В статье исследованы процессы растворения алкиленароматических полимеров и изотропного поли-*m*-фениленизофталамида в полярном растворителе N-метилморфолин-N-оксиде (ММО). Рассмотрены новые аспекты применения этого растворителя для других жесткоцепных полимеров, перспективных для получения высокопрочных и термостойких волокон. Установлено, что ММО обладает высокой растворяющей способностью для гидрофобных синтетических полимеров, в результате которого образуются кристаллосольваты (КС) различного состава. Были получены значения температур фазовых переходов, соответствующих образованию кристаллофазы в диапазоне 140-185°C, отвечающего коридору существования жидкокристаллических структур. Показано, что явление фазового распада аморфных растворов является общим явлением для всех полужесткоцепных и жесткоцепных полимеров. Стадии формирования кристаллосольватов проанализированы методами поляризационной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа. Рассмотрено фазовое равновесие в системах, содержащих кристаллосольваты.

**Введение.** Процесс растворения алкиленароматических полимеров и сополимеров, способных образовывать жидкокристаллическую (ЖК) фазу и изотропного поли-*m*-фениленизофталамида в полярном растворителе, исследован в работе [1]. Оба эти класса полимеров относятся к ряду

жесткоцепных полимеров. Особенностью рассматриваемых систем является то, что в качестве растворителя выбрано новое низкомолекулярное соединение N-метилморфолин-N-оксид (ММО). ММО представляет собой высокополярный растворитель донорного типа. Его температура плавления  $T_{пл} = 182^{\circ}\text{C}$ , т.е. он образует растворы при высоких температурах, что, в частности, удобно для жесткоцепных полимеров. Выбор этого растворителя не случаен. Дело в том, что в последние годы во всем мире уделяется большое внимание попыткам замены вискозному способу производства целлюлозных волокон, как технологии, не отвечающей современным экологическим требованиям, на более удобный и безопасный процесс. ММО оказался в этом отношении наиболее перспективным растворителем [2].

Рассмотрим новые аспекты применения этого растворителя для других жесткоцепных полимеров, перспективных для получения высокопрочных и термостойких химических волокон.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования были выбраны полярные жесткоцепные ЖК-термотропные алкилен-ароматические гомополиэфир с мезогенными триадами на основе фумаровой и оксibenзойной кислот с гекса- и декаметиленовыми развязками (ГП-6, ГП-10) и сополиэфир (СПЭ-I, СП-II) с различным содержанием элементарных звеньев исходных гомополимеров (ГП-6, ГП-10), а также на основе терефталевой и оксibenзойной кислот (ПДТДБ) [3-5]. Наряду с ЖК-полимерами также исследовали растворимость в ММО аморфного ароматического полиамида - поли-*m*-фениленизофталамида (ПМФИА) [6,7].

Во всех случаях в качестве растворителя применяли моногидратную форму ММО и более высокоплавкую форму с пониженным содержанием воды.

*Характеристики гидратных форм ММО.*

Моногидратная форма ММО: содержание воды 13,3%;  $T_{пл} = 78^{\circ}\text{C}$ .

Высокоплавкая форма ММО: содержание воды 8-10%;  $T_{пл} = 120-140^{\circ}\text{C}$ .

Чистый ММО: содержание воды 0%;  $T_{пл} = 182^{\circ}\text{C}$ .

Растворы полимеров в ММО готовили механическим смешением порошкообразных компонентов с последующим нагреванием в лабораторных реакторах, снабженных перемешивающим устройством. Растворение контролировали визуально и с помощью поляризационного микроскопа «Voetius» (VEB Kombinat Nadema, Германия). ДСК-исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре «Mettler-822e». Для рентгеноструктурного анализа использовали дифрактометры ДРОН-3 и ДРОН-3М, снабженные высокотемпературной камерой, и установку ИРИС-3.0.

### Результаты и их обсуждение

Для исследованного ряда полиэфиров были получены значения температур фазовых переходов, соответствующих образованию кристаллофазы, в диапазоне от 140 до  $185^{\circ}\text{C}$  и температур, отвечающих переходу от мезофазы к изотропному состоянию, превышающих эти значения на  $20-30^{\circ}\text{C}$ . Последний указанный диапазон отвечает коридору существования ЖК-структур.

На рисунке 1 представлены кривые растворимости исследованных полимеров в моногидрате ММО.

Как видно из полученных данных, растворимость исследованных сополиэфиров изменяется в следующем ряду (кривые 1-3): ГП-6 > ГП-10 > ПДТОБ.

Кривые, представленные на рисунке 1, это, по существу, граничные линии фазовых диаграмм соответствующих систем.

Следует заметить, что при образовании раствора между молекулами сополимеров и растворителем образуются новые соединения, обладающие достаточной устойчивостью. Об этом свидетельствуют термограммы, полученные при первичном и повторном нагревании системы полимер-ММО, как это показано на рисунке 2 для системы ГП-10 (4%) – моногидрат ММО.

Действительно, при первичном нагревании вначале наблюдается плавление низкотемпературной гидратной формы ММО (эндо-эффект) и затем основной моногидрат ММО (пик вблизи  $78^{\circ}\text{C}$ ). Одновременно с этим протекают физико-химические эффекты, сопровождающиеся экзо-эффектами.

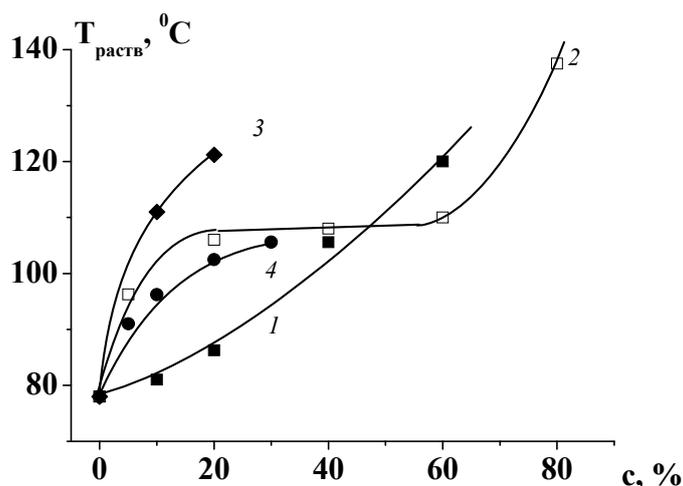


Рисунок 1 – Кривые растворимости полиэфров ГП-6 (1), ГП-10 (2) и ПДТОБ (3), а также аморфного ПМФИА в моногидрате ММО (4)

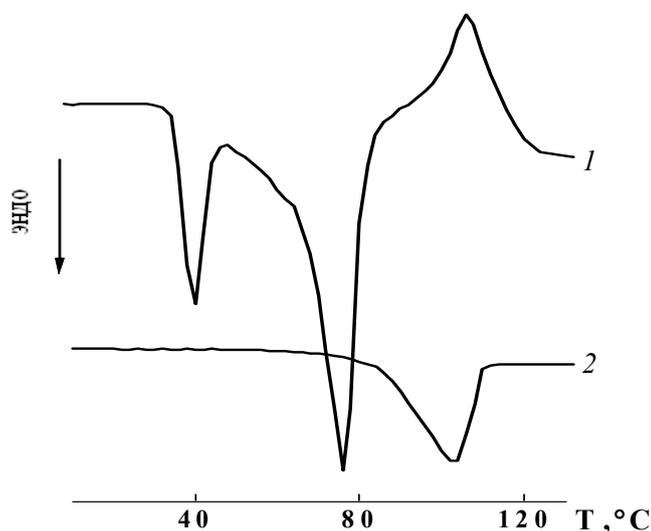


Рисунок 2 – Термограммы (ДСК) системы ГП-10 - моногидрат ММО при первичном (1) и повторном (2) нагревании. Соотношение компонентов 40:60

Картина принципиально изменяется при повторном нагревании. В этом случае наблюдается только новый эндотермический пик, который лежит между температурами плавления моногидрата ММО и кристаллического сополиэфира.

Такая картина плавления наблюдается для всех исследованных систем.

Визуальные наблюдения за фазовыми превращениями показывают, что при охлаждении растворов происходит фазовый распад однофазных растворов, и они становятся двухфазными, приобретая консистенцию пасты. Такой распад подобен тому, как это происходит при аморфном расслоении растворов полиамидбензимидазола и его смесей с полисульфоном в диметилацетамиде [8-19].

Таким образом, показано, что явление фазового распада аморфных растворов является общим явлением для всех полужесткоцепных и жесткоцепных полимеров.

Можно полагать, что структура, образующаяся при нагревании полимера с ММО и не распадающаяся при охлаждении (как это следует из повторной картины ДСК), представляет собой кристаллосольват. Для однозначного определения структуры аддукта, образующегося при взаимодействии полиэфира с растворителем, было выполнено рентгеноструктурное исследование. Результаты этого исследования представлены на рисунке 3.

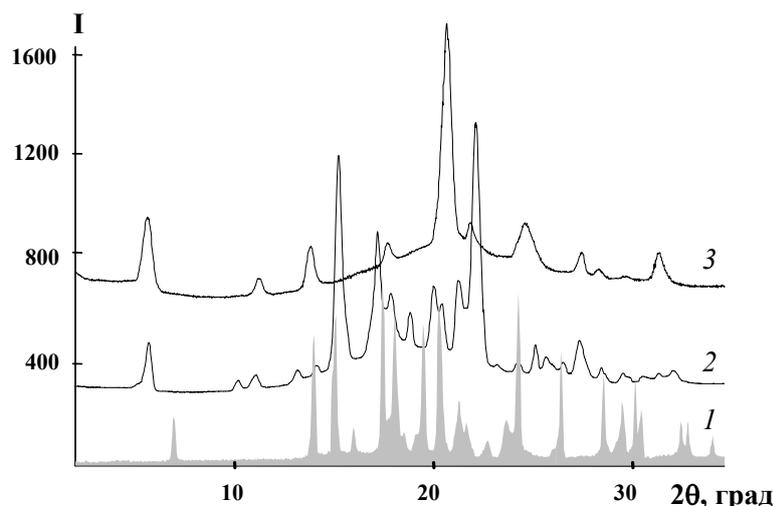


Рисунок 3 – Дифрактограммы растворителя – моногидрата ММО (1), 40%-ого раствора ГП-10 в моногидрате ММО (2) и чистого гомополимера ГП-10 (3)

Как видно из этого рисунка, угловые положения рефлексов  $2\theta$ , зафиксированные для раствора, кардинально отличаются от значений  $2\theta$  для моногидрата ММО и ГП-10 [20]. В рассматриваемом случае одинаковое угловое положение первых трех рефлексов на дифрактограммах ГП-10 и его раствора в МГ ММО свидетельствует о том, что молекулы МГ ММО, встраиваясь между молекулами полимера, изменяют межмолекулярную упорядоченность, не нарушая при этом его внутримолекулярной периодичности. В пользу данного предположения свидетельствуют и результаты рентгеноструктурного анализа, полученные при нагревании 40%-го раствора ГП-10 в моногидрате ММО при температурах 20, 110, 120°C [21, 22].

Дифрактограмма 40%-ого раствора ГП-10 при 120°C содержит три перекрывающихся аморфных гало с максимумами при  $2\theta = 11.6, 18.1$  и  $23.5^\circ$  с соотношением интенсивностей  $I_1:I_2:I_3 = 61:100:38$ . Такой характер дифрактограммы не изменяется при нагреве образца до более высоких температур, что свидетельствует о том, что при нагреве происходит его плавление без разложения. Центры тяжести первых двух аморфных гало для раствора существенно смещены в область малых углов (больших межплоскостных расстояний) по сравнению с расплавом ГП-10. Кривая интенсивности аморфного рассеяния для ГП-10 представляет собой одно аморфное гало с максимумом при  $2\theta = 19.1^\circ$ . Существенные изменения распределения интенсивности аморфного рассеяния при переходе от ГП-10 к его раствору в моногидрате ММО говорит об изменении распределения межмолекулярных расстояний в сторону их увеличения.

Таким образом, совокупность всех полученных результатов с достаточно высокой степенью достоверности позволяет заключить, что в процессе растворения полиэфиров в моногидрате ММО при повышенных температурах и при последующем охлаждении этих растворов образуются новые кристаллографические образования – кристаллосольваты, состоящие из указанных компонентов.

Фазовый состав кристаллосольватов зависит от мольного соотношения «полимер-растворитель». При этом температурное положение эндо-пиков плавления кристаллосольватов на термограммах ДСК изменяется, достигая максимального и далее не изменяющегося значения при мольном соотношении компонентов, отвечающих равновесному составу кристаллосольвата. Так, ДСК термограммы систем, содержащих от 20 до 60% ГП-10 в моногидрате ММО, характеризуются постоянными тепловыми эффектами в области температур 100-105°C. Это свидетельствует о равновесной природе сформировавшейся в этой области концентраций кристаллосольватной фазы. Факт формирования кристаллосольвата постоянного мольного состава также наглядно демонстрируется наличием плато на кривой растворимости ГП-10 в МГ ММО [21,22] при 100-105°C, т.е. при температуре, соответствующей области плавления ( $T_{nl}$ ) кристаллосольватов ГП-10 с моногидратом ММО.

Исследование растворов в более широком концентрационном интервале позволило выявить изменения фазового равновесия систем. Так, при содержании ГП-10 в растворе моногидрата ММО, равном 10%, дифрактограмма раствора представляет собой суперпозицию двух кристаллических фаз – кристаллосольвата и моногидрата ММО, т.е. при охлаждении наряду с кристаллизацией в форме кристаллосольвата происходит кристаллизация свободных, не связанных с полимером молекул моногидрата ММО.

При увеличении содержания ГП-10 в растворе до 60% на дифрактограмме образца, наряду с рефраксами КС, появляется малоугловой рефлекс при  $2\theta = 2,99^\circ$  ( $d = 29,61 \text{ \AA}$ ), соответствующий равновесной упорядоченной высокотемпературной ЖК-фазе, реализующейся при нагреве исходного полимера ГП-10 до  $150\text{--}160^\circ\text{C}$ .

Поскольку на дифрактограмме 60%-ного раствора ГП-10 в моногидрате ММО при  $20^\circ\text{C}$  присутствует рефлекс, относящийся к высокоупорядоченной фазе полимера, можно предположить, что раствор содержит две фазы: кристаллогидрат и полимер, образующий ЖК-фазу. При анализе полученных данных было показано, что некристаллическая составляющая раствора характеризуется аморфным рассеянием, кривая распределения интенсивности  $I_a(2\theta)$  которого практически совпадает с аналогичной кривой для ГП-10 в ЖК-состоянии. Однако учитывая различия в температурах, при которых были получены эти дифрактограммы ( $20^\circ\text{C}$  для раствора и  $160^\circ\text{C}$  для ГП-10), логично предположить, что некристаллическая составляющая раствора содержит молекулы моногидрата ММО, а, следовательно, некристаллической компонентой раствора является «ЖК-сольват». При этом, угловое положение малоуглового рефлекса, характеризующего межслоевую периодичность, не меняется при переходе от ЖК-полимера к «ЖК-сольвату».

Следует отметить, что отличительной особенностью образующихся кристаллосольватов является их повышенная устойчивость к воде, поскольку они сохраняют свою структуру при добавлении к системе воды в количестве более 80%, т.е. таком содержании воды, при котором индивидуальность ММО находится в жидком состоянии. По всей видимости, макромолекулы гидрофобного полимера экранируют чувствительные к воздействию воды молекулы ММО, в результате чего образуются «гидрофобизованные» кристаллосольваты ГП-10 с моногидратом ММО.

Метод оптической микроскопии позволил изучить морфологические особенности обнаруженных нами кристаллосольватов. К известным из литературы морфологическим видам кристаллосольватов относятся, в основном, ограненные образования (ромбы, параллелограммы), сферолиты и структуры типа «шиш-кебаб». На рисунке 4 показан микроскопический снимок кристаллосольватов, полученных в скрещенных поляроидах при сокристаллизации с моногидратом ММО исследованного сополимера ГП-6.

Кристаллосольватная структурная форма относится к одному из различных типов разветвленных кристаллов – дендритов. Формирование морфологии кристаллосольвата является много-



Рисунок 4 –  
Дендритные образования  
кристаллосольвата, обнаруженные  
в системе 40%-ый раствор ГП-6  
в моногидрате ММО

факторным процессом, зависящим от природы полимера и условий кристаллизации. Так, в зависимости от концентрации раствора, его предыстории, времени выдерживания раствора при температуре выше точки плавления кристаллосольвата и скорости охлаждения изменяются не только размеры, но и детали морфологии структурных образований.

При охлаждении 40%-ного раствора ГП-6 в ММО со скоростью 4 К/мин непосредственно на предметном столике поляризационного микроскопа удалось проследить эволюцию формирования дендрита, представленного на рис. 4, т.е. наблюдать образование всех промежуточных стадий от многогранных ламелей до сильно разветвленных дендритов. В самом начале кристаллизации образуются ромбовидные ламели, затем они группируются, образуя дендриты с четырьмя и шестью разветвлениями; при дальнейшей кристаллизации толщина структур возрастает, и образуются многослойные дендриты в виде ромашек.

В случае 30%-ного раствора сополимера СПЭ в ММО наблюдается наиболее типичная морфологическая картина кристаллосольвата - плавающий дендрит в растворе, обладающий различной ориентацией вдоль осей кристалла, который затем формируется в ветвеобразный разветвленный дендрит.

Определенное влияние на формирование морфологии полимерных кристаллосольватов оказывает фазовый состав растворов. В отличие от микрофотографий равновесного кристаллосольвата, представленного, на рис. 4, для системы, содержащей 10% ГП-10 в моногидрате ММО обнаружена дефектность [1]. Одновременная и независимая кристаллизация кристаллосольвата и ММО приводит к наложению морфологических картин двух фаз. В образце наряду с дендритными образованиями кристаллосольвата с той же морфологией, что и для 40%-го раствора ГП-10 в ММО, ярко проявляются реплики от игольчатых кристаллов ММО.

Совокупность экспериментальных данных, полученных с помощью методов поляризационной микроскопии, ДСК и рентгеноструктурного анализа, а именно, результаты исследования фазового состояния системы ГП-10 – моногидрат ММО, определения температурно-концентрационных границ фазовых переходов, идентификации структуры сформировавшихся фаз, позволила построить диаграмму фазового состояния этой системы, представленную на рисунке 5.

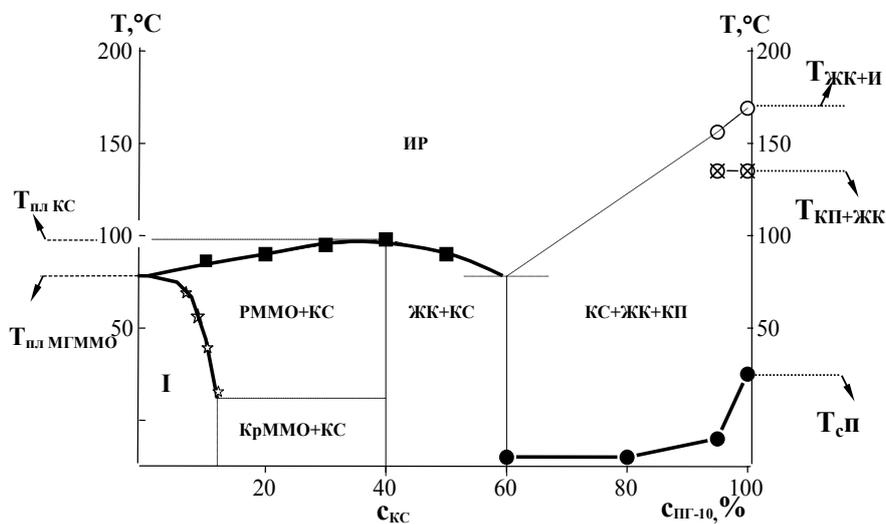


Рисунок 5 – Фазовая диаграмма системы ГП-10 – моногидрат ММО

Как следует из построенной диаграммы, в области, лежащей ниже  $T_{пл}$  моногидрата ММО и до массовой концентрации ГП-10 ( $C_{ГП-10}$ ) менее 15%, существует равновесие между двухфазными системами кристаллический растворитель (Кр ММО)+кристаллосольват (КС) и расплав растворителя (РММО)+кристаллосольват. Выше  $T_{пл}$  моногидрата ММО и до равновесной концентрации кристаллосольвата ( $C_{КС} = 40\%$ , мольное соотношение моногидрата ММО к ГП-10, равно 5:1), отвечающей составу кристаллосольвата, существует равновесие между РММО+кристаллосольват и изотропным раствором (ИР).

Бинодаль определяет температурно-концентрационную границу перехода двухфазной системы в изотропном растворе. Резкий изгиб кривой фазового равновесия между фазами Кр ММО+кристаллосольват и РММО+кристаллосольват обусловлен изменением состава фазы ММО+Н<sub>2</sub>О+ГП-10 в процессе образования кристаллосольвата. Формирование фазы кристаллосольвата, по всей видимости, сопряжено с перераспределением воды в системе, а именно, с отрывом молекул Н<sub>2</sub>О от моногидрата ММО, связанного с ГП-10, и перемещением их в фазу растворителя, что приводит к уменьшению  $T_{пл}$  фазы моногидрата ММО и, соответственно, изменению хода кривой равновесия.

Построенная кривая ликвидуса моногидрата ММО в системе моногидрата ММО + ГП-10 полностью совпадает с ходом кривых равновесия на фазовой диаграмме ранее описанной в работе [23].

При концентрации ГП-10 более  $C_{кс}$  наступает равновесие между фазами КС + «ЖК-сольват» и ИР. Об образовании фазы «ЖК-сольват» свидетельствуют рассмотренные выше данные РСА и ход концентрационной кривой температуры стеклования ( $T_c$ ).

Все вышеизложенное дает возможность сделать заключение о высокой растворяющей способности ММО не только по отношению к гидрофильным гидроксилсодержащим природным полимерам, но и гидрофобным сополиэфирам, причем степень эффективности взаимодействия ММО с алкиленароматическими сополиэфирами возрастает с уменьшением длины и объемной доли гибкой алифатической составляющей в макромолекулах сополиэфиров.

Чрезвычайно интересным аспектом процесса образования кристаллосольватов в системе сополиэфир – моногидрат ММО, является миграция воды в растворе в процессе формирования кристаллосольвата, приводящая к изменению фазового состояния системы. Так, при повышенных температурах аморфизованный сольват является однофазной системой, но в процессе кристаллизации гидрофобные полярные группы макромолекул сополиэфиров вытесняют из моногидрата ММО молекулы воды в фазу свободного растворителя, в результате чего происходит фазовое равновесие с жидким раствором обедненного водой ММО.

Построенная фазовая диаграмма показала, что имеет место существование фазового расщепления в аморфной области. Это явление представляет интерес как новый научный факт, впервые обнаруженный для этих систем. Однако этот эффект также имеет важное технологическое значение, поскольку фазовое состояние системы предопределяет ее кинетические особенности в процессах полимеризации, равно как и на различных стадиях формирования конечных продуктов, в частности, высокопрочных волокон.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Голова Л.К., Макаров И.С., Матухина Е.В., Купцов С.А., Шамбилова Г.К., Куличихин В.Г. Кристаллосольваты термотропных алкиленароматических сополиэфиров и поли-*m*-фениленизофталамида с *N*-метилморфолин-*N*-оксидом //Высокомол. соед. Сер. А, 2008. - Т. 50, № 6. - С. 1020-1036.
- [2] Куличихин В.Г., Древаль В.Е., Шаталова А.М., Голова Л.К., Билибин А.Ю. Растворы смесей целлюлозы и жидкокристаллических полимеров в *N*-метилморфолин-*N*-оксиде: фазовые переходы, реология, механические свойства экструдатов //Высокомол. соед. А. 2002. Т. 44. №12. С.2199.
- [3] Bilibin A.Y., Zuev V.V., Skorokhodov S.S. //Macromol.Chem.Rapid.Commun.- 1986. - Vol. 6.- P. 601.
- [4] Skrifvars M. PhD Chem. Helsinki: Univ. Helsinki, 2000.
- [5] Jackson W., Kuhfuss H.F. //J.Polymer Sci.: Polymer Chem.- 1976.- Vol. 14.- P. 2043.
- [6] Голова Л.К., Матухина Е.В., Купцов С.А., Кузнецова Л.К., Макаров И.С., Билибин А.Ю., Куличихин В.Г. //Тез. докл. III Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация». Иваново, 2004.- С.17.
- [7] Голова Л.К., Кузнецова Л.К., Плотникова Е.П., Шамбилова Г.К., Купцов С.А., Матухина Е.В., Билибин А.Ю. //Тез. докл. 22 симпозиума по реологии. Валдай, 2004.- С.37.
- [8] Котомин С.В. Молекулярные композиты и смеси полиамидбензимидазол – полиарилсульфон //Высокомол. соед. Сер.А, 2003. - Т. 45, № 3. – С. 460-467.
- [9] Иовлева М.М., Бандурян С.И. Некоторые пути достижения жидкокристаллической структуры в системах волокнообразующий полимер-растворитель //Хим. волокна, 1995. - № 2. – С. 9-12.
- [10] Parkov S.P. Rheological properties of abisotropic poly-(para-benzamide) solutions //J. Polymer Sci.: Polymer Phys Ed., 1973. - Vol. 12, № 9. – P. 1753-1770.
- [11] Иовлева М.М. Фазовые диаграммы волокнообразующих полимеров //Хим. волокна, 2000. - № 4. – С. 20-25.

- [12] Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. - Изд. Саратовского госуниверситета, 1995.
- [13] Смирнова В.М., Иовлева М.М. Методы спектра мутности и исследования растворов волокнообразующих полимеров. - М.: НИИТЭХИМ, 1980. - 40 с.
- [14] Dreval V.E., Malkin A.Ya., Vinogradov G.V., Tager A.A. Effect of the solvent nature on the rheological properties of concentrated solutions of different polymers //Europ. Polymer J., 1973. - Vol. 9, № 1. - P. 85-99.
- [15] Dreval V.E., Malkin A.Ya., Botvinnik G.O. Approach to generalization of concentration dependencies of zero-shear viscosities in polymer solutions //J. Polymer Sci.: Polymer Phys Ed., 1973. - Vol. 11, № 6. - P. 1055-1076.
- [16] Шамбилова Г.К. Аномальный характер температурной зависимости вязкости растворов жесткоцепных полимеров как следствие фазового перехода //Вестник КазНТУ, 2009. - № 6(76). - С. 182-184.
- [17] Шамбилова Г.К., Древаль В.Е., Котомин С.В., Куличихин В.Г. Вязкость и температурные переходы в растворах полиамидбензимидазола и его смесей с полисульфоном в диметилацетамиде //Высокомолекуляр. соед. Сер. А, 2010. - Т. 52, № 1.- С.3-10.
- [18] Смирнова В.Н., Прозорова Г.Е., Иовлева М.М., Папков С.П. К оценке жесткости макромолекул полиамидбензимидазола в растворах //Высокомолекуляр. соед. Сер. Б, 1983. - Т. 25, № 7. - С. 527-529.
- [19] Иовлева М.М. Физико-химические аспекты рассмотрения роли и механизмов действия хлорида лития в растворах волокнообразующих полимеров //Хим. волокна, 2001. - № 3. - С. 10-13.
- [20] Голова Л.К., Кузнецова Л.К., Плотникова Е.П., Матухина Е.В., Макаров И.С., Билибин А.Ю., Куличихин В.Г. //Тез. докл. Малого полимерного конгресса. - Москва, 2005. - С. 44.
- [21] Шамбилова Г.К. Фазовое равновесие и морфологические особенности систем полимер - N-метилморфолин - N-оксид //Вестник КарГУ. Сер. химия, 2010. - № 3(59).- С. 23-26.
- [22] Муратбекова А.А., Шамбилова Г.К., Татеева А.Б. Структурно-морфологические особенности систем, содержащих кристаллосольваты //Вестник КарГУ. Сер. химия, 2010. - № 3(59).- С. 84-87.
- [23] Chanzy Y., Nawrot S., Peguy A., Smith P., Chevalier J., Phase behavior of the quasi-ternary system N-methylmorpholine-N-oxide, water and cellulose //J. Polymer Sci.: Polymer Phys Ed., 1982. - Vol. 20, № 10. - P. 1909-1924.

## REFERENCES

- [1] Golova L.K., Makarov I.S., Malihina E.V., Kuptsov S.A., Shambilova G.K., Kulichikhin V.G. Crystal solvates alkylene aromatic thermotropic copolyesters and poly-m-phenylene isophthalamide with N-methylmorpholine-N-oxide // Vysokomol. Comm. Ser. But, 2008. - V. 50, № 6.- pp 1020-1036. (in Russ.).
- [2] Kulichikhin V.G., Dreval V.E., Shatalova A.M., Golova L.K., Bilibin A.Y. Solutions of mixtures of cellulose and liquid crystal polymers in N-methylmorpholine-N-oxide phase transitions, rheology, mechanical properties of the extrudates // Vysokomol. Comm. A. 2002. T. 44. №12. p.2199. (in Russ.).
- [3] Bilibin A.Y., Zuev V.V., Skorokhodov S.S. //Macromol.Chem.Rapid.Commun.- 1986. - Vol. 6.- P. 601.
- [4] Skrifvars M. PhD Chem. Helsinki: Univ. Helsinki, 2000.
- [5] Jackson W., Kuhfuss H.F. //J.Polymer Sci.: Polymer Chem.- 1976.- Vol. 14.- P. 2043.
- [6] Golova L.K., Matukhina E.V., Kuptsov S.A., Kuznetsova L.K., Makarov I.S., Bilibin A., Kulichikhin V.G. // Proc. rep. III International scientific conference "Kinetics and mechanism of crystallization. Nanocrystallization. Biokristallizatsiya." Ivanovo, 2004.- P.17. (in Russ.).
- [7] Golova L.K., Kuznetsova L.K., Plotnikova E.P., Shambilova G.K., Kuptsov S.A., Matukhina E.V., Bilibin A.Y. // Proc. rep. 22 Symposium on rheology. Valdai, 2004.- P.37. (in Russ.).
- [8] Kotomin S.V. Molecular composites and blends poliamidbenzimidazol - poliarilensulfon // Vysokomolekulyarnye. Comm. Ser.A, 2003. - V. 45, № 3. - p. 460-467. (in Russ.).
- [9] Iovleva M.M., Banduryan S.I. Some ways to achieve a liquid crystal structure in the systems spinning polymer-solvent // Chem. fiber, 1995. - № 2. - p. 9-12. (in Russ.).
- [10] Papkov S.P. Rheological properties of abisotropic poly-(para-benzamide) solutions //J. Polymer Sci.: Polymer Phys Ed., 1973. - Vol. 12, № 9. - P. 1753-1770.
- [11] Iovleva M.M. Phase diagrams of fiber-forming polymers // Khimvolokno, 2000. - № 4. - pp 20-25. (in Russ.).
- [12] Klenin V.I. Thermodynamics of systems with flexible chain polymers. - Ed. Saratov State University, 1995. (in Russ.).
- [13] Smirnova V.M., Iovleva M.M. Methods range turbidity and research solutions of fiber-forming polymers. - M.: НИИТЕХИМ, 1980. - 40 p. (in Russ.).
- [14] Dreval V.E., Malkin A.Ya., Vinogradov G.V., Tager A.A. Effect of the solvent nature on the rheological properties of concentrated solutions of different polymers //Europ. Polymer J., 1973. - Vol. 9, № 1. - P. 85-99.
- [15] Dreval V.E., Malkin A.Ya., Botvinnik G.O. Approach to generalization of concentration dependencies of zero-shear viscosities in polymer solutions //J. Polymer Sci.: Polymer Phys Ed., 1973. - Vol. 11, № 6. - P. 1055-1076.

[16] Shambilova G.K. Anomalous temperature dependence of the viscosity of solutions of rigid polymers as a result of the phase transition // Herald of KazNTU, 2009. - № 6 (76). - p. 182-184. (in Russ.).

[17] Shambilova G.K., Dreval V.E., Kotomin S.V., Kulichikhin V.G. The viscosity and thermal transitions in solutions poliamidbenzimidazola and mixtures thereof with polysulfone in dimethylacetamide // Vysoko-. Comm. Ser. A 2010.-V. 52, № 1.- p.3-10. (in Russ.).

[18] Smirnova V.N., Prozorova G.E., Iovleva M.M., Papkov S.P. By the estimation of the stiffness of the macromolecules in solution poliamidbenzimidazoda // Vysokomolekulyarnye. Comm. Ser. B, 1983. - V. 25, № 7. - pp 527-529. (in Russ.).

[19] Iovleva M.M. Physico-chemical aspects of the review of the role and mechanisms of action of lithium chloride in solution of fiber-forming polymers // Chem. fiber, 2001. - № 3. - p. 10-13. (in Russ.).

[20] Golova L.K., Kuznetsova L.K., Plotnikova E.P., Matukhina E.V., Makarov I.S., Bilibin A., Kulichikhin V.G. //Thes. rep. Lesser polymer congress. - Moscow, 2005. - P. 44. (in Russ.).

[21] Shambilova G.K. Phase equilibrium and morphological characteristics of the polymer systems - N-methylmorpholine - N-oxide // Bulletin of the University. Ser. Chemistry, 2010. - № 3 (59) .- p. 23-26. (in Russ.).

[22] Muratbekova A.A., Shambilova G.K., Tateeva A.B. Structural and morphological features of systems containing crystal solvates // Bulletin of the University. Ser. Chemistry, 2010. - № 3 (59) .- p. 84-87. (in Russ.).

[23] Chanzy Y., Nawrot S., Peguy A., Smith P., Chevalier J., Phase behavior of the quasiiternary system N-methylmorpholine-N-oxide, water and cellulose // J. Polymer Sci.: Polymer Phys Ed., 1982. – Vol. 20, № 10. – P. 1909-1924.

## АЛКИЛЕН ХОШ ИІСТІ ПОЛИМЕРЛЕР МЕН СОПОЛИМЕРЛЕРДІН ЕРУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ

Г. К. Шамбилова<sup>1</sup>, З. Д. Абдықадырова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Қазақстан,

<sup>2</sup>Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** алкилен хош иісті полимерлер, сополиэфирлер, сольваттар кристалы, фазалы тепе-теңдік, гетерофазалық жүйелер.

**Аннотация.** Мақалада алкилен хош иісті полимерлер мен изотроптық поли-*m*-фениленизофталамидтің N-метилморфолин-N-оксид (ММО) карама-қарсы еріткішінде еру процесі зерттелінген. Беріктігі жоғары және кызуға төзімді талшықтарды алуға болатын басқа да қатты тізбекті полимерлер үшін бұл еріткішті қолдандың жаңа қырлары қарастырылған. ММО-ның су жұқпайтын полимерлер үшін жоғары ерітуші қабілетке ие екендігі анықталған, мұның нәтижесінде құрамы әртүрлі сольваттар кристалының (КС) пайда болады. Сұйық кристаллды құрылымның пайда болуына жауап беретін 140-185°C диапазонындағы кристалл фазалардың пайда болуына сәйкес келетін фазалық ауысулар температурасының мәні алынған. Аморфты еріткіштердің фазалық ыдырау құбылысының барлық жартылай қатты тізбекті және қатты тізбекті полимерлер үшін ортақ құбылыс болып табылатындығы көрсетілген. Сольваттар кристалының қалыптасу сатысы калориметрия мен әртүрлі рентген құрылымдық талдауды сканерлейтін поляризациялық микроскопия әдістері арқылы талданған.

*Поступила 03.12.2015г.*

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 123 – 125

## INTERACTION OF L-ASCORBIC ACID WITH AMINO ACIDS

B. D. Sarybaeva<sup>1</sup>, F. V. Pishchugin<sup>2</sup>, K. K. Ernazarov<sup>3</sup><sup>1</sup>Talas State University, Kyrgyzstan,<sup>2</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technologies of National Academy of Sciences, Bishkek, Kyrgyzstan,<sup>3</sup>Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia.

E-mail: e-mail:baktygul\_1@mail.ru; kubantai80@mail.ru

**Key words:** L-ascorbic acid, interaction, Schiff bases, infrared spectroscopy, elemental analysis.**Abstract.** The article is devoted to studying the interaction of L-ascorbic acid and amino acids. The physical and chemical constants of the resulting products have determined. Thus, finish good is first synthesized and identified their cooperation founding of Schiff.

УДК 547.965+577.16

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ L-АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ  
С АМИНОКИСЛОТАМИБ. Д. Сарыбаева<sup>1</sup>, Ф. В. Пищугин<sup>2</sup>, К. К. Эрнazarov<sup>3</sup><sup>1</sup>Таласский государственный университет, Кыргызстан,<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии НАН КР, Бишкек, Кыргызстан,<sup>3</sup>Российский университет Дружбы народов, Москва, Россия**Ключевые слова:** L-аскорбиновая кислота, взаимодействие, основание Шиффа, ИК-спектроскопия, элементный анализ.**Аннотация:** Работа посвящена изучению взаимодействия L-аскорбиновой кислоты с аминокислотами. Определены физико-химические константы полученных продуктов.

L-аскорбиновая кислота – самый сильный восстановитель животного организма, легко окисляемый различными ферментами, например пероксидазой в присутствии перекиси водорода и некоторых флаваноидов (флаванов, флавонолов), фенолоксидазой, цитохромоксидазой в присутствии цитохрома и др. [1].

L-аскорбиновая кислота (витамин С) является переносчиком водорода в некоторых ферментативных реакциях, протекающих в живой клетке. Новые медицинские исследования показали, что L-аскорбиновая и дегидро-L-аскорбиновые кислоты участвуют в образовании коллагена, серотонина из триптофана, образовании катехоламинов, синтезе кортикостероидов. L-аскорбиновая кислота также участвует в превращении холестерина в желчные кислоты [2].

Взаимодействие L-аскорбиновой кислоты с аминокислотами имеет сложный характер из-за наличия в ней нескольких функциональных центров. L-аскорбиновая кислота довольно сильная кислота из-за наличия в ендиольной группировки двух ОН-групп при С<sub>2</sub> и С<sub>3</sub> углеродных атомов. Причем согласно литературным и нашим квантово-химическим расчетным данным кислотные свойства ОН-групп при С<sub>3</sub> более сильные, чем кислотные свойства при С<sub>2</sub> [3]. Поэтому при взаимодействии L-аскорбиновой кислоты с аминокислотами их аммонийные соединения образуются за счет протонирования атома азота, имеющего свободную электронную пару, более предпочтительны за счет ОН-группы при С<sub>3</sub> по сравнению с ОН-группой при С<sub>2</sub>. Эта реакция, по-видимому,

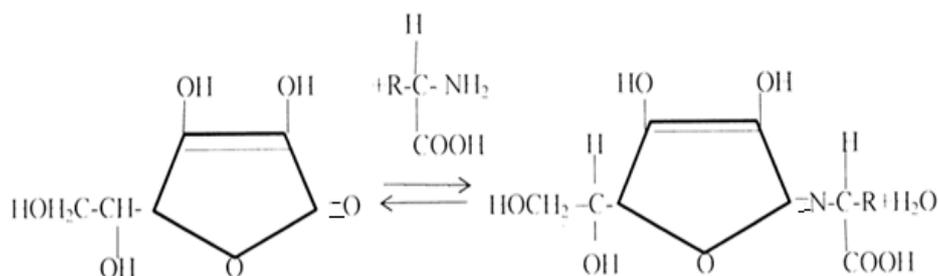
протекает быстро. Однако здесь нужно учитывать, что в зависимости от структуры атакующего реагента и условий проведения реакций эти группы могут проявлять восстановительные свойства, если это возможно на наш взгляд оказалось удивительным не учитывать реакционную способность карбонильной группы при С<sub>1</sub> L-аскорбиновой кислоты, поскольку общепризнано L-аскорбиновую кислоту относят к классу углеводов, в которых ОН-группе при С<sub>1</sub> является наиболее реакционно способной по сравнению с другими ОН-группами в реакциях нуклеофильного замещения. По-видимому, многообразие и уникальность химии и биохимии этих витаминов объясняется их возможностью реагировать с различными реагентами по нескольким реакционным центрам и условиям их взаимодействия.

Для изучения взаимодействия L-аскорбиновой кислоты с аминокислотами использовались аминокислоты (глицин, D,L-α-аланин, β-аланин, L-лизин) производства венгерской фирмы «Reanal», а также отечественные препараты марки «х.ч.». За начало реакции принимался момент смешивания исходных растворов.

Как показали предварительные опыты, при сливании растворов в результате взаимодействия компонентов появляется в начале розовая, а затем красная окраска, интенсивность которой со временем возрастает с появлением новых (нехарактерных для исходных веществ) максимумов поглощения в области 360 нм и 510 нм, интенсивность которых со временем увеличивается [4].

Эквимольные растворы L-аскорбиновой кислоты и аминокислот (глицин, D,L-α-аланин, β-аланин, L-лизин) смешивались и выдерживались в течение 24 часов, при этом смеси окрашивались в интенсивно красный цвет. Растворы выпаривали при комнатной температуре. Выпавшие красные осадки перекристаллизовывали из пропанола.

Как показали наши исследования, взаимодействие L-аскорбиновой кислоты в отсутствие в реакционных растворах кислорода воздуха или окислителей с аминокислотами преимущественно протекает по С<sub>1</sub>-углеродному атому, имеющему большой положительный заряд на этом реакционном центре с образованием бесцветных оснований Шиффа:



Эти продукты были выделены и идентифицированы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и T<sub>пл</sub> (таблица).

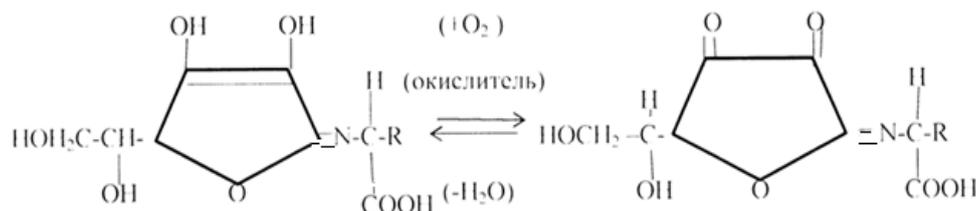
Продукты взаимодействия L-аскорбиновой кислоты с аминокислотами

Аминокислота	T <sub>пл</sub> , °C	Выход %	ИК-спектр γ, см <sup>-1</sup>	Вычислено, % C, H, N	Найдено, % C, H, N
Глицин	233	45	C=N (1650); COO <sup>-</sup> , OOH(1720); OH(3000-3400);	C-41,5; H-3,89; N-6,0;	C-35,9; H-3,73; N-5,2
D, L-α-аланин	295	40	C=N (1650); COO <sup>-</sup> , OOH(1720); OH(3000-3400);	C-44,28; H-4,48; N-5,7;	C-38,36; H-4,2; N-4,9
β-аланин	196	42	C=N (1650); COO <sup>-</sup> , OOH(1720); OH(3000-3400);	C-44,28; H-4,48; N-5,7;	C-38,36; H-4,2; N-4,9
L-лизин	224	35	C=N (1650); COO <sup>-</sup> , OOH(1720); OH(3000-3400);	C-47,68; H-5,96; N-9,27;	C-42,54; H-5,61; N-8,92

Наличие полосы поглощения в области  $1630\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие  $\text{C}=\text{N}$ -связи, группа полос поглощения в области  $1650\text{-}1720\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие  $\text{COO}$ - и  $\text{COOH}$ -групп, полосы поглощения  $3000\text{-}3400\text{ см}^{-1}$  характеризуют наличие  $\text{OH}$ -групп L-аскорбинового фрагмента.

Было обращено внимание, что при выдерживании смеси растворов L-аскорбиновой кислоты с аминокислотами под действием кислорода воздуха или окислителей растворы постепенно со временем окрашиваются в розовый, а затем в красный цвет с появлением новых максимумов поглощения в области 360 и 510 нм. За счет перехода эндиольной группировки в дикето-структуру и образованием сопряженной системы к изменению цвета смеси раствора L-аскорбиновой кислоты и аминокислот.

Схему этих химических превращений оснований Шиффа можно представить так:



Таким образом, впервые синтезирован и идентифицирован конечный продукт их взаимодействия-основание Шиффа.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Szent-Gyorgyi A.I. Biochem., 22, 1387 (1928); 24, 1886 (1970).  
 [2] Hokin F., Morgan J. // Biochem. J., 30, 1446 (1936).  
 [3] Сарыбаева Б.Д., Пищугин Ф.В. Квантово-химическая оценка реакционной способности витаминов С с азото-содержащими органическими соединениями. //Алма-Ата, том 3, №411, серия химии и химической технологии // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан.- С.165-168, 2015-г.  
 [4] Пищугин Ф.В., Сарыбаева Б.Д. Влияние среды на скорости взаимодействия L-аскорбиновой кислоты с аминокислотами.// Наука и новые технологии. Бишкек: 2006, №1, с.149-152.

#### REFERENCES

- [1] Szent-Gyorgyi A.I. Biochem., 22, 1387 (1928); 24, 1886 (1970).  
 [2] Hokin F., Morgan J. // Biochem. J., 30, 1446 (1936).  
 [3] Sarybaeva B.D., Pishchugin F.V. Quantum and chemical assailment of reactivity of redoxons with nitrogen compound organic compounds.// Alma-ata, volume 3, №411, series chemistry and technology. News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. P. 165-168, 2015. (in Russ.).  
 [4] Pishchugin F.V., Sarybaeva B.D. Effect of environment on the rate of interaction of L-ascorbic acid with amino acids. Science and New Technologies. 2006.№1. P. 149-152.(in Russ.).

#### L-АСКОРБИН ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ АМИНҚЫШҚЫЛДАРМЕН ӨЗАРА ӘРЕКЕТТЕСТІГІ

Б. Д. Сарыбаева<sup>1</sup>, Ф. В. Пищугин<sup>2</sup>, К. К. Эрнарзов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Талас мемлекеттік университеті, Қырғызстан,

<sup>2</sup>ҚР ҰҒА Химия және химиялық технология институты, Бішкек, Қырғызстан,

<sup>3</sup>Ресейлік Халықтар Достығы университеті, Мәскеу, Ресей

**Тірек сөздер:** L-аскорбин қышқылы, өзара әрекеттестік, Шиффа негіздемесі, ИК-спектроскопиясы, элементтік талдау.

**Аннотация.** Жұмыс L-аскорбин қышқылының аминқышқылдармен өзара әрекеттестігін зерттеуіне арналған. Жасалған өнімдердің физика-химиялық константалары анықталған.

Поступила 03.12.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 126 – 132

## THE METHOD OF CONSTRUCTING PHASE DIAGRAM OF THE SYSTEM POLYMER – SOLUTION

G. K. Shambilova<sup>1</sup>, Z. D. Abdykadyrova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Atyrau State University named after Dosmukhamedov, Kazakhstan,

<sup>2</sup>Kazakh National Pedagogical University named after Abai, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: shambilova\_gulba@mail.ru

**Keywords:** optical density, geometrical optics, diffusion, phase diagrams, interferometry, refractive index.

**Abstract.** It was considered the methodological bases and principles of constructing the phase diagrams of polymer - solvent. It is shown that the resulting interference pattern allows to explore the processes of diffusion of low-molecular solvent (or oligomer) into the polymer. When the concentration of enduring discontinuity at the phase boundary, the further penetration of the solvent into the polymer was stopped due to the limited solubility under certain experimental conditions. At the same time the construction of phase diagrams is possible using interferometric pictures. Determination of the concentration in the area of the phase boundary at different temperatures makes it possible to find the position of points on the phase diagram. Measurement jumping point for changing the optical density of the system is a classical method for determining the transition points in liquid systems, which is based on measuring the change in turbidity of the system under the allocation of a new phase in the form of heterogeneous particles in the region of the transition from solution to a two-phase system. Shown that this method is particularly important in establishing the temperature dependence of phase transitions in the system of polymer / solvent, depending on the rate of deformation. According to the observed effect of a change in the temperature dependence of the viscosity was judged on the achievement of the phase separation system.

УДК 541.64

## МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ ПОЛИМЕР – РАСТВОРИТЕЛЬ

Г. К. Шамбилова<sup>1</sup>, З. Д. Абдыкадырова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Атырауский государственный университет им. Х.Досмухамедова, Казахстан,

<sup>2</sup>Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** оптическая плотность, геометрическая оптика, диффузия, фазовые диаграммы, интерферометрия, показатель преломления.

**Аннотация.** Рассмотрены методические основы и принципы методов построения фазовых диаграмм систем полимер – растворитель. Показано, что полученная интерференционная картина позволяет исследовать процессы диффузии низкомолекулярного растворителя (или олигомера) в полимер. При претерпевании концентрацией скачка на фазовой границе, дальнейшее проникновение растворителя в полимер прекращалось из-за ограниченной растворимости при определенных условиях эксперимента. При этом построение фазовых диаграмм возможно с помощью интерферометрических картин. Определение концентрации в области фазовой границы при различных температурах дает возможность находить положение точек на фазовой диаграмме. Измерение точек перехода по изменению оптической плотности системы представляет собой классический способ определения точек перехода в жидких системах, который основан на измерении изменений мутности системы при выделении новой фазы в виде гетерогенных частиц в области перехода от раствора к двухфазной системе. Показано, что этот метод особенно важен при установлении зависимости

температур фазовых переходов в системах полимер/растворитель в зависимости от скорости деформации. По наблюдаемому эффекту изменения характера температурной зависимости вязкости судили о достижении точки фазового расслоения системы.

**Введение.** Известно, что одной из наиболее важных технологических и эксплуатационных характеристик полимерных систем является фазовое состояние и фазовая устойчивость. Во многом надежность изделий из полимерных материалов в эксплуатации, стабильность различных полимерных систем в технологических процессах определяется их термодинамической устойчивостью. Информацию об устойчивости системы дают диаграммы состояния, характеризующие температурно-концентрационную границу распада гомогенных систем на фазы [1-4]. Рассмотрим методические основы и принципы методов построения фазовых диаграмм систем полимер-растворитель.

**Интерферометрический метод.** В основе этого метода лежит хорошо известный принцип оптического клина [5]. Реализация этого принципа основана на том, что изменение плотности или в общем случае состава двухкомпонентной системы приводит к изменению абсолютного значения показателя преломления или оптической плотности. Это определяет скорость распространения оптических лучей. Используя стандартную оптическую аппаратуру, можно преобразовать эти изменения в соответствующие изменения освещенности фотоэкрана или воздействия на фоточувствительные материалы. Теоретические расчеты обработки изображения основаны на простейших законах геометрической оптики. В сущности, использование рассматриваемого принципа неразрывно связано с измерением скорости диффузии низкомолекулярного вещества в полимерной материал и равновесных состояний системы полимер/растворитель, достигаемых в результате взаимодиффузии в такой системе.

Рассмотрим краткое описание применения метода интерферометрии. Более подробные сведения можно найти в монографии [6].

В экспериментальной практике наиболее распространено применение интерферометрии, при которой применяют поляризационный интерферометр в варианте интерференционного микрометода, который основан на явлении многолучевой интерференции от двух поверхностей пластинки, образованной среды, причем исследуемый образец помещается между двумя стеклянными пластинками, образующими между собой клин с небольшим углом при вершине, порядка 2 градусов. Внутренние поверхности пластинок покрыты тонким слоем полупрозрачного металла с высоким показателем отражения. При прохождении пучка монохроматического света через «пластинку», образованную исследуемой средой переменной толщины возникает разность хода падающего и отраженного лучей. Это приводит к возникновению интерференционной картины, локализованной на поверхности клина. Такая картина состоит из чередующихся темных и светлых лучей.

Типичный пример наблюдаемой картины интерференции показан на рисунке 1.



Рисунок 1 – Пример типичной интерферограммы, получаемой при контакте полимера с низкомолекулярным растворителем. АБ – линия равной толщины. Г – низкомолекулярный растворитель, Д – полимер. Каждая полоса на фотографии – геометрическое место точек, для которых оптическая плотность клина одинакова

Оптическая картина с искривленными линиями одинаковой плотности характерна для двух-компонентных систем с изменяющимся (вследствие диффузии) показателем преломления, которые обозначим как  $n_1$  и  $n_2$ .

Изменение длины волны света  $\lambda$  при движении вдоль каждой полосы от одной компоненты системы к другой можно представить уравнением:

$$\lambda = \frac{n_1}{n} \left( \frac{n_1 - n}{n_1 - n_2} \right),$$

где  $n$  – это переменное значение показателя преломления при перемещении от одной точки среды к другой.

Для точек, расположенных на линиях равной толщины  $X$ , изменение оптической плотности определяется соотношением:

$$k\lambda = \Delta n X,$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности.

При этом  $X$  практически равен толщине образца. Поскольку угол клина очень невелик, и изменение толщины образца не превышает нескольких процентов.

Таким образом, зная хотя бы одно значение показателя преломления на интерференционной картине (а это могут быть значения крайних точек – полимера или растворителя) можно определить распределение показателя преломления во всей диффузионной зоне.

Далее, поскольку зависимость показателя преломления от концентрации в системе полимер/растворитель  $n(c)$  известна, можно достаточно точно рассчитать распределение концентрации по толщине диффузионной зоны.

Для новых исследуемых систем необходимо выполнение независимого эксперимента, в котором определяется зависимость  $n(c)$ . Для этого готовятся растворы со строго определенной концентрацией растворителя и на стандартном рефрактометре измеряются значения показателя преломления с высокой точностью, не хуже, чем  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ .

Экспериментальная техника, с помощью которой определяется интерференционная картина, описана в соответствующих руководствах [6].

Как следует из вышеизложенного интерференционная картина, получаемая в обсуждаемом методе, позволяет исследовать процессы диффузии низкомолекулярного растворителя (или олигомера) в полимер. При этом в зависимости от типа диффузионного процесса получают интерферограммы различного типа и внешнего вида [7, 8]. Наибольший интерес представляет случай, когда в области взаимодиффузии возникает фазовая граница – линия раздела, разделяющая область растворителя от области раствора полимера в данном растворителе, поскольку это позволяет построить концентрационную зависимость точек перехода. При этом возникает скачок на линии фазовой границы, отчетливо видной на рисунке 2.

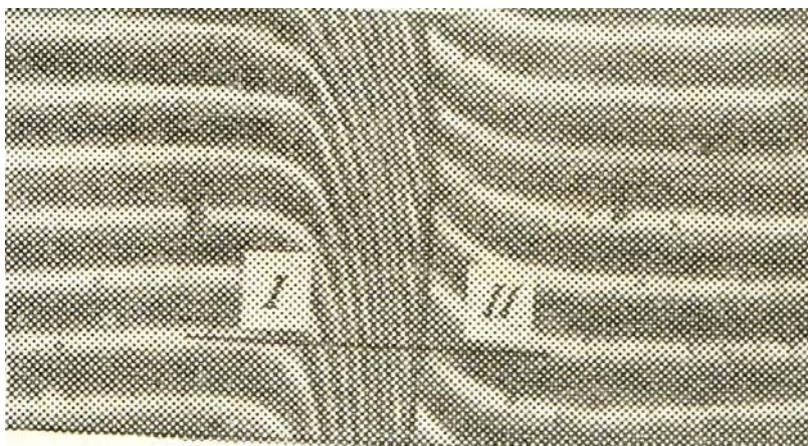


Рисунок 2 – Интерферограмма в зоне взаимодиффузии, демонстрирующая возникновение фазовой границы со скачкообразным изменением показателя преломления на границе чистый полимер/раствор (на правой границе картины при переходе к области II). I и II – различные фазы в системе

Отличие этой картины от интерферограммы, показанной на рисунке 1, состоит в том, что в предыдущем случае была представлена динамическая картина, когда происходил непрерывный процесс диффузии, и концентрация растворителя в полимере изменялась во времени. Во втором случае достигалась статическая картина, когда концентрация претерпевала скачок на фазовой границе, и дальнейшее проникновение растворителя в полимер прекращалось из-за ограниченной растворимости при данных условиях эксперимента. Именно во втором случае возможно построение фазовых диаграмм на основе интерферометрических картин. Для этого эксперимент проводится при различных температурах, поддерживаемых в диффузионных ячейках с ошибкой не более  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ . Определение концентрации в области фазовой границы при различных температурах дает возможность находить положение точек на фазовой диаграмме. Этот подход основан на существовании однозначного соответствия между кривой распределения концентрации по расстоянию в зоне взаимодиффузии и диаграммой состояния (рисунки 3).

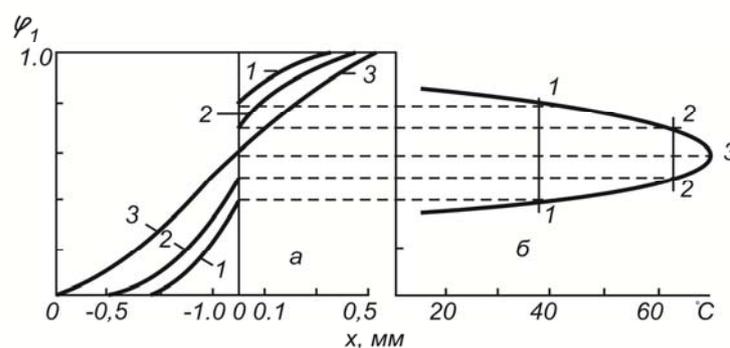


Рисунок 3 – Соответствие между кривыми распределения концентрации в зоне взаимодиффузии (а) и построенной на этом основании фазовой диаграмме (б). Кривые 1, 2 и 3 соответствуют различным температурам

Таким образом, оказывается возможность построить бинодаль на фазовой диаграмме.

**Измерения точек перехода по изменению оптической плотности системы.** Этот метод представляет собой классический способ определения точек перехода в жидких системах [9-13]. Он основан на измерении изменений мутности системы при выделении новой фазы в виде гетерогенных частиц в области перехода от раствора к двухфазной системе.

В таком варианте метода измерений мутности (или прозрачности) системы полимер/растворитель применяется сканирование по температуре с параллельным измерением оптической прозрачности раствора. Мутность растворов исследуемых полимеров в зависимости от температуры измеряется на спектрофотометре.

**Вискозиметрический способ определения точек перехода.** Этот метод определения точек перехода в системах полимер/растворитель, предложен в работах [14, 15], в дальнейшем получил развитие и применялся в работах [16-19]. Он особенно важен при установлении зависимости температур фазовых переходов в системах полимер/растворитель в зависимости от скорости деформации.

Физическим основанием этого метода является то, что зависимость вязкости от температуры определяется активационным механизмом течения [20]. Это положение справедливо для гомогенных систем, у которых активационные параметры монотонно изменяются с температурой. Однако в точке фазового превращения происходит резкое изменение активационных параметров, в частности, скачком изменяется активационный объем из-за образования гетерогенных частиц полимера с иммобилизованным в нем растворителе. Это приводит к скачкообразному изменению характера температурной зависимости вязкости, а именно энергии активации. Поэтому по наблюдаемому эффекту изменения характера температурной зависимости вязкости можно судить о достижении точки фазового расслоения системы (рисунок 4).

Как видно из рисунка 4, возможны, как минимум, две ситуации. При течении в гетерофазной области вязкость может оказаться постоянной (рисунок 4, а) из-за достижения атермического механизма деформирования и перехода от истинного течения к скольжению, либо в гетерофазной

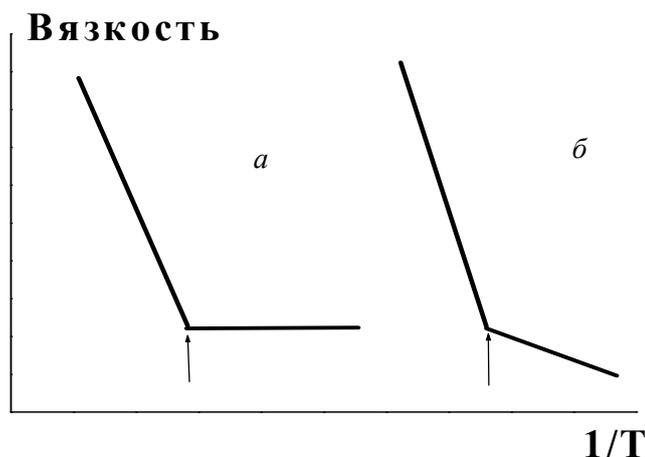


Рисунок 4 – Возможные случаи изменения вязкости в точке фазового перехода (эта точка указана стрелкой)

области возможность течения сохраняется (рисунок 4, б), но энергия активации течения резко изменяется из-за изменения активационного объема текущих единиц. В любом случае данные такого рода убедительно свидетельствуют о достижении точки фазового перехода.

Возможны также случаи экстремального изменения вязкости в точке фазового перехода.

Повторяя измерения такого рода для систем с различной концентрацией полимера (растворителя), можно получить значения температур переходов для различных систем и тем самым построить зависимость температуры в точках перехода от концентрации, т.е. фазовую диаграмму системы.

Позднее был развит оригинальный метод измерения точек перехода в деформируемой системе. Этот метод представляет собой комбинацию вискозиметрического и оптического метода и детально рассмотрен в работах [17, 18], где обсуждается вопрос о влиянии деформирования на положение точек перехода на фазовых диаграммах систем полимер/растворитель.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чалых А.Е., Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Герасимов В.К. Диаграммы фазового равновесия систем полистирол-полиметилметакрилат-стирол // Высокомолекул. соед., Сер. А.- 1996. - Т. 38, № 11. - С. 1888-1892.
- [2] Каждан М.В., Бакеев Н.Ф., Глуховской В.С. // Материалы IX Всесоюз. конф. по электронной микроскопии. - Москва, 1973. - С. 305.
- [3] Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971, 372 с.
- [4] Тагер А.А., Аникеева А.А., Андреева В.М., Вшивков С.А. Исследование растворов поливинилацетата, имеющих верхние критические температуры смешения // Высокомолекул. соед., Сер. Б.- 1972. - Т. 14, № 3.- С. 231-235.
- [5] Robinson R. Interferometric Studies in Diffusion. I. Determination of Concentration Distributions // Proc. Royal Soc. Ser. A.- 1950.- Vol. 204, № 1.- С. 339-359.
- [6] Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. - М.: Химия, 1979. – 303 с.
- [7] Дементьева О.В. Диссертация канд.хим.наук. - М., ИФХ РАН - 1998.
- [8] Чалых А.Е., Герасимов В.К., Вишневская И.А., Морозова Н.И. Фазовое равновесие растворов сегментированных полиуретанов // Высокомолекул. соед., Сер. А.- 1997. - Т. 39, № 9.- С. 1485-1491.
- [9] Андреева В.М., Тагер А.А., Каневец В.И., Глухих О.В., Выгодский Я.С., Виноградова С.В., Коршак В.В. Исследование растворимости и кристаллизации кардовых полиимидов в треххлористой сурьме // Высокомолекул. соед., Сер. А.- 1979. - Т. 21, № 10.- С. 2229-2234.
- [10] Иовлева М.М., Платонов В.А., Окрочмедлидзе Н.Н., Милькова Л.П., Пожалкин И.С., Иванова Н.А., Бандурян С.И., Волохина А.В., Папков С.П. Об образовании кристаллосольвата поли-п-фенилен-1,3,4-оксадиазола с серной кислотой // Высокомолекул. соед., Сер. Б.- 1981. - Т. 23, № 5.- С. 358-360.
- [11] Derham K.W., Goldsbrough J., Gordon M. Pulse-induced critical scattering (PLCS) from polymer solutions // Pure Appl.Chem.- 1974.- Vol. 38, No. 1-2.- P. 97-116.

- [12] Gordon M., Irvine P., Kennedy J.W. Phase diagrams and pulse-induced critical scattering // *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* - 1977. - Vol. 61. - P. 199-220.
- [13] Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем.- М.: Янус-К, 1998. – 216 с.
- [14] Куличихин С.Г., Авдеев Н.Н., Чалых А.Е., Малкин А.Я. Фазовые равновесия в системе поликапроамид-капролактан // *Высокомолекулярное соед., Сер. Б.* - 1978. - Т. 29, № 11. - С. 842-844.
- [15] Куличихин С.Г. Реологические закономерности образования линейных и сшитых полимеров. Дисс. доктор. хим. наук, НИИ им. Л.Я. Карпова.- М.- 1989.
- [16] Vshivkov S.A., Rusinova E.V. Influence of Mechanical Stresses on Critical Temperature of Polymer Solutions // *Proceedings of the III International Symposium on Supercritical Fluids. Strasbourg. France, 1994.* - V.3. - P. 353-358.
- [17] Шамбилова Г.К. Влияние сдвигового деформирования на фазовую устойчивость растворов полимеров (на примере растворов поливинилацетата) // *Вестник АИНГ, 2009.* - № 2(17). - С. 99-104.
- [18] Шамбилова Г.К. Вискозиметрия как метод определения точек фазового перехода в растворах полимеров // *Наука и образование Южного Казахстана. Сер. химия, хим.техн.* - 2010. - № 6(85). - С. 31-35.
- [19] Вшивков С.А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. – Свердловск: изд. УГУ, 1991.- 100 с
- [20] Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров.- М. Химия, 1977.- 438 с.

#### REFERENCES

- [1] Chalyh A.E., Prokopov N.I., Gritskova I.A., Gerasimov V.K. Diagrams of phase equilibrium systems polystyrene-polymethyl methacrylate-styrene // *Vysokomolekulyarnye. Port., Ser. A.* - 1996. - V. 38, № 11. - pp 1888-1892. (in Russ.).
- [2] Kazhdan M.V., Bakeev N.F., Glukhovskoy V.S. // *Materials IX all-union.conf.on electron microscopy.* - Moscow, 1973.- 305 pp. (in Russ.).
- [3] Papkov S.P. Physical and chemical bases of processing of polymer solutions. M.: Chemistry, 1971, 372 p. (in Russ.).
- [4] Tager A.A., Anikeeva A.A., Andreeva V.M., Vshivkov S.A. Investigation of solutions of polyvinyl acetate having an upper critical temperature of mixing // *Vysokomolekulyarnye. Port., Ser. B.* - 1972. - V. 14, № 3. - pp 231-235. (in Russ.).
- [5] Robinson R. Interferometric Studies in Diffusion. I. Determination of Concentration Distributions // *Proc. Royal Soc. Ser. A.* - 1950. - Vol. 204, № 1. - С. 339-359.
- [6] Malkin A.Ya., Chalyh A.E. Diffusion and polymer viscosity. Methods of measurement. - M.: Chemistry, 1979. - 303 p. (in Russ.).
- [7] Dementieva O.V. Thesis kand.him.nauk. - M., IPC RAS - 1998. (in Russ.).
- [8] Chalyh A.E., Gerasimov V.K., Vishnevskaya I.A., Morozova N.I. Phase equilibrium solutions of segmented polyurethane // *Vysokomolekulyarnye. Port., Ser. A.* - 1997. - V. 39, № 9. - pp 1485-1491. (in Russ.).
- [9] Andreeva V.M., Tager A.A., Kanevets V.I., Glukhih O.V., Vygodskiy Y.S., Vinogradova S.V., Korshak V.V. The study of solubility and crystallization carded polyimides antimony trichloride // *Vysokomolekulyarnye. Port., Ser. A.* - 1979. - V. 21, № 10. - pp 2229-2234. (in Russ.).
- [10] Iovleva M.M., Platonov V.A., Okromchedlidze N.N., Milkova L.P., Pozhalkin I.S., Ivanova N.A., Banduryan S.I., Volokhina A.V., Papkov S.P. On formation of crystal solvates poly-n-phenylene-1,3,4-oxadiazole with sulfuric acid // *Vysoko. Port., Ser. B.* - 1981. - V. 23, № 5. - pp 358-360. (in Russ.).
- [11] Derham KW, Goldsbrough J., Gordon M. Pulse-induced critical scattering (PLCS) from polymer solutions // *Pure Appl.Chem.* - 1974. - Vol. 38, No. 1-2. - P. 97-116.
- [12] Gordon M., Irvine P., Kennedy J.W. Phase diagrams and pulse-induced critical scattering // *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* - 1977. - Vol. 61. - P. 199-220.
- [13] Chalyh A.E., Gerasimov V.K., Mikhailov Y.M. Phase diagrams of polymer sistem.- M.: Janus-K, 1998. - 216 p. (in Russ.).
- [14] Kulichikhin S.G., Avdeev N.N., Chalyh A.E., Malkin A.Y. Phase equilibria in the system polycapraamide-caprolactam // *Vysokomolekulyarnye. Port., Ser. B.* - Moscow 1978 TA 29, № 11. - pp 842-844. (in Russ.).
- [15] Kulichikhin S.G. The rheology of the formation of linear and cross-linked polymers. Diss. doctor. chemical. Sciences, Research Institute. LY Karpova.- Moscow-1989. (in Russ.).
- [16] Vshivkov S.A., Rusinova E.V. Influence of Mechanical Stresses on Critical Temperature of Polymer Solutions // *Proceedings of the III International Symposium on Supercritical Fluids. Strasbourg. France, 1994.* - V.3. - P. 353-358. (in Russ.).
- [17] Shambilova G.K. Influence of shear deformation on the phase stability of the polymer solutions (for example, polyvinyl acetate solutions) // *Bulletin AING, 2009.* - № 2 (17) .- p. 99-104. (in Russ.).
- [18] Shambilova G.K. Viscometer as a method for determining the point of phase transition in polymer solutions // *Science and Education of South Kazakhstan. Ser.himiya, him.tehn.* - 2010. - № 6 (85) .- p. 31-35. (in Russ.).

[19] Vshivkov S.A. Methods of investigation of phase equilibria of polymer solutions. - Sverdlovsk izd.UGU, 1991.- 100 p. (in Russ.).

[20] Vinogradov G.V., Malkin A.Y. Rheology polimerov.- M. Chemistry, 1977.- 438 p. (in Russ.).

## ПОЛИМЕР-ЕРІТКІШТЕР ЖҮЙЕСІНІҢ ФАЗАЛЫҚ ДИАГРАММАЛАРЫН ҚҰРУ ӘДІСТЕРІ

Г. К. Шамбилова<sup>1</sup>, З. Д. Абдықадырова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Қазақстан,

<sup>2</sup>Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** оптикалық тығыздық, геометриялық оптика, диффузия, фазалық диаграммалар, интерферометрия, сыну көрсеткіші.

**Аннотация.** Полимер-еріткіштер жүйесінің фазалық диаграммаларын құрудың әдістемелік негізі мен әдістер қағидасы қарастырылған. Алынған интерференциялық көріністің төменгі молекулалы еріткіштің (немесе олигомердің) полимердегі диффузия процесін зерттеуге мүмкіндік беретіндігі көрсетілген. Фазалық шегіндегі қоюлануға ұшырау барысында еріткіштің полимерге әрі қарай енуі тәжірибенің белгілі бір жағдайында еріткіштің шектелуіне байланысты тоқтатылған. Сонымен қатар интерферометриялық көріністердің де көмегімен фазалық диаграммаларды құруға болады. Өртүрлі температурадағы фазалық шек саласындағы қоюлануды анықтау фазалық диаграммадағы нүктелердің орналасуын табуға мүмкіндік береді. Жүйенің оптикалық тығыздығының өзгерісі бойынша ауысу нүктелерін өлшеу сұйық жүйедегі ауысу нүктелерін анықтаудың классикалық тәсілін танытады. Бұл еріткіштің екіфазалы жүйесіне ауысу саласындағы гетерогенді бөлшектер түріндегі жаңа фазалар бөлінісіндегі жүйе бұлдырлығын өлшеуге негізделген. Өзгеру жылдамдығына байланысты полимер/еріткіш жүйелеріндегі фазалық ауысулар температурасының байланыстылығын орнатуда аталған әдістің маңызды екендігі көрсетілген. Тұтқырлық байланыстылығының температуралық сипатының бақыланған өзгерісінің әсері бойынша жүйенің фазалық қабаттасу нүктесіне қолжеткіздік деп айтуымызға болады.

*Поступила 03.12.2015г.*

## Юбилейные даты

---



**Сагат Жумагалиевич  
ЖУМАГАЛИЕВ**

Сагат Жумагалиевич Жумагалиев родился 17 декабря 1945 г. в селе Котьяевка Денгизского (ныне Курмангазинского) района Гурьевской (ныне Атырауской) области.

Трудовой путь начинал аппаратчиком 4-го разряда химического завода г. Гурьева после окончания ГПТУ № 13 по специальности «Аппаратчик химического производства» в 1964 г. В том же году поступил во Всесоюзный заочный политехнический институт в г. Москве. В 1967 г. Переходит на работу инженером в Институт химии нефти и природных солей АН КазССР в г. Гурьеве. Здесь начинается его трудовая деятельность ученого, где прошел путь от младшего научного сотрудника до заведующего лабораторией физико-химических методов исследования и после слияния с Институтом нефти и газа продолжает заниматься своей любимой работой.

С.Ж. Жумагалиев – известный ученый в области органической масс-спектрометрии. Работы С.Ж. Жумагалиева посвящены исследованиям масс-спектрометрических поведений производных пирана, тиопирана, пиперидина, адамантана, тиофена и алифатических дисульфидов при электронном ударе и имеют важное значение в области органической химии. Он успешно защитил кандидатскую диссертацию на тему «Масс-спектрометрические исследования некоторых азот-, кислород-, сера- и хлорсодержащих органических соединений, полученные на базе нефтяных углеводородов». Полученные масс-спектры вошли в базу данных масс-спектров информационно-поисковой системы Научно-технического центра химической информатики ордена Ленина СО АН СССР, г. Новосибирск (1989-1990 гг.)

В 1977 г. окончил Высшие государственные курсы повышения квалификации руководителей, инженерно-технических и научных работников по вопросам патентоведения и изобретательства (ВГКПК, свидетельство с отличием № 027891, г. Москва).

Наряду с научной деятельностью он читал лекции и обучал студентов азам масс-спектрометрии. За педагогическую деятельность ВАК РК присвоил ему ученое звание «Доцент».

С.Ж. Жумагалиев – член Всероссийского масс-спектрометрического общества (ВМСО, г. Москва, МГУ, химический факультет) с 2005 г., автор свыше 70 научных работ, в том числе 30 статей в журнале «Известия НАН РК», 6 авторских свидетельств СССР, 1 монография и 1 учебное пособие.

Заслуги С.Ж. Жумагалиева отмечены нагрудными знаками «Казахстан мунайына 100 жыл» (1999 г.) «Атыраускому институту нефти и газа 25 лет» и «Атыраускому институту нефти и газа 30 лет».

***Поздравляем Сагата Жумагалиевича с 70-летием, желаем ему доброго здоровья, дальнейших творческих успехов и семейного счастья.***

*Коллектив Атырауского института  
нефти и газа*

### МАЗМУНЫ

<i>Шоманова Ж.К., Сафаров Р.З., Носенко Ю.Г., Жұбанов К.А., Жұмақанова А.С.</i> Феррокорытпа өндірістің қалдықтар негізінде дайындалған катализаторлардың адсорбциялық қасиеттерге тасығыштың әсері.....	5
<i>Талғатов Э.Т., Жармағамбетова Ә.Қ.</i> Ауыспалы металл иондарымен полисахарид комплекстерінің координациялық параметрлерін анықтау.....	10
<i>Шоманова Ж.К., Сафаров Р.З., Носенко Ю.Г., Жұбанов К.А., Жұмақанова А.С.</i> Феррокорытпа өндірістің газды тазалау жүйесінің қалдықтардың адсорбциялық қасиеттерін БЭТ әдісімен зерттеу.....	17
<i>Жармағамбетова А.Қ., Тұмбаев Н.Ж., Джумекеева А.И., Берсүгіров К.С., Абдрахман Б.Х.</i> Кеңлік және Өзен кенорындарының сулы-мұнай эмульсиясын ыдырату.....	22
<i>Туктин Б.Т., Шаповалова Л.Б.</i> Молибденқұрамды катализаторларда табиғи газ бен метанды ароматты көмірсутектерге тотықтырмай конверсиялаудың механизмі.....	30
<i>Мансуров З.А., Тулепов М.И., Казаков Ю.В., Джубаникалиева А.Н., Байсейтов Д.А., Темирғалиева А.Н., Алан Б. Дальтон.</i> Темірбетонды блоктарды бұзу үшін газогенераторлық дефлаграционды пиротехникалық құрамды жасау.....	41
<i>Аппазов Н.О., Ахатаев Н.А., Джембаев Б.Ж., Барамысова Г.Т., Сапарова Г.Т., Туситова Ұ.С.</i> Тетрагидропиран және тетрагидротипираноқатарындағы оксифосфонаттардың өсімдік өсуін реттегіштік қасиеттерін зерттеу.....	48
<i>Байсейтов Д.А., Габдрашова Ш.Е., Тулепов М.И., Ақылбай А.К., Дәлелханұлы О., Есен Г.А., Қудьярова Ж.Б., Уалиев Ж. Р., Мансуров З.А.</i> Көмірді кен катализаторларымен модифицирлеу және олардың гидрогенизациядағы активтілігі.....	53
<i>Мансуров З.А., Тулепов М.И., Казаков Ю.В., Джубаникалиева А.Н., Байсейтов Д.А., Турсынбек С., Абдракова Ф.Ю., Есен Г.А., Мунасбаева К.К.</i> Жерасты өндіруіндегі таулы жыныстарды бұзу үшін нөлдік оттектік балансты химиялық газогенераторлар.....	61
<i>Байсейтов Д.А., Габдрашова Ш.Е., Ақылбай А.К., Дәлелханұлы О., Қудьярова Ж.Б., Сасықова Л.Р., Тулепов М.И., Мансуров З.А.</i> Пастатүзгіштердің қатысында көмірден сұйық отынды алу.....	67
<i>Тукибаева А.С., Богуслава Л., Табиш Л., Баешов А., Сатыбалдықызы Д.</i> Құрамында гуанидин және пиридин фрагменттері бар дисилоксанды анионды рецепторларды синтездеу.....	74
<i>Айнашова Ж.Ж., Қайралапова Г.Ж., Иминова Р.С., Жұмағалиева Ш.Н., Бейсебеков М.Қ.</i> Бентонит сазы және полиакриламид негізінде жиі тігілген композиттердің физика-химиялық қасиеттері.....	82
<i>Базарова А.Ж., Досбергенов Б.А., Қайралапова Г.Ж., Жұмағалиева Ш.Н., Бейсебеков М.Қ., Әбілов Ж.Ә.</i> Полиакрил қышқылы негізіндегі криогельдер синтезі және олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.....	87
<i>Бектұрсынова А.М., Иминова Р.С., Құдайбергенова Б.М., Бейсебеков М.Қ.</i> Поливинил спирті-бентонит сазы негізіндегі композициялық криогельдерді алу және қасиеттерін зерттеу.....	94
<i>Дюсебаева М.А., Жаймухамбетова Л.Б., Калугин С.Н., Ахметодова Ш.С.</i> Гетероциклді қатардың қанықпаған спирттерінегізіндегі эфирлердің синтезі.....	100
<i>Иванов С.И., Хусаин Б., Цыганков П.Ю., Худеев И.И., Меньшутина Н.В.</i> «Кремний диоксиді – көміртекті нанотүтіктер» функционалдық материал құру.....	105
<i>Дюсебаева М.А., Жеңіс Ж., Жаймухамбетова Л.Б., Ахметодова Ш.С.</i> 3-(Морфолинометил)-4-фенил-1Н-1,2,4-триазол-5(4Н)-тионның алкилдену реакциялары.....	109
<i>Шамбилова Г.К., Абдықадырова З.Д.</i> Алкилен хош иісті полимерлер мен сополимерлердің еру процесін зерттеу.....	114
<i>Сарыбаева Б.Д., Пищугин Ф.В., Эрназаров К.К.</i> L-аскорбин қышқылының аминқышқылдармен өзара әрекеттестігі.....	123
<i>Шамбилова Г.К., Абдықадырова З.Д.</i> Полимер-еріткіштер жүйесінің фазалық диаграммаларын құру әдістері.....	126

### Мерейтойлар

Сағат Жұмағалиұлы ЖҰМАҒАЛИЕВ.....	133
-----------------------------------	-----

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Шоманова Ж.К., Сафаров Р.З., Носенко Ю.Г., Жубанов К.А., Жумаканова А.С.</i> Влияние носителя на адсорбционные свойства катализаторов, приготовленных на основе отходов ферросплавного производства.....	5
<i>Талгатов Э.Т., Жармагамбетова А.К.</i> Определение координационных параметров полисахаридных комплексов с ионами переходных металлов.....	10
<i>Шоманова Ж.К., Сафаров Р.З., Носенко Ю.Г., Жубанов К.А., Жумаканова А.С.</i> Исследование адсорбционных свойств отходов системы газоочистки ферросплавного производства методом БЭТ.....	17
<i>Жармагамбетова А.К., Тумабаев Н.Ж., Джумекеева А.И., Берсугуров К.С., Абдрахман Б.Х.</i> Деэмульсация водонефтяных эмульсий месторождений Кенлык и Узень.....	22
<i>Туктин Б. Т., Шаповалова Л.Б.</i> Механизм неокислительной конверсии метана и природного газа в ароматические углеводороды на молибденсодержащих катализаторах.....	30
<i>Мансуров З.А., Тулепов М.И., Казаков Ю.В., Джубаникалиева А.Н., Байсейтов Д.А., Темирғалиева А.Н., Алан Б. Дальтон.</i> Разработка газогенераторного дефлаграционного пиротехнического состава для разрушения железобетонных блоков.....	41
<i>Аппазов Н.О., Ахатаев Н.А., Джембаев Б.Ж., Барамысова Г.Т., Сапарова Г.Т., Тусипова У.С.</i> Исследование рогрегулирующей активности оксифосфонатов тетрагидропиранового и тетрагидротиопиранового рядов.....	48
<i>Байсейтов Д.А., Габдрашова Ш.Е., Тулепов М.И., Акылбай А.К., Далелханулы О., Есен Г.А., Кудьярова Ж.Б., Уалиев Ж. Р., Мансуров З.А.</i> Модифицирование угля рудными катализаторами и их активность в гидрогенизации.....	53
<i>Мансуров З.А., Тулепов М.И., Казаков Ю.В., Джубаникалиева А.Н., Байсейтов Д.А., Турсынбек С., Абдракова Ф.Ю., Есен Г.А., Мунасбаева К.К.</i> Химические газогенераторы (ХГ) с нулевым кислородным балансом для разрушения горных пород в подземных выработках.....	61
<i>Байсейтов Д.А., Габдрашова Ш.Е., Акылбай А.К., Далелханулы О., Кудьярова Ж.Б., Сасыкова Л.Р., Тулепов М.И., Мансуров З.А.</i> Получение жидкого топлива из угля в присутствии пастообразователей.....	67
<i>Тукибаева А.С., Богуслава Л., Табиш Л., Баешов А., Сатыбалдыкызы Д.</i> Синтез дисилоксановых анионных рецепторов, содержащие гуанидиновые и пиридиниевые фрагменты.....	74
<i>Айнашова Ж.Ж., Кайралапова Г.Ж., Иминова Р.С., Жумағалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К.</i> Физико-химические свойства сильно сшитых композитов на основе бентонитовой глины и полиакриламида.....	82
<i>Базарова А.Ж., Досбергенов Б.А., Кайралапова Г.Ж., Жумағалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А.</i> Синтез криогелей на основе полиакриловой кислоты и исследование их физико-химических свойств.....	87
<i>Бектурсынова А.М., Иминова Р.С., Кудайбергенова Б.М., Бейсебеков М.К.</i> Получение и изучение свойств композиционных криогелей на основе поливинилового спирта-бентонитовой глины.....	94
<i>Дюсебаева М.А., Жаймухамбетова Л.Б., Калугин С.Н., [Ахметодова Ш.С.]</i> Синтез эфиров на основе ненасыщенных спиртов гетероциклического ряда.....	100
<i>Иванов С.И., Хусаин Б., Цыганков П.Ю., Худеев И.И., Меньшутина Н.В.</i> Создание функционального материала «диоксид кремния – углеродные нанотрубки».....	105
<i>Дюсебаева М.А., Женис Ж., Жаймухамбетова Л.Б., [Ахметодова Ш.С.]</i> Реакции алкилирования 3-(Морфолинометил)-4-фенил-1Н-1,2,4-триазол-5(4Н)-тиона.....	109
<i>Шамбилова Г.К., Абдыкадырова З.Д.</i> Исследование процесса растворения алкиленароматических полимеров и сополимеров.....	114
<i>Сарыбаева Б.Д., Пицугин Ф.В., Эрнараров К.К.</i> Взаимодействие L-аскорбиновой кислоты с аминокислотами.....	123
<i>Шамбилова Г.К., Абдыкадырова З.Д.</i> Методы построения фазовых диаграмм систем полимер – растворитель.....	126
<b>Юбилейные даты</b>	
Сагат Жумағалиевич ЖУМАҒАЛИЕВ.....	133

## CONTENTS

<i>Shomanova Zh.K., Safarov R.Z., Nosenko Yu.G., Zhubanov K.A., Zhumakanova A.S.</i> The effect of supports on adsorption properties of catalysts prepared from waste of ferroalloy production.....	5
<i>Talgatov E.T., Zharmagambetova A.K.</i> Determination of coordination parameters of transition metal complexes with polysaccharides.....	10
<i>Shomanova Zh.K., Safarov R.Z., Nosenko Yu.G., Zhubanov K.A., Zhumakanova A.S.</i> Research of adsorption properties of wastes from the gas purification system of ferroalloy production with the BET method.....	17
<i>Zharmagambetova A.K., Tumabayev N.Zh., Jumekeyeva A.I., Bersugurov K.S., Abdrahman B.H.</i> Demulsification of water-oil emulsion of Kenlyk and Uzenoil fields.....	22
<i>Tuktin B.T., Shapovalova L.B.</i> Nonoxidative conversion mechanism of methane and natural gas into aromatic hydrocarbons on molybdenum-containing catalysts.....	30
<i>Mansurov Z.A., Tulepov M.I., Kazakov Y.V., Djubanshkalieva A.N., Baiseitov D.A., Temirgalieva A.N., Alan B. Dalton.</i> Development of gas-generating deflagration pyrotechnic composition for the destruction of reinforced concrete blocks.....	41
<i>Appazov N.O., Ahataev N.A., Dzhiembaev B.Zh., Baramisova G.T., Saparova G.T., Tusipova U.S.</i> Research of growth-regulatory activity of oxyphosphonates tetrahydropyranic and tetrahydrothiopyranic series.....	48
<i>Baiseitov D.A., Gabdrashova Sh.E., Tulepov M.I., Akylbai A.K., Dalelhanuly O., Esen G.A., Kudyarova Zh.B., Ualiev Zh.R., Mansurov Z.A.</i> Modification of coal with ore catalysts and their activity in hydrogenation.....	53
<i>Mansurov Z.A., Tulepov M.I., Kazakov Y.V., Djubanshkalieva A.N., Baiseitov D.A., Tursynbek S., Abdrakova F.Y., Esen G.A., Munasbayeva K.K.</i> Chemical gas-generators (CG) with zero oxygen balance for destruction of rock in underground mines.....	61
<i>Baiseitov D.A., Gabdrashova Sh.E., Akylbai A.K., Dalelhanuly O., Kudyarova Zh.B., Sassykova L.R., Tulepov M.I., Mansurov Z.A.</i> Obtaining of liquid fuel from coal in the presence of paste formers.....	67
<i>Tukibayeva A.S., Łeska Bogusława, Tabisz Lukasz, Bayeshov A., Satybaldy D.</i> The synthesis of disiloxane anionic receptors, containing guanidinium and pyridinium moieties.....	74
<i>Ainashova Zh.Zh., Kairalapova G.Zh., Iminova R.S., Zhumagalieva Sh.N., Beysebekov M.K.</i> Physical and chemical properties of strongly cross-linked composite sorbents on the basis of bentonite clay and polyacrylamide.....	82
<i>Bazarova A.Zh., Dosbergenov B.A., Kairalapova G.Zh., Zhumagalieva Sh.N., Beysebekov M.K., Abilov Zh.A.</i> Synthesis of cryogels on the basis of polyacrylic acid and research of their physical and chemical properties.....	87
<i>Bektursynova A.M., Iminova R.S., Zhumagalieva Sh.N., Beysebekov M.K.</i> Obtaining composite cryosorbents based on polyvinyl alcohol-bentonite clay and analyzing their properties.....	94
<i>Dyusebaeva M.A., Zhaimuhambetova L.B., Kalugin S.N., Akhmedova Sh.S.</i> Synthesis of ethers based on unsaturated alcohols of heterocyclic series.....	100
<i>Ivanov S.I., Tsigankov P.U., Hudeev I.I., Menshutina N.V.</i> Creating a composite material "silicon dioxide – carbon nanotubes".....	105
<i>Dyusebaeva M.A., Jenis J., Zhaimuhambetova L.B., Akhmedova Sh.S.</i> Alkylation and acylation reactions of 3-(morpholinomethyl)-4-phenyl-1 <i>h</i> -1,2,4-triazole-5(4 <i>h</i> )-thione.....	109
<i>Shambilova G.K., Abdykadyrova Z.D.</i> Study of the process of dissolving of alkylaromatic polymers and copolymers.....	114
<i>Sarybaeva B.D., Pishchugin F.V., Ernazarov K.K.</i> Interaction of L-ascorbic acid with amino acids.....	123
<i>Shambilova G.K., Abdykadyrova Z.D.</i> The method of constructing phase diagram of the system polymer – solution.....	126

## Anniversaries

Sagat Zhumagalievich ZHUMAGALIEV.....	133
---------------------------------------	-----

## **Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan**

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct ([http://publicationethics.org/files/u2/New\\_Code.pdf](http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf)). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

[www.nauka-nanrk.kz](http://www.nauka-nanrk.kz)

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

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

Подписано в печать 18.12.2015.

Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

8,7 п.л. Тираж 300. Заказ 6.