

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**

1 (409)

**ҚАҢТАР – АҚПАН 2015 ж.
ЯНВАРЬ – ФЕВРАЛЬ 2015 г.
JANUARY – FEBRUARY 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 **Газалиев А.М.**, хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары), хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пралиев К.Д.**, хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр.мүшесі **Башов 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:

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

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

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

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-526X

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

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

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

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

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

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

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

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 5 – 8

UDK 547.7/8

**INTRAMOLECULAR HETEROCYCLIZATION OF HYDRAZIDE
N-ANABASINIL ACETIC ACID DERRIVATIVES****S. D. Fazylov¹, O. A. Nurkenov¹, Zh. B. Satpayeva¹, A. K. Svidersky²,
A. N. Zhakupova², D. K. Makenov³, M. Z. Muldakhmetov¹**¹Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan,²Innovative University of Eurasia, Pavlodar, Kazakhstan,³Academician E. A. Buketov Karaganda State University, Karaganda, Kazakhstan.

E-mail: iosu8990@mail.ru, nurkenov_oral@mail.ru, satpaeva_zh@mail.ru

Key words: anabasine, hydrazide, 1,3,4-oxadiazole, thiosemicarbazide, 1,2,4-triazole-3-thione.

Abstract. The results of studying the reaction of hydrazide N-anabasinil acetic acid with orthoformic ether and various isothiocyanates are given. There were studied influence of various factors (temperature, reaction time and the ratio of reactants) to possible formation mechanisms of 1,2,4-triazole-3-thionic and allyl(phenyl)thiosemicarbazides derivatives of hydrazide N-anabasinil acetic acid. It was found that by acidifying the aqueous alkaline solutions of allyl(phenyl)thiosemicarbazides derivatives of hydrazide N-anabasinil acetic acid, they readily undergo intramolecular heteroring with creation of 4-allyl(phenyl)-5-anabasinomethyl-1,2,4-triazole-3-thiones. The obtained compounds are very promising in terms of studying the antibacterial properties. Composition and structure of the new obtained compounds are proved by elemental analysis and ¹H NMR spectroscopy.

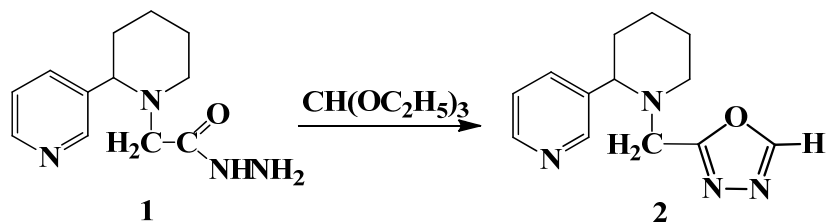
Promising model compounds in the search for new biologically active compounds are derivatives of hydrazine [1]. Hydrazine and its derivatives have been known since the early twentieth century as easily accessible physiologically active substances broad spectrum having antimicrobial, anti-tuberculosis, antiviral, anti-tumor and other types of activity at a relatively low toxicity. [2] Organic derivatives of hydrazine are studied in different schools of organic chemistry. Known to date information on the methods of synthesis of compounds based on hydrazides suggests the possibility of getting on their basis of biologically active substances and practically useful.

Hydrazides – are a reactive nucleophilic agents and which are able to react with various electrophilic reagents to form a large number of various substances. Thus, they react with carboxylic acids, acid chlorides, anhydrides, esters, alkyl halides (aryl), aldehydes and ketones to easily align with the unsaturated compounds to form various nitrogen-containing heterocycles [3, 4].

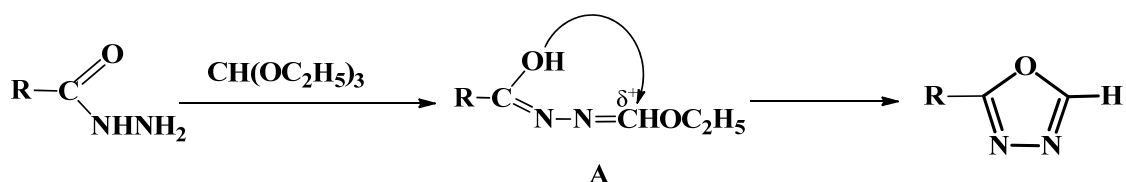
Anabasine fragment is known, still attracts the attention of synthetic chemists involved in the synthesis and the search for new insecticides and antibacterial agents [5]. Among the various derivatives of anabasine the compounds with high aphicidal [6], antimicrobial [7], antitrichofitoze [8] and other properties had been found. Combining in a single molecule hydrazide and anabasine fragments may lead to increased or the appearance of a new kind of bioactive actions.

In order to further modify the hydrazide N- anabasinil acetic acid (1), as well as attempts to produce on its basis 1,3,4-oxadiazole was held with its condensing orthoformic ester. The starting hydrazide N-anabasinil acetic acid (I) was prepared as described [9]. Orthoformic ester is widely used in organic chemistry for the synthesis of various heterocyclic systems [10]. In particular, in [11] work described the using of orthoformic ester in the synthesis of 1,3,4-oxadiazoles from the carboxylic acid hydrazides.

The formation of 2-substituted 1,3,4-oxadiazole (2) occurs by reacting the hydrazide N-anabasinil acetic acid (1) with a threefold amount of orthoformic ester by refluxing the reaction mixture during 25 hours according to the following scheme:



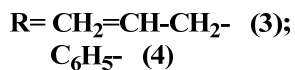
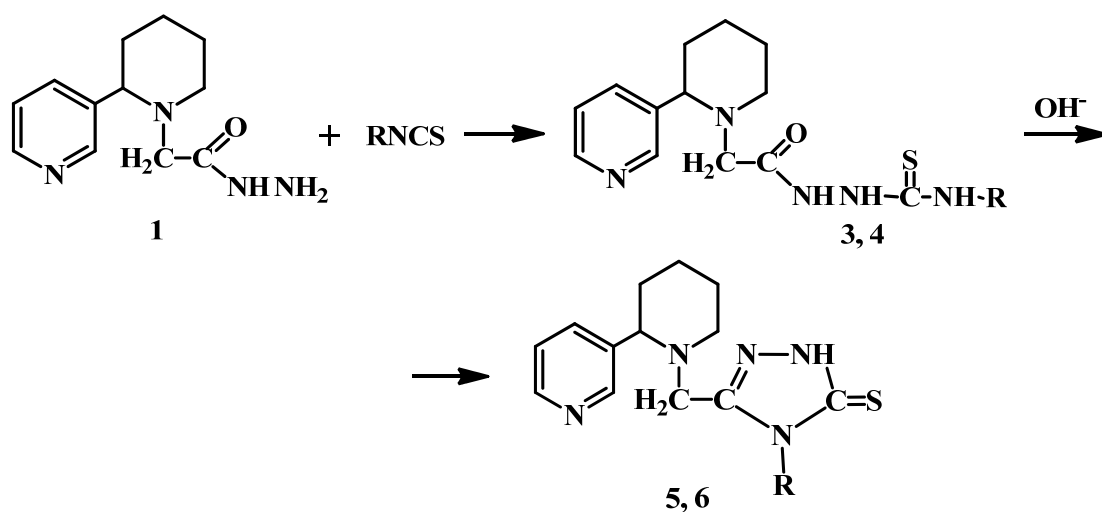
It is shown that the formation of 2-substituted 1,3,4-oxadiazole (2) is probably proceeds through the formation of intermediate (A) when attached to the ester reactant β -atom hydrazo-group, cleavage of two molecules of ethyl alcohol and passing hydrogen atom from α -nitrogen the same group on the carbonyl oxygen. This reaction center intermediate for further transformation is positively charged carbon atom in the azo-methine group. Thus, the carbonyl carbon atom of the intermediate (A) is preferable to attack the center of the reaction of nucleophilic reagent - the oxygen atom of the hydroxyl group and subsequent cyclization of the passage to form a five-membered product (2).



The compound 2-(anabasinil)methyl-1,3,4-oxadiazole (2) is a milky powder substance soluble in various solvents.

The composition and structure of 2-(anabasinil)methyl-1,3,4-oxadiazole (2) were confirmed by elemental analysis, IR- and ^1H NMR-spectroscopy.

In continuation of research by the modification hydrazide of N-anabasinil acetic acid (1) we have performed the synthesis of allyl(phenyl)thiosemicarbazide derivatives (3, 4), by reacting the hydrazide of N-anabasinil acetic acid (1) with allyl(phenyl)isothiocyanates in ethanol yields with 55% and 74%. Cyclization of thiosemicarbazide derivatives (3, 4) was carried out in an aqueous alkaline medium by heating the reaction to 80-85°C. In the presence of an alkali N-allyl (phenyl)thiosemicarbazides of N-anabasinil acetic acid (3, 4) further by acidifying we have formed 4-allyl(phenyl)-5-anabasinemethyl-1,2,4-triazole-3-thiones (5, 6).



The synthesized compounds (5, 6) are white crystalline solids, soluble in many polar and nonpolar organic solvents.

The composition and structure of the synthesized compounds (5, 6) were confirmed by IR- and ^1H NMR-spectroscopy.

In the ^1H NMR-spectrum of compound (4) all protons match the expected values of the chemical shifts. NH-protons of thiosemicarbazide fragment appear like widened and narrow singlet at 9.8 ppm, 4.10 ppm and 13.72 ppm. Protons of anabasine fragment appear in the expected regions of the spectrum. The analysis of the ^1H NMR-spectrum of 4-phenyl-5-anabasine methyl-1,2,4-triazole-3-thione (6) shows that the protons of the piperidine and pyridine rings are shown in their characteristic spectral region. Methylene protons H^6 , H^7 , H^8 of the piperidine ring are shown in the multiplet at 1.20-1.65 ppm. Methine proton H^5 triplet appears not in its typical area of about 3.02 ppm, and in a stronger field at 2.96 ppm. Pyridine ring protons H^1 and H^3 are shown like doublet at 8.36 ppm and 7.28 ppm, the protons H^2 and H^4 , respectively doublet-doublet and a singlet at 7.07 ppm and 8.14 ppm. Protons of the phenyl ring resonate in a weak field at 7.54-7.56 ppm, as a multiplet complex. Thioamide N-H proton of triazole ring is shown in a rather narrow singlet downfield region of the spectrum at 13.73 ppm.

The main physico-chemical characteristics and the elemental analysis of the synthesized compounds (2-6) are shown in Table.

Physico-chemical constants, elemental analysis of the synthesized compounds (2-6)

Comp.	Yield, %	$T_{\text{m.p.}}$, °C	Found, %			Empirical Formula	Calculated, %		
			C	H	N		C	H	C
2	34	180-181	64,22	6,85	23,10	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$	63,91	6,60	22,93
3	55	146	57,91	7,25	21,35	$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{OS}$	57,63	6,95	21,00
4	74	100-102	61,98	6,55	19,19	$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{OS}$	61,76	6,27	18,95
5	85	111-113	61,20	6,98	22,48	$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{S}$	60,92	6,71	22,20
6	40	135-136	65,19	6,28	20,12	$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{S}$	64,93	6,02	19,93

Thus, we have obtained on base of hydrazide N-anabasinil acetic acid some 1,3,4-oxadiazole and 1,2,4-triazole-3-thiones in very promising biologically activity.

REFERENCES

- [1] Grekov A.P. Organic chemistry of hydrazine. K: Technology, **1966**. 235 p.
- [2] Colla V.E., Berdinskiy I.S. Pharmacology and Chemistry of hydrazine derivatives. Yoshkar-Ola: Mari Book Publishers, **1976**. 260 p.
- [3] Pal'm V.A. Introduction to theoretical organic chemistry. M.: Higher School, **1974**. 346 p.
- [4] Mashkovskiy M.D. Drugs. M.: New Wave, **2007**. 1206 p.
- [5] Sadykov A.S. Chemistry alkaloids Anabasis Aphilla. Tashkent, **1950**. 160 p.
- [6] Gazalieyv A.M., Zhurinov M.Zh., Tilyabaev Z., Mukanova K.D., Dyusambaev S.A. *CNC*, **1989**. 4. 584 p.
- [7] Inoyatova D.A., Chichibabin reaction among some dipyrindine: thesis abstract of Cand. of *Chem. Sciences*. Tashkent, **1971**. 25 p.
- [8] Zhurinov M.Zh., Gazalieyv A.M., Fazylov S.D., Ibraeyv M.K. Thioderivatives alkaloids: methods of synthesis, structure and properties. A: Glasir, **2006**. 220 p.
- [9] Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Kulakov I.V., Musina L.A. Alkaloid anabasine and its derivatives. Karaganda: Glasir, **2010**. 224 p.
- [10] Mezheryt'skiy V.V., Olehnovich E.P., Luk'yanov S.M., Dorofeenko G.N. Orthoesters in organic synthesis. P: Publ. house of Rostov University, **1976**. 176 p.
- [11] Nesynov E.P., Grekov A.P. Chemistry of 1,3,4-oxadiazole derivatives. RCR, **1964**. T. 33. 10. 1184 p.

Н-АНАБАЗИНИЛСІРКЕ ҚЫШҚЫЛЫ ГИДРАЗІДТІ ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ ІШКІМОЛЕКУЛАЛЫҚ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯСЫ

С. Д. Фазылов¹, О. А. Нүркенов¹, Ж. Б. Сәтбаева¹, А. К. Сви́дерский²,
А. Н. Жақыпова², Д. К. Мәкенов³, М. З. Молдахметов¹

¹Қазақстан Республикасының Органикалық синтез және көмірхимия институты,

²Инновациялық Еуразия университеті, Павлодар, Қазақстан,

³Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды, Қазақстан

Тірек сөздер: анабазин, гидразид, 1,3,4-оксадиазол, тиосемикарбазид, 1,2,4-триазол-3-тион.

Аннотация. Мақалада N-анабазинилсірке қышқылы гидразидінің ортоқұмырска эфирі мен әртүрлі изотиоцианаттармен әрекеттесу реакцияларын зерттеу нәтижелері келтірілген. N-Анабазинилсірке қышқылы гидразидінің 1,2,4-триазол-3-тионды және аллил(фенил)тиосемикарбазидті туындыларының түзілуі мүмкін механизмдеріне әр түрлі факторлардың (температура, реакция уақыты мен реагенттер қатынасының) әсерлері зерттелген. N-анабазинилсірке қышқылының аллил(фенил)тиосемикарбазидті туындыларының ерітінділерін қышқылдатқанда, олар ішкі молекулалық циклденуге оңай түсіп, 4-аллил(фенил)-5-анабазинометил-1,2,4-триазол-3-тиондар түзетіні анықталды. Алынған жаңа заттар бактерияларға қарсы қасиеттерді зерттеуде қызығушылық тудыруы мүмкін. Алынған заттардың құрамы мен құрылысы элементті анализ бен ЯМР¹H-спектроскопия әдістері арқылы дәлелденді.

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИДА N-АНАБАЗИНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

С. Д.Фазылов¹, О. А. Нуркенов¹, Ж. Б. Сатпаева¹, А. К. Сви́дерский²,
А. Н. Жакупова³, Д. К. Макенов³, М. З. Мулдахметов¹

¹Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан,

²Инновационный Евразийский университет, Павлодар, Казахстан,

³Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Казахстан

Ключевые слова: анабазин, гидразид, 1,3,4-оксадиазол, тиосемикарбазид, 1,2,4-триазол-3-тион.

Аннотация. Приведены результаты исследования реакции взаимодействия гидразида N-анабазинилуксусной кислоты с ортомуравьиным эфиром и различными изотиоцианатами. Изучено влияния различных факторов (температуры, времени реакции и соотношения реагентов) на возможные механизмы образования 1,2,4-триазол-3-тионового и аллил(фенил)тиосемикарбазидного производных гидразида N-анабазинилуксусной кислоты. Установлено, что при подкислении водно-щелочных растворов аллил(фенил)тиосемикарбазидных производных N-анабазинилуксусной кислоты, они легко подвергаются внутримолекулярной гетероциклизации с образованием 4-аллил(фенил)-5-анабазинометил-1,2,4-триазол-3-тионов. Полученные вещества являются весьма перспективными в плане изучения антибактериальных свойств. Состав и строение полученных новых соединений доказаны элементным анализом и ЯМР¹H-спектроскопией.

Поступила 05.02.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 9 – 14

UDK 547.7/8

**SYNTHESIS, CHEMICAL TRANSFORMATIONS AND
ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF SOME THIOSEMICARBAZIDES
OF *o*- AND *p*-HYDROXYBENZOIC ACID**

**O. A. Nurkenov¹, S. D. Fazylov¹, T. S. Zhivotova¹, Zh. B. Satpayeva¹,
S. B. Akhmetova², Zh. Zh.Kurmanbayeva², G. K. Karipova¹, A. Zh. Isayeva¹**

¹Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of of the Republic of Kazakhstan,

²Karaganda State Medical University, Kazakhstan, Karaganda.

E-mail: nurkenov_oral@mail.ru, iosu8990@mail.ru, satpaeva_zh@mail.ru

Key words: isothiocyanates, thiosemicarbazide, hydroxybenzoic acid, 1,2,4-triazol-5(4H)-thione, biological activity.

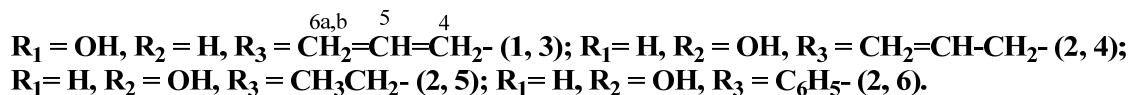
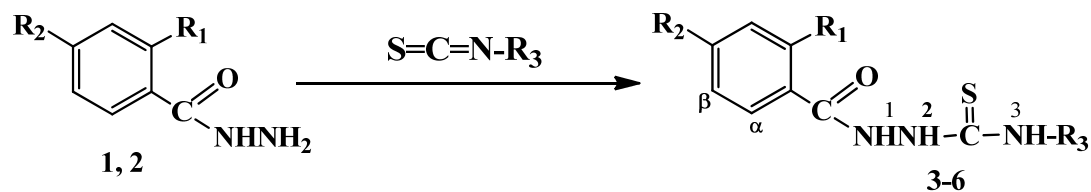
Abstract. The article describes information about synthesis of various thiosemicarbazide compounds obtained by reacting hydrazines of *o*- and *p*-hydroxybenzoic acids with various isothiocyanates and potassium thiocyanate. The optimal conditions for the reaction of glycosyl isothiocyanate with studied hydrazides were suggested. Intramolecular heterocyclisation of obtained thiosemicarbazide derivatives into 1,2,4-triazole-5(4H)-thiones was performed. It was found the expression and moderately expressed antimicrobial activity of the synthesized compounds. Composition and structure of the new obtained compounds were proved by elemental analysis and ¹H NMR spectroscopy.

At present time, the searching of chemical compounds having antibacterial activity is carried out on the basis of certain scientific principles and quantitative approaches that predicted structure of the compounds and lead, in essence, their purposeful synthesis. In the development of scientific researches in this area several trends can be traced, one of which is the introduction to the structure of the desired molecule pharmacophore fragments. Such fragments include thiosemicarbazide and hydrazide groups, and many of its derivatives [1-3]. It is also known that thiosemicarbazide derivatives have a wide range of biological activities: anticonvulsant, hypoglycaemic, anti-inflammatory and antibacterial [4, 5]. So, tibon (tioatsetazon or para-thiosemicarbazone *p*-acetaminobenzaldehyde), developed more in the laboratory of AUSRICP under the guidance of corr. AMS USSR G.N. Pershin, was one of the first antiviral drugs thiosemikarbazide fragment [5]. Thiosemicarbazide derivatives have become common among tuberculostatics [6-8].

In this regard, we are interested to synthesize new derivatives based on thiosemicarbazide hydrazides of *o*- and *p*-hydroxybenzoic (salicylic and nipagin) acids and studying their biological properties for the presence of antimicrobial activity. Special attention in this regard deserves hydrazide of salicylic acid derivatives, which are widely used as antipyretic, antirheumatic, anti-inflammatory, analgesic and anti-TB agents [4, 5]. Initial hydrazides (1, 2) were obtained hydrazinolysis methyl salicylate and nipagin (methyl ester of *o*- and *p*-hydroxybenzoic acid).

Joining hydrazides to various isothiocyanates is one of the most convenient methods for the synthesis of substituted thiosemicarbazide, which are of great interest not only in terms of the possible studying biological activity, but also are the starting synthons for the synthesis based on these pharmacologically important nitrogen-containing heterocycles. Thus, [9] we have described the synthesis of allyl(phenyl)thiosemicarbazide of N-morpholinyl acetic acid, and the possibility of its cyclization of 1,2,4-triazol-3(4H)-thione.

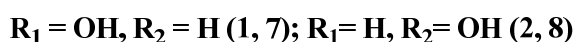
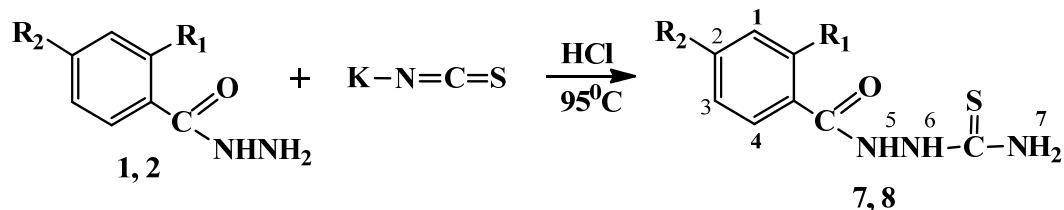
In continuation of our research and expand the arsenal of new biologically active compounds, we carried out the reaction of nucleophilic addition of hydrazides of *o*- and *p*-hydroxybenzoic acid (1, 2) to allylisothiocyanate. The reaction is carried out in an alcoholic medium at equimolar ratios of reagents according by the scheme:



In the IR-spectrum of the synthesized compounds (3-6) was shown the absorption band at 1330-1310 cm^{-1} , characteristic for the group -NH-CS thiosemicarbazide fragment of the absorption band of the amide group C(O)NH appear in the region 1690-1675 cm^{-1} and -NH-group in the 3390-3360 cm^{-1} .

In the ^1H NMR-spectrum allylthiosemicarbazide of *p*-hydroxybenzoic acid (4) signals α and β aromatic ring protons found in weak fields: a doublet H_α at 7.78 ppm ($J_{H_\alpha H_\beta} = 8.7$ Hz) and a doublet H_β at 6.81 ppm. Aromatic hydroxyl proton was shown singlet at 10.09 ppm. Amide and thioamide N-H protons are also written out in weak fields in the form of three singlets in 10.06 ppm (H_1), 9.25 ppm (H_2) and 8.2 ppm (H_3). Methine proton H_5 of vinyl fragment appears as a complex of multiplet at region of 5.82 ppm. Methylene protons H_{6a} and H_{6b} the same vinyl fragment manifest two doublets at region of 5.04 ppm and 5.14 ppm with constant spin-spin interaction $J_{H_{6a}H_{6b}} = 17.27$ Hz. Methylene protons NCH_2 -fragment are shown in 4.09 ppm a broadened triplet.

In order to obtain new thiosemicarbazide derivatives we were also synthesized mono substituted thiosemicarbazide derivatives by reacting the corresponding hydrazide of *o*- and *p*-hydroxybenzoic acid (1, 2) with potassium thiocyanate according by the scheme:



The reaction was performed in a dilute solution of hydrochloric acid at 95°C during 4 hours. The main physico-chemical characteristics and the elemental analysis of the synthesized compounds (3-8) are shown in Table 1.

Table 1 – Physico-chemical constants, elemental analysis of the synthesized compounds (3-8)

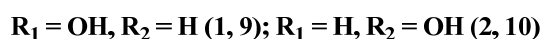
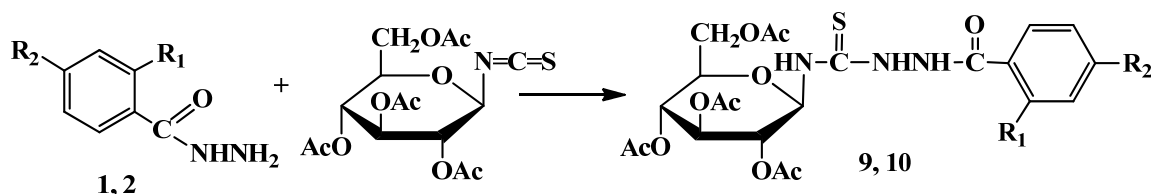
Comp.	Yield, %	$T_{m.p.}, ^\circ\text{C}$	Found, %			Empirical Formula	Calculated, %		
			C	H	N		C	H	N
3	85.0	213-215	52.84	5.72	16.96	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	52.57	5.21	16.72
4	53.0	215-216	52.90	5.80	17.12	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	52.57	5.21	16.72
5	76.0	220-221	50.47	5.69	17.45	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	50.19	5.48	17.15
6	52.3	190-191	58.64	4.73	16.35	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	58.52	4.56	16.17
7	84.0	217-218	45.67	4.55	20.12	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	45.49	4.29	19.89
8	52.0	219-220	45.86	4.49	19.98	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	45.49	4.29	19.89
9	96.0	136-137	48.95	5.43	7.95	$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{S}$	48.79	5.03	7.76
10	57.0	145-146	49.11	5.45	8.10	$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{S}$	48.79	5.03	7.76
11	73.3	210-212	54.43	5.34	18.95	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS}$	54.28	5.01	18.65
12	93.0	292-293	62.64	4.26	15.51	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS}$	62.44	4.12	15.32
13	90.0	162-163	56.78	4.86	17.93	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS}$	56.63	4.75	17.75

In the IR-spectrum of the thiosemicarbazide of *o*- and *p*-hydroxybenzoic acid (7, 8) there are absorption bands of stretching vibrations NH₂ group in the 3305-3240 cm⁻¹. In the 1660 cm⁻¹ and 1270 cm⁻¹ contains a carbonyl absorption bands (C=O) and thiocarbonyl (C=S) groups, respectively.

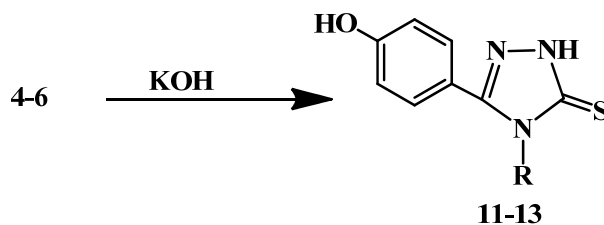
In the analysis ¹H NMR-spectrum of the compound (8) there are some characteristic signals of aromatic protons of the ring. Thus, the signals of aromatic protons H₁ - H₄ found in weak fields: a doublet H₁ at 6.89 ppm, H₂ triplet at 7.42 ppm, doublet H₃ at 6.93 ppm, H₄ doublet at 7.81 ppm. Aromatic hydroxyl proton singlet was shown at 9.42 ppm. Amide and thioamide N-H protons are shown in the form of three singlets in 11.89 ppm (H₅), 10.52 ppm (H₆) and 7.9 ppm (H₇).

As it is known, glycosyl isothiocyanates play an important role in carbohydrate chemistry, as synthons in the synthesis of various biologically active compounds [10]. Furthermore, it is known that the introduction of carbohydrate residues in the structure of biologically active substances lead to an increase in their solubility in water and a dramatic reduction in toxicity [11, 12].

In this connection, the condensation of hydrazides (1, 2) with 1-deoxy-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl isothiocyanate, obtained *in situ* from tetra-O-acetyl-α-D-glucopyranosyl bromide and lead thiocyanate were synthesized corresponding acetylated glycosyl derivatives containing thiosemicarbazide *o*- and *p*-hydroxybenzoic acid (9, 10), potentially possessing biological activity.



Thiosemicarbazides are polyfunctional compounds; they can be used to generate a variety of heterocycles. Thus, the obtained boiling thiosemicarbazides (1-3, 4-6) with potassium hydroxide in aqueous solution for 2 hours and then acidified with acetic acid leads to novel cyclic products - 4-alkyl-3-(4-hydroxyphenyl)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-thione (4-6, 11-13).



The synthesized compounds (11-13) are white crystalline solids readily soluble in polar organic solvents.

In the IR-spectrum of the obtained new triazoles (11-13) no absorption band characteristic of an amide carbonyl (C=O) and in the region 1272 cm⁻¹ absorption band is present to a thiocarbonyl group (C=S).

In the analysis of the ¹H NMR-spectrum of compound (12) the proton signals characteristic of the aromatic ring had observed. So, α and β signals of protons of the aromatic ring at 7.48 ppm prescribed ($J_{\text{H}\alpha\text{H}\beta}$ 8.6 Hz) and 6.93 ppm as two doublets respectively. In a weak field prescribed aromatic hydroxyl proton signals at 9.10 ppm and thioamide N-H proton at 13.79 ppm in the form of a small two broad singlet. Proton signals of the methyl group resonate at 1.15 ppm (J_{HH} 7.1 Hz) as a triplet and methylene group at 4.01 ppm (J_{HH} 7.2 Hz) as a quartet.

Physico-chemical constants, elemental analysis of the synthesized triazoles (11-13) are presented in Table 1.

In order to detect among synthetic derivatives of substances with a pronounced biological activity, the primary screening were conducted tests of compounds 3, 4, 7, 9 for antimicrobial activity against Gram-positive (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*) and gram-negative (*Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*) strains by diffusion agar. Preparations comparison - gentamicin for bacteria and fungi to

nystatin. The antimicrobial activity of the compounds 3, 4, 7, 9 assessed by growth inhibition zone diameter of the test strains (mm). As a result of bioscreening it was found that the investigated compounds (3) show pronounced activity against Gram-positive strains (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*) (Table 2). Compounds (4), (7) and (9) exhibit moderate antibacterial activity, expressed as only against Gram-positive (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*) strain. Compounds (3) and (9) show moderately pronounced activity against gram-negative strains *Escherichia coli* and yeast fungus *Candida albicans*. Table 2 shows the numerical values of the diameters of zones of growth inhibition of test-strains (mm).

Table 2 – Information about antimicrobial activity test samples (3, 4, 7, 9)

Compound	<i>S. aureus</i> 505	<i>Bacillus</i> <i>Subtilis</i>	<i>Pseudomonas</i> <i>aeruginosa</i>	<i>E. coli</i> M-17	<i>Candida</i> <i>Albicans</i>
3	24 ± 0.1	26 ± 0.1	14 ± 0.2	20 ± 0.1	18 ± 0.2
4	18 ± 0.1	20 ± 0.1	–	14 ± 0.1	11 ± 0.3
7	20 ± 0.1	20 ± 0.2	–	11 ± 0.2	–
9	23 ± 0.2	22 ± 0.1	–	17 ± 0.1	16 ± 0.1
Gentamicin	26 ± 0.1	24 ± 0.1	24 ± 0.1	23 ± 0.2	–
Nystatin	–	–	–	–	22 ± 0.1

Note: "-" - a zone of growth inhibition is absent. The diameters of the zones of growth inhibition lower than 10 mm and the continuous growth in the absence of the cup was evaluated as antibacterial activity, 10-15 mm - weak activity 15-20 mm - moderately expressed activity of over 20 mm - expressed.

Thus, we have obtained based on hydrazides of *o*- and *p*-hydroxybenzoic acids are promising biologically thiosemicarbazide derivatives, which are found among the substances with moderate and marked antimicrobial activity.

Experimental part

IR-spectra were recorded on a spectrometer with Fourier transformer «AVATAR-320" company NICOLET tablets with KBr. ¹H NMR-spectra were recorded on a Bruker DRX500 spectrometer 500 MHz in DMSO-d₆ solution, relative to internal TMS (measurement error ±0.05ppm). Melting point defined on the device «Boetius» (measurement error ±0.1°C). Control of the reaction and purity of the obtained compounds was monitored by thin layer chromatography plates «Silufol UV-254" in the system isopropanol-benzene- ammonia (25%) - 10:5:2. The plates showed iodine vapor.

4-(Allyl)-1-[2-hydroxybenzoyl]thiosemicarbazide (3). To a stirred solution of hydrazide 1.52 g (0.01 mol) of *o*-hydroxybenzoic acid in 20 ml of ethanol was added dropwise 1.1 ml (0.011 mol) allylisocyanate. The mixture was stirred for 60 minutes at a temperature of 50-60°C. Completion of the reaction was monitored by TLC. Upon cooling, powdery white crystalline solid fell. Recrystallization from 2-propanol, yielding 2.14 g (85.0%) of the compound (3) with *T*_{m.p.} 213 -215°C.

4-(Allyl)-1-[4-hydroxybenzoyl]thiosemicarbazide (4) was obtained analogously to compound (3) in yield of 53%, *T*_{m.p.} 215 -216°C (2-propanol).

4-Ethyl-2-(4-hydroxybenzoyl)thiosemicarbazide (5). To a stirred solution of hydrazide 1.52 g (0.01 mol) of *p*-hydroxybenzoic acid in 20 ml of ethanol was added dropwise 0.95 g (0.011 mol) ethylisocyanate. The mixture was stirred during 10 hours at temperature of 50-60°C. Completion of the reaction was monitored by TLC. The solution was cooled; the precipitate fine crystalline sediment was filtered, washed with a small amount of cold ethanol. Recrystallization from 2-propanol was obtained 1.81 g (76.0%) with *T*_{m.p.} 220-221°C.

¹H NMR, δ, ppm, J/Hz: 1.05 t (3H, CH₃, *J*_{HH} 7.1), 2.50 q (2H, CH₂), 6.81 d (1H, CH_{aromatic}), 7.78 d (1H, CH_{aromatic}, *J*_{HH} 8.7 Hz), 8.02 s (1H, NH₃), 10.06 s (1H, NH₂), 9.13 s (1H, NH¹), 10.04 s (1H, OH). Found, %: C 50.47; H 5.69. C₁₀H₁₃N₃O₂S. Calculated, %: C 50.19; H 5.48.

N-Phenyl-2-(4-hydroxybenzoyl)hydrazinecarbothioamido (4) was prepared analogously to compound (5). Yield is 2.09 g (52.3%), *T*_{m.p.} 190-191°C (2-propanol).

1-(2-hydroxybenzoyl)thiosemicarbazide (7). The mixture of hydrazide 1.66 g (0.01 mol) of *o*-hydroxybenzoate acid (1), 1.4 g (0.015 mol) of potassium thiocyanate, 1.5 ml of hydrochloric acid in

20 ml of water was heated with stirring for 4 hours at 95°C. The reaction mixture was allowed to stand at room temperature overnight. The solution was basified until pH = 6-7 and the precipitate formed is filtered off. After it was recrystallized by ethanol and yield was 1.78 g (84.0%) with $T_{m,p}$ 217-218 °C.

1-(4-hydroxybenzoyl) thiosemicarbazide (8) is obtained analogously to compound (5) with yield of 52% and $T_{m,p}$ 219-220 °C (2-propanol).

4-[2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl]-1-[2-hydroxybenzoyl]thiosemicarbazide (9). To the solution of 1-isothiocyano-1-deoxy-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranose in *o*-xylene obtained *in situ*, during 8 hours by refluxing 1.32 g (3.2 mmol) of acetobromoglucose, 1.61 g (5 mmol) of acetobromoglucose lead thiocyanate, lead thiocyanate, was added hydrazide 0.5 g (0.003 mol) of *o*-hydroxybenzoic acid and stirred at room temperature for about 2 hours to the lack of glucosylisothiocyanate by TLC. The solution was evaporated and obtained a white powdery substance. Crude yield was 1.72 g (96.0%). After two recrystallizations from benzene to give a crystalline product with $T_{m,p}$ 136-137°C.

4-[2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl]-1-[4-hydroxybenzoyl]thiosemicarbazide (10) is obtained analogously to compound (7) in a yield of 57.0%, $T_{m,p}$ 145-146°C (2-propanol).

4-Ethyl-3-(4-hydroxyphenyl)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-thione (12). To the alkaline aqueous solution 0.40 g (0.01 mol) of NaOH in 30 ml distilled water was added 2.39 g (0.01 mol) of the compound (1). The reaction mixture was heated at 85 °C for 2 hours, then cooled and neutralized with hydrochloric acid to pH=7. The precipitate was filtered off and recrystallized by 2-propanol. Yield was 1.62 g (73.3%) with $T_{m,p}$ 210-212°C. ¹H NMR, δ, ppm, J/Hz: 1.15 t (3H, CH₃, J_{HH} 7.1), 4.01 q (2H, CH₂), 6.93 d (1H, CH_{aromatic}) d 7.48 (1H, CH_{aromatic}, J_{HH} 8.6 Hz), 10.09 s (1H, OH), 13.79 s (1H, NH). Found, %: C 54.43; H 5.34. C₁₀H₁₁N₃OS. Calculated, %: C 54.28; H 5.01.

4-Allyl-3-(4-hydroxyphenyl)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-thione (11) was prepared analogously. Yield was 2.09 g (90.0%), $T_{m,p}$ 162-163°C (ethanol).

4-Phenyl-3-(4-hydroxyphenyl)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-thione (13) was prepared analogously. Yield was 2.5 g (93.0%), $T_{m,p}$ 292-293°C (ethanol).

REFERENCES

- [1] Satio H., Tomioka H., Sato K. *Tuber. Lung. Dis.* **1995**. 76. 51.
- [2] Springett V.H. *Tuber. Lung. Dis.* **1971**. 52. 73.
- [3] Dilanyan E.R., Ovsepyan T.R., Arsenyan F.G., Agoronyan A.A. *HFZH*. **1999**. 33. Vol. 10. 15 p.
- [4] Mashkovskiy M.D. Medical drugs, 15th ed., - M.: LL Ed. "New Wave", **2007**. 1206 p.
- [5] Mashkovskii M.D. Medications of XX century. - M.: LL Ed. "New Wave", **1998**. 320 p.
- [6] Poplavskaya I.A., Khalilov S.D. AS USSR 879928. (1983). BI **1984**. № 33.
- [7] Fedorova O.V., Mordovskiy G.G., Rusinov G.L., Ovchinnikov I.G. *Chem Pharm. Zh.* **1998**. 32. 2. 11 p.
- [8] Hogue T., Islam M.R. *J.Bangladesh Chem. Soc.* **1992**. 5. 2. 127.
- [9] Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Satpaeva Zh.B., Turdybekov K.M., Turdybekov D.M., Talipov S.A., Ibragimov B.T. Intramolecular heterocyclization of N-allyl(phenyl) thiosemicarbazide of N-morpholinyl acetic acid. *Journal of General Chemistry* **2013**. 83. 11. 1878-1881.
- [10] Fazylov S.D., Nurkenov O.A., Satpaeva Zh.B. and others *Chemical Journal of Kazakhstan*. **2014**. 2. 20-25 p.
- [11] H. Ogura *CHC*. **1981**. 17. 867 p.
- [12] Tashpulatov A.A., Rakhmatullaev I., Afanasiev V.A., Ismailov N. *JOC*. **1988**. 24. 9. 1893 p.
- [13] Sarymzakova R.K., Abdurashitova J.A., Dzhamanbaev Zh.A. *Vestn. MSU. Ser. 2. Chemistry*. **2006**. 47. 242 p.

СИНТЕЗ, ХИМИЯЛЫҚ ТҮРЛЕНДІРУЛЕР ЖӘНЕ КЕЙБІР *o*- ЖӘНЕ *p*-ГИДРОКСИБЕНЗОЙҚЫШҚЫЛ ТИОСЕМИКАРБАЗИДТЕРІНІҢ МИКРОБҚА ҚАРСЫ БЕЛСЕНДІЛІГІ

О. А. Нұркенов¹, С. Д. Фазылов¹, Т. С. Животова¹, Ж. Б. Сәтбаева¹, С. Б. Ахметова²,
Ж. Ж. Құрманбаева², Г. К. Кәріпова¹, А. Ж. Исаева¹

¹Қазақстан Республикасының Органикалық синтез және көмірхимия институты,

²Қарағанды мемлекеттік медицина университет, Қарағанды, Қазақстан

Тірек сөздер: изотиоцианаттар, тиосемикарбазидтер, гидроксibenзой қышқылы, 1,2,4-триазол-5(4H)-тион, биологиялық белсенділік.

Аннотация. Мақалада *o*- и *n*-гидроксibenзой қышқыл гидразидтерінің әртүрлі изотиоцианаттармен және калий роданидімен әрекеттесуі арқылы алынатын тиосемикарбазидтердің синтездерін зерттеу нәтижелері қарастырылған. Гликозилизотиоцианаттың зерттелуші гидразидтермен әрекеттесу реакциясының тиімді жағдайлары ұсынылған. Алынған тиосемикарбазидтердің ішкімолекулалық гетероциклизацияға түсуі нәтижесінде 1,2,4-триазол-5(4*H*)-тиондарға айналуы іске асырылды. Синтезделінген жаңа заттардың жоғары және қалыпты-әсерлі антимикробты белсенділігі бар екендігі анықталды. Жаңа заттардың құрамы мен құрылысы элементті анализ бен ЯМР ¹H-спектроскопия арқылы дәлелденді.

СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ПРОТИВОМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ТИОСЕМИКАРБАЗИДОВ *o*- И *n*-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

О. А. Нуркенов¹, С. Д. Фазылов¹, Т. С. Животова¹, Ж. Б. Сатпаева¹, С. Б. Ахметова²,
Ж. Ж. Курманбаева², Г. К. Карипова¹, А. Ж. Исаева¹

¹Институт Органического синтеза и углехимии Республики Казахстан,

²Карагандинский государственный медицинский университет, Караганда, Казахстан

Ключевые слова: изотиоцианаты, тиосемикарбазиды, гидроксibenзойная кислота, 1,2,4-триазол-5(4*H*)-тион, биологическая активность.

Аннотация. В статье описаны результаты исследования по синтезу различных тиосемикарбазидных соединений, получаемых взаимодействием гидразидов *o*- и *n*-гидроксibenзойных кислот с различными изотиоцианатами и роданидом калия. Предложены оптимальные условия реакции взаимодействия гликозилизотиоцианата с изучаемыми гидразидами. Проведена внутримолекулярная гетероциклизация полученных тиосемикарбазидных производных в 1,2,4-триазол-5(4*H*)-тионы. Установлена выраженная и умеренно-выраженная антимикробная активность синтезированных соединений. Состав и строение полученных новых соединений доказаны элементным анализом и ЯМР ¹H-спектроскопией.

Поступила 05.02.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 15 – 18

**INVESTIGATION OF DISSOLUTION OF BISMUTH
IN AQUEOUS SOLUTION OF SULPHURIC ACID DURING THE
POLARIZATION WITH ASYMMETRIC ALTERNATING CURRENT****B. S. Abzhalov², A. B. Baeshov¹, S. A. Jumadullayeva², M. O. Altinbekova²**

Institute of organic catalysis and electrochemistry named after D. V. Sokolskiy, Almaty, Kazakhstan,

²International Kazakh-Turkish university named after H. A. Yasawi, Turkistan, Kazakhstan.

E-mail: bagdat.abzhalov@iktu.kz

Key words: bismuth, alternating current, polarization, electrolysis.**Abstract.** In this work the electrochemical dissolution of bismuth in water solution of sulfuric acid at polarizations by asymmetrical alternating current is studied. Influence of anode and cathode components on metal electro-dissolution is considered. It is installed that, bismuth electrode dissolves forming ions Bi (III).

УДК541.13

**ВИСМУТТЫҢ ЕРУІН КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ СУЛЫ
ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕ СИММЕТРИЯЛЫ ЕМЕС АЙНЫМАЛЫ
ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАУ АРҚЫЛЫ ЗЕРТТЕУ****Б. С. Абжалов², А. Б. Баешов¹, С. А. Джумадуллаева², М. О. Алтынбекова²**¹«Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,²А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан**Тірек сөздер:** висмут, айнымалы ток, поляризация, электролиз.**Аннотация.** Жұмыста күкірт қышқылы ерітіндісінде симметриялы емес айнымалы токпен поляризация кезіндегі висмуттың электрохимиялық еруі зерттелген. Металдың электрлік еруіне анодтық және катодтық ток құрамының әсері қарастырылған. Висмут электродының Bi (III) иондарын түзе ерітіндігі көрсетілген.

Түсті металдарды электрохимиялық өңдеу үшін стационарлы емес токтың әртүрлі формаларын пайдалану бойынша көптеген жұмыстар белгілі [1-5]. Мұндай қызығушылық айнымалы токтың электродаралық кеңістіктің күйіне әсер ете отырып (рН-тың теңелуі, диффузиондық шектелудің жойылуы, разрядтаушы бөлшектер құрамының өзгеруі т.б.) потенциал мәнінің стационарлы еместігін және электрохимиялық тотығу мен тотықсыздану жағдайының өзгеруіне әкеліп, мақсатты түрде қажетті өнім алуға мүмкіншіліктер береді. Бұл жұмыстарды талдау нәтижесінен ағымдағы жартылай периодтағы жүріп жатқан электродтық үдерістерге алдыңғы кері жартылай периодтың айтарлықтай әсер ететіндігін байқауға болады. Мысалы, импульсті токпен поляризациялау кезіндегі металдардың электрохимиялық еруін зерттеу кезінде катодтық жартылай периодты қосу анодтық еру механизмін күрт өзгертіп жібереді. Бұл кезде тек еру жылдамдығы өзгеріп қоймай (тұрақты және айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі ерудің ток бойынша шығымының айырмасы 100 %-ға жетеді), сонымен қатар электродтық үдерістер кинетикасының сапалық өзгерістері жиі байқалады.

Анодтық үдерістерге катодтық жартылай периодтың әсері вентильді металдарда (Ti [3], W, Hf, Ta [4], Al [5] және т.б.) анық байқалады. Катодтық жартылай периодта бұл металдардың оксидтік қабатының тотықсыздана отырып бұзылу үдерісі жүреді де оларға келесі анодтық жартылай периодта белсенді еруге мүмкіндік береді. Тұрақты токпен анодты еріту кезінде вентильді металдар іс жүзінде пассивтелуіне байланысты ерімейтіндігі белгілі.

Айнымалы токпен әсер еткендегі мұндай үдерісті висмут электродынан да байқауға болады. Бізбен бұған дейін жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі висмуттың электрохимиялық қасиеттерін зерттеу бойынша зерттеулер жүргізілген. Стационарлы емес электролиз минералдық қышқылдардың және бірқатар тұздардың сулы ерітінділерінде [6-7] жүргізілді. Зерттеулер нәтижелері көрсеткендей симметриялы синусоидалы айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі негізгі жүретін үдеріс – металдың еруі болып табылады.

Электродтық үдерістердің ерекшелігін зерттеу барысында стационарлы емес токтың әртүрлі формаларын қолдану – ерітінділерде түрлі электрохимиялық реакциялардың жүзеге асуына, катодтық және анодтық поляризация кезінде жүріп жатқан реакциялардың ерекшелігін жіті зерттеуге, сондай-ақ тиімді жаңа технологиялық әдістерді іске асыруға жағдай жасайды.

Қазіргі кезде стационарлы емес токтың көптеген түрлері белгілі. Бірақ, көптеген металдардың осы аталған ток түрлерімен поляризацияланған кездегі сулы ерітінділердегі қасиеттері толық зерттелінбеген, сондықтан бұл мәселе үлкен қызығушылық тудырып отыр.

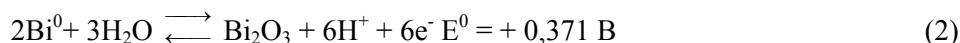
Профессор А.Б. Баешов және басқа қызметтестерінің, сондай-ақ басқа авторлардың жүргізген зерттеулерінде стационарлы емес токпен электродты поляризациялағанда, сулы ерітінділерде тотығу-тотықсыздану үдерістері тұрақты токпен салыстырғанда өзгеше жүретіні анықталған [3; 6-8].

Осыған орай, ұсынып отырған зерттеу жұмыстарымызда күкірт қышқылы ерітіндісінде висмут электродының электрохимиялық қасиеті симметриялы емес айнымалы токпен поляризациялау арқылы зерттелді. Висмуттың еру үдерісіне айнымалы токтың анодтық және катодтық жартылай периодтарындағы токтар амплитудасының әсерлері қарастырылды.

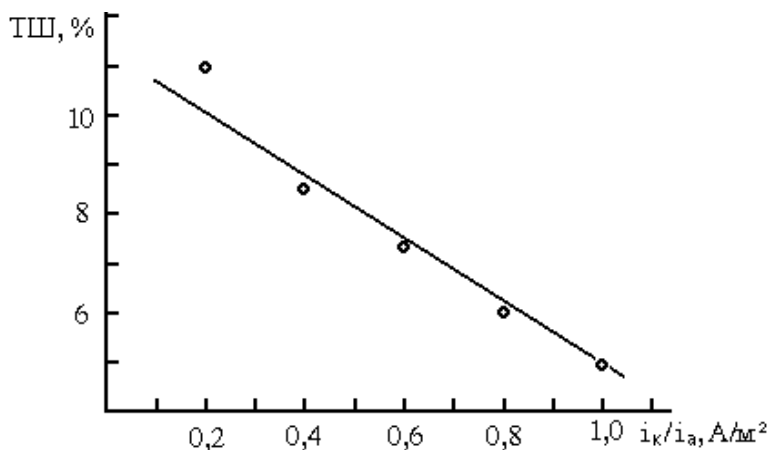
Зерттеу жұмыстары айнымалы токтың симметриясын – екі жартылай периодтарының арақатысын өзгертуге мүмкіндік беретін, диодтар мен кедергілерден тұратын, арнайы [5] еңбекте ұсынылған сызбанұсқа бойынша жасалынған қондырғыда жүргізілді. Ол айнымалы ток симметриясын бір жартылай периодпен салыстыра отырып баяу өзгертуге мүмкіндік беретін диодтар мен кедергідер жүйесінен тұрады. Токтың жеке құрауыштарын баяу реттеу бір жартылай периодтағы ток шамасы тұрақты болғандағы екіншісі жартылай периодтағы ток шамасының висмут электродының еруінің ток бойынша шығымына тәуелділігін анықтауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, алдыңғы зерттеулер көрсеткеніндей айтарлықтай ерекшеленетін тұрақты және стационарлы емес токтар электролизі кезіндегі алынған нәтижелерді де салыстыруға мүмкіндік береді. Электродтар ретінде – висмут пластинкасы және көмекші электрод ретінде графит қолданылды. Анод және катод токтарының қатынасы, осциллографтың және амперметрлер көмегімен анықталды. Айнымалы токтың бір жартылай периодындағы токтың амплитудасының мәнін тұрақты ұстап ($i=100 \text{ A/m}^2$), ал екіншісінің мәнін $0-100 \text{ A/m}^2$ аралығында өзгерте отырып, висмут электродының еруінің ток бойынша шығымына әсері зерттелді. Мұндағы, $i_k/i_a=1,0$ кезінде тізбектегі ток симметриялы айнымалы ток болып табылады.

Күкірт қышқылы ерітіндісінде висмут электродының электрохимиялық қасиетіне симметриялы емес айнымалы токтың әсері зерттеліп, металдың еру үдерісіне айнымалы токтың анодтық және катодтық жартылай периодтарындағы токтар амплитудасының әсерлері қарастырылды.

Анодтық жартылай периодтағы токтың мәнін тұрақты ұстап ($i_a=100 \text{ A/m}^2$), катодтық жартылай периодтағы токтың мәнін $0-100 \text{ A/m}^2$ аралығында өзгерткенде, металдың 1 және 2-реакциялары бойынша висмут (III) иондарын түзе еритіндігі байқалады.



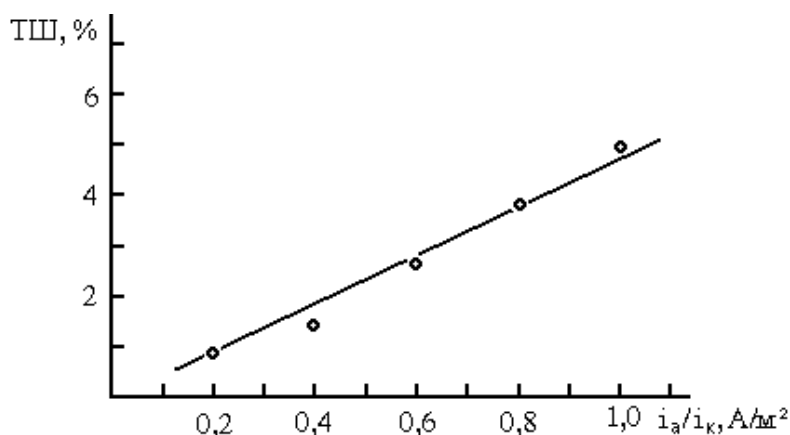
1-суретте 0,5 М күкірт қышқылы ерітіндісіндегі висмуттың еруінің ток бойынша шығымына катодтық жартылай периодтағы ток мәнінің әсері келтірілген. Әр тәжірибе сайын катодтық ток амплитудасының шамасы арттырылып отырылды, ал анодтық ток шамасының мәні тұрақты ұсталды. Мұндағы $i_k/i_a=1,0$ кезінде тізбектегі ток симметриялы айнымалы ток болып табылады.



1-сурет – i_k/i_a токтары арақатысының висмуттың еруінің ток бойынша шығымына әсері:
 $i_a=100 A/m^2$; $\tau = 30$ мин; $C(H_2SO_4) = 0,5 M$

Зерттеулер көрсеткеніндей, катодтық жартылай периодтың анодтық жартылай периодтағы үдерістерге елеулі әсер ететінін байқаймыз. Бұл кезде жалпы ток құрамындағы электрохимиялық еру үдерісі жүретін анодтық ток үлесінің азаюы, керісінше электрохимиялық еруге кері әсер ететін катодтық ток үлесінің артуы нәтижесінде, висмуттың электрохимиялық еру үдерісі нашарлап, ток бойынша шығымының 4,9 %-ға дейін кемуіне әкеледі.

Күкірт қышқылы ерітіндісінде анодтық жартылай периодтағы ток амплитудасының, катодтық жартылай периодтағы үрдістерге әсері 2-суретте келтірілген. Бұл кезде катодтық жартылай периодтағы токтың мәні тұрақты болып, анодтық жартылай периодтағы ток амплитудасы 0-100 A/m^2 аралығында өзгертіліп отырылды.



2-сурет – i_a/i_k токтары арақатысының висмуттың еруінің ток бойынша шығымына әсері:
 $i_k=100 A/m^2$; $\tau = 30$ мин; $C(H_2SO_4) = 0,5 M$

Алынған мәліметтерден, анодтық ток шамасының артуымен ток бойынша шығымның арта-тыны анықталып, $i_a/i_k=1,0$ болғанда, яғни тізбектен симметриялы айнымалы ток өткенде висмуттың еруінің ток бойынша шығымы 5,2 %-ды құрайды.

Сонымен, зерттеулер көрсеткеніндей, катодтық жартылай периодтың анодтық жартылай периодтағы үдерістерге елеулі әсер ететінін байқаймыз. Катодтық жартылай периодтағы ток мәнінің өсуі, висмут электродының еруінің ток бойынша шығымының кемуіне әкеледі.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. АН УССР Института общей и неорганической химии. – Киев: Наукова думка, 1989. – 169 с.
- [2] Костин Н.А., Кублановский В.С. Оптимизация параметров анодного тока при нестационарном электролизе // Докл. АН УССР. – 1982. – № 11. – С. 48-52.
- [3] Баешов А.Б., Букетов Г.К., Рустембеков К.Т. Электрохимическое поведение титана при поляризации переменным током // Сб. «Термодинамика и кинетика технологических процессов». – Караганда: КарГУ, 1992. – С. 66.
- [4] Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. – Л.: Наука, 1974. – 70 с.
- [5] Диденко А.Н., Лебедев В.А., Образцов С.В. и др. Интенсификация электрохимических процессов на основе несимметричного переменного тока // Интенсификация электрохимических процессов в гидromеталлургии: сб. науч. тр. / Отв. ред. А. П. Томилов. – М.: Наука, 1988. – С. 189-195.
- [6] Баешов А.Б., Абжалов Б.С., Мамырбекова А.К., Баешова А.К. Азот қышқылы ерітіндісінде висмут электродын өндірістік жиіліктегі айналымы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті // ҚР ҰҒА Хабаршысы. – Алматы, 2005. – № 4. – 57-60 б.
- [7] Абжалов Б.С., Баешов А.Б., Мамырбекова А.К. Поведение висмута в сернокислом растворе при поляризации промышленным переменным током // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2004. – № 1(33). – С. 91-94.
- [8] Баешов А.Б., Джунусбеков М.М. и др. Исследование растворения хрома в водных растворах при поляризации несимметричным переменным током // Промышленность Казахстана. – 2001. – № 1(4). – С. 113-116.

REFERENCES

- [1] Kostin N.A., Kublanovsky V.S., Zabludovsky V.A. The Pulsed electrolysis. AN USSR Institute general and inorganic chemistry. Kiev: Naukova dumka, 1989. 169 s.
- [2] Kostin N.A., Kublanovskiy V.S. The Optimization parameter anode current at astationary electrolysis. Reports AS USSR. 1982. 11. P. 48-52.
- [3] Baeshov A.B., Bucketov G.K., Rustembekov K.T. Electrochemical behaviour of titanium at polarizations by alternating current. Sb. "Thermodynamics and kinetics of the technological processes". Karaganda: KarGU, 1992. P. 66.
- [4] Shulgin L.P. Electrochemical processes on alternating current. L.: Science, 1974. 70 p.
- [5] Didenko A.N., Lebedev V.A., Obrazcov S.V. and others. Intensivical Electrochemical of the processes on base of asymmetrical alternating current. Intensivical Electrochemical of the processes in hydrametallurgy: sb. science. tr. A. P. Tomilov. M.: Science, 1988. P. 189-195.
- [6] Baeshov A.B., Abzhalov B.S., Mamyrbekova A.K., Baeshova A.K. Electrochemical behaviour bismuth electrode at polarization by alternating current by industrial frequency in solution of the nitric acid. Herald NSA RK. Almaty, 2005. N 4. P. 57-60.
- [7] Abzhalov B.S., Baeshov A.B., Mamyrbekova A.K. The Behaviour of bismuth in sulfuric solution at polarizations by industrial alternating current. Herald KazNU. Ser. him. 2004. 1(33). P. 91-94.
- [8] Baeshov A.B., Dzhunusbekov M.M. and others Study of the dissolution of chromium in water solution at polarizations by asymmetrical alternating current. Industry Kazakhstan. 2001. 1(4). P. 113-116.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ВИСМУТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕСИММЕТРИЧНЫМ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

²Б. С. Абжалов, А. Б. Баешов¹, С. А. Джумадуллаева², М. О. Алтынбекова²

¹АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан,

²Международный казахско-турецкий университет им. Х. А. Ясави, Туркестан, Казахстан

Ключевые слова: висмут, переменный ток, поляризация, электролиз.

Аннотация. В работе изучено электрохимическое растворение висмута в водном растворе серной кислоты при поляризации несимметричным переменным током. Рассмотрено влияние анодных и катодных составляющих на электрорастворение металла. Установлено что, висмутовый электрод растворяется образуя ионы Bi (III).

Поступила 05.02.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 19 – 23

**SULFURIC ACID LEACHING OF MANGANESE ORE
FROM "KARAMOLA" DEPOSIT****A. A. Zharmenov, A. B. Baeshov, A. B. Makhanbetov, B. E. Myrzabekov, Zh. D. Bedelova**

RSE «National center on complex processing of mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan»,
Almaty, Kazakhstan.
E-mail: armanmab@mail.ru

Key words: leaching, manganese, manganese ore, electrolysis, electrolytic manganese

Abstract. In the present work X-ray analysis of ore from “Karamola” deposit was carried out. Effectiveness of sulfuric acid leaching of manganese ore was investigated. The influence of the following parameters such as temperature, duration, ratio L: S and acid concentration on the behavior of manganese leaching was studied. Methods for purifying from impurities having a negative effect on the cathode reduction of manganese was presented.

УДК 669.1.01

**МАРГАНЕЦҚҰРАМДАС «ҚАРАМОЛА» КЕНІН КҮКІРТ
ҚЫШҚЫЛДЫ ОРТАДА СІЛТІСІЗДЕНДІРУ****Ә. А. Жәрменов, А. Б. Баешов, А. Б. Маханбетов, Б. Э. Мырзабеков, Ж. Д. Беделова**

«ҚР Минералдық шикізатты кешенді қайта өңдеу жөніндегі Ұлттық орталығы» РМК, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: сілтісіздендіру, марганец, марганец кені, электролиттік марганец.

Аннотация. Мақалада «Қарамола» марганецқұрамдас кеніне рентгендікұрылымдық талдау жүргізіліп, кенге күкірт қышқылды ортада сілтісіздендіру үрдісін жүргізудің тиімділігі зеріттелді. Сілтісіздендіру үрдісі параметрлерінің (температураның, сілтісіздендіру ұзақтығының, қышқыл концентрациясының және С:Қ қатынасының) марганецтің бөлінуіне әсерлері зерттелді. Марганецтің катодтық тотықсыздануына кері әсер ететін қоспалардан тазарту әдістері ұсынылды.

Техниканың қарыштап дамуына байланысты көптеген метал және метал өнімдеріне деген сұраныс арытуда. Солардың бірі – марганец.

Қазақстан экономикасының негізі болып табылатын пайдалы қазбалары қатарында марганецтің де стратегиялық орны ерекше.

ТМД елдері арасында Қазақстан марганец қоры бойынша Украинадан кейін екінші орында. Мұнда кен құрамындағы марганец мөлшері салыстырмалы төмен. Шамамен 60 %-ға жуық кеннің құрамындағы марганецтің мөлшері 10-20 %-ды құраса, 30 %-ға жуық марганецқұрамдас кенде 20-30 % аралығында және жалпы кеннің 10 %-ында ғана 30 %-дан жоғары мөлшерде кездеседі. Алайда кедей кендер электролиз әдісімен металдық марганец алуда тиімді [1-2].

Металдық марганецті болатқа қосу арқылы болаттың беріктілігін бірнеше есеге арыттыруға болады. Мұндай арнайы болаттар өндіруде тазалығы жоғары марганец пайдаланылады. Тазалығы жоғары марганец алуда электролиздік әдіске басқа белгілі алюмотермиялық және силикотермиялық әдістері бәсекелес бола алмайды [3].

Арнайы болаттарға қосылатын металдық марганецтің мөлшеріне байланысты болаттың 200-ге жуық түрін алуға болады.

Қазіргі таңда өндірілетін электролиттік металдық марганецтің (ЕММ) 97,9 %-ын Қытайда, ал қалған 2,1 %-ын ОАР-да өндіреді. Аталған елдерде өндірілетін ЕММ-нің 42 %-ы тотықпайтын болаттар алуға жұмсалса, 32 %-ы басқа болат түрлерін өндіруге пайдаланылады.

Әлемде өндірілетін ЕММ-нің 87 %-ын Қытай өз ішкі сұранысын қамтамасыз етуге, оның ішінде 82 %-ы болаттық секторға жұмсалады. Сондықтан қазіргі уақытта марганец өнімдерін тұтынушы елдер Қытай нарығына тәуелді болып отыр. Осыған байланысты үлкен сұраныстағы марганецтің бай қорына ие Қазақстанда ЕММ-ді алу технологиясын жасау бүгінгі күннің өзекті мәселелерінің бірі [4].

Электролит қызметін атқаратын марганец сульфатының ерітіндісін дайындау мақсатымен, ұсынылып отырған жұмыста марганец кеніне күкірт қышқылды ортада сілтісіздендіру үрдісін жүргізіп, оған әсер ететін параметрлерді зерттеу міндеттеліп отыр.

Алынған нәтижелер және оларды талқылау

Қазақстанның стратегиялық қорына жатқызылған Алматы облысы, Алакөл маңындағы «Қарамола» кенін сілтісіздендіру үрдісін зерттеу, тотықсыздандырылған -0,1 мм фракциялы кенмен С:К-5:1 қатынасында 50 г/дм³ күкірт қышқылы қатысында жүргізілді.

«Қарамола» кенінің сынамасы рентгеноқұрылымдық талдау (РҚТ) арқылы сипатталды. РҚТ, ДРОН 3М дифрактометрінде CuK α сәулесін пайдалана отырып жүргізілді.

Рентгенограмма 2 θ масштабта 15°- 60° интервалда сатылы тәртіппен түсірілді, (саты – 0,1 град) әр бір саты 2 секунд сайын тіркеліп отырды. Алынған нәтижелерді өңдеу және элементарлы ұяшық параметрлерінің есептеулері STOE WIN XPOW Version 1.04 және «Powder-2» программалар көмегімен іске асырылды.

Кендегі марганец және басқа қоспалардың массалық үлестері төмендегі кестеде келтірілді (1-кесте).

1-кесте – «Қарамола» марганецқұрамдас кенінің құрамы

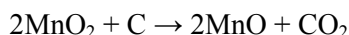
Сынама	Элементтер, %													Барл., %
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ba	
Mn кені	2,03	46,89	0,26	0,32	1,33	29,03	0,35	0,49	0,83	0,33	15,3	0,94	1,9	100

Алынған талдау нәтижесінен байқағанымыздай «Қарамола» кені, Қазақстанның басқа кендерінен құрамындағы темірдің және басқа да метал қоспаларының мөлшері салыстырмалы төмен болуымен ерекшеленеді. Ол кенді өндеуде жұмысты біршама жеңілдетуге мүмкіндік береді, яғни марганец кенін гидрometаллургиялық өндеудің технологиялық тізбектерінде арнайы темірден тазарту сатысының орындалуын қажет етпейді.

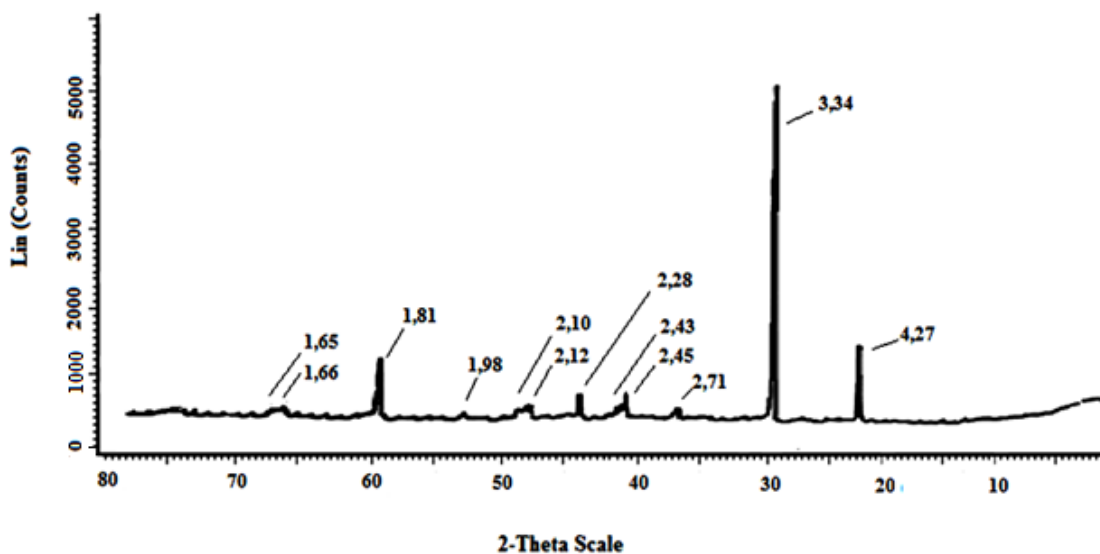
РҚТ-дан алынған рефлекстерге сәйкес келетін қосылыстарға қарап, «Қарамола» кені тотыққан кварцты, полианит-пиролюзитті және псиломеланды болып келетіндігін байқауға болады (1-сурет).

Тотыққан «Қарамола» кеніне жүргізілген сілтісіздендіру үрдісінен алдын, күйдіру арқылы тотықсыздандырып, марганецті күкірт қышқылды ортада ерігіштігі төмен марганец (IV) оксидінен сулы ортада ерігішті жоғары марганец (II) оксидіне дейін өткізу міндеттелді [5-6].

Күйдіру арқылы тотықсыздандыру үрдісі силитті қыздырғышты шахталы пеште 800 °С температурада, 2 сағ. уақыт жалпы кен массасының 10 %-ын құрайтын мөлшерде құрамындағы қоспалар мөлшері төмен шұбаркөл көмірін қосу арқылы жүргізілді:



Тотықсыздандыру үрдісінен кейін кен, салқындату мақсатымен пеште 12 сағатқа қалдырылды. Пештегі 110-130 °С температурада салқындап үлгермеген ыстық кенді сулы ерітіндімен араластыра отырып сілтісіздендіру үрдісін жүргізгенде, ерітінді температурасы қосымша ысытқыш қатысынсыз 35-37 °С-ты көрсетті. Сондықтан сілтісіздендіру үрдісіне температураның әсерін зерттеу 35 °С-тан басталды (2-кесте).



1-сурет. «Қармола» марганец кені.
 Рефлекстер, Å: 3,34; 4,27; 2,45; 2,28; 2,12; 1,98 және т.б. – α кварц SiO_2 (ASTM 5-490).
 Рефлекстер, Å: 2,71, 1,66 – β Fe_2O_3 (ASTM 39-238)
 Рефлекстер, Å: 2,10 – α Mn (ASTM 32-637)
 Рефлекстер, Å: 2,43; 1,65 – MnO_2 (ASTM 30-820)

2-кесте – Әртүрлі температураларда жүргізілген сілтісіздендіру үрдісінің нәтижелері

Сілтісіздендіру уақыты, мин.	Ерітіндідегі марганец (II) ионының концентрациясы г/дм ³	Марганецтің кеннен ерітінді құрамына өтуі, %
Сілтісіздендіру, 35 °C температурада		
30	10,52	34,65
60	12,27	40,42
90	12,57	41,40
120	12,78	42,09
Сілтісіздендіру, 70 °C температурада		
30	17,63	58,07
60	17,87	58,86
90	18,13	59,72
120	18,93	62,35
Сілтісіздендіру, 90 °C температурада		
30	17,47	57,54
60	20,73	68,28
90	22,23	73,22
120	23,70	78,06

Күйдіріп тотықсыздандырылған марганец кенімен жүргізілетін сілтісіздендіру үрдісіне әртүрлі параметрлердің әсерін зерттеу жұмыстары термостатталған шыны реакторда, ЭКРОС 8100 маркалы араластырғышта 400 айн/мин жылдамдықпен араластыра отырып іске асырылды. Сілтісіздендіру үрдісі кезінде ерітіндіге қосылған кенмен әлі әрекеттесіп үлгермеген қышқыл қалдығын бақылау мақсатымен үнемі орта рН-ы анықталып отырды.

Сілтісіздендіру үрдісіне температура мен уақыттың әсерін қарастырғанымызда (2-кесте), зерттеу нәтижелері көрсеткендей орта температурасын жоғарылатқан сайын марганецтің де ерітіндіге өтуі біршама жоғарылай түсетінін аңғартады. Сонымен қатар араластыру уақытының да

өсуі жоғары нәтиже беретіндігін байқауға болады. Үрдісті 90 °С температурада, 30 - 120 мин аралығында жүргізгенде, марганецтің кеннен ерітіндіге өтуі 26 %-ға өсіп, нәтижесінде марганец концентрациясы 17,47 г/дм³-ден 23,70 г/дм³-ге дейін жоғарылады. Үрдіс соңында ерітінді рН-ы 2-3 аралығында, яғни реакцияға түсіп үлгермеген қалдық күкірт қышқылының концентрациясы 0,05-0,1 г/дм³ мөлшерде болды. Қышқыл концентрациясын стехиометрия бойынша 94 г/дм³ мөлшерге өсіргенімізде, сілтісіздендіру соңында орта рН-ы 0,9-1,2 аралығында, қалдық қышқыл 4-7 г/дм³ мөлшерде болып, сәйкесінше марганецтің ерітіндіге өтуі 4,8 %-ға өсіп, 82,86 %-ды құрады.

Келесі зерттеу жұмысы С:Қ қатынасының марганец кенін сілтісіздендіруге әсерін анықтауға бағытталды. Жұмыс барысында С:Қ қатынасын 5:1 қатынастан төмендеткенімізде қойыртпақ қоюланып, оны механикалық араластыру және фильтрлеу үрдістері біршама қиындықтар туғызды. Фильтрлеу уақыты ұзарып, кек ылғалдылығы арытты. Сондықтан аталған параметрлерді өзгеріссіз қалдырып, тек С:Қ қатынасын 6:1 қатынасқа өсіргенімізде марганецтің ерітіндіге өтуі 87,81 %-ға жетті.

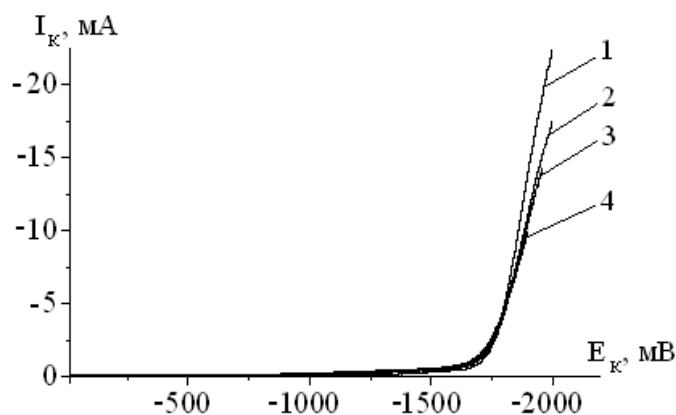
Марганец (II) иондарының тотықсыздану потенциалы электротеріс (-180 В) болғандықтан, метал электроэкстракциясы кезінде ерітінді құрамындағы қоспалар марганец иондарының катодтық тотықсыздануын шектеуі немесе катодтық металды ластауы мүмкін. Аталған әрекетті болдырмау үшін ерітіндіні сілтісіздендіру үрдісінен кейін басқа қоспалардан тазарту міндетті түрде жүргізілуі тиіс.

Ерітіндіні тазарту екі саты бойынша жүзеге асырылады:

гидролиттік тазарту – ерітіндіні реагент қатысында нейтралдау арқылы;

сульфидтік тазарту – аммоний сульфидін немесе күкірт сутегі газын жіберу арқылы [7].

Гидролиттік тазартуда әдетте аммиактың сулы ерітіндісін қосу арқылы ерітінді рН-ын 5-6 мәнге жеткенше нейтралдайды. Сульфидтік тазарту әдісі ерітіндіге аммоний сульфидін немесе күкірт сутегі газын жіберу арнайы қондырғыларда іске асырылады. Сондықтан мұндай тазарту үрдісі зертханалық жұмыстарда натрий сульфидімен жүргізіліп, натрий иондарының электролизге әсері қарастырылды.



2-сурет – Титан электродында натрий ионының әр түрлі концентрациясында түсірілген потенциодинамикалық-поляризациялық қисық: $V = 100$ мВ/с, $t = 25^{\circ}\text{C}$, $[\text{Na}^+]$ мг/дм³: 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8; 4 – 16.

Электролит ерітіндісіндегі сутегі иондарының тотықсыздану потенциалының асқын кернеулігіне натрий иондарының әсері Р8 потенциостатында потенциодинамикалық-поляризациялық қисық түсіру арқылы зерттелді (2-сурет).

Түсірілген қисықтан сутегінің бөліну потенциалына 2–16 мг/дм³ мөлшердегі натрий ионының кері әсері болмайтынын аңғаруға болады.

Натрий ионының зерттелген концентрациялар аумағында сутегі бөліну потенциалы 1600 мВ-ты көрсетіп отыр. Сутегі бөліну потенциалының асқын кернеулігі алынған мәнде болуы, марганецтің катодтық тотықсыздануына натрий иондарының кері әсері болмайтындығын және сульфидтік тазарту әдісін натрий сульфидімен де жүргізуге болатындығын аңғартады.

Қорытынды. «Қарамола» марганецқұрамдас кеніне сілтісіздендіру үрдісін жүргізу барысында марганецтің ерітіндіге өтуіне температураның, қышқыл концентрациясының, араластыру уақы-

тының және С:Қ қатынасының әсері зерттелді. Алынған нәтижелерге сәйкес ерітінді температурасын 90° С-ға, күкірт қышқылының концентрациясын 94 г/дм³ мөлшерде, С:Қ қатынасын 6:1 қатынаста ұстап, 2 сағат араластыру арқылы марганецтің ерітіндіге өтуі 87,81 %-ға жеткізілді.

Марганец (II) оксидінің ауада тез тотығып кететінін ескерсек, тотықсызданған кенді ауа қатысында салқындату уақытын мүмкіндігінше азайту және ыстық кенмен сілтісіздендіру үрдісін жүргізу арқылы марганецтің ерітіндіге өтуін көрсетілген нәтижеден де жоғарылатуға болады. Сонымен қатар марганец ерітіндісін басқа түсті метал иондарынан сульфидтік тазарту үрдісін натрий сульфидімен де жүргізуге болатындығы ұсынылды.

Зерттеу жұмыстарын ары қарай жалғастырыу, марганец кенін сулы ортада өндеу әдісін жеңіл, әрі тиімді етуге мүмкіндік береді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Толымбеков М.Ж., Святлов Б.А. Состояние марганцевой базы Казахстана и пути ее развития // «Физико-химические и технологические вопросы металлургического производства Казахстана» сб. научн. тр. ХМИ. – Алматы, 2002. – Т. 30. – С. 92.
- [2] Маханбетов А., Баяшов А., Жарменов А., Мырзабеков Б., Табылганова А. Марганец (II) иондарының нейтралды ортада тотықсыздануы // Промышленность Казахстана. – 2014. – С. 81-83.
- [3] Ужкенов Б.С., Мазуров А.К., Селифонов Е.М. Состояние сырьевой базы железных, марганцевых и хромитовых руд Казахстана и перспективы развития черной металлургии на период до 2030 года // Индустрия Казахстана. – 2003. – № 10 (18). – С. 23.
- [4] <http://www.cmmarket.ru/markets/mnworld.htm>
- [5] Пат. 2174156 РФ Способ переработки бедных марганецсодержащих руд / Малов Е.И., Хвостов В.П., Свенцинский А.Т.; опубл. 27.03.2007.
- [6] Пат. 2296174 РФ Раствор для выщелачивания оксидно-марганцевых руд / Невская Е.Ю., Горичев И.Г., Изотов А.Д., Зайцев Б.Е.; опубл. 27.03.2007.
- [7] Жарменов А.А., Хомяков А.П., Романов Г.А., Табылганова А.Н., Маханбетов А.Б., Малахов В.А., Шарипов Р.Х., Дагубаева А.Д. Получение металлического марганца из руд месторождения «Карамола» электролизом сульфатных растворов // Промышленность Казахстана. – 2013. – С. 83-88.

REFERENCES

- [1] Tolymbekov M.Zh., Svyatov B.A. State of manganese base in Kazakhstan and ways of its development. «Physico-chemical and technological issues of metallurgical production in Kazakhstan» coll. scient. works. CMI. Almaty: **2002**, 30, 92 (in Russ.).
- [2] Makhanbetov A., Bayeshov A., Zharmenov A., Myrzabekov B., Tabylganova A. Manganese (II) ions and neutral environment, reduction. *Promyshlennost' Kazakhstana*, **2014**, 1 (82), 81-83 (in Kaz.).
- [3] Uzhkenov B.S., Mazurov A.K., Selifonov Ye.M. The state of the raw material base of iron, manganese and chromite ores of Kazakhstan and prospects of development of the steel industry for the period up to 2030. *Industriya Kazakhstana* **2003**, 10 (18), 23 (in Russ.).
- [4] <http://www.cmmarket.ru/markets/mnworld.htm>
- [5] Pat. 2174156 RF. Processing method of manganese poor ores. Malov Ye.I., Khvostov V.P., Svetsinskiy A.T.; 27.03.2007 (in Russ.).
- [6] Pat. 2296174 RF. Leach solution oxide of manganese ore. Nevskaya Ye.YU., Gorichev I.G., Izotov A.D., Zaytsev B.Ye.; . 27.03.2007 (in Russ.).
- [7] Zharmenov A.A., Khomyakov A.P., Romanov G.A., Tabylganova A.N., Makhanbetov A.B., Malakhov V.A., Sharipov R.Kh., Dagubayeva A.D. Getting manganese metal from ore deposits "Karamola" electrolysis of sulfate solutions. *Promyshlennost' Kazakhstana*, 2013, 83-88 (in Russ.).

СЕРНОКИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КАРАМОЛА»

А. А. Жарменов, А. Б. Баяшов, А. Б. Маханбетов, Б. Э. Мырзабеков, Ж. Д. Беделова

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан»,
Алматы, Казахстан

Ключевые слова: выщелачивание, марганец, марганцевая руда, электролитический марганец.

Аннотация. В работе был проведен рентгенофазовый анализ руды месторождения «Карамола». Исследована эффективность сернокислотного выщелачивания марганецсодержащей руды. Изучено влияние основных параметров выщелачивания – температура, продолжительность, соотношение Ж:Т и концентрации кислоты на извлечение марганца.

Поступила 05.02.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 24 – 28

THE CATALYTIC ACTION OF ZINC CHLORIDE IN THE SYNTHESIS OF STIRILPYRIDINES

A. N. Zhakupova¹, S. D. Fazylov², A. B. Svidersky¹, N. Z. Rakhimzhanova²,
M. E. Baitemirova¹, G. M. Isabayeva²

¹Innovative University of Eurasia, Pavlodar, Kazakhstan,

²Institute of organic synthesis and coalchemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda.

E-mail: iosu8990@mail.ru

Key words: Stirilpiridines, zink chloride, microwave irradiation, methylpiridine

Abstract. Catalytic effect of zinc chloride on synthesis 3- and 4-styrylpyridine in the conditions of microwave radiation is studied. Carrying out reaction in a microwave field allows to reduce considerably time of reaction and to increase an exit of a target product in comparison with a standard technique, and also to facilitate procedure of allocation of products. Dependences of an exit of 3- and 4-styrylpyridine from time of radiation of reactionary mix, and also from radiation power are shown. The analysis of a structure of the received substances by the methods IR- and NMR- spectroscopy is carried out. The received derivatives of stirilpiridines have trans-configuration of double communication.

УДК 547.057:541.128

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДА ЦИНКА В СИНТЕЗЕ СТИРИЛПИРИДИНОВ

А. Н. Жакупова¹, С. Д. Фазылов², А. В. Свидерский¹,
Н. Ж. Рахимжанова², М. Е. Байтемирова¹, Г. М. Исабаева²

¹Инновационный Евразийский университет, Павлодар, Казахстан,

²Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан

Ключевые слова: стирилпиридины, хлорид цинка, микроволновое излучение, метилпиридин.

Аннотация. Изучено каталитическое действие хлорида цинка на синтез 3- и 4-стирилпиридинов в условиях микроволнового облучения. Проведение реакции в микроволновом поле позволяет значительно сократить время реакции и увеличить выход целевого продукта по сравнению со стандартной методикой, а также облегчить процедуру выделения продуктов. Показаны зависимости выхода 3- и 4-стирилпиридинов от времени облучения реакционной смеси, а также от мощности излучения. Проведен анализ строения полученных веществ методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Полученные производные стирилпиридинов имеют транс-конфигурацию двойной связи.

Одним из широко используемых в промышленном химическом синтезе различных производных пиридинов являются 2- и 4-алкилпиридины. Ароматические и основные свойства алкилпиридинов широко используются при синтезе разного рода лекарственных препаратов, красителей, гербицидов, как растворитель при денатурировании этанола [1]. Например, благодаря существенной СН-кислотности 2- и 4-алкилпиридины могут вступать в реакции алкилирования, ацилирования, конденсации альдольно-кетонового типа и сопряженного присоединения. Гетероциклический атом азота оказывает существенное влияние на подвижность α -водородных

атомов алкильных заместителей в пиридиновом ядре. Наиболее выраженный эффект усиления СН-кислотности метильных групп наблюдается в случае 2- и 4-метилпиридинов.

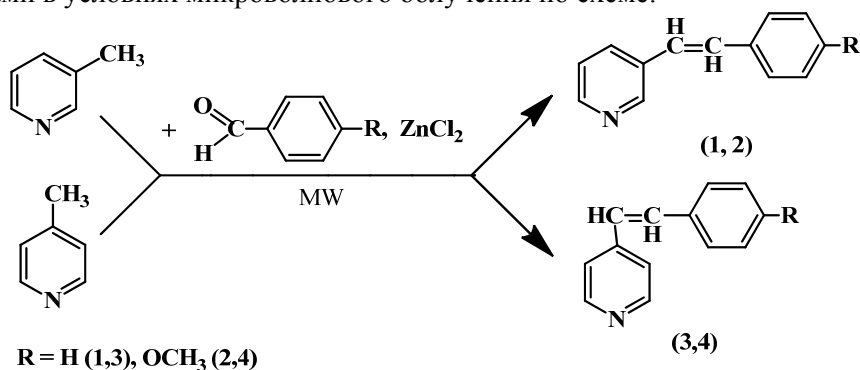
Свойства анионов, образующих при депротонировании метилгетероциклов под действием сильных оснований, аналогичны свойствам енолят-ионов. Так, в [2, 3] анионы, образующиеся при депротонировании 2-пиколина и 4,4-диметил-2,2-дипиридила, присоединяются к карбонильной группе ароматического альдегида, образуя соответствующие альдоли, которые могут быть дегидратированы до соответствующих алкенов. Конденсация метилгетероциклов с ароматическими альдегидами является наиболее распространенным методом синтеза 2-, 3- и 4-стирилпиридинов, обладающих широким спектром практически полезных свойств [1]. Было обнаружено, что присутствие кислотных катализаторов (в частности, хлорида цинка) облегчает депротонирование метильной группы в 2-, 3- и 4-метильных производных пиридина и тем самым способствует протеканию реакции кротоновой конденсации с ароматическими альдегидами. Конденсацию метилпиридинов с ароматическими альдегидами можно проводить также в присутствии более слабых оснований [4]. Следует отметить, что классический способ проведения реакции конденсации метилгетероциклов с ароматическими альдегидами требует длительного нагрева реакционной смеси, при этом часто наблюдается осмоление целевого продукта.

В последнее время в промышленном органическом синтезе актуальными становятся методы «зеленой химии» и это направление привлекает все возрастающее внимание современных исследователей по всему миру. В этом плане использование технологии микроволнового облучения (МВО) является многообещающим в связи с уникальным действием, которое оно оказывает на скорость химической реакции. Микроволновой синтез приводит к значительному сокращению реакционного времени – от нескольких часов или суток до нескольких минут. Скорость при этом увеличивается в десятки, сотни и даже сотни тысяч раз [5].

Анализ литературных данных показывает [5-7], что метод микроволновой активации химических процессов применим практически ко всем типам органических реакций. Конечный результат химической реакции, проводимой в условиях МВО, зависит главным образом от природы исходных реагентов (их структурных особенностей и распределения электронной плотности в молекулах), от механизма реакции, от времени и мощности МВО, а также от типа применяемых в реакции носителя, катализатора и растворителя. При этом указанные выше факторы необходимо рассматривать в совокупности для каждого конкретного типа реакции. Кроме того, технология микроволнового синтеза часто позволяет проводить синтезы в отсутствие растворителя, что сокращает количество побочных продуктов и материальные затраты.

В настоящее время разработаны и изучены условия проведения многих органических реакций: реакции с образованием С=C- и С-C-связей, ароматических соединений, спиртов и фенолов, альдегидов и кетонов, карбоновых кислот, эфиров, аминов, амидов [7-9], оксимов, гидразонов, тиомочевин [5-7] и многих других гетероциклических соединений.

Нами с 2000 г. проводятся систематические исследования по синтезу и изучению биологических свойств новых стирилпроизводных 3,4-дигидропиримидин-2-онов(тионов) с участием различных ароматических альдегидов - 4-метоксибензальдегида, *o*-хлорбензальдегида и *n*-нитробензальдегида и др. [10]. В продолжение этих исследований нами в настоящей работе изучены реакции синтеза 3- и 4-стирилпиридинов взаимодействием бензальдегида с соответствующими метилпиридинами в условиях микроволнового облучения по схеме:



Синтезы 3- и 4-стирилпиридинов (1,2) и (3,4) были проведены в присутствии безводного хлорида цинка в среде без растворителя под действием микроволнового облучения. Во избежание перегрева реакционной среды была использована колба с водяным охлаждением (использовалась микроволновая установка LG MS2022G, мощность микроволнового излучения 200-500 Вт).

Нами были изучены зависимости выхода 3- и 4-стирилпиридинов (1,2) и (3,4) от времени облучения реакционной смеси, а также от мощности излучения. Исследование кинетики накопления продукта (3) показало, что уже на 4-5 минуте микроволнового воздействия в реакционной смеси, содержащей 1 экв. 4-метилпиридина, 2 экв. бензальдегида и 0,5 экв. хлорида цинка, накапливается значительное количество продукта, а, начиная с 13-15 мин облучения - выход 4-стирилпиридина (3) практически не меняется (таблица 1). Во избежание осмоления реакционной смеси в колбе в работе использовался импульсный режим проведения реакций.

Таблица 1 – Зависимость выхода 4-стирилпиридина (3) от времени облучения реакционной смеси и соотношения реагентов (4-метилпиридин:PhCHO:ZnCl₂)

Соотношение реагентов	Время облуч., мин	Выход, %	Соотношение реагентов	Время облуч., мин	Выход, %
1:2:0,5	0	0	2:2:0,5	11	58,3
1:2:0,5	2	15,4	1:2:0,5	11	72,3
1:2:0,3	3	12,4	1:3:0,5	13	76,0
1:2:0,3	5	16,2	1:2:0,5	15	76,2
1:2:0,5	7	28,5	1:2:0,5	20	65,1

Наиболее высокие выходы продуктов (1-4) получаются при использовании мощности 500 Вт. Чистота и индивидуальность продуктов (1-4) контролировались методом тонкослойного хроматографии. При изучении влияния соотношения реагентов найдено, что выход целевого продукта возрастает с увеличением количества альдегида. Однако в большинстве случаев практичнее использовать двойной избыток ароматического альдегида, поскольку в этом случае выходы стрилпиридинов достаточно высоки, а затраты на дорогие альдегиды ниже и проще процедура очистки целевого продукта от избытка оставшегося в реакционной смеси альдегида.

Как следует из данных таблицы и анализа зависимости выхода целевого продукта (3) от количества катализатора ZnCl₂, использование последнего в количестве более 0,5 экв. не оправдано, поскольку выход целевого продукта практически не меняется.

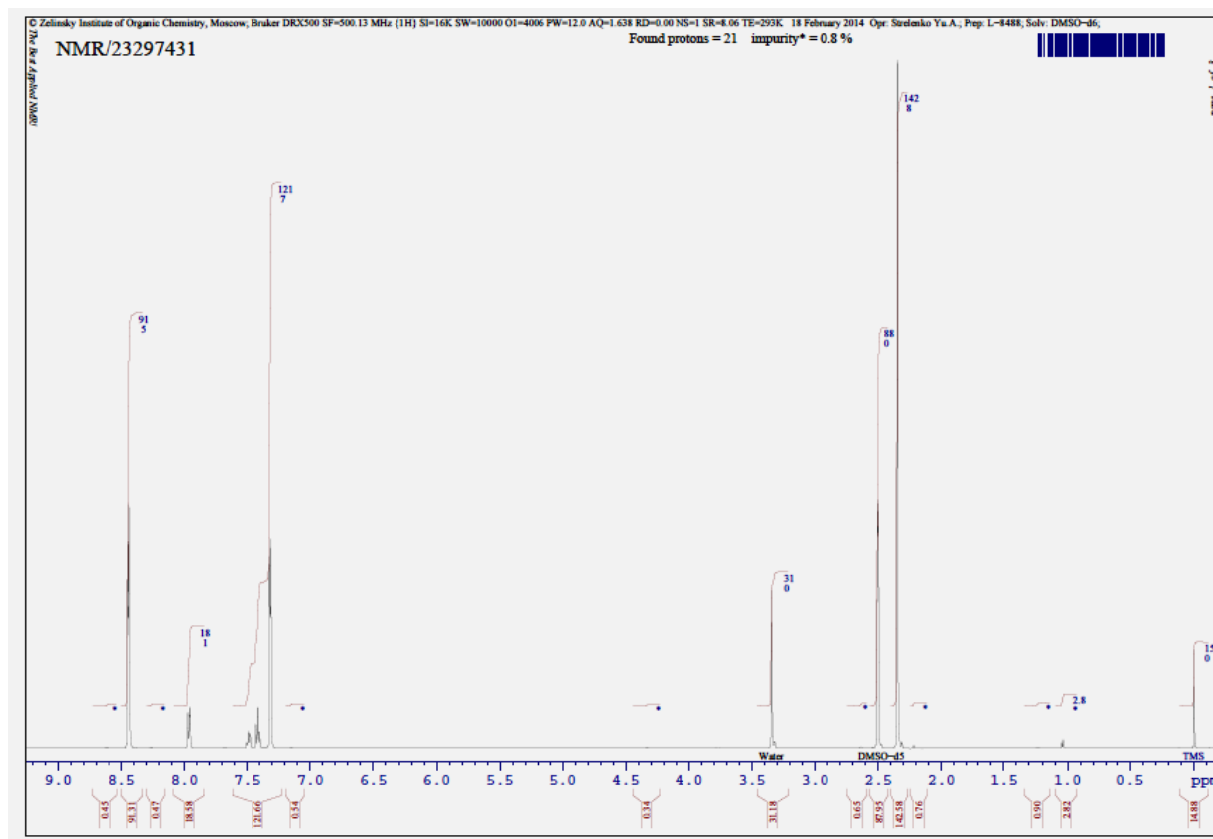
Таким образом, в дальнейших синтезах мы использовали следующее наиболее оптимальное соотношение реагентов: 1 эквивалент алкилпиридина, 2 экв. ароматического альдегида и 0,5 экв. катализатора. Физико-химические константы, выходы и данные элементного анализа соединений (2.4-2.7) представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические константы соединений (1,2) и (3,4)

Соед.	Выход, %	T _{пл.} , °C	R _f *	Брутто формула
1	68	130-132	0,43	C ₁₃ H ₁₁ N
2	55	148-149	0,5	C ₁₄ H ₁₃ NO
3	76,2	123-125	0,39	C ₁₃ H ₁₁ N
4	63	154-156	0,33	C ₁₄ H ₁₃ NO

*Система: этилацетат-гексан (1:1).

В ИК спектрах соединений имеются характеристические полосы поглощения C=C-связи в области 3100-3010 и 1730-1650 см⁻¹. Анализ ЯМР спектральных данных показывает (рисунок), что полученные производные 3- (1,2) и 4-стирилпиридинов (3,4) имеют транс-конфигурацию двойной связи.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) 4-стирилпиридина (3)

Эти данные подтверждаются наличием в спектрах ЯМР ^1H олефиновых протонов, которые прописывается в области 7,32-8,45 м.д. д.д. с константой спин-спинового расщепления 16,5 Гц. Ароматические α - и β -протоны фенильного кольца выписываются в области 7,42 и 7,49 м.д. д. и т. Пиридиновый фрагмент выписывается в области 8,45 д.д. Метиновые протоны ($\text{CH}=\text{CH}$) прописываются дублетами в области 7,97 м.д. Таким образом, данные спектров ЯМР ^1H подтверждают строение синтезированных соединений. Таким образом, разработан эффективный и экологически безопасный метод синтеза производных 3- и 4-стирилпиридинов с использованием микроволнового облучения в отсутствие растворителей. Проведение реакции в микроволновом поле позволяет значительно сократить время реакции и увеличить выход целевого продукта по сравнению с стандартной методикой, а также облегчить процедуру выделения продуктов и минимизировать затраты органических растворителей. Таким образом, разработанный подход к синтезу 3- и 4-стирилпиридинов с использованием технологии микроволнового облучения в присутствии хлорида цинка оказывается очень эффективным и удобным методом синтеза.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Bruker DRX500 с частотой 500 МГц в растворах CDCl_3 , DMSO-d_6 относительно внутреннего стандарта ТМС (погрешность измерений $\pm 0,05$ м.д.). Температура плавления определена на приборе "Voetius" (погрешность измерений $\pm 0,1^\circ\text{C}$). Синтезы проведены в микроволновой установке LG MS2022G. ТСХ анализ выполнен на пластинках "Silufol UV-254" и «Sorbfil», проявление парами йода.

Общая методика 3- и 4-стирилпиридинов (1-4) в условиях микроволновой активации. В плоскодонную колбу помещают 0,03 моль 3- или 4-пиколина, 0,06 моль бензальдегида и 0,015 моль хлористого цинка и облучают в микроволновой установке при мощности облучения 500 Вт в течение 13-15 минут в импульсном режиме. После окончания реакции реакцию смесь охлаждают, отфильтровывают выпавший кристаллический продукт желтого цвета. Продукт реакции очищают путем перекристаллизации из изопропилового спирта.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений. – М.: Мир, 1996. – С. 183.
- [2] Haroutounian S. A., Katzenellenbogen J. A. Hydroxystilbazoles and hydroxy-a-zaphenanthrenes: photocyclization and fluorescence studies // *Photochem. Photobiol.* – 1988. – № 47. – P. 503-516.
- [3] Juris, M., Campagna, S., Bidd I., Lehn, J.-M., Ziessel R. Synthesis and photo-physical and electrochemical properties of new halotricarbonyl-(polypyridine)rhenium(I) complexes" // *Inorg. Chem.* – 1988. – № 27. – P. 4007-4011.
- [4] Seconi G., Eaborn C., Fischer A. Rate constants and solvent isotope effects in the cleavage of pycolyl- and (quinolylmethyl)-trimethylsilanes by sodium methoxide in methanol // *J. Organometal. Chem.* – 1979. – Vol. 177. – P. 129-136.
- [5] Фазылов С.Д., Хрусталева Д.П., Мулдахметов З.М., Болдашевский А.В. Реакции органического синтеза в условиях микроволнового облучения. – Караганда-Павлодар, 2010. – 304 с.
- [6] Kappe C.O. Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry // *J. Org. Chem.* – 1997. – Vol. 62. – P. 7201-7205.
- [7] Kappe C.O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – N 43. – P. 6250-6284.
- [8] Ли В.М., Гавришова Т.Н., Будыка М.Ф. // *Химия гетероцикл. соед.* – 2009. – № 10. – С. 1589-1590.
- [9] Foroughifar N., Mobinikhaledi A., Shariatzadeh S. M. and Masoudnia M. A. Convenient synthesis by microwave assisted high-speed and antibacterial activity of ethyl 4-aryl-6-methyl-2-oxo(or thioxo)-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate derivatives without solvent // *Asian J. Chem.* – 2002. – 14. – 782 p.
- [10] Фазылов С.Д., Исабаева Г.М., Болдашевский А.В., Жакупова А.Н. Микроволновая активация в синтезе некоторых 1,3-тиазолидинон-4-нов // *Материалы II междунар. науч.-практ. конф. в 2 томах.* – Павлодар: Инновац. Евраз. ун-т., 2011. – Т. 2. – С. 65-68.

REFERENCES

- [1] Dzhilkrist T. Chemistry of Heterocyclic Compounds. M: Mir, 1996. 183 (in Russ.).
- [2] Haroutounian S.A., Katzenellenbogen J.A. Hydroxystilbazoles and hydroxy-a-zaphenanthrenes: photocyclization and fluorescence studies. *Photochem. Photobiol.*, 1988, 47, 503-516 (in Eng.).
- [3] Juris, M.; Campagna, S.; Bidd I., Lehn, J.-M.; Ziessel R. Synthesis and photo-physical and electrochemical properties of new halotricarbonyl-(polypyridine)rhenium(I) complexes". *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 4007-4011 (in Eng.).
- [4] Seconi G., Eaborn C., Fischer A. Rate constants and solvent isotope effects in the cleavage of pycolyl- and (quinolylmethyl)-trimethylsilanes by sodium methoxide in methanol. *J. Organometal. Chem.*, 1979, 177, 129-136 (in Eng.).
- [5] Fazylov S.D., Khustalev D.P., Muldakhmetov Z.M., Boldashevskiy A.B. Organic synthesis reactions under microwave irradiation. Karaganda-Pavlodar: 2010. 304 p (in Russ.).
- [6] Kappe C.O. *J.Org. Chem.*, 1997, 62, 7201-7205 (in Eng.).
- [7] Kappe C.O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 6250-6284 (in Eng.).
- [8] Li B.M., Gavriushova T.N., Budyka M.F. Chemistry of heterocyclic compounds. 2009, 10, 1589-1590 (in Russ.).
- [9] Foroughifar N., Mobinikhaledi A., Shariatzadeh S. M. and Masoudnia M. Convenient synthesis by microwave assisted high-speed and antibacterial activity of ethyl 4-aryl-6-methyl-2-oxo(or thioxo)-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate derivatives without solvent. *Asian J. Chem.*, 2002., 14, 782 p. (in Eng.).
- [10] Fazylov S.D., Isabaeva G.M., Boldashevskiy A.B., Zhakupova A.N. Microwave activation in the synthesis of some 1,3-4-thiazolidinone-4-ions. Materials of the II internat. Scient.-pract. Confer. in 2 volumes. Pavlodar: Innovats. Euras. univ., 2011, 2, 65-68 (in Russ.).

СТИРИЛПИРИДИНДЕРДІҢ СИНТЕЗІНДЕГІ ЦИНК ХЛОРИДІНІҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ӘСЕРІ

А. Н. Жақыпова¹, С. Д. Фазылов², А. В. Свидерский¹,
Н. Ж. Рахымжанова², М. Е. Байтемірова¹, Г. М. Исабаева²

¹Инновациялық Евразиялық университет, Павлодар, Қазақстан,

²ҚР Органикалық синтез және көмірхимиясы институты, Қарағанды, Қазақстан

Тірек сөздер: стирилпириндер, цинк хлориді, микротолқынды сәулелену, метилпирин

Аннотация. Микротолқынды сәулеленуді қолдану жағдайында 3- және 4-стирилпириндердің синтезіне цинк хлоридінің каталикалық әсері зерттелді. Белгілі әдістемелерге қарағанда реакцияны микротолқынды өрісте жүргізу реакцияның жүру уақытын қысқартады, сонымен бірге алынатын өнімнің шығымын көбейтеді. 3- және 4-стирилпириндердің реакциялық ортаны сәулелендіру уақытына және сәулелендіру қуатына байланысты шығымдарының тәуелділіктері көрсетілді. Алынған заттардың құрылысының сараптамалары ИҚ- және ЯМР-спектроскопия әдістерімен жүргізілді. Алынған стирилпириндердің туындыларының қос байланыстары транс-конфигурация жағдайында екендігі анықталды.

Поступила 05.02.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 29 – 32

NEW FILM MATERIALS BASED ON ALICYCLIC POLYIMIDE, POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AND POLYACRYLAMIDE

**B. A. Zhubanov, M. B. Umerzakova, V. D. Kravtsova,
R. M. Iskakov, R. B. Sarieva, Zh. N. Kainarbaeva**

JSC "Institute of Chemical Sciences A.B. Bekturova ", Almaty, Kazakhstan

Abstract. In this article the preparation and some properties of films based on alicyclic polyimide, polyethylene terephthalate and polyacrylamide are discussed, namely some methodology of obtaining ternary compositions based on studied systems. By method X-ray diffraction is show that by using different molecular weight polyacrylamide the compatibility in composition is more pronounced for PAA lower molecular weight (210 000).

НОВЫЕ ПЛЕНОЧНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА, ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ПОЛИАКРИЛАМИДА

**Б. А. Жубанов, М. Б. Умерзакова, В. Д. Кравцова,
Р. М. Искаков, Р. Б. Сариева, Ж. Н. Кайнарбаева**

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

Аннотация. В данном материале обсуждаются некоторые свойства и получение пленок на основе алициклического полиимида, полиэтилентерефталата и полиакриламида, а именно некоторая методология получения тройных композиций на основе исследуемых систем. Методом рентгенофазового анализа показано, что при использовании полиакриламида различной молекулярной массы совместимость в композиции проявляется в большей степени для ПАА меньшей молекулярной массы (210 000).

В настоящее время интенсивно проводятся исследования в области создания полиимидных композитов в качестве термостойких материалов, в том числе и для гиперзвуковых авиационных конструкций, разрабатываемых в США (NASA). В данном случае используют частично кристаллические полиимиды [1]. Кристаллическая структура этих полиимидов позволяют сочетать высокий уровень теплостойкости и механической прочности композиционных материалов.

Разрабатываемые исследования по созданию термостойких материалов на основе алициклического полиимида (ПИ), получаемого одностадийной поликонденсацией трициклодецентетракарбоной кислоты (аддукт бензола и малеинового ангидрида) и 4,4'-диаминодифенилоксида, нуждается в улучшении прочностных свойств полиимидных пленок, ввиду того, что поскольку наряду с хорошими термическими показателями он является по своей структуре аморфным полимером [2].

Ранее проводились исследования по улучшению качества пленки на основе алициклического полиимида, введением различных добавок, а именно получены композиционные пленки на основе двойных систем из ПИ с различными полиэфирами [3-5].

Было установлено, что в зависимости от природы модифицирующего компонента улучшаются прочностные свойства композиционной пленки в следующей последовательности (по значения

прочности на разрыв $\sigma_{pз}$, МПа): ПИ < ПИ+ПК < ПИ+ПЭТФ < ПИ+ПУ < ПИ+ПЭГ, соответственно $71 < 100 < 106 < 133 < 150$ при том, что эластичность материала в целом не ухудшается.

А также было показано, что алициклический ПИ образует с ПЭТФ нанокомпозит с размером единой фазы до 100 нм [6]. Это обстоятельство открывает возможности и перспективы для получения комбинированных полифункциональных материалов из тройных систем на основе матрицы алициклического полиимида с улучшенными физико-механическими характеристиками.

Настоящая работа посвящена получению тройной композиции из алициклического полиимида, полиэтилентерефталата и полиакриламида с улучшенными физико-механическими свойствами.

В работе изучено влияние различных факторов на формирование термодинамически совместимых композиционных пленок и оптимизированы условия их получения.

Экспериментальная часть

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

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

ПЭТФ (ММ=30 000) и ПАА (ММ=1 000 000 и 210000) фирмы «Aldrich и Bayer Material» (США) марки «хч» использовали без дополнительной очистки.

Вязкость растворов смесей полимеров определяли на вибрационном вискозиметре «SV-10».

Рентгенограммы композиционных пленок исследовали на дифрактометре «ДРОН 3» на отфильтрованном медном излучении.

Результаты и их обсуждения

В работе проводились исследования по поиску оптимальной концентрации полиакриламида (ММ=1000000 и 210000) для образования композиционных термодинамически совместимых пленок на основе полиимида, полиэтилентерефталата и третьего компонента – полиакриламида. Было установлено, что ПАА растворяется в метилпирролидоне высокой молекулярной массы до 0,1%, тогда как его более низкая молекулярная масса до 1 %. Этих концентраций ПАА бывает достаточно вследствие того, что он может вступать при смешении с ПИ и дальнейшей термообработки пленки в макромолекулярные реакции по амидным и амидокислотным группам в полимерах соответственно с образованием сшивки [7].

В работе также были подобраны оптимальные концентрации для получения пленок на основе исследуемых систем (таблица). Исходную матрицу на основе ПИ и ПЭТФ получали реакционным смешением полимеров при их исходном соотношении 98,5:1,5 мас.% соответственно, так как ранее [6] было показано, что при термообработке композиционной пленки ПИ+ПЭТФ происходит образование нанокомпозита с единой фазой полимеров порядка 100 нм.

Как видно из таблицы при большем содержании ПАА различных молекулярных масс проявляются гидрофильные свойства ПАА. В ходе эксперимента было установлено, что при введении ПАА механическим смешением предварительно необходимо из смеси ПИ+ПЭТФ удалять остатки воды образовавшейся в процессе поликонденсации ПИ, т.к. она способствует растворению ПАА и вызывает хрупкость материала. Было также определено, что при нагревании до 64°C полимерной смеси ПИ+ПЭТФ+ПАА и удалении конденсата со стенок реактора (до прокатки пленки) хрупкость и растворимость при больших концентрациях ПАА различной молекулярной массы исчезает. Таким образом, удаление воды способствует совместимости компонентов в материале.

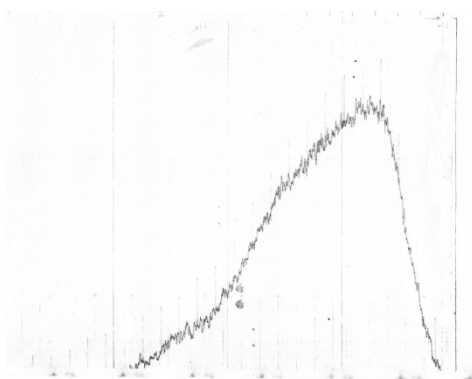
Концентрационные параметры смешения полимерной матрицы на основе ПИ+ПЭТФ1 мас.% с ПАА

№	Характеристики пленки	ПИ+ПЭТФ+		ПИ+ПЭТФ+		ПИ+ПЭТФ+		ПИ+ПЭТФ+	
		*0,06 мас. %	**0,6 мас. %	*0,04 мас. %	**0,4 мас. %	*0,02 мас. %	**0,2 мас. %	*0,01 мас. %	**0,1 мас. %
1	Прозрачная	+	-	-	+	+	+	+	+
2	Непрозрач.	-	+	+	-	-	-	-	-
3	Хрупкая	+	+	-	-	-	-	-	-
4	Водораств.	+	+	-	-	-	-	-	-
5	Неводорас.	-	-	+	+	+	+	+	+
6	$[\eta]$, Па · с (10 % р-р в МП), 20°C	33,1	34,4	35,2	36,2	37,1	37,6	38,2	38,6

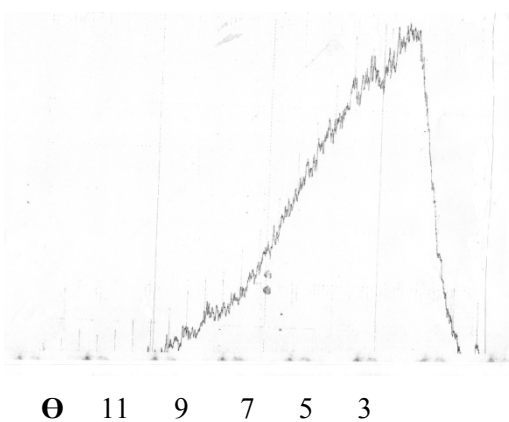
*ПАА ММ = 1 000000.
**ПАА ММ = 210000.

Рентгенофазовый анализ пленок на основе тройной композиции из ПИ, ПЭТФ и ПАА (рис.) показал, что рассеяние рентгеновских лучей в тройной композиции для системы с ПАА ММ=210000 в основном протекает когерентно. Выделение кристаллической фазы соответствующей фрагментам ПЭТФ не наблюдается, и в основном в рентгенограмме структура композиции проявляется единой фазой. Это свидетельствует о термодинамической совместимости компонентов в композиционной пленке.

а



б



Рентгенограммы композиционных пленок из ПИ, ПЭТФ и ПАА: А – интенсивность (усл. ед.), Θ – угол рассеяния (град.), а – ПИ+1,5мас.%ПЭТФ+0,4мас.%ПАА, ММ = 210000, б – ПИ+1,5мас.%ПЭТФ+ 0,04 мас.%ПАА, ММ = 1 000 000

Для системы ПИ+ПЭТФ+ПАА с ММ=1000000 ПАА наблюдается небольшое разделение в рентгенограмме и соответствует кристаллическим образованиям ПЭТФ. Межплоскостное расстояние для ПЭТФ в композите составляет 4,76 Å.

Таким образом, на основании рентгенофазового анализа можно сказать, что лучшая совместимость в композиционных пленках наблюдается для тройной композиции на основе алициклического полиимида, полиэтилентерефталата и полиакриламида молекулярной массы последнего 210000.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Патент РК № 27479 от 04.01.13 г. Астана. Тройная полимерная композиция для получения пленки на основе алициклического полиимида, полиэтилентерефталата и полиэтиленгликоля / Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Артыкова Ф.Б.
- [2] Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Артыкова Ф.Б. Некоторые свойства новых композиционных пленок на основе алициклического полиимида и полиэтиленгликоля // Известия «Кахак». – 2013. – № 1. – С. 47-52.
- [3] Zhubanov B.A., Umersakova M.B., Kravzova B.D., Isakov R.M., Sarieva R.B. New polymeric compositions on the basis of alicyclic polyimides and polyethylene glycol // 2 International Academic Conference on Applied and Fundamental Studies. February 22-24. 2013. St. Louis. Missouri. USA. – С. 42-48.
- [4] Zhubanov B.A., Umersakova M.B., Kravzova B.D., Isakov R.M., Sarieva R.B. New Film Composites Based on Alicyclic Polyimide and Poly(ethyleneglycol) // STEPI 9.9th Europ. Techn. Sympos. On Polyimides & High Performance Functional Polymers. Mohtpellier, France. June 3-5. 2013. – Conferences. II. – P.11.
- [5] Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Артыкова Ф.Б. Пленочный материал на основе тройной композиции из алициклического полиимида, полиэтилентерефталата и полиэтиленгликоля // Известия НАН РК. – 2013. – № 2. – С. 3-6.
- [6] Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Кайнарбаева Ж.Н. Некоторые свойства пленок на основе тройной композиции из алициклического полиимида, полиэтилентерефталата и полиэтиленгликоля // Химический журнал Казахстана. – 2013. – С. 158-165.
- [7] Стрехеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1976. – С. 219.

REFERENCES

- [1] Patent RK № 27479, 04.01.2013, Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravcova V.D., Isakov R.M., Sarieva R.B., Artykova F.B. (in Russ.).
- [2] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravcova V.D., Isakov R.M., Sarieva R.B., Artykova F.B. *Izvestija «Kahak»*, 2013, 1, 47-52. (in Russ.).
- [3] Zhubanov B.A., Umersakova M.B., Kravzova B.D., Isakov R.M., Sarieva R.B. *2 International Academic Conference on Applied and Fundamental Studies. St. Louis. Missouri. USA*, 2013, 42-48. (in Engl.).
- [4] Zhubanov B.A., Umersakova M.B., Kravzova B.D., Isakov R.M., Sarieva R.B. *STEPI 9.9th Europ. Techn. Sympos. On Polyimides & High Performance Functional Polymers. Conferences. II. Mohtpellier. France*, 2013, 11. (in Engl.).
- [5] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravcova V.D., Isakov R.M., Sarieva R.B., Artykova F.B. *Izvestija NAN RK*, 2013, 2, 3-6. (in Russ.).
- [6] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravcova V.D., Isakov R.M., Sarieva R.B. *Himicheskij zhurnal Kazahstana*, 2013, 158-165. (in Russ.).
- [7] Strepicheev A.A., Derevickaja V.A. *Osnovy himii vysokomolekuljarnyh soedinenij. M:Himija*, 1976, 219. (in Russ.).

АЛИЦИКЛДІ ПОЛИИМИД, ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ ЖӘНЕ ПОЛИАКРИЛАМИД НЕГІЗІНДЕГІ ЖАҢА ЖАРҒАҚ МАТЕРИАЛДАР

Б. А. Жубанов, М. Б. Умерзакова, В. Д. Кравцова,
Р. М. Исаков, Р. Б. Сариева, Ж. Н. Қайнарбаева

«А. Б. Бектуров атындағы Химия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

Аннотация. Берілген мақаладi алициклдi полиимид, полиэтилентерефталат және полиакриламид негiзiндегi жарғақтардың кейбiр қасиеттерi мен алынуы, нақтыпай нелгенде зерттепетiн жүйелердiң негiзiнде үштiк композицияның алыну әдiснашалары талқыланады. Ренгенофазалық анализ әдiсiнiң корсеткiшiнде полиакриамидтiң әртүрлi молекулярлық массалы қатынаста молекулы массы томен полиакриламид (210000) үшін жоғары дәрежелi үйлесi мдiлiк көрсетiледi.

Поступила 05.02.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 33 – 38

**SOME PROPERTIES OF THE COMPOSITE FILMS BASED
ON ALICYCLIC POLYIMIDE, POLYETHYLENE
TEREPHTHALATE AND POLYACRYLAMIDE**

B. A. Zhubanov, M. B. Umerzakova, V. D. Kravtsova, R. M. Iskakov, R. B. Sarieva

JSC "Institute of Chemical Sciences A.B. Bekturova", Almaty, Kazakhstan

Abstract. In this work on the basis of IR-spectroscopy the possible mechanism for the formation of composite films from alicyclic polyimide, polyethylene terephthalate and polyacrylamide is shown. The thermal properties of the ternary composition of different systems are studied by TGA and DSC methods. It was found that the introduction of plasticizing and modifying additives improve the thermal and physical-mechanical properties of initial alicyclic polyimide.

УДК 541.6 + 678.021.16

**НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК
НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА,
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ПОЛИАКРИЛАМИДА**

Б. А. Жубанов, М. Б. Умерзакова, В. Д. Кравцова, Р. М. Искаков, Р. Б. Сариева

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

Аннотация. В работе на основании данных ИК-спектроскопии показан возможный механизм образования композиционных пленок из алициклического полиимида, полиэтилентерефталата и полиакриламида. Изучены термические свойства тройной композиции различного состава, исследуемых систем, методами ТГА и ДСК. Установлено, что введение пластифицирующих и модифицирующих добавок улучшают термические и физико-механические свойства исходного алициклического полиимида.

Ранее проводились исследования по улучшению качества пленки на основе алициклического полиимида, введением пластифицирующих и модифицирующих добавок какими являются полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и полиакриламид (ПАА) соответственно [1].

Данная работа посвящена изучению некоторых свойств полученных композиционных пленок на их основе и определению возможного механизма их образования.

Экспериментальная часть

Композиционные пленки на основе полимерной смеси ПИ, ПЭТФ и ПАА отливали из раствора полимеров, полученного как реакционным, так и механическим смешением при различных исходных соотношениях полимеров. Пленки формировали методом полива растворов полиимида и композиций на его основе на стеклянные поверхности; с целью удаления растворителя пленки предварительно высушивали нагреванием в сушильном шкафу при температуре 90°C в течение 0,3 ч, затем проводили дополнительную термообработку в интервале температур 90-250°C в воздушной среде в течение 1,5 ч.

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

ПЭТФ (ММ=30 000) и ПАА (ММ=1 000 000 и 210000) фирмы «Aldrich и Bayer Material» (США) марки «хч» использовали без дополнительной очистки.

ИК спектры композиционных пленок определяли на спектрофотометре «Nicolet 5700 FT-IR».

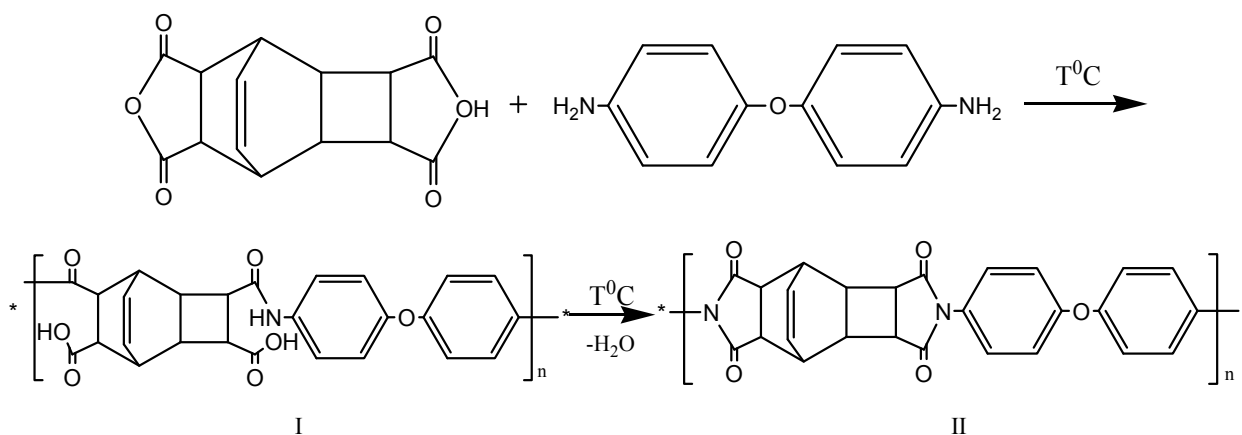
Температуры плавления (T_m) и стеклования (T_g) композиционных пленок определяли методом термогравиметрии (ТГА) и калориметрии (ДСК) соответственно на дериватографе TGA SDTA «Metler Toledo» и на приборе NETZCH 409 PC/PG при скорости нагрева 4 °/мин. Proteus program Version 48.5 (Германия).

Механические свойства пленок – прочность на разрыв ($\sigma_{рз}$) и относительное удлинение (ξ), для образцов размером 10x10 мм², толщиной 0,45–0,55 мкм изучали на разрывной машине Com-Tem Testing Equipment (USA).

Результаты и их обсуждения

С целью определения влияния добавок ПЭТФ на процесс поликонденсации алициклического полиимида была изучена реакция одностадийной поликонденсации диангида трицикло-(4,2,2,0^{2,5}) дец 7 ен- 3,4,9,10 – тетракарбоновой кислоты (аддукт бензола и малеинового ангидрида АБ) и 4,4'-диаминодифениловым эфиром в среде метилпирролидона на начальных степенях превращения в присутствии 1 мас.% ПЭТФ.

Как известно реакция поликонденсации полиимидов, в частности алициклического полиимида состоит из двух стадий. Первая стадия это образование полиамидокислоты и вторая – это имидизация кислотных групп полиамидокислоты. Реакция получения полиимида идет по схеме:



Термические условия проведения I и II стадии поликонденсации позволяют совместить эти процессы, так как реакция при температуре свыше 20°С могут протекать параллельно.

Для определения влияния добавок ПЭТФ на стадию внутримолекулярного циклообразования, параллельно с процессом образования полиамидокислоты, применяли метод ИК-спектроскопии в стеклах КВг при концентрации исходных сомономеров в МП до 10%, при 90 и 123°С.

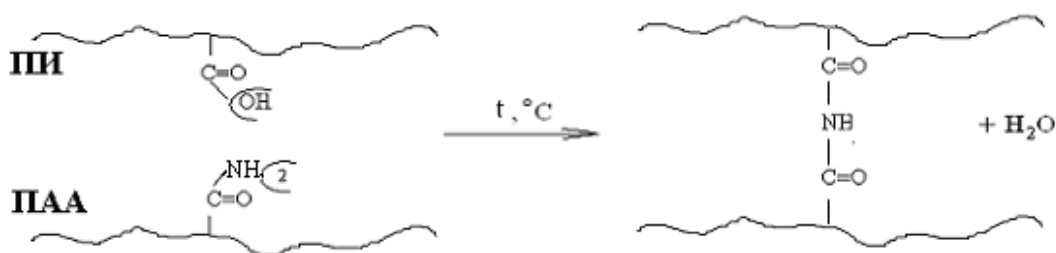
Изучение кинетики синтеза ПИ реакцией поликонденсации, соответствующих мономеров в присутствии ПЭТФ методом ИК-спектроскопии показало, что ПЭТФ не оказывает каталитическое влияние на процесс образования алициклического полиимида.

Таким образом, ПЭТФ можно вводить в ПИ равноценно как механическим, так и реакционным смешением, в рамках его растворимости в амидных растворителях, обуславливающая совместимость полимеров в материале [2].

Для определения влияния концентраций исходных компонентов на образование совместимых композиционных пленок были получены композиционные смеси с различным содержанием ПАА

от 0,6 до 0,1 мас.% и ПЭТФ от 0,4 до 1 мас.%. Дальнейшее увеличение вводимых компонентов приводит к расслоению композиционных пленочных материалов. Из полученных смесей были сформированы пленки. Полученные пленки термически обработали на воздухе в течение 1,5 ч. ступенчато повышая температуру в следующей последовательности 90°, 140°, 220°, 250° С до полного высыхания пленок, так как резкое увеличение температуры приводит к вспучиванию поверхности пленки и обугливанию низкотемпературных добавок композиций. Пленки получились ровные с гладкой поверхностью, прозрачные, т.е. все компоненты в композиционном материале совместимы.

Полученные новые композиционные пленки исследовали ИК-спектроскопией. Данный метод позволяет качественно оценить изменения в композиционных пленках, подвергнутых термической обработке, по относительным изменениям интенсивности (аналогично определению степени кристалличности в полимерах [3,4]) определить возможное образование швов в полимерных композициях. Так как предполагается, что свыше 100°C ПАА может сшиваться с остатками амидокислоты по амидному мостику по предполагаемой схеме:



На ИК-спектрах можно наблюдать изменения (рисунок 1, а–е) интенсивности характеристических полос поглощения исследуемых систем по отношению не к имидному циклу (1780 см⁻¹), а к амидокислотным группам ПИ, так как поликонденсация полиимида проходит в условиях равновесной реакции, поэтому на спектрах максимальная интенсивность соответствует кислотным группам основной матрицы. Это достаточно правомерно, поскольку предполагаемая сшивка ПАА должна проходить именно по кислотным группам ПИ.

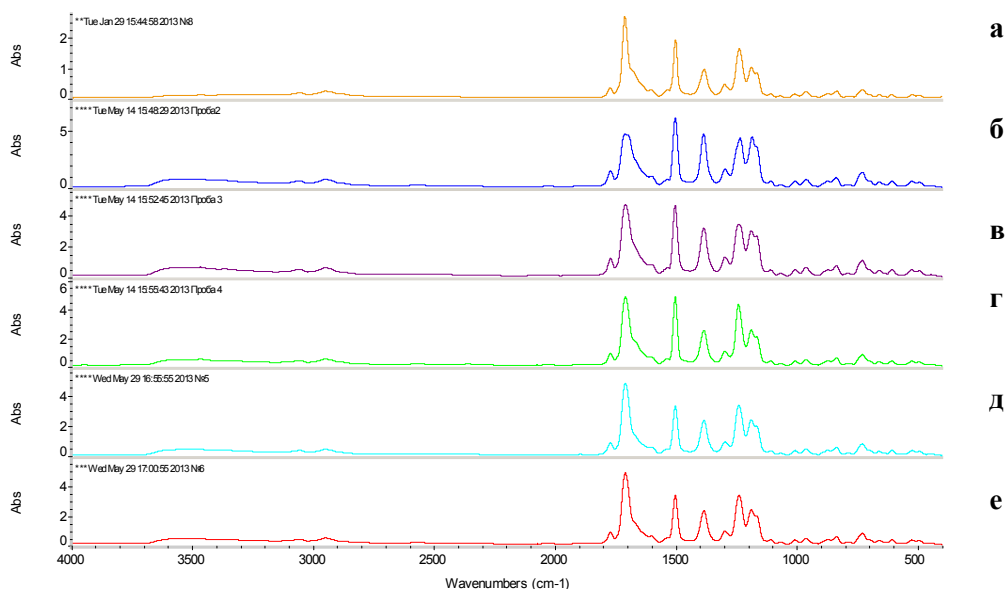


Рисунок 1 – ИК-спектры исходного ПИ и композиционных пленок на его основе. исходный ПИ (а) и композиционные пленки на основе ПИ+0,4мас.% ПЭТФ+0,6мас.%ПАА(б); ПИ+0,4мас.%ПЭТФ+0,2мас.%ПАА(в); ПИ+0,4мас.%ПЭТФ+0,1мас.%ПАА(г); ПИ+1мас.%ПЭТФ+0,6мас.%ПАА(д); ПИ+1мас.%ПЭТФ+0,1 мас.% ПАА(е), пленки термообработанные.

Если в спектрах исходной пленки ПИ после термообработки характеристические полосы валентных колебаний С-N, С-O групп и деформационных колебаний NH-групп в 2,3 и в 2 раза меньше интенсивности полиамидокислоты, то для композиционных пленок картина совсем иная. Интенсивности характеристических полос NH-групп для соотношений в композитах 0,4 мас.% ПЭТФ выравниваются с интенсивностями кислотных групп, а для композиции ПИ+0,4 мас.% ПЭТФ+0,6 мас.% ПАА наблюдается даже их превышение в 1,3 раза. Можно полагать, что увеличение интенсивности деформационных колебаний NH-групп в композиционном материале подтверждает вышеназванное предположение о сшивке ПАА по амидокислотным группам ПИ.

При большем содержании ПЭТФ до 1 мас.% в композиционных пленках в спектрах тоже наблюдаются изменения характеристических полос поглощения функциональных групп, а именно увеличение интенсивности в бóльшей степени С-N, С-O групп в композиционной смеси полимеров. Это, по-видимому, обусловлено увеличением концентрации ПЭТФ который, в этом случае в большей степени комплексно связан по водородным связям с ПИ и более того, как ранее было установлено [5], образует с основной матрицей нанокompозит.

На основании изучения данных ИК-спектроскопии, можно сказать, что максимальная совместимость компонентов в композиционном материале проявляется для композиционной пленки ПИ+0,4 мас.% ПЭТФ+0,6 мас.% ПАА. Однако, для всех соотношений компонентов в материале пленки получились с хорошей совместимостью – пленки прозрачные без дефектов.

Таким образом, на основании ИК-спектроскопических данных, а именно по резкому изменению характеристических полос исследуемых систем, можно сказать, что при термообработке композиционных пленок, происходит частичная сшивка ПИ с ПАА. Косвенным подтверждением этого предположения является то, что композиты в отличие от исходного ПИ не растворяются в ДМАА.

Для полученных композиционных пленок тройных систем на основе ПИ, ПЭТФ и ПАА были проведены исследования по определению их основных физико-механических и термических свойств

На рисунке 2, 3 представлены данные термического и калориметрического анализов тройной композиции на основе ПИ, ПЭТФ и ПАА. Кривая DTG отражает процессы, происходящие в композиционной пленке связанные с воздействием температуры на образец и дальнейшей термодеструкцией материала. Площадь пика между кривой и ординатой массы образца пропорциональна энтальпии образца. Скачок базовой линии, при изменении веса образца, обусловлен изменением его внутренней энергии.

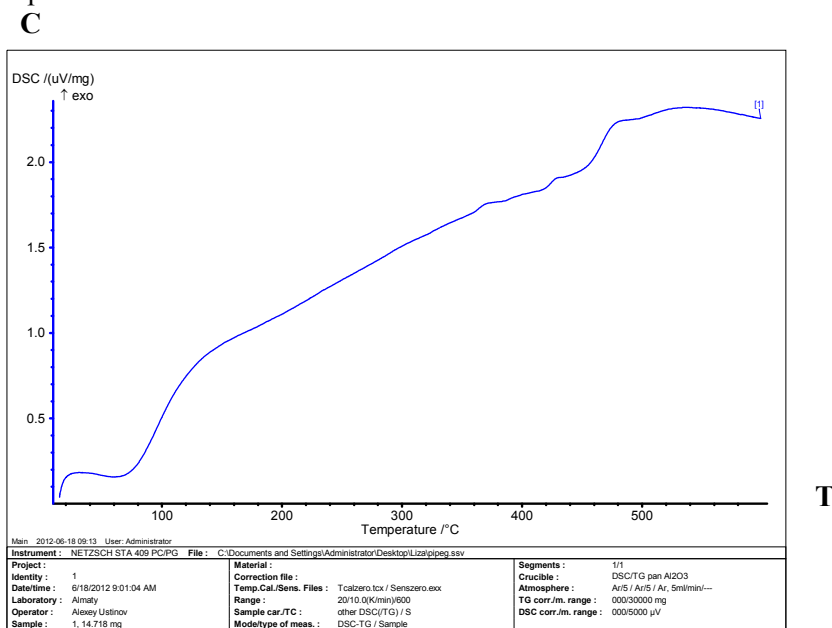


Рисунок 2 – Зависимость теплоемкости от температуры пленки на основе тройной композиции из ПИ+0,4 мас.%ПЭТФ+0,6 мас.%ПАА. Теплоемкость С (Дж·г⁻¹); температура Т (°С)

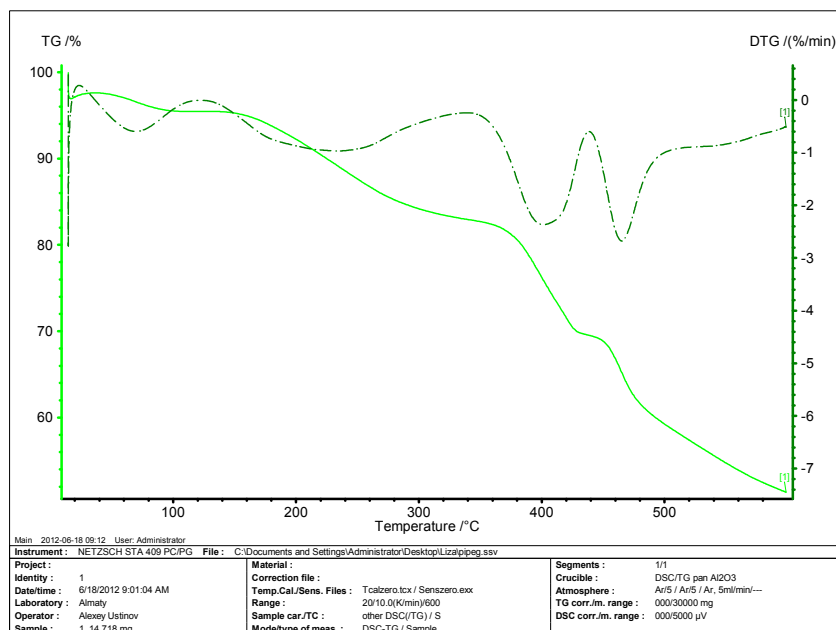


Рисунок 3 – Термогравиметрический анализ пленки на основе тройной композиции из И+0,4мас.%ПЭТФ+0,6мас.%ПАА
Кривые изменения: массы образца TG (%) от температуры T(°C), дифференциальная кривая ТГА (DTG, - - -)

Известно, что термодеструкция алициклических (аралициклических) полиимидов происходит с распада трициклодеценовых фрагментов по ребродиеновому механизму [6].

На кривой DTG (рисунок 3), на начальном участке, где изменение веса незначительно, происходит выделение из образца остатков воды. Второй участок со скачком на кривой DTG в области 200° до 300°С [7] обусловлен выделением остатков растворителя из пленки и имидизацией незациклизованных амидокислотных звеньев в алициклическом полиимиде. Дальнейшее воздействие температуры на образец приводит к распаду алициклического полиимида с образованием малеимидных фрагментов и бензола [8, 9]. При температурах выше 460°С протекают более глубокие деструктивные процессы, сопровождающиеся выделением CO, CO₂, H₂O и H₂. Можно заметить, что все тройные композиции на основе ПИ, ПЭТФ и ПАА (таблица) обладают более высоким термической свойствами, так как температура начала разложения (T_{н.р.} = 410-417°С) значительно превышает аналогичные значения исходного алициклического ПИ.

Термические и физико-механические свойства композиционных пленок на основе ПИ, ПЭТФ и ПАА

Пленка. Исход.соотн. компонентов мас.%	Температура плавления T _м , °С	Температура стеклования T _г , °С	T _{н.р.} , °С	σ _{рз} , МПа прочность на разрыв	ξ, % относительное удлинение	[η], Па·с, 2% р-р в МП
ПИ+0,4ПЭТФ+0,6ПАА (все механ.смеш.)		355	417	173	44	18,4
ПИ+0,4ПЭТФ+0,2 ПАА (все механ.смеш.)		362	412	155	42	17,1
ПИ+1ПЭТФ+0,2ПАА (все механ. смеш.)	390	370	410	160	40	18,6
ПИ+1ПЭТФ+ (реакц. смеш) +0,1 ПАА (мехн.смеш.)	394	377	409	150	34	19,2
Исходный ПИ		114	380	71	30	35 (10% р-р в МП)

Ход кривой ДСК (рисунок 2), ее плавный характер без разрыва кривой теплоемкости от температуры, свидетельствует о термодинамической совместимости полимеров в композиционной смеси [3, 4].

В таблице приведены данные по термическим и физико-механическим свойствам полученных тройных полимерных систем. Как видно из таблицы лучшими термическими и прочностными характеристиками (прочность на разрыв, $\sigma_{рз}$; относительное удлинение ξ ; характеристическая вязкость, $[\eta]$) обладают пленки, полученные при исходных соотношениях полимеров ПИ+0,4мас.%ПЭТФ+0,6мас.% ПАА и согласуются с данными ИК-спектроскопии, на основании которых, для этого соотношения проявляется максимальная совместимость в материале.

Однако все пленки с различным содержанием компонентов в смеси полимеров проявили высокие прочностные и эластичные свойства намного больше, чем у исходного алициклического ПИ.

Таким образом, нами были получены тройные композиции на основе алициклического ПИ, ПЭТФ и ПАА с улучшенными термическими и физико-механическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Заявка на инновационный патент № 2014/0008.1. МПК⁸С 08 G 83/00; Полимерная композиция для получения пленки на основе алициклического полиимида и полиакриламида / Б.А. Жубанов, М.Б. Умерзакова, В.Д. Кравцова, Р.М. Исаков, Р.Б. Сариева; заявл. 08.01.2014.
- [2] Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси. – М.: Мир, 1981. – Т. 1, 2. – 549. – 451 с.
- [3] Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. – М.: Мир, 1983. – Т. 1. – 381 с.
- [4] Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. – М.: Мир, 1983. – Т. 2. – 479 с.
- [5] Сариева Р.Б. Термостойкие композиционные материалы на основе алициклического полиимида и полиэтилен-терефталата // Хим. журнал Казахстана. – 2011. – № 1. – С. 92-98.
- [6] Жубанов Б.А., Архипова И.А., Алмабеков О.А. Новые гетероциклические полимеры. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 251 с.
- [7] Адрова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. – Л.: Наука, 1968. – 212 с.
- [8] Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Алмабеков О.А., Бекмагамбетова К.Х. Галогенсодержащие полиимиды. – Алматы, 2004. – 217 с.
- [9] Жубанов Б.А., Кожабеков С.С., Алмабеков О.А., Кравцова В.Д. и др. Термическая и термоокислительная деструкция ариалициклического строения // Сб. трудов АН КазССР. Исследования высокомолекулярных соединений. – Алма-Ата, 1990. – С. 37-62.

REFERENCES

- [1] Application for innovative patent № 2014/0008.1. МПК⁸С 08 G 83/00. Polymer composition for producing a film of alicyclic polyimide and polyacrylamide. B.A. Zhubanov, M.B. Umerzakova, V.D. Kravcova, R.M. Isakov, R.B. Sarieva, **08.01.2014**, (in Russ.).
- [2] Paul D., Newman S. Polymer blends. M.: Mir, **1981**, Vol.1, 2, 549, 451. (in Russ.).
- [3] Rabek Ja. Experimental methods in polymer chemistry. M.: Mir, **1983**, Vol. 1, 381. (in Russ.).
- [4] Rabek Ja. Experimental methods in polymer chemistry. M.: Mir, **1983**, Vol. 2., 479. (in Russ.).
- [5] Sarieva R.B. Heat-resistant composite materials based on polyethylene terephthalate and polyimide, alicyclic. Chemical journal of Kazakhstan, **2011**, 1, 92-98. (in Russ.).
- [6] Zhubanov B.A., Arhipova I.A., Almabekov O.A. New heterocyclic polymers. Alma-Ata: Nauka, **1979**, 251. (in Russ.).
- [7] Adrova N.A., Bessonov M.I., Lajus L.A., Rudakov A.P. Polyimides - a new class of heat-resistant polymers. L.: Nauka, **1968**, 212.
- [8] Zhubanov B.A., Kravcova V.D., Almabekov O.A., Bekmagambetova K.H. halogen-containing polyimides. Almaty, **2004**, 217. (in Russ.).
- [9] Zhubanov B.A., Kozhabekov S.S., Almabekov O.A., Kravcova V.D. Thermal and thermo-oxidative degradation of arylalkylcyclic structure. Sb. trudov AN KazSSR. Issledovanija vysokomolekuljarnyh soedinenij. Alma-Ata, **1990**, 37-62. (in Russ.).

ПОЛИАКРИАМИДТІҢ, ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЫНЫҢ ЖӘНЕ АЛИЦИКЛДІ ПОЛИИМИДТІҢ НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ ЖАРҒАҚТЫҢ КЕЙБІР ҚАСИЕТТЕРІ

Б. А. Жубанов, М. Б. Умерзакова, В. Д. Кравцова, Р. М. Исаков, Р. Б. Сариева

«А. Б. Бектуров атындағы Химия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

Аннотация. Жұмыс барысында полиэтилентерефталат және полиакриламид, алициклді полиимидтің композициялық жарғақтың түзелу механизмінің мүмкіншілігі ИК-спектроскопиялық көрсеткіштерінен байқауға болады. Зерттелетін жүйенің әртүрлі құрамдағы үштік композициясының термиялық қасиеттерін зерттеуде ТГА және ДСК әдістері қолданылды. Зерттелген алициклді полиимидтің модификацияланғанын және пластификацияланғанымен қатар физико-механикалық және термиялық қасиеттерінің жақсырғанын көрсетеді.

Поступила 05.02.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 39 – 46

REFINING OF RAPESEED OIL BY ACID ACTIVATED DIATOMITE

**B. Kudaibergen¹, A. B. Auyezov¹, K. Toshtay^{1,2},
A. T. Yeraliyeva¹, Zh. A. Bizhanov¹, S. K. Toktasinov¹**

¹Center of Physical-Chemical Methods of Research and Analysis,
Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

²Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan.

E-mails: berdibek-1990@mail.ru, auyezov_ali@mail.ru, chem-toshtai@mail.ru,
yeraliyeva.amina@mail.ru, bizhanov_zhomart@mail.ru, sultanhan-1965@mail.ru

Key words: diatomite, rapeseed oil, bleaching efficiency, acid-activation.

Abstract. The bleaching performance of acid activated diatomite on rapeseed oil was studied. The high bleaching performance was obtained with 20% H₂SO₄ and 20% HCl. Optimal process conducts at temperature of 80°C and contact time 30 minutes. The coefficient of colour conductivity, colour reduction, chlorophyll and phosphorus content are defined. The research shows that modified diatomite is the effective adsorbent for refining the rapeseed oil. This performance is compared very well with those of well-known adsorbents (Suprime Pro-Activ, F-160, БМ-500).

УДК541.182.02+541.128:66.097.3

АКТИВТЕЛІГЕН ДИАТОМИТПЕН РАПС МАЙЫН ТАЗАРТУ

**Б. Құдайберген¹, Ә. Б. Әуезов¹, Қ. Тоштай^{1,2},
А. Т. Ералиева¹, Ж. А. Бижанов¹, С. К. Тоқтасынов¹**

¹Физико-химиялық зерртеу және талдау әдістері орталығы,
эл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы,

²Қазақстан-британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: диатомит, рапс майы, ағарту тиімділігі, қышқылдық активтендіру.

Аннотация. Қышқылмен өңделген диатомиттің рапс майын адсорбциялық тазарту көрсеткіштері зерттелінді. 20% H₂SO₄ және 20% HCl-мен өңделген диатомиттің майды тазартуда майдың оптималды ағаруы 30 минутта және 80°C температурада тиімді болатыны анықталды. Сонымен қатар жарық өткізгіштік коэффициенті, түс саны, хлорофил, фосфор қосылыстарының мәндері анықталынып, өңделген диатомиттің рапс майын тазартуда тиімді адсорбент болатыны зерттелінді. Бұл көрсеткіштер өндірісте май тазартуда қолданылыста жүрген адсорбенттерден (Suprime Pro-Activ, F-160, БМ-500) кем түспейтіні анықталды.

Кіріспе. Бүгінгі таңда рапс майын қолдану басқа өсімдік майларымен салыстырғанда әлемде соңғы он жылда күрт арта түсті [1], тағамдық өсімдік майы ретінде, техникалық өнімдер алуда негізінен май қышқылдарының метил және этил эфир өндірісінде шикізат ретінде рапс майы маңызды рөл атқарады [2]. Рапс майының талғамдық ерекшелігі хлорофил топты пигменттерінің жоғары болуы, оның мөлшері 0,001-0,008%-ке дейінгі аралықта болады. Бұл күнбағыс пен соя майларымен салыстырғанда 5-10 есе жоғары, түс саны 80-100мг бірлік йод мөлшерін құрайды. Сонымен қатар фосфолипидтердің әртүрлі топтарының қосынды мөлшері де жоғары болып келеді және топтық құрамымен ерекшеленеді, бұл олардың гидратация кезінде бөлінуін қиындатады.

Концентрлі H_3PO_4 және сілті ертіндісімен тазартқаннан кейін де рапс майының түс саны 50-60%-ға ғана төмендейді, бұл тазаланған майды бояғыш заттардан талапқа сайкес бөлу дәрежесіне жету үшін жеткіліксіз [2]. Сол себепті рапс майын адсорбциялық өңдеу технологиясында отандық адсорбент диатомитті қолдану технологиясын құру және жоғары сапалы талапқа сай рапс майын алу өзекті мәселелердің бірі.

Тәжірибелік бөлім

Материял және методикалар. Ақтөбе облысының Мұғалжар кен орнының диатомиті, жаңадан сығылып алынған рапс майы «Маслодел» ЖШС, Алматы. Диатомитті қышқылдық активтендіруде H_2SO_4 мен HCl -ның әртүрлі концентрациясы (5, 10, 20, 25%) алынды. Диатомитпен қышқылдардың қатынасы 1:3 тең, 90-100⁰С температурада үздіксіз қыздыра отырып 1-6 сағат араластырады, сонан соң салқындатып, суспензияны қышқылдан фильтрлейді, фильтратты қышқыл толық кеткенше дистилденген сумен жуады, кейін диатомитті 110-200⁰С-та екі сағат термиялық өңдеуден өткізіледі. Өңделген диатомиттің химиялық құрамы рентгенодифрактометрлік анализ әдісімен, better size «200» лазерлік қондырғысының көмегімен бөлшектердің өлшемі, Auto sorb құралымен кеуектілігі мен меншікті беттік ауданы, түстік дәрежесін ГОСТ 50477-93, жарық өткізгіштік коэффициентін спектро фотометр 6300 көмегімен, қышқылдық санын ГОСТ 50457-92, хлорофилдің мөлшерін ГОСТ Р 51485-99 және фосфор қосылыстарын ГОСТ 52676-2006 бойынша анықтадық.

Адсорбциялық ағарту тиімділігін анықтау. 100 г ағартылмаған рапс майын 250см³ конустық колбаға құйып, магнитты араластырғышпен араластыру арқылы 80⁰С-қа дейін үздіксіз қыздырамыз. 2 г өңделген диатомитті салып осы температурада 25-35 минут қоспаны араластырамыз. Кейін маймен диатомит қоспасын фильтр немесе центрифуга көмегімен бөліп аламыз. Осы арқылы бастапқы үлгідегі май мен ағартылған майдың оптикалық тығыздығы арқылы спектрофотометрдің 450nm аралығында адсорбциялық ағарту тиімділік мәні анықталады.

$$\text{Адсорбциялық ағарту тиімділігі} = \frac{A_{\text{ағартылмаған май}} - A_{\text{ағартылған май}}}{A_{\text{ағартылмаған май}}} * 100.$$

Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау

Рентгенодифрактометрлік анализ нәтижелері бойынша диатомит құрамының негізгі бөлігін кремний тотығы SiO_2 – 60-70% және алюминий оксиді Al_2O_3 – 9%, ал темір, титан, кальций, магний, және т.б оксидтер аз мөлшерде кіреді (1-кесте).

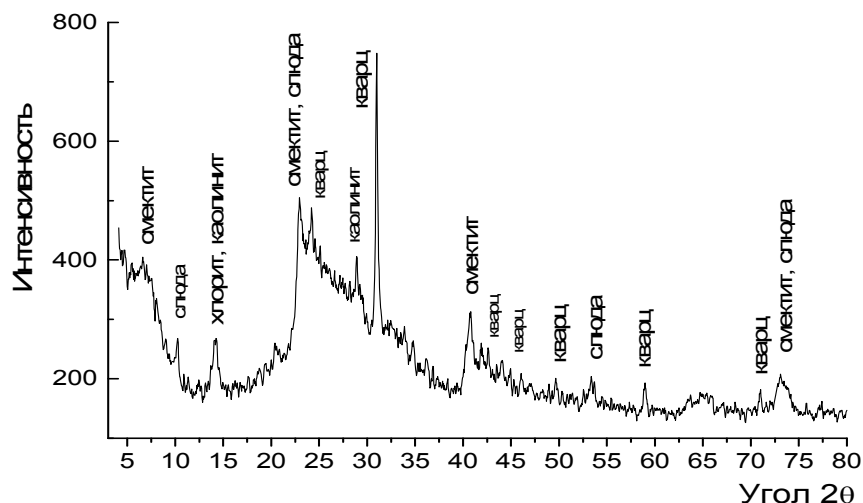
1-кесте – РФ-анализ нәтижелері бойынша диатомиттің химиялық құрамы

Құрамы	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P	S	H_2O
% б/ша	60-70	9,0	0,72	0,33	0,42	0,96	0,89	1,07	<0,01	0,09	16,5-26,5

Табиғи саз балшықтар жақсы адсорбент болып табылады. Бірақ жоғары активті және селективті адсорбент алуда, көрсеткіштерін жақсартуда оны өңдейді, қышқылдық активтендіру табиғи саз балшықтардың адсорбциялық қабілетін жақсартуда кеңінен қолданылады [4–6]. Сол себептен осы зерттеу жұмысында табиғи диатомитті өңдеу HCl мен H_2SO_4 -нің әртүрлі концентрацияларында зерттеліп, термиялық және химиялық өңделгеннен кейінгі диатомиттердің химиялық құрамы анықталды.

Зерттелетін үлгінің элементтік құрамының мәні негізінде олардың химиялық құрамы анықталды (3-кесте).

Келтірілген мәліметтерден көрінгендей, 200⁰С–қа дейінгі термиялық өңдеу диатомиттердің негізгі компоненттерін өзгеріске ұшыратпайды. Диатомитті 20% тұз және күкірт қышқылымен өндегенде SiO_2 мөлшерін арттырады, ал Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , CaO және MgO мөлшерін біршама азайтады.



1-сурет – Диатомит бетінің рентгенофазалық анализі

2-кесте – Бастапқы және термиялық, химиялық өңделген диатомиттің элементтік құрамы. Жакшада термоөңдеудің температурасы келтірілген (орташа массалық пайыз)

Диатомит үлгілері	O	Si	Al	Fe	Ti	Na	Ca	K	Mg	P	S
Д (110)	65,7	24,4	4,51	1,38	0,10	1,01	0,14	0,59	0,91	0,04	0,43
Д (200)	63,8	27,3	5,26	1,78	0,06	0,76	0,21	0,57	0,15	0,02	0,07
Д (110),HCl	65,9	25,9	4,70	2,07	0,07	0,58	0,15	0,45	0,18	0,00	0,00
Д (200),HCl	67,1	25,5	4,15	1,21	0,17	0,90	0,04	0,25	0,68	0,00	0,00
Д(110), H ₂ SO ₄	66,0	26,2	4,10	1,37	0,12	0,53	0,13	0,52	0,59	0,07	0,33
Д(200), H ₂ SO ₄	65,5	27,5	4,28	1,01	0,14	0,32	0,06	0,65	0,30	0,00	0,24

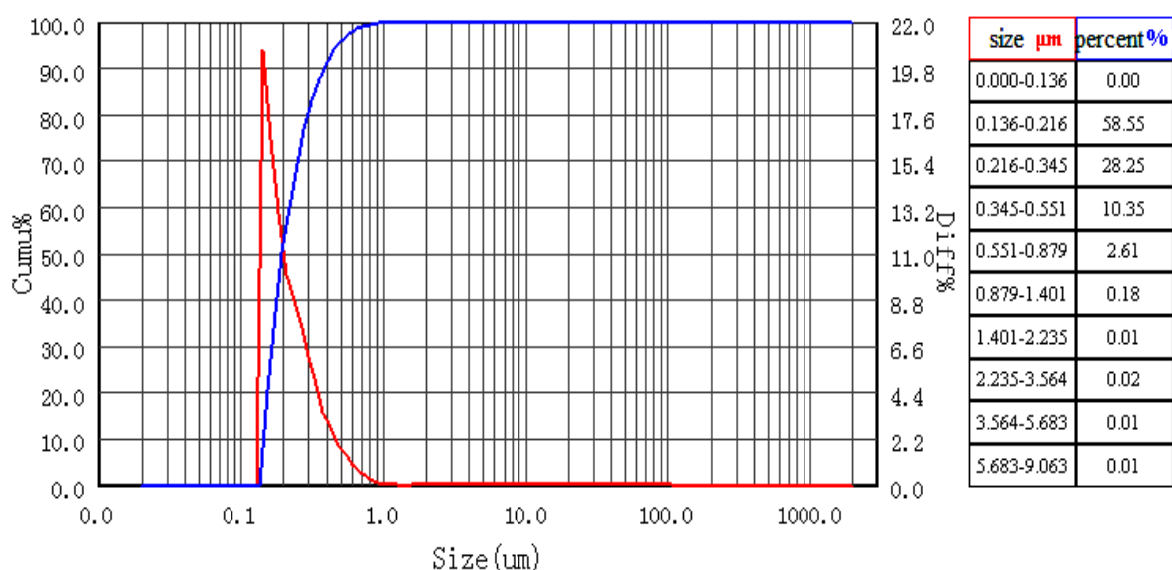
3-кесте – Термиялық және химиялық өңделген диатомиттердің химиялық құрамы

Диатомит үлгілері	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	P	SO ₂
Д (110)	77,9	12,73	2,94	0,24	2,03	0,29	1,05	2,24	0,04	0,64
Д (200)	79,41	13,52	3,46	0,13	1,39	0,39	0,11	1,30	0,20	0,09
Д (110),HCl	78,12	12,52	4,16	0,16	1,14	0,28	0,76	2,86	0,00	0,00
Д (200),HCl	82,95	10,65	2,35	0,38	1,65	0,10	0,40	1,52	0,00	0,00
Д(110), H ₂ SO ₄	81,63	10,84	2,73	0,28	0,99	0,25	0,86	1,36	0,05	1,01
Д(200), H ₂ SO ₄	83,89	10,81	2,06	0,33	0,61	0,11	1,12	0,72	0,00	0,34

Ұнтақталып активтелген диатомиттің гранулометрлік құрамын талдау нәтижелері 1-суретте келтірілген.

Суреттен активтелген диатомиттің өлшемі: 0,1-100,0 мкм аралығындағы бөлшектері түзілетіні және бөлшектердің негізгі бөлігінің радиустары 0.136-0.551 мкм аралығында болатыны анықталды.

Қышқылдық активтелген диатомиттің беттік ауданы 46,2 м²/г. Зерттеу нәтижелері бойынша диатомит бетінде өлшемі өте кең аумақта 60 нм ден 1 мкм-ге дейін өзгертін кеуектер болатыны Autosorb құралының көмегімен анықталды. Диатомит кең қолданысқа ие, оның кеуектілігі жоғары [7, 8, 11], бөлшектердің өлшемі мен тығыздығы төмен [9], беттік ауданы үлкен [10]. Сонымен қатар физикалық және химиялық қасиеттерінің үйлесімділігі май тазартуда адсорбент ретінде қолдануға мүмкіндік тудырады [12].



2-сурет – Активтелген диатомит бөлшектерінің өлшемдері бойынша таралуының дифференциалдық және интегралдық қисықтары, $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рапс майын тазарту үздіксіз және периодты өндірістерде бірқатар техникалық жағдайлар мен өзгерістерге байланысты болады, соның ішінде, адсорбциялық тазартуда – температура, қысым, адсорбентпен жанасу уақытымен, енгізілген адсорбент мөлшерімен тығыз байланыста болады. Үздіксіз адсорбциялық тазартуды жүргізгенде (вакуумда) майдың температурасын $80\text{--}100^{\circ}\text{C}$ -ға дейін жоғарлатқанда май мен адсорбенттің жанасу уақытын және ауамен жанасуын азайтуға болады. Төменде рапс майын тазарту процесін өңделген диатомитпен адсорбциялық тазарту механизмінің параметрлері, тиімді адсорбенттер алу жолдары анықталды. Өңделген диатомит негізінде алынған адсорбенттердің 80°C температурада, жанасу уақыты 10-30 мин болғандағы майлардың қышқыл саны және жарық өткізгіштік коэффициентінің нәтижелері 4, 5-кестеде келтірілген.

4-кесте – Диатомиттің адсорбциялық қасиеттеріне HCl-мен өңдеудің әсері

Қышқыл концентрациясы, %	Модификациялау уақыты, h	Қышқыл саны, мгКОН/г	Жарық өткізгіштік коэффициенті, %
Диатомит, HCl мен өңделген			
Тазартылмаған май	0	2,52	17,8
5	1	2,40	24,0
	2	2,35	41,0
	4	2,25	66,9
7,5	1	2,35	36,0
	2	2,35	41,0
	4	2,20	71,1
10	1	2,35	32,8
	2	2,20	67,0
	4	2,20	67,5
20	1	2,30	53,5
	2	2,20	73,5
	4	2,40	45,0
25	1	2,30	53,2
	2	2,20	69,6
	4	2,40	37,7

5-кесте – H₂SO₄-мен өңделген диатомиттің адсорбциялық қасиеттер

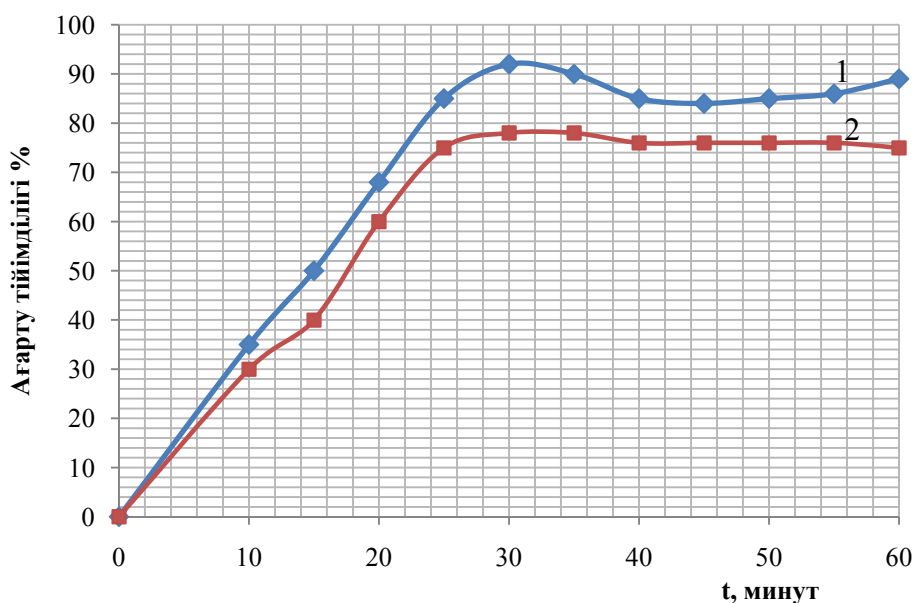
Қышқыл концентрациясы, %	Модификациялау уақыты, h	Қышқыл саны, мгКОН/г	Жарық өткізгіштік коэффициенті, %
Диатомит, H ₂ SO ₄ мен өңделген			
Тазартылмаған май	0	2,52	17,8
5	1	2,40	20,4
	2	2,35	24,8
	4	2,35	36,3
10	1	2,35	35,2
	2	2,30	47,6
	4	2,20	72,9
15	1	2,40	36,4
	2	2,25	67,5
	4	2,30	67,5
20	1	2,25	44,6
	2	1,90	80,5
	4	2,10	69,1
	6	2,40	38,0
	8	2,40	37,0
25	1	2,30	52,5
	2	2,30	68,7
	4	2,35	60,7

Анықталған мәліметтерден диатомиттің адсорбциялық қасиеттері әртүрлі концентрациядағы қышқылдармен өңдеу әсері зерттеліне келе, диатомитті 2 сағат бойы концентрациясы 20% болатын тұз және күкіріт қышқылымен өңдеген кезде адсорбенттің активтілігі жоғары екендігі анықталды. Активтендірудің уақытын 2 сағаттан артық ұзартқан кезде, адсорбенттің адсорбциялық қасиетін төмендетіп майдың қышқылдық санын өсіреді. Ал қышқыл концентрациясын жоғарылатқанда минералдың беттік құрылымының түрлену нәтижесінен адсорбциялық қасиетті төмендейді.

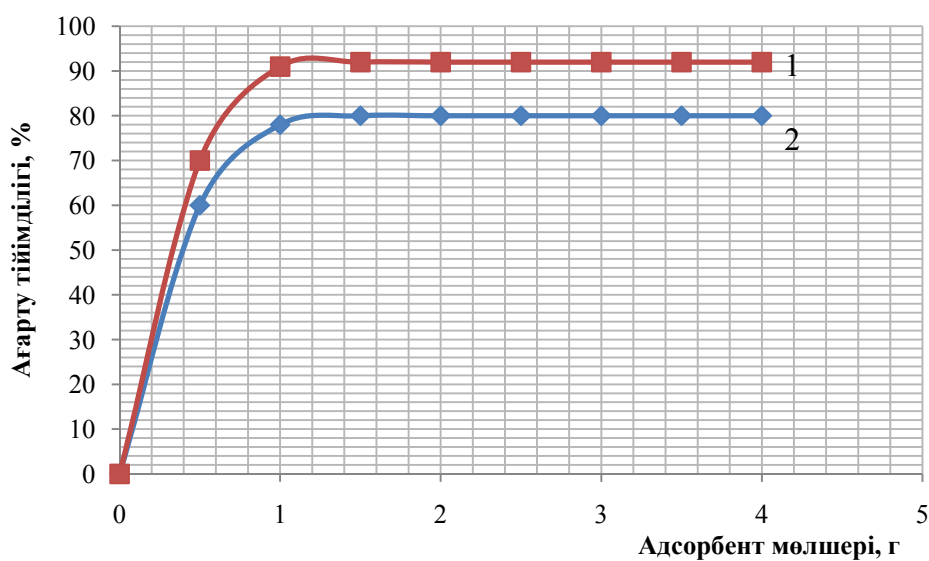
Активтелген диатомиттің рапс майын адсорбциялық ағарту тиімділігі 10-60 минут аралығында анықталды. 3-суретте тазарту уақытының артуымен адсорбциялық тиімділігі артып, 30 минутта ең жоғары адсорбциялық ағарту тиімділік мәніне жетеді.

Майды ағарту тиімділігіне адсорбент мөлшерінің (0,5-1 г) әсері анықталды. 4-суретте өңделген диатомиттің мөлшерінің артуымен адсорбциялық ағарту тиімділігі артатыны көрсетілді. Адсорбенттің мөлшері 1 г-нан жоғары болған кезде адсорбент мөлшерінің әсері байқалмайды әрі тұрақтанып қалады. Бұл өзгеріс адсорбент/май қоспасы арасында адсорбциялық тепе-теңдікке жеткенін көрсетеді.

Өңделген диатомитті рапс майына адсорбент ретінде атмосфералық қысымда, 80⁰С температурада жанасу уақыты 0,5 сағат аралығында өндірістегі қолданылатын адсорбенттерден сапалық қасиеттері салыстырылды (6-кесте).



(1) – 20%H₂SO₄-диатомит (2) – 20%HCl-диатомит, T = 353K
3-сурет – Өңделген диатомиттің адсорбциялық ағарту тійімділігіне уақыттың әсері



(1) – 20%H₂SO₄-диатомит (2) – 20%HCl-диатомит, t = 30 минут, T = 353K
4-сурет – Өңделген диатомиттің адсорбциялық ағарту тійімділігіне адсорбенттің мөлшерінің әсері

6-кесте – Бейтарапталған рапс майының әртүрлі адсорбенттермен ағартылғаннан кейінгі сапалық көрсеткіштері, адсорбент мөлшері 1,5%, T = 253K, t = 30 минут

Май сапасының көрсеткіші	Бастапқы май	Әр түрлі адсорбенттермен ағартылғаннан кейінгі рапс майы			
		Өңделген диатомит, 20% H ₂ SO ₄	F-160	Suprime Pro-Activ	БМ-500
Жарық өткізгіштік коэффициенті, %	30,8	70,0	74,3	71,8	67,2
Қышқыл саны, мг КОН/г май	3,1	2,2	2,1	2,0	2,4
Түс саны, бірлік I ₂	58	10	9	11	12
Хлорофил, ppm	1,401	0,183	0,160	0,189	0,199
Фосфорлы қосылыстың масс.үлесі, %	1,992	0,091	0,090	0,095	0,098

6-кестедегі зерттелінген мәліметтерден өңделген диатомиттің май бояғыштарын, фосфорлы қосылыстарды, бос май қышқылдарын жою тиімділігі май өндірісіндегі қолданылатын адсорбенттерден қалыспайтыны дәлелденді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Shahidi F. Canola and rapeseed production, chemistry, nutrition and processing technology. – AVI book publisher, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- [2] Федякина З. Возможность и проблемы очистки рапсового масла // З. Федякина, Д. Семенова, Н. Сидорова // Масла и жиры [сайт] URL: <http://www.oilbranch.com> (дата обращения 12.10.2013)
- [3] Арутюнян Н.С., Корнена Е.П., Нестерова Е.А. Рафинация масел и жиров. – СПб.: ГИОРД, 2004. – 288 с.
- [4] Kiš E.E., Ranogajec J.G., Marinković-Nedučín R.P., Dimić E.B., Vulić T.J. Soybean oil bleaching by Al-pillared montmorillonite // Acta Periodica Technologica. – 2002. – N 33. – P. 27-33.
- [5] Bakhtyar K.A., Muhammad A.A., Karim J.J. Acid activation and bleaching capacity of some local clays for decolourizing used oils // Asian J. Chem. – 2011. – N 23 (6).
- [6] Бакун В.Г., Пономарев В.В., Савостьянов А.П. Адсорбенты для очистки растительных масел на основе диатомита Мальчевского месторождения // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: матеріали III Укр. наук.-техн. конф. з техн. неорганічних речовин // УДХТУ. – Днепропетровск, 2006. – С. 113.
- [7] Zhaolun W., Yuxiang Y., Xuping Q., Jianbo Z., Yaru C., Linxi N. Decolouring mechanism of zhejiang diatomite. application to printing and dyeing wastewater// Environ. Chem. Lett. – 2005. – Vol. 3. – P. 33-37.
- [8] Murer A.S., Mobil E., Mc-Clennen K.L., Ellison T.K., Mobil E. et al. Steam injection project in heavy-oil diatomite // SPE. Reservoir Evaluation Eng. – 2000. – Vol. 3. – P. 12.
- [9] Hassan M.S., Ibrahim I.A., Ismael I.S. Diatomaceous deposits of Fayium, Egypt: Characterization and evaluation for industrial application // Chinese J. Geochemis. – 1999. – Vol. 18. – P. 233-241.
- [10] Yuan P., Wu D.Q., He H.P., Lin Z.Y. The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: A combined IR and raman study// Applied Surface Sci. – 1997. – Vol. 227. – P. 30-39.
- [11] Castro J.H.C., Suchicital C.T.A., Whittemore O.J. Characteristics of porous ceramic materials // Ceramica – 1979. – Vol. 25. – P. 223-228.
- [12] Foletto E.L., Colazzo G.C., Volzone C., Porto L.M. Sunflower oil bleaching by adsorption onto acid-activated bentonite // Brazilian J. Chem. Eng. – 2011. – N 28 (1). –P. 169-174.

REPERERENCES

- [1] Shahidi F. Canola and rapeseed production, chemistry, nutrition and processing technology. AVI book publisher, Van Nostrand Reinhold New York, **1990**.
- [2] Fedyakina Z, Cemenova D, Cidorova N. Opportunities and challenges of refining of rapeseed oil. Oils and fats, [website]: <http://www.oilbranch.com> (in Russ).
- [3] Arutyunyan N.C., Kornena E.P., Necterova E.A. Refining of oils and fats. StP. GIORD, **2004**. P. 288.
- [4] Kiš E.E., Ranogajec J.G., Marinković-Nedučín R.P., Dimić E.B., Vulić T.J. Soybean oil bleaching by Al-pillared montmorillonite. Acta Periodica Technologica, **2002**,33, 27-33.
- [5] Bakhtyar K.A., Muhammad A.A.,Karim J.J. Acid activation and bleaching capacity of some local clays for decolourizing used oils. Asian J. Chem. **2011**, 23 (6), 22-50.
- [6] Bakun V.G., Ponomarev V.V., Cavocťyanov A.P. Adsorbents for refining of vegetable oils on the basis of diatomite deposits Malczewski. Materials of the III Ukr. scient.-techn. conf. UDHT. –Dnepropetrovck, **2006**, 113.
- [7] Zhaolun W., Yuxiang Y., Xuping Q., Jianbo Z., Yaru C., Linxi N. Decolouring mechanism of zhejiang diatomite. application to printing and dyeing wastewater Environ. Chem. Lett, **2005**, 3, 33-37.
- [8] Murer A.S., Mobil E., Mc-Clennen K.L., Ellison T.K., Mobil E. Steam injection project in heavy-oil diatomite. SPE Reservoir Evaluation Eng, **2000**, 3,12.
- [9] Hassan M.S., Ibrahim I.A., Ismael I.S. Diatomaceous deposits of Fayium, Egypt: Characterization and evaluation for industrial application Chinese J. Geochemis, **1999**, 18, 233-241.
- [10] Yuan P., Wu D.Q., He H.P., Lin Z.Y. The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: A combined IR and raman study. Applied Surface Sci, **1997**, 227, 30-39.

[11] Castro J.H.C., Suchicital C.T.A., Whittemore O.J. Characteristics of porous ceramic materials. *Ceramica*, **1979**, 25, 223-228.

[12] Foletto E.L., Colazzo G.C., Volzone C., Porto L.M. Sunflower oil bleaching by adsorption onto acid-activated bentonite. *Brazilian J. Chem. Eng.*, **2011**, 28 (1), 169-174.

ОЧИСТКА РАПСОВОГО МАСЛА МОДИФИЦИРОВАННЫМ ДИАТОМИТОМ

**Б. Кудайберген¹, А. Б. Ауезов¹, К. Тоштай^{1,2},
А. Т. Ералиева¹, Ж. А. Бижанов¹, С. К. Токтасынов¹**

¹Центр физико-химических методов исследования и анализа,
Казахский национальный университет им. аль-Фараби», Алматы, Казакстан,
^{1,2}Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казакстан

Ключевые слова: диатомит, рапсовое масло, отбеливающая способность, кислотная модификация.

Аннотация. Исследована способность кислотного модифицированного диатомита к адсорбционной очистке рапсового масла. Установлено что при модифицировании диатомита 20% H₂SO₄ и 20% HCl оптимальная очистка наблюдается за 30 минут при температуре 80 °С. К тому же изучены такие показатели как коэффициент преломления, цветное число, содержание хлорофила и фосфора, и, таким образом, модифицированный диатомит определен как оптимальный адсорбент для очистки рапсового масла. Эти показатели ничем не уступают адсорбентам, используемых в промышленности для очистки растительных масел (Suprime Pro-Activ, F-160, БМ-500).

Поступила 05.02.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 47 – 54

**THERMAL DEGRADATION OF DEPHENOLIZED FRACTION
COAL TAR IN THE ENVIRONMENT OF COAL MINE METHANE****A. T. Ordabayeva, M. G. Meiramov, Zh. S. Akhmetkarimova,
V. A. Khрупov, R. K. Bakirova**

Institute of organic synthesis and coal chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan.
E-mail: aigul_serik_kz@mail.ru, majit_m@mail.ru, zhanarnf@mail.ru, khрупov_v@mail.ru

Key words: coal tar, mine methane, catalyst, naphthalene.

Annotation. The process of thermal degradation of the dephenolized fraction up to 250°C in the presence of various iron catalysts in synthesis gas medium is studied. It is shown that the extraction of 70% aqueous ethanol content of phenols at a fraction of coal tar of LLP "Sary-Arka special coke" was reduced to 8,7% (initial fraction to 250°C contains 53% of total phenols). It is found that at thermal destruction of dephenolized fraction up to 250 C in the presence of an iron oxide catalyst on a carbon support (Fe₂O₃/CH) and donor-forming component of naphthalene the tetrahydronaphthalene content reaches 18,42%, which is an active hydrogen donor.

УДК 541.1:662.237.1

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОБЕСФЕНОЛЕННОЙ ФРАКЦИИ
КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ В СРЕДЕ ШАХТНОГО МЕТАНА****А. Т. Ордабаева, М. Г. Мейрамов, Ж. С. Ахметкаримова,
В. А. Хрупов, Р. К. Бакирова**

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганды, Казахстан

Ключевые слова: каменноугольная смола, шахтный метан, катализатор, нафталин.

Аннотация. Изучен процесс термической деструкции обесфеноленной фракции до 250°C в присутствии различных железосодержащих катализаторов в среде синтез-газа. Показано, что при экстракции 70% водным этанолом содержание фенолов во фракции из каменноугольной смолы ТОО «Сары-Арка Спецкокс» уменьшилось до 8,7 % (исходная фракция до 250°C содержит 53 % суммарных фенолов). Установлено, что при термической деструкции обесфеноленной фракции до 250°C в присутствии катализатора оксида железа на углеродном носителе (Fe₂O₃/УН) и донорообразующего компонента нафталина содержание тетрагидронафталина достигает 18,42%, который является активным донором водорода.

Перспективными методами переработки угля, тяжелых нефтей и нефтяных остатков в моторное и котельное топливо являются методы термической деструкции: коксование, пиролиз, гидрогенизация. С помощью термической переработки (пиролиз) тяжелого углеводородного сырья (ТУС) получают кокс и ценные химические продукты, являющиеся основным сырьем для многих химических производств и особенно для продуктов органического синтеза. Основными недостатками известных технологий химической переработки ТУС являются относительно низкая производительность и жесткие условия их осуществления (высокая температура и давление) [1]. Выбор катализатора и донора водорода является одним из наиболее важных аспектов проблемы

процесса гидрогенизации твердого и тяжелого углеводородного сырья (уголь, сланцы, торф, тяжелые нефтяные остатки, высоковязкие нефти).

Для устранения указанных недостатков все шире применяются катализаторы и новые каталитические процессы. На основе пиролиза фракции смолы разработаны различные способы получения ценных химических продуктов, а также синтетических жидких, в частности моторных топлив путем гидрирования фракции смолы [2]. Поэтому интерес к исследованию и комплексной переработке фракции до 250⁰С каменноугольной смолы, в присутствии различных железосодержащих катализаторов имеет практическое и теоретическое значение.

Как известно, содержание общих фенолов является одним из сдерживающих факторов промышленного использования смолы «Сары-АркаСпецкокс», но, в то же время, раскрывает перспективы для их извлечения с целью применения в химической промышленности. Освобожденная от фенолов смола может быть использована как углеводородный материал для дальнейшей переработки в моторное или котельное топливо [3]. Фенолы используются в промышленности для получения фенолформальдегидных смол, которые применяются в производстве фенопластов. Большие количества фенола перерабатывают в циклогексанол, необходимый для производства синтетических волокон [4]. Для извлечения фенолов из фракций применяют экстракцию полярными растворителями, чаще всего метанолом и его водными растворами, а также экстракцию щелочью с переводом фенолов в феноляты. Последний способ обеспечивает наиболее полное и селективное извлечение фенолов, но связан с необратимым расходом больших количеств достаточно дорогой щелочи [5]. В настоящей работе нами проведено изучение процесса пиролиза обесфеноленной фракции каменноугольной смолы до 250⁰С в присутствии железосодержащих катализаторов в среде шахтного метана.

Объектом исследования служила обесфеноленная фракция каменноугольной смолы до 250⁰С ТОО «Сары-АркаСпецкокс» г. Караганды (Республика Казахстан).

Учитывая сложности, связанные с применением метанола (высокая токсичность), нами проведены исследования с заменой его этанолом в процессе обесфеноливания фракции до 250⁰С каменноугольной смолы. Экстракция водными растворами спиртов удобна более простой регенерацией растворителя, и, в ряде случаев, более предпочтительна, несмотря на более высокую степень извлечения фенолов щелочным методом. Экстракция фенолов из фракции до 250⁰С проводили с использованием экстрагентов на основе водных растворов технического этанола концентрацией 70%. Для этого была взята фракция смолы до 250⁰С с экстрагентом раствора этанола в соотношении 1:1. После взбалтывания в течение 1 часа заливаем в бюретку для разделения на длительное время (24 часа).

Анализ образцов проводили методом газовой ХМС на приборе HP5890/5972MSD фирмы Аджилент (США). Идентификация веществ производилась по масс-спектральной базе данных NIST98. Условия хроматографирования: Колонка: DB-5, 30м x 0,25мм x 0,5мкм; Газ: гелий, 0,8 мл/мин; Термостат: 50⁰С – 4 мин, 50-150⁰С – 10⁰С / мин, 150-300⁰С – 20⁰С / мин, 300⁰С – 4 мин; Испаритель: 250⁰С. Идентификацию веществ проводили на масс-спектральной базе данных NIST98.

Эксперименты по гидрогенизации обесфеноленной фракции до 250⁰С проводили во вращающемся автоклаве (объемом 0,08 л). В автоклав помещали фракцию до 250⁰С, добавляли рассчитанное количество катализатора и донорообразующий компонент (нафталин). Нами в качестве гидрирующей среды взят шахтный метан, так как его содержание в шахтном газе колеблется от 1 до 98% [6]. Шахтный метан в настоящее время может рассматриваться как наиболее перспективный источник альтернативного моторного топлива. Автоклав закрывали, продували шахтным метаном и давали избыточное (начальное) давление газа до 3,0 МПа, нагревали при температуре 425⁰С в течение 60 минут.

После охлаждения автоклава до комнатной температуры газ собирали в газовую пипетку для анализа. Содержимое автоклава разбавляли бензолом и фильтровали. Твердый остаток отделяли от жидких продуктов с помощью стеклянного фильтра, промывали бензолом, сушили при 105⁰С и анализировали состав твердого остатка методом рентгенофазового анализа (РФА). РФА твердого остатка проводили на установке ДРОН -2.0 методом порошков с использованием Fe-излучения с Ni, либо MnO фильтром в диапазоне от 2 до 37 В. Интенсивность дифракционных максимумов оценивали аналитическим методом в тетрагональной сингонии.

Выход жидких продуктов пиролиза обесфеноленной фракции до 250°С определяли по соотношению:

$$A, \% = \frac{A^0}{A_0} * 100$$

где A - масса жидких продуктов, г; A₀ - органическая масса пасты, г.

По данным ХМС анализа исходная фракция до 250°С содержит 53 % суммарных фенолов, фракция до 250°С после экстракции 70% раствором спирта – 8,7%. По результатам лабораторных испытаний нами было установлено, что лучшие экстракционные свойства проявляет 70%-ный водный этанол с фракцией до 250°С в соотношении 1:1. На рисунке 1 показана хроматограмма фракции до 250°С после экстракции 70% этанолом.

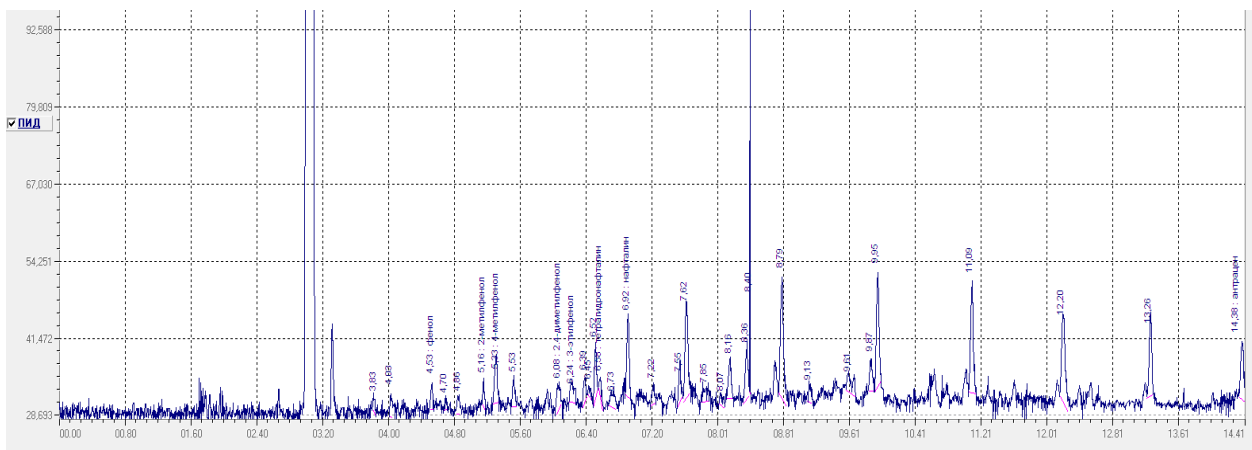


Рисунок 1 – Хроматограмма обесфеноленной фракции до 250°С

В таблице 1 показаны сравнительные данные концентрации индивидуальных соединений неочищенной и обесфеноленной фракций до 250°С.

Таблица 1 – Сравнительные данные по индивидуальным составам фракций

Соединения	Концентрация соединений неочищенной фракции до 250°С, %	Концентрация соединений обесфеноленной фракции до 250°С, %
Фенол	11,02	1,03
2-метилфенол	7,43	1,04
4-метилфенол	16,34	2,92
2-этилфенол	1,52	–
2,4-диметилфенол	7,49	1,88
3-этилфенол	8,31	1,81

Таким образом, из таблицы 1 видно, что после экстракции фракции смолы до 250°С 70%-ный водным этанолом содержание фенолов уменьшилось в 6 раз.

Нами была проведена термическая деструкция обесфеноленной фракции до 250°С в присутствии различных железосодержащих катализаторов: обогащенного оксида железа (Fe₂O₃), оксида железа модифицированного серой в среде водорода (FeS₂), наноразмерного гидроксида железа (FeOOH) и полученного нами композитного катализатора – оксида железа на углеродном носителе (Fe₂O₃/УН) в присутствии донорообразующего компонента нафталина в среде шахтного метана. По массе твердых остатков определено содержание жидких и газообразных продуктов после гидрогенизации обесфеноленной фракций до 250°С в присутствии донорообразующего компонента нафталина (таблица 2).

В присутствии Н-донорного компонента – нафталина и катализатора Fe₂O₃/УН выход жидких продуктов достигает 88,72%. Каталитическую активность выбранных каталитических систем оценивали по выходу жидких продуктов. Из таблицы 2 следует, что все каталитические добавки

Таблица 2 – Состав основных продуктов пиролиза обесфеноленной фракции до 250⁰С в атмосфере метана. Условия эксперимента: обесфеноленная фракция до 250⁰С – 15 г; метан – 3 МПа, катализатор – 0,75 г (5 %); нафталин – 0,75 г (5%); температура– 425⁰С, время – 1 ч

№ опыта	Катализатор	Остаточное давление, МПа	Твердый остаток, %	Жидкие, %	Газообразные, %
1	Fe ₂ O ₃	3,0	8,68	87,51	3,81
2	FeOОН	3,1	6,11	88,44	5,45
3	FeS ₂	3,2	6,73	82,39	10,88
4	Fe ₂ O ₃ /УН	3,3	5,43	88,72	5,85

активно влияют на выход жидких продуктов процесса термической деструкции фракций. В таблицах 3-6 и на рисунках 2-5 представлен индивидуальный состав пиролиза фракции до 250⁰С в присутствии вышеназванных катализаторов.

Таблица 3 – Индивидуальный состав пиролиза обесфеноленной фракции до 250⁰С. Условия эксперимента: фракция до 250⁰С – 15 г; метан – 3 МПа, катализатор Fe₂O₃ – 0,75 г (5 %); нафталин – 0,75 г (5%); температура – 425⁰С, время – 1 ч

№ соединения	Время выхода, мин	Наименование соединения	Содержание, масс. %
1	4,49	Фенол	1,25
2	5,14	2-метилфенол	3,67
3	5,28	4-метилфенол	3,57
4	6,05	2-этилфенол	3,23
5	6,05	2,4-диметилфенол	3,23
6	6,22	3-этилфенол	4,00
7	6,50	Тетрагидронафталин	3,66
8	6,89	Нафталин	2,47
9	8,13	1-метилнафталин	4,77
10	9,93	2,3-диметилнафталин	5,25
11	10,61	2-этилнафталин	0,9
12	11,58	2-бутилнафталин	0,71
13	12,17	2-метил-1,1-дифенил	3,07
14	12,50	2-этил-дифенил	0,83
15	12,50	Дигидроантрацен	0,83

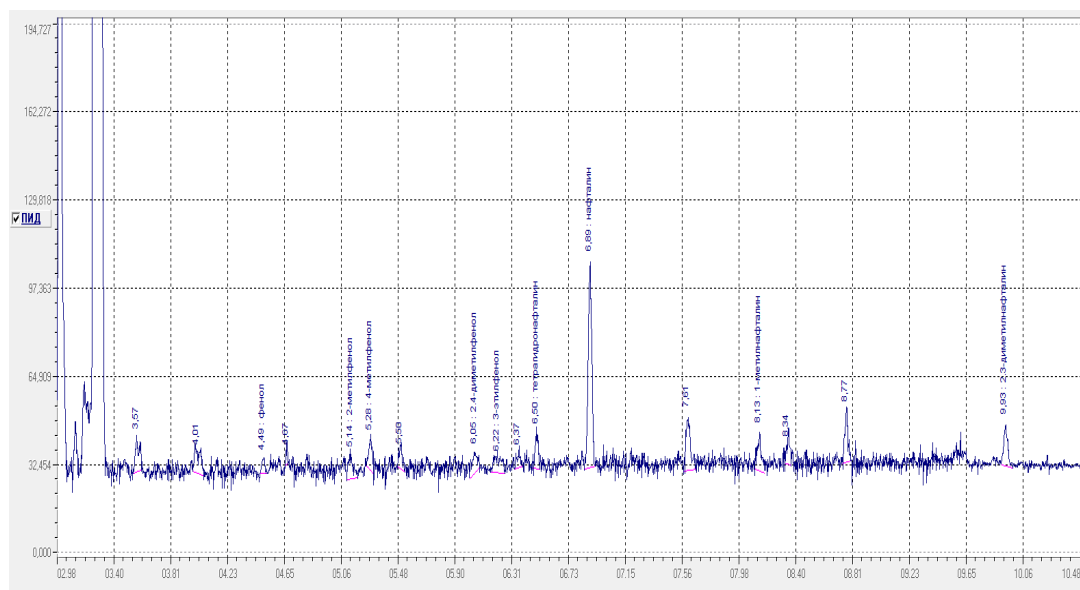


Рисунок 2 – Хроматограмма обесфеноленной фракции до 250⁰С в присутствии катализатора Fe₂O₃ и нафталина в среде шахтного метана

Таблица 4 – Индивидуальный состав пиролиза обесфеноленной фракции до 250⁰С. Условия эксперимента: фракция до 250⁰С – 15 г; метан - 3 МПа, катализатор FeOОН- 0,75 г(5 %); нафталин – 0,75 г (5%); температура – 425⁰С, время – 1 ч

№ соединения	Время выхода, мин	Наименование соединения	Содержание, масс. %
1	4,53	Фенол	1,57
2	5,20	2-метилфенол	3,58
3	5,95	2-этилфенол	3,60
4	6,11	2,4-диметилфенол	2,83
5	6,27	3-этилфенол	1,24
6	6,61	Тетрагидронафталин	1,39
7	6,78	Нафталин	20,0
8	8,22	1-метилнафталин	4,16
9	9,28	1-этилнафталин	4,85
10	9,81	2,3-диметилнафталин	4,30
11	10,95	1-метил-2-фенилметилбензол	3,22
12	12,06	2-метил-1,1-диметил	3,60
13	14,21	Антрацен	1,66

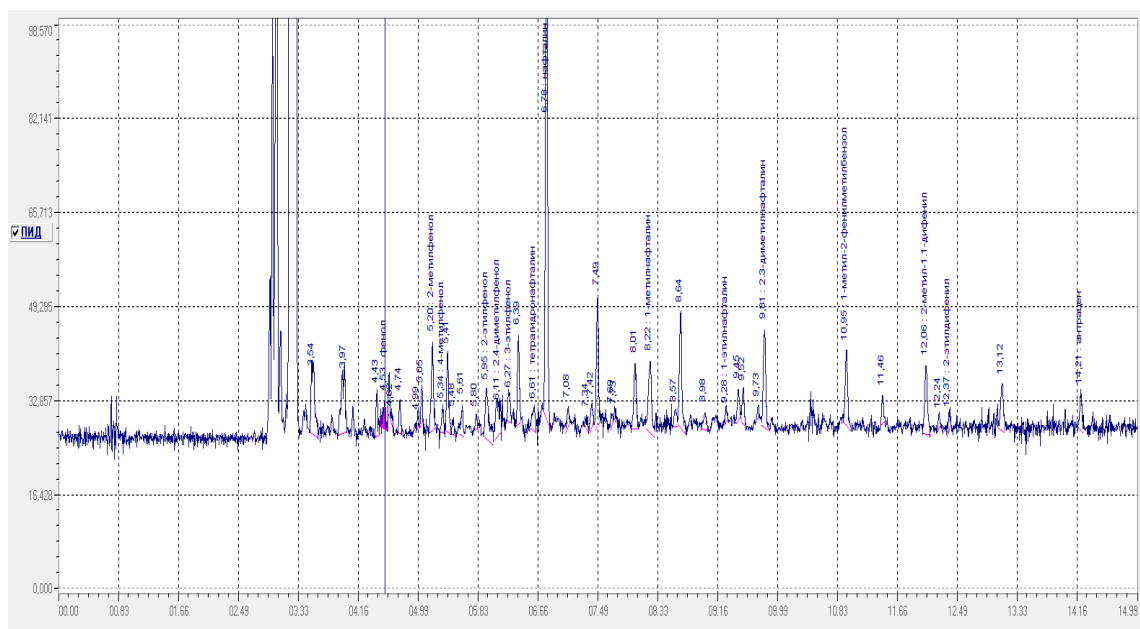


Рисунок 3 – Хроматограмма обесфеноленной фракции до 250⁰С
В присутствии катализатора FeOОН и нафталина в среде шахтного метана

Таблица 5 – Индивидуальный состав пиролиза обесфеноленной фракции до 250⁰С. Условия эксперимента: фракция до 250⁰С – 15 г; метан – 3 МПа, катализатор FeS₂ – 0,75 г (5 %); нафталин – 0,75 г (5%); температура – 425⁰С, время – 1 ч

№ соединения	Время выхода, мин	Наименование соединения	Содержание, масс. %
1	4,54	Фенол	1,05
2	5,23	2-метилфенол	5,54
3	5,23	4-метилфенол	5,54
4	5,98	2-этилфенол	3,40
5	6,14	2,4-диметилфенол	1,92
6	6,28	3-этилфенол	1,87
7	6,64	Тетрагидронафталин	1,09
8	6,82	Нафталин	27,10
9	8,25	1-метилнафталин	4,50
10	9,31	1-этилнафталин	1,07
11	9,82	2,3-диметилнафталин	1,35

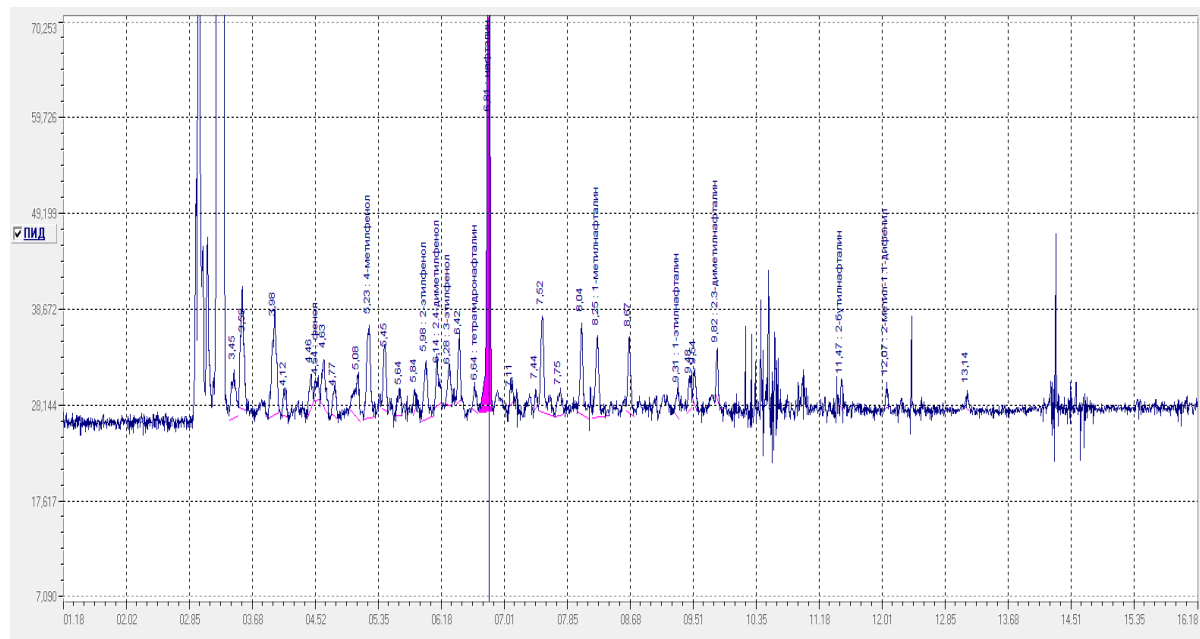


Рисунок 4 – Хроматограмма обесфеноленной фракции до 250⁰С в присутствии катализатора FeS₂ и нафталина в среде шахтного метана

Таблица 6 – Индивидуальный состав пиролиза обесфеноленной фракции до 250⁰С. Условия эксперимента: фракция до 250⁰С – 15 г; метан – 3 МПа, катализатор Fe₂O₃/УН – 0,75 г (5 %); нафталин – 0,75 г(5%); температура – 425⁰С, время – 1 ч

№ соединения	Время выхода, мин	Наименование соединения	Содержание, масс. %
1	4,53	Фенол	0,57
2	5,91	2-этилфенол	7,74
3	6,06	2,4-диметилфенол	1,45
4	6,21	3-этилфенол	0,61
5	6,58	Тетрагидронафталин	18,42
6	6,88	Нафталин	2,11
7	8,13	1-метилнафталин	0,37
8	9,28	1-этилнафталин	0,51
9	9,88	2,3-диметилнафталин	0,09
10	10,39	2-этилнафталин	0,11
11	11,82	2-бутилнафталин	0,54
12	12,69	Дигидроантрацен	0,06
13	12,81	Октагидроантрацен	0,13
14	13,56	Тетрагидроантрацен	0,08

Как видно из хроматограмм (рисунок 2–5) и таблиц 3–6 при термической деструкции обесфеноленной фракции до 250⁰С в присутствии донора водорода нафталина и катализатора Fe₂O₃/УН увеличивается содержание гидропроизводного нафталина – тетрагидронафталина (18,42%), который является активным донором водорода.

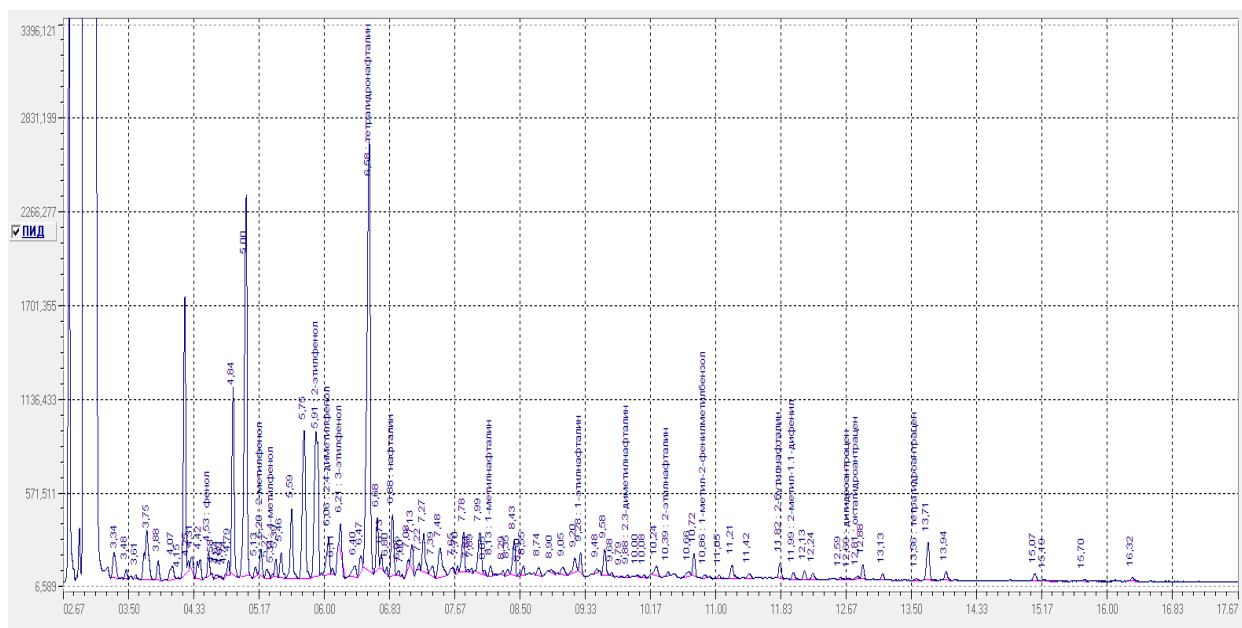


Рисунок 5 – Хроматограмма обесфеноленной фракции до 250⁰С в присутствии катализатора Fe₂O₃/УН и нафталина в среде шахтного метана

Твердый продукт после процесса пиролиза по данным РФА [7] представляет собой магнетит. Анализ полученных данных свидетельствует о высокой активности полученного нами катализатора Fe₂O₃/УН, который в ходе пиролиза изменяется до Fe₃O₄ и активируют Н-донорные способности обесфеноленной фракции до 250⁰С и ускоряет процесс деструкции.

Таким образом, полученный нами новый пастообразователь (обесфеноленная фракция до 250⁰С в присутствии Н-донорного компонента – нафталина) в процессе пиролиза сопоставим по активности с традиционным донором водорода тетралином. Синтезированный в лабораторных условиях композитный катализатор – (Fe₂O₃/УН) проявляет высокую активность при проведении процесса пиролиза фракции до 250⁰С, обладает высокой активностью и селективностью.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Калечиц И.В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. – М., 1973. – 336 с.
- [2] Малолетнев А.С., Гюльмалиев М.А. Получение товарных фенолов при гидрогенизации углей Канско-Ачинского бассейна // ХТТ. – 2007. – № 3. – С. 21-29.
- [3] Костюк В.А., Славинская И.И. Обесфеноливание гидрогенизата бурых углей в непрерывном противотоке // ХТТ. – 1987. – № 2. – С. 78-82.
- [4] Молчанов И.В. Корнильева В.Ф. Легкая смола высокоскоростного пиролиза бурых углей как сырье для получения растворителей электроизоляционных лаков // ХТТ. – 1988. – № 5. – С. 43-45.
- [5] Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол. – Челябинск, 1990. – 180 с.
- [6] Липович В.Г., Калабин Г.А., Калечиц И.В. Химия и переработка угля. – М.: Химия, 1988. – 318 с.
- [7] Мейрамов М.Г., Хрупов В.А., Ордабаева А.Т., Бакирова Р.К. Влияние железосульфидного катализатора нанесенного на угольный сорбент на выход легких продуктов в процессе пиролиза угля // Вестник КарГУ. Сер. Химия. – 2013. – № 3. – С. 55-58.

REFERENCES

- [1] Kalechits I.V. Chemistry hydrogenation processes in the processing of fuels. M., 1973. 336.
- [2] Maloletnev A.S., Gulmaliev M.A. Solid fuel chemistry, 2007. 3. 21-29.
- [3] Kostyuk V.A., Slavinskaya I.I. Solid fuel chemistry, 1987. 2. 78-82.
- [4] Molchanov I.V. Kornileva V.F. Solid fuel chemistry, 1988. 5. 43-45.
- [5] Chistyakov A.N. Chemistry and technology of coal tar. Chelyabinsk, 1990. 180.
- [6] Lipovich V.G., Kalabin G.A., Kalechits I.V. Chemistry and processing of coal. M.: Chemistry, 1988. 336.
- [7] Meiramov M.G., Khrupov V.A., Ordabayev A.T., Bakirova R.K. Herald of KarSU, 2013. 3. 55-58.

**ФЕНОЛСЫЗДАНДЫРЫЛҒАН ТАС КӨМІР ШАЙЫР ФРАКЦИЯСЫНЫҢ
ШАХТАЛЫ МЕТАНДЫ ОРТАДА ТЕРМИЯЛЫҚ ДЕСТРУКЦИЯСЫ**

А. Т. Ордабаева, М. Г. Мейрамов, Ж. С. Ахметкаримова, В. А. Хрупов, Р. К. Бакирова

Қазақстан Республикасының органикалық синтез және көмір химия институты, Қарағанды, Қазақстан

Тірек сөздер: тас көмір шайыры, шахталық метан, катализатор, нафталин

Аннотация. Әртүрлі темір құрамды катализаторлар қатысында синтез газ ортасында 250°C дейінгі фенолсыздандырылған фракциясының термиялық деструкция үрдісі зерттелген. ЖШС «Сары-Арқа Спец-кокс» тас көмір шайырының фракциясындағы фенол құрамы 70% этанолдың сулы ертіндісімен экстракциялау кезінде 8,7 % азайғаны (бастапқы 250°C дейінгі фракцияның құрамында жалпы фенолдар саны 53 % құрайды) көрсетілді. 250°C дейінгі фенолсыздандырылған фракциясының көміртегі тасымалдағыштың бетіндегі темір оксиді катализатор мен тотықтырғыш компонент нафталин қатысында термиялық деструкциясы нәтижесінде тетрагидронафталиннің құрамы 18,42% дейін жетеді де, бұл сутегінің белсенді тотықтырғышы болып саналады.

Поступила 05.02.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 54 – 64

**MODELING OF THE BEHAVIOR OF NEMATIC LIQUID CRYSTALS
IN THE PRESENCE OF POLYMER BASED ON POLYIMIDE**

M. Ye. Agelmeney, Z. M. Muldakhmetov, S. M. Bratukhin, V. V. Polikarpov, O. B. Irgasheva

Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry, Karaganda, Kazakhstan.

E-mail: maxut@nursat.kz

Abstract. The paper presents the results of the computer modeling of the influence of polymer chains in the nematic liquid crystals. It is established that the presence and quantity of polymer in center of the nonpolar liquid crystal increases in order. It is showed the electrical intensity growth leads to the polar molecule re-orientation along field S_{zz} from melting ($T=306K$). It is estimated that the bond energy value of the polar molecule was 0,2 eV at melting temperature.

УДК 532.783:541.1:539.21:535.37

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НЕМАТИЧЕСКИХ
ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ**

М. Е. Агельменев, З. М. Мулдахметов, С. М. Братухин, В. В. Поликарпов, О. Б. Иргашева

Институт органического синтеза и углехимии, Караганда, Казахстан

Аннотация. В работе представлены результаты исследования влияния полимерных цепей в жидкокристаллическом кластере. Было установлено, что присутствие и количество полимера в центре кластера неполярной ЖК молекулы приводит к увеличению упорядоченности. Обнаружено, что увеличение напряженности электрического поля приводит к переориентации полярной ЖК молекулы вдоль поля S_{zz} с момента плавления ($T=306K$). Оценка величины энергии связи полярной молекулы в точке плавления составляет величину порядка 0,2 эВ.

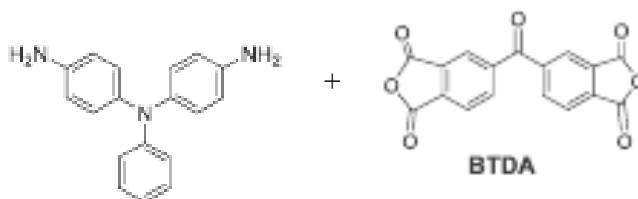
Полиимиды являются одними из широко используемых в практике полимеров [1-7]. В частности, добавление небольших количеств его с фуллереном в матрицу нематического ЖК способствует уменьшению времени отклика электрооптической ячейки [8-15]. Дальнейшее улучшение физико-химических свойств такой структуры требует знания поведения отдельных компонент и их взаимодействия при воздействии температуры и электрического поля. И первым этапом решения этого вопроса могло быть рассмотрение взаимодействия нематических жидких кристаллов и полимеров на основе полиимидов [16-25].

Поэтому целью настоящей работы явились исследования влияния молекул полиимида на упорядоченность ЖК при этих воздействиях.

Для этого была проведена работа по созданию и компьютерному моделированию кластеров, содержащих фенилпропаргиловый эфир *n*-фторфенола (ФЭФ) [26], фенилпропаргиловый эфир *n*-крезола (ФЭК) [27] и полимеров на основе полиимидов, содержащих *нитро*-группу.

Молекулы полиимидов представляли собой 4 цепи, каждая из которых состояла из 10 пред-

ставленных звеньев:



Первый фрагмент

осуществлял соединение вторых через группу NH_2 . Расположение слоя полимера менялось – бензольное кольцо без заместителей первого звена находилось в направлении от и к подложке кластера молекул ЖК (таблица 1). В последующем эти случаи будут обозначены как 180° **сверху** и 180° **снизу**. Структура фрагмента оптимизирована методом MMFF94 из пакета программ ChemOffice 12. Расположение слоя полимера менялось – оно находилось в центре, сверху и снизу кластера молекул ЖК (таблицы 1 и 2). Исходные кластеры жидких кристаллов составляли прямоугольные параллелепипеды размерами – $13 \times 13 \times 6$ молекул (ФЭК) и $14 \times 14 \times 6$ молекул (ФЭФ).

Таблица 1 – Нумерация проводимых экспериментов в системе ФЭК – цепи полиимидов

№	Структура исследуемой системы
1	6 слоев ФЭК
2	6 слоев ФЭК и 1 цепь полиимида на 180° в центре
3	6 слоев ФЭК и 4 цепи полиимида на 180° в центре
4	6 слоев ФЭК и 4 цепи полиимида на 180° снизу
5	6 слоев ФЭК и 4 цепи полиимида в центре
6	6 слоев ФЭК и 4 цепи полиимида снизу
7	6 слоев ФЭК и 4 цепи полиимида сверху
8	6 слоев ФЭК и 4 цепи полиимида на 180° в центре и 4 цепи полиимида на 180° сверху

Для молекулы ФЭК – в центре – расположение цепей 1) $1 \times 1 \times 4$, 2) $5 \times 1 \times 4$, 3) $9 \times 1 \times 4$, 4) $13 \times 1 \times 4$. Расстояния между цепями – $x=3,0$ нм, между цепями и ЖК – $z=1,0$ нм (снизу); $z=1,5$ нм (сверху). Расположение между молекулами ФЭК по $x=0,8$; $y=1,6$; смещение соседних молекул $dy=0,7$; $z=0,5$. Исследования были проведены при значениях поля 1 и 21×10^7 В/м.

Сверху – расположение цепей 1) $1 \times 1 \times 7$, 2) $5 \times 1 \times 7$, 3) $9 \times 1 \times 7$, 4) $13 \times 1 \times 7$. Расстояния между цепями – $x=3,0$ нм, между цепями и ЖК – $z=1,0$ нм (снизу). Расположение между молекулами ФЭК по $x=0,8$; $y=1,6$; смещение соседних молекул $dy=0,7$; $z=0,5$.

Снизу – расположение цепей 1) $3 \times 1 \times 1$, 2) $6 \times 1 \times 1$, 3) $9 \times 1 \times 1$, 4) $12 \times 1 \times 1$. Расстояния между цепями – $x=2,4$ нм, между цепями и ЖК – $z=1,5$ нм (сверху). Расположение между молекулами ФЭК по $x=0,8$; $y=1,6$; смещение соседних молекул $dy=0,7$; $z=0,5$.

Рассмотрен случай, когда цепь полимера разворачивалась относительно ОУ на 180° . Полимер находился в центре. Расположение цепей 1) $3 \times 1 \times 4$, 2) $6 \times 1 \times 4$, 3) $9 \times 1 \times 4$, 4) $12 \times 1 \times 4$. Расстояния между цепями – $x=2,4$ нм, между цепями и ЖК – $z=1,5$ нм (снизу); $z=1,0$ нм (сверху). Расположение между молекулами ФЭК по $x=0,8$; $y=1,6$; смещение соседних молекул $dy=0,7$; $z=0,5$.

Таблица 2 – Нумерация проводимых экспериментов в системе ФЭФ – цепи полиимидов

№	Структура исследуемой системы
1	6 слоев ФЭФ
2	6 слоев ФЭФ и 1 цепь полиимида на 180 в центре
3	6 слоев ФЭФ и 4 цепи полиимида в центре
4	6 слоев ФЭФ и 4 цепи полиимида сверху
5	6 слоев ФЭФ и "введенные" 6 цепей полиимида в центре
6	6 слоев ФЭФ и "введенные" 6 цепей полиимида на 180 в центре

Для ФЭФ сверху – расположение цепей 1) 1x1x7, 2) 5x1x7, 3) 9x1x7, 4) 13x1x7. Расстояния между цепями – $x=3,0$ нм, между цепями и ЖК – $z=1,0$ нм (снизу). Расположение между молекулами ФЭК по $x=0,8$; $y=1,6$; смещение соседних молекул $dy=0,7$; $z=0,4$.

Осуществлен подбор оптимальных параметров моделирования (давление, время отжига и т.д.). Созданы входные файлы, определяющие геометрию и силовое поле этих соединений.

Для проведения моделирования поведения этих соединений был использован метод молекулярной динамики на основе программы GROMACS [28] версии 3.3.1 в приближении жидкого агрегатного состояния [29-31]. При моделировании использован NPT ансамбль. Радиусы отсечки дисперсионного и кулоновского взаимодействия составляли 2.0 нм. Были проведены последовательные отжижки в режиме нагрева. Компьютерное моделирование было осуществлено для случая планарной ориентации молекул относительно подложки в присутствии электрического поля. Время отжига при одной температуре составляло 10 пс, но при этом кластер располагался в одной ячейке, чем было реализовано жидкое агрегатное состояние системы, а значение напряженности электрического поля составляло $1,0 \times 10^7$ В/м и направлено перпендикулярно подложке (ХОУ). Направление директора совпадало с осью ОУ.

Методика подготовки и проведения экспериментов по компьютерному моделированию описана [29-31].

Некоторые результаты исследований экспериментов № 1-4 (таблица 1) представлены на рисунках 1-5.

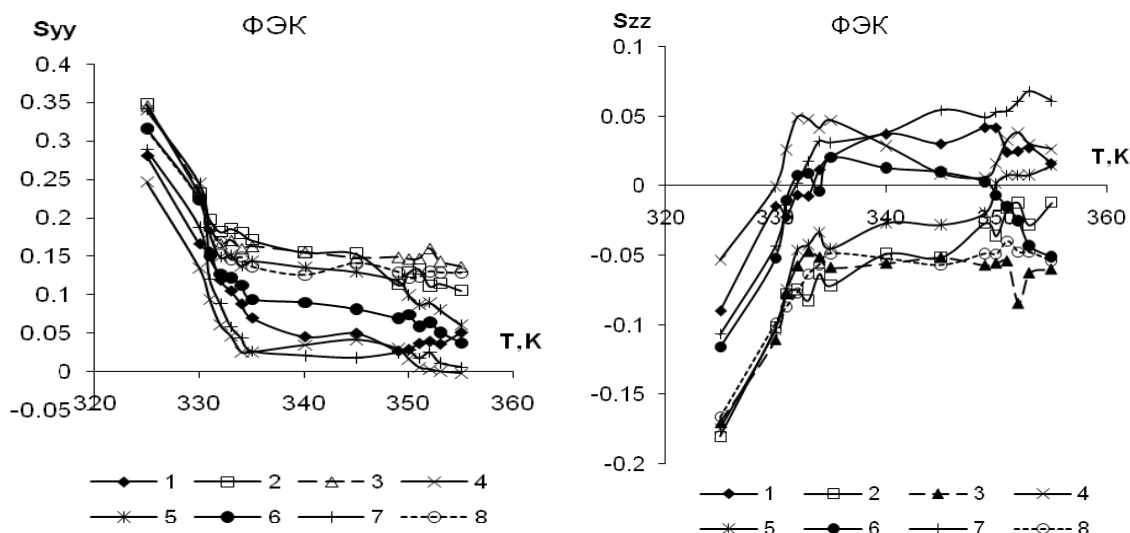


Рисунок 1 – Температурная зависимость степени упорядоченности ФЭК

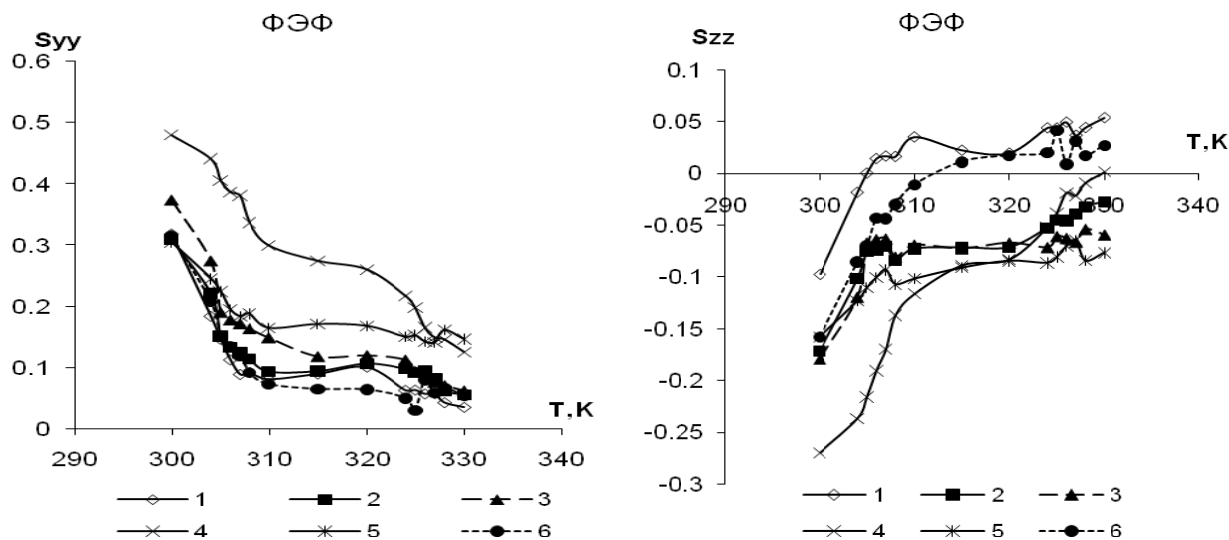


Рисунок 2 – Температурная зависимость степени упорядоченности ФЭФ

Как видно на рисунке 1, расположение полиимидных цепей в центре кластера ФЭК (таблица 1, № 2, 3, 5, 8) приводит к росту упорядоченности S_{yy} . Расположение дополнительно их сверху кластера (№ 8) уменьшает этот эффект. Расположение же полимеров около подложки (№ 4 и 6) и просто сверху кластера (№ 7) слабо влияет на величину кластера без полиимидов (№ 1). Это приводит к развороту части молекул вдоль оси OZ , совпадающего с направлением электрического поля (рисунок 1, случай S_{zz}). Наблюдается небольшое влияние на степень упорядоченности поворота цепей полиимида на 180 градусов относительно их продольной оси в исходном кластере (можно сравнить № 4 и 6, 2 и 3). Расположение полиимида в центре кластера, по-видимому, стабилизирует положение молекул ФЭК.

Как видно на рисунке 2, полярность молекулы ФЭФ приводит к ситуации, когда расположение полиимида сверху кластера приводит к наибольшему росту упорядоченности S_{yy} (таблица 2, № 4 и 1). Увеличение количества цепей также способствует росту S_{yy} (можно сравнить случай расположения в центре кластера таблица 2, № 2, 3, 5, 6). И здесь становится заметным влияние положения цепей полиимида на упорядоченность ЖК при повороте цепей (№ 5 и 6). Это связано с более плотной упаковкой компонент из-за иного построения системы. Для случая ФЭФ была испытана новая методика по созданию структуры ЖК и цепей полиимида. Была разработана программа insertMol.py, которая получает в качестве аргументов 3 имени файлов: 1 файл – тот, который необходимо вставить, 2 файл – тот, куда надо вставить, 3 файл – имя выходного файла. Она позволяет интегрировать в исходном кластере ЖК цепи полиимидов. Программа совмещает две ячейки, а затем удаляет те молекулы, которые находятся слишком близко к вставляемым молекулам. В данном случае это эксперименты под № 5 и 6 (таблица 2).

Различия во влиянии цепей на упорядоченность, по-видимому, связаны с разностью в полярности молекул ФЭК и ФЭФ. Полярность молекулы ФЭФ способствует усилению взаимодействия как между ЖК молекулами, так и с цепями полиимида. Поэтому только в случае отсутствия полиимидов и их поворота на 180 градусов (таблица 2, № 1, 6) ослабляется влияние на ФЭФ. При этом с ростом температуры часть молекул выстраивается вдоль поля S_{zz} .

Для выявления влияния электрического поля на поведение компонент исследуемых систем нами был создан кластер с ФЭФ и 4 цепями полиимидов в центре его. При построении была использована вышеупомянутая программа. Напряженность поля варьировалась от 1×10^7 В/м до 31×10^7 В/м. Количество слоев ФЭФ по направлению поля составляло 7 слоев с расстояниями между ними 0,5 нм.

Как видно на рисунке 3, увеличение напряженности электрического поля приводит к переориентации молекул вдоль поля S_{zz} с момента плавления ($T=306$ К). Этот процесс начинается активно при $E=5 \times 10^7$ В/м. Можно оценить энергию связи молекул ЖК в кластере в точке плавления, принимая его толщину в исходном состоянии около 3 нм. Она составляет величину порядка 0,2 эВ.

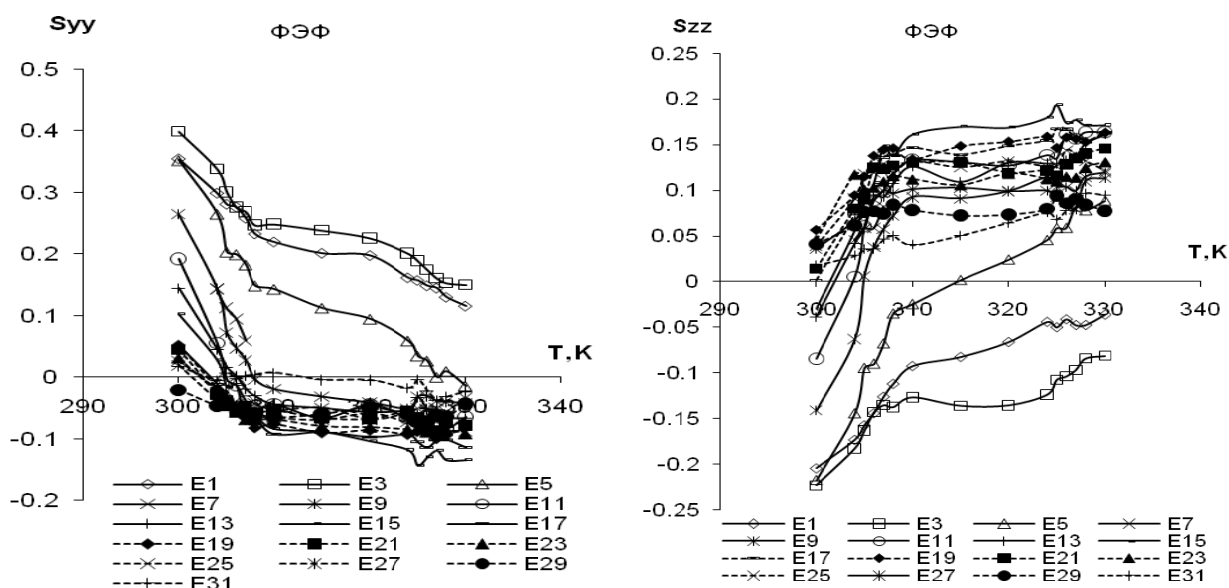


Рисунок 3 – Температурная зависимость степени упорядоченности ФЭФ при различных значениях напряженности электрического поля $[E]= 10^7 В/м$

Исследования температурных зависимостей информационной энтропии, общего дипольного момента молекул ЖК и энергии связи в целом не противоречат наблюдаемой картине, но не обладают достаточной информативностью.

Поэтому в дальнейшем мы проведем анализ снимков кластеров в различных состояниях.
Анализ кластеров с молекулой ФЭК.

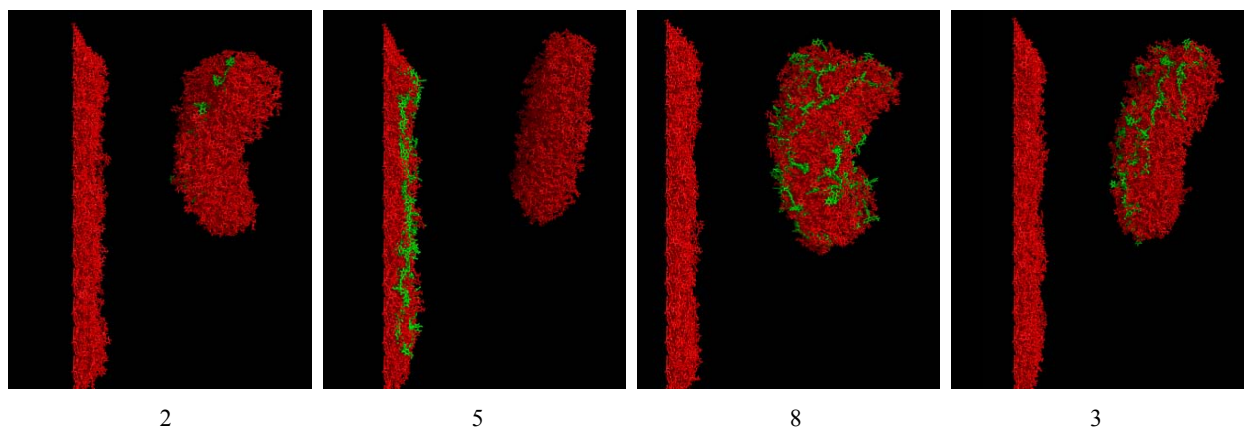


Рисунок 4 – Снимки кластеров с ФЭК в плоскости YOZ при $T=315K$ в экспериментах № 2, 5, 3, 8

При расположении одной цепи и 4-х цепей в центре кластера трифенильными фрагментами от подложки (рисунок 4), происходит отрыв кластера на границе между цепями полиимида и подложкой, на которой остаются 3 слоя ФЭК и 4 цепи полиимида. При развороте цепей на 180 градусов относительно OY, т.е. трифенильные фрагменты направлены к подложке, происходит также отрыв кластера от подложки, но цепи полиимидов, как 4, так и 8 цепей, не остаются на подложке, а отрываются вместе с кластером.

При расположении 4-х цепей сверху кластера трифенильными фрагментами от подложки (рисунок 5), отрыва всего или части кластера не происходит. Степень упорядоченности (S_{yy}) в мезофазе имеет наименьшие значения.

При расположении «замороженных» 4-х цепей снизу кластера трифенильными фрагментами от подложки (рисунок 6) происходит отрыв всего кластера и его разворот. Степень упорядоченности в мезофазе имеет средние значения.

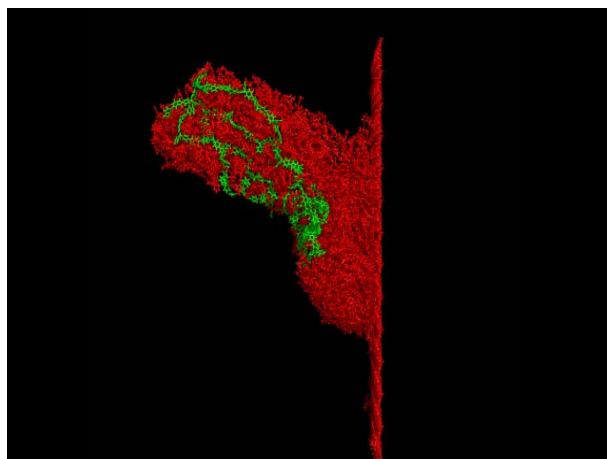


Рисунок 5 – Снимки кластеров с ФЭК в плоскости YOZ при T=315K в эксперименте № 7

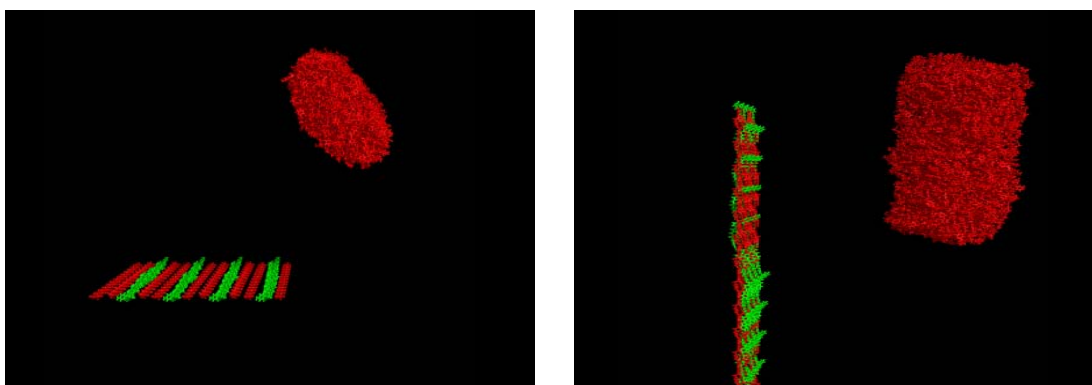


Рисунок 6 – Снимки кластеров с ФЭК в плоскости XOZ и YOZ при T=315K в эксперименте № 6

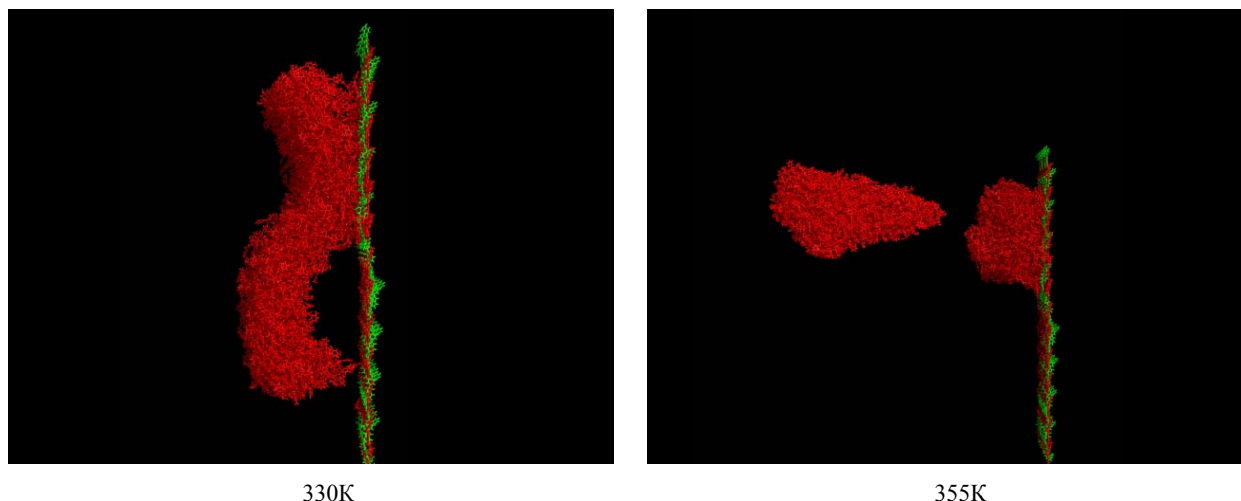


Рисунок 7 – Снимки кластеров с ФЭК в плоскости YOZ при T=330K и 355K в эксперименте № 4

Рассмотрим случай, когда цепь полимера разворачивалась относительно OY на 180° (рисунок 7).

При расположении «замороженных» 4-х цепей снизу кластера, развернутых на 180 градусов относительно OY, до температуры плавления происходит «обратное повторение» кластером формы цепей полиимидов, в мезофазе и далее происходит постепенный отрыв части кластера.



Рисунок 8 – Снимки кластеров с ФЭК в плоскости XOY и YOZ при T= 355K в эксперименте № 1

На рисунки 8 показано состояние кластера ФЭК в разных проекциях в эксперименте № 1. Сравнение с другими экспериментами показывает, настолько сильно влияет на поведение ФЭК молекул наличие цепей полиимида. Отрыв не происходит только, когда полиимиды отсутствуют (№ 1), либо присутствуют сверху кластера (№ 8).

Анализ кластеров с молекулой ФЭФ.

При расположении в центре одной цепи (рисунок 9, таблица 2, № 2) развернутой на 180 градусов относительно OY, происходит отрыв кластера на границе между цепью полиимида и подложкой, на которой остаются 3 слоя ФЭФ. Картина похожа и на случай с ФЭК (рисунок 4, таблица 1, № 2).

При расположении 4-х цепей в центре кластера трифенильными фрагментами от подложки (рисунок 9, таблица 2, № 3), часть кластера над цепями полиимида в мезофазе сгибается в виде «галочки» и далее выстраивается перпендикулярно подложке.

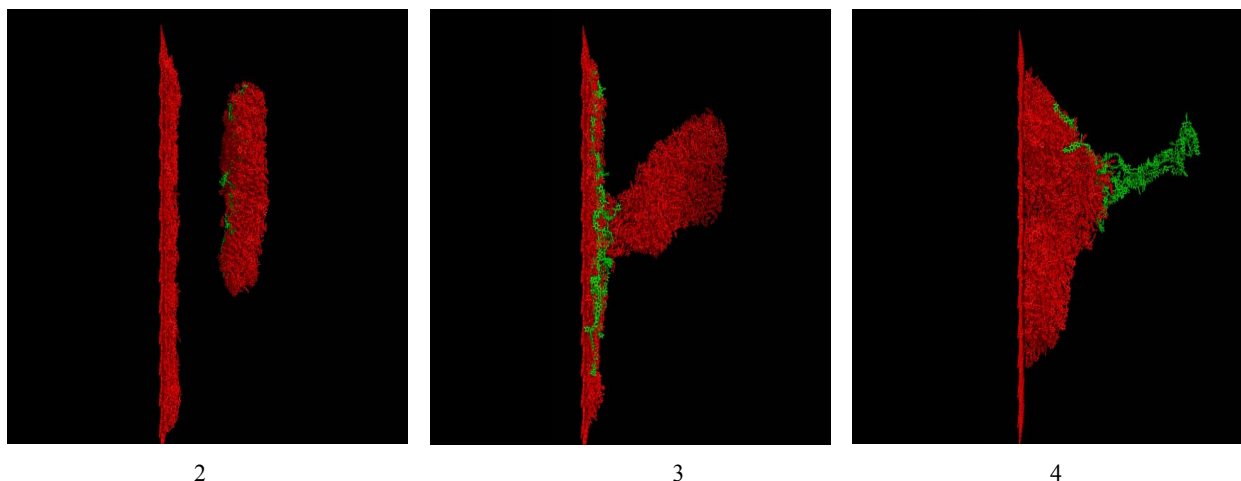


Рисунок 9 – Снимки кластеров с ФЭФ в плоскости YOZ при T=330K в экспериментах № 2, 3, 4

При расположении 4-х цепей сверху кластера трифенильными фрагментами от подложки (рисунок 9, таблица 2, № 4), отрыва всего или части кластера не происходит. Цепи полиимида вытягиваются над кластером ФЭФ. Степень упорядоченности (S_{yy}) в мезофазе имеет наибольшие значения.

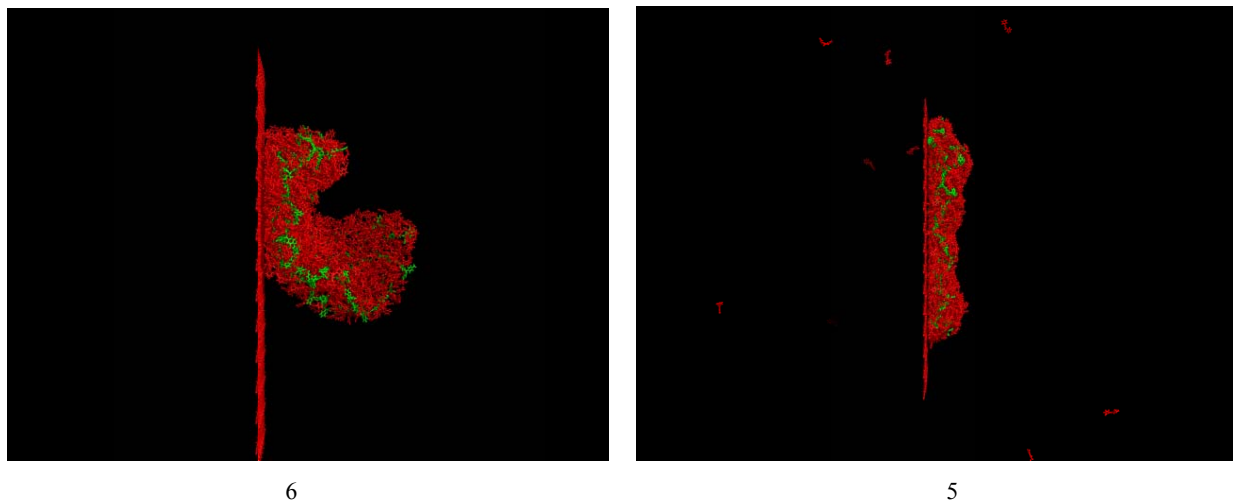


Рисунок 10 – Снимки кластеров с ФЭФ в плоскости YOZ при $T=330\text{K}$ в экспериментах № 6, 5

При «введении» 6-ти цепей в центр кластера трифенильными фрагментами от подложки (рисунок 10, таблица 2, № 5), происходит отрыв некоторых молекул кластера после первых отжигов, сам кластер растекается по подложке. При развороте цепей на 180 градусов относительно OY (рисунок 10, таблица 2, № 6), происходит отслоение части кластера от подложки. Цепи полиимидов, отрываются вместе с кластером.

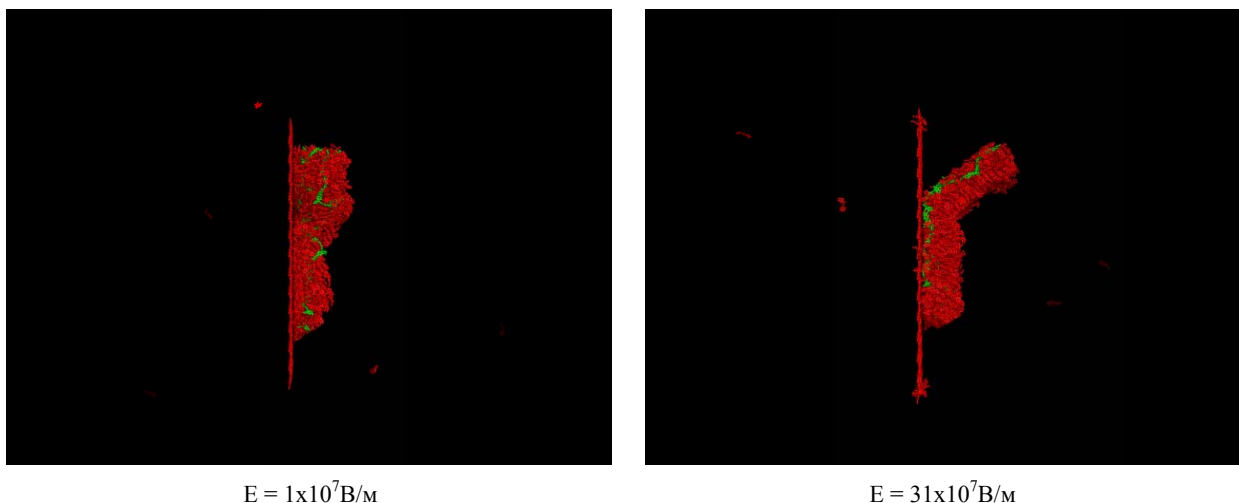


Рисунок 11 – Снимки кластеров с ФЭФ в плоскости YOZ при $T=330\text{K}$ и разных значениях напряженности электрического поля

При «введении» 4-х цепей в центр кластера трифенильными фрагментами от подложки (рисунок 11), происходит отрыв некоторых молекул кластера после первых отжигов, сам кластер остается по подложке.

На рисунке 12 показано состояние кластера ФЭФ в разных проекциях (таблица 2, № 1). Сравнение с другими экспериментами показывает, настолько сильно влияет на поведение ФЭК молекул присутствие полимеров.

В каком-то смысле введение цепей полимеров сродни «укрепляющей арматуры». В ЖК кластере. Особенно это заметно при положении цепей в центре кластера. Наши исследования расстояний от центра подложки до концов каждой цепей (d и u) и центра каждой из четырех цепей (c) показывает (рисунок 13), что их изменение согласуются с вышеуказанными картинками.

Как видно, в области просветления для центра и одного из концов цепи, расстояние начинается увеличиваться. Такое растяжение соответствует деформации всего кластера.

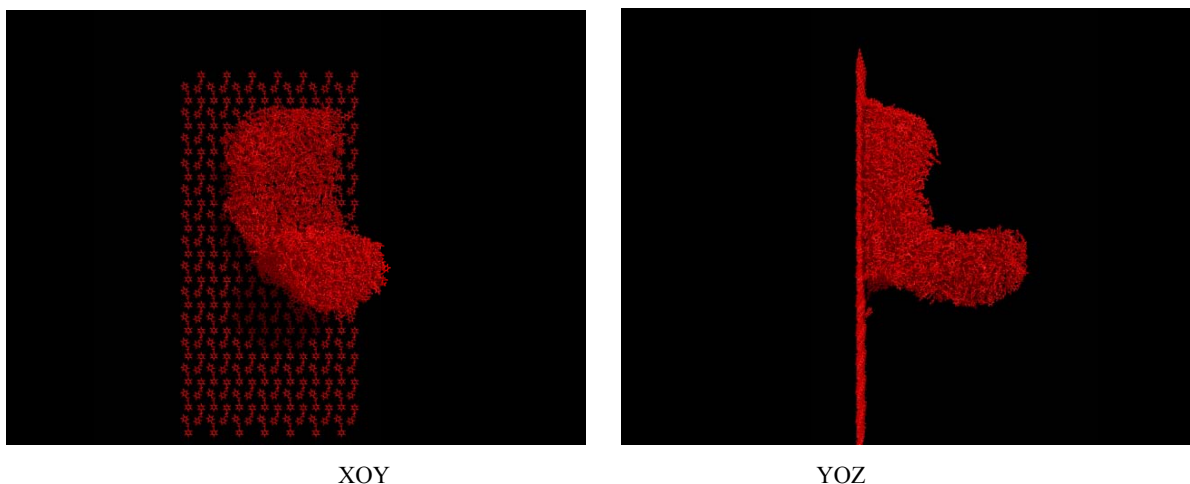


Рисунок 12 – Снимки кластеров с ФЭК в плоскости XOY и YOZ при T= 330K в эксперименте № 1 (таблица 2)

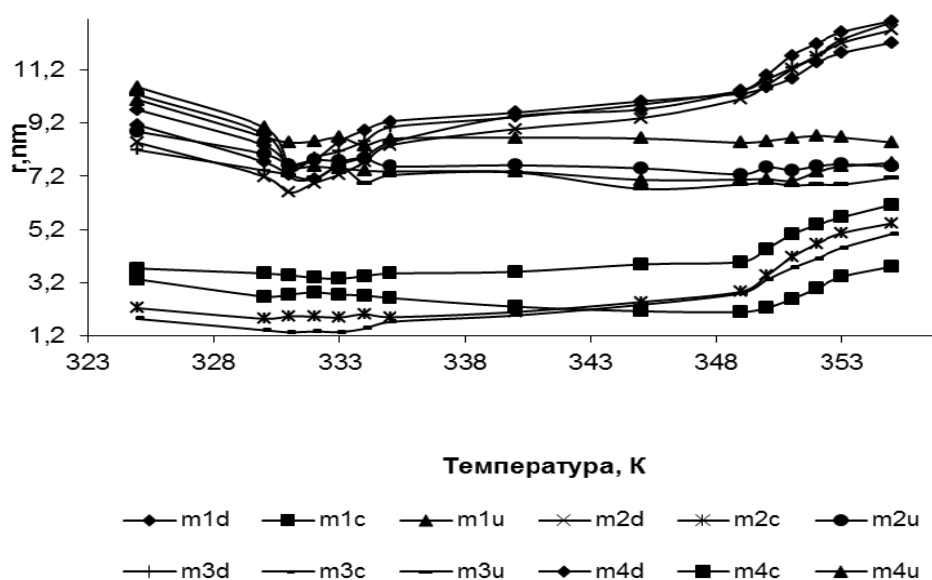


Рисунок 13 – Температурная зависимость расстояний между цепями полимера от центра подложки в кластере ФЭК. Цепи располагались в центре подложки.

Таким образом, на основании проведенных исследований было установлено, что присутствие и количество полимера в центре кластера неполярной ЖК молекулы ФЭК приводит к увеличению упорядоченности. Обнаружено, что увеличение напряженности электрического поля приводит к переориентации полярной ЖК молекулы ФЭФ вдоль поля S_{zz} с момента плавления ($T=306K$). Оценка величины энергии связи молекул ФЭФ в кластере в точке плавления составляет величину порядка 0,2 эВ. Была разработана программа insertMol.py, которая позволяет интегрировать в исходном кластере ЖК цепи полиимидов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Liaw D.-J., Wang K.-L., Huang Y.-C., Lee K.-R., Lai J.-Y., Ha C.-S. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications // Progress in Polymer Science. – 2012. – Vol. 37. – P. 907-974.
- [2] Chisca S., Musteata V.-E., Sava I., Bruma M. Dielectric behavior of some aromatic polyimide films // European Polymer Journal. – 2011. – Vol. 47. – P. 1186-1197.
- [3] Huang Y.-J., Wei C., Liu S.-W., Cheng C.-H., Chen C.T., Wang J.-K. Unified assay of adverse effects from the varied nanoparticle hybrid in polymer–fullerene organic photovoltaics // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2013. – Vol. 116. – P. 153-170.
- [4] Feng L., Jude O.I. Novel polyimide-b-poly urea supramacromolecule with remarkable thermomechanical and dielectric properties // European Polymer Journal. – 2013. – Vol. 49. – P. 1811-1822.

- [5] Nabarun R., Rajatendu S., Bhowmick A.K. Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites // *Progress in Polymer Science*. – 2012. – Vol. 37. – P. 781-819.
- [6] Mahouche-Chergui S., Guerrouache M., Carbonnier B., Chehimi M.M. Polymer-immobilized nanoparticles // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2013. – Vol. 439. – P. 43-68.
- [7] Pan R., Zhao W., Song L., Gu Y. Study on the relationship of chemical structure and order aggregationability of polyimides: A molecular simulation approach // *Computational Materials Science*. – 2008. – Vol. 44. – P. 439-442.
- [8] Kamanina N.V. Mechanisms of optical limiting in π -conjugated organic system: fullerene-doped polyimide // *Synthetic Metals*. – 2002. – Vol. 127, N 1-3. – P. 121-128.
- [9] Pozdnyakov A.O., Kudryavtsev V.V., Friedrich K. Sliding wear of polyimide-C₆₀ composite coatings // *Wear*. – 2003. – Vol. 254, N 5-6. – P. 501-513.
- [10] Wang C., Guo Z.-X., Fu S., Wu W., Zhu D. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures // *Progress in Polymer Science*. – 2004. – Vol. 29, N 11. – P. 1079-1141.
- [11] Cagiao M.E., Pozdnyakov A.O., Krumova M., Kudryavtsev V.V., et. all. Nanostructure evolution during thermal treatment of polyimide–fullerene composites as revealed by WAXS and SAXS // *Composites Science and Technology*. – 2007. – Vol. 67, N 10. – P. 2175-2182.
- [12] Kamanina N., Putilin S., Stasel'ko D. Nano-, pico- and femtosecond study of fullerene-doped polymer-dispersed liquid crystals: holographic recording and optical limiting effect // *Synthetic Metals*. – 2002. – Vol. 127, N 1-3. – P. 129-133.
- [13] Zidan M.D., Alsous M.B., Allaf A.W., Allahham A., AL-Zier A. Optical limiting action of C₆₀ doped poly(dimethylacetylendicarboxylate) // *Optics & Laser Technology*. – 2011. – Vol. 43. – P. 1343-1346.
- [14] Kamanina N.V., Iskandarov M.O., Nikitichev A.A. Middle infrared optical investigations of fullerene – 2-(*n*-prolinol)-5-nitropyridine // *Optics Communications*. – 2003. – Vol. 225, N 4-6. – P. 337-340.
- [15] Biryulin Yu.F., Syckmanov D.A., Moliver S.S., Orlov S.E., Mikov S.N., Novoselova A.V., Yagovkina M.A. Investigation of C₆₀ fullerene films on polymer substrates // *Microelectronic Engineering*. – 2003. – Vol. 69, N 2-4. – P.505-510.
- [16] Chang C.-J., Tseng I.-H., Lin Y.-C., Wu B.-S., Liang B.-J., Tsai M.-H. Soluble polyimide films as alignment layers for bistable chiral-tilted homeotropic nematic liquid crystal display applications // *Thin Solid Films*. – 2013. – Vol. 544. – P. 74-78.
- [17] Elouali M., Elouali F.-Z., Beyens C., Yaroshchuk O., Abbar B., Maschke U. The effect of diamond nanoparticles on electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystals // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2012. – Vol. 561. – P. 136-144.
- [18] Park J.-C., Park D.-J., Son K.-C., Kim Y.-B. The properties of homeotropic alignment materials as the side chain molecular structure in polyimides // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2007. – Vol. 479. – P. 191-203.
- [19] Darinskii A., Zarembo A., Balabaev N., Neelov I., Sundholm F. Molecular dynamics simulation of a flexible polymer network in a liquid crystalline solvent; dynamical properties // *Polymer*. – 2004. – Vol. 45. – P. 8901-8911.
- [20] Ciuchi F., Giocondo M., Barberi R. Electrically controlled defects at a liquid crystal-polyimide interface // *Liquid Crystals*. – 2008. – Vol. 35, N 1. – P. 99-102.
- [21] Sundararajan P.R., Sacripante G., Wang Z.Y. The possibility of intra-molecular nematic order via chain folding in perylene-containing polyimides: a molecular dynamics study // *Computational and Theoretical Polymer Science*. – 2000. – Vol. 10. – P. 219-220.
- [22] Liu Z., Yu F., Zhang Q., Zeng Y., Wang Y. Preparation and characterization of a novel polyimide liquid crystal/vertical alignment layer // *European Polymer Journal*. – 2008. – Vol. 44. – P. 2718-2727.
- [23] Guo M., Wang X. Polyimides with main-chain photosensitive groups: Synthesis, characterization and their properties as liquid crystal alignment layers // *European Polymer Journal*. – 2009. – Vol. 45. – P. 888-898
- [24] Fang Y.-Q., Wang J., Zhang Q., Zeng Y., Wang Y.-H. Synthesis of soluble polyimides for vertical alignment of liquid crystal via one-step method // *European Polymer Journal*. – 2010. – Vol. 46. – P. 1163-1167.
- [25] Stöhr J., Samant M.G. Liquid crystal alignment by rubbed polymer surfaces: a microscopic bond orientation model // *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1999. – Vol. 98-99. – P. 189-207.
- [26] Агельменев М.Е., Бажиков К.Т., Мулдахметов З.М., Сизых М.Ю. Влияние атомов галогена на мезоморфизм ацетиленовых соединений // *Ж. физ. хим.* – 2002. – Т. 76, № 10. – С. 1891-1893.
- [27] Мулдахметов З.М., Агельменев М.Е., Советов Е.С. Влияние заместителей на мезоморфизм ацетиленовых соединений // *Ж. физ. хим.* 1999. Т. 73, № 11. С. 2085-2086.
- [28] Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren A.R., Apol E., Meulenhoff P.J., Tieleman D.P., Sijbers A.L.T.M., Feenstra K.A., van Drunen R., Berendsen H.J.C. GROMACS User Manual version 3.3.1, www.GROMACS.org
- [29] Агельменев М.Е., Братухин С.М., Мулдахметов З.М., Поликарпов В.В. Моделирование мезогенной системы в жидком агрегатном состоянии // *Ж. физ. хим.* – 2010. – Т. 84, № 7. – С. 1280-1284.
- [30] Agelmenev M.E. The modeling with free boundary // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – Vol. 545, № 1. – P. 190-203.
- [31] Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Пак В.Г., Поликарпов В.В., Яковлева О.А. Компьютерное моделирование поведения арилпропаргильных эфиров фенолов // *Ж. физ.хим.* – 2008. – Т. 82, № 5. – С. 902-907.

REFERENCES

- [1] Liaw D.-J., Wang K.-L., Huang Y.-C., Lee K.-R., Lai J.-Y., Ha C.-S. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 2012. Vol. 37. P907-974.
- [2] Chisca S., Musteata V.-E., Sava I., Bruma M. Dielectric behavior of some aromatic polyimide films. *European Polymer Journal*. 2011. Vol. 47. P. 1186-1197.
- [3] Huang Y.-J., Wei C., Liu S.-W., Cheng C.-H., Chen C.T., Wang J.-K. Unified assay of adverse effects from the varied nanoparticle hybrid in polymer–fullerene organic photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2013. Vol. 116. P. 153-170.
- [4] Feng L., Jude O.I. Novel polyimide-b-poly urea supramacromolecule with remarkable thermomechanical and dielectric properties. *European Polymer Journal*. 2013. Vol. 49. P. 1811-1822.

- [5] Nabarun R., Rajatendu S., Bhowmick A.K. Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. 2012. Vol. 37. P. 781-819.
- [6] Mahouche-Chergui S., Guerrouache M., Carbonnier B., Chehimi M.M. Polymer-immobilized nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2013. Vol. 439. P. 43-68.
- [7] Pan R., Zhao W., Song L., Gu Y. Study on the relationship of chemical structure and order aggregation ability of polyimides: A molecular simulation approach. *Computational Materials Science*. 2008. Vol. 44. P. 439-442.
- [8] Kamanina N.V. Mechanisms of optical limiting in π -conjugated organic system: fullerene-doped polyimide. *Synthetic Metals*. 2002. Vol. 127, N 1-3. P. 121-128.
- [9] Pozdnyakov A.O., Kudryavtsev V.V., Friedrich K. Sliding wear of polyimide-C₆₀ composite coatings. *Wear*. 2003. Vol. 254, N 5-6. P. 501-513.
- [10] Wang C., Guo Z.-X., Fu S., Wu W., Zhu D. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures. *Progress in Polymer Science*. 2004. Vol. 29, N 11. P. 1079-1141.
- [11] Cagiao M.E., Pozdnyakov A.O., Krumova M., Kudryavtsev V.V., et. all. Nanostructure evolution during thermal treatment of polyimide–fullerene composites as revealed by WAXS and SAXS. *Composites Science and Technology*. 2007. Vol. 67, N 10. P. 2175-2182.
- [12] Kamanina N., Putilin S., Stasel'ko D. Nano-, pico- and femtosecond study of fullerene-doped polymer-dispersed liquid crystals: holographic recording and optical limiting effect. *Synthetic Metals*. 2002. Vol. 127, N 1-3. P. 129-133.
- [13] Zidan M.D., Alsous M.B., Allaf A.W., Allahham A., AL-Zier A. Optical limiting action of C₆₀ doped poly(dimethylacetylendicarboxylate). *Optics & Laser Technology*. 2011. Vol. 43. P. 1343-1346.
- [14] Kamanina N.V., Iskandarov M.O., Nikitichev A.A. Middle infrared optical investigations of fullerene – 2-(*n*-prolinol)-5-nitropyridine. *Optics Communications*. 2003. Vol. 225, N 4-6. P. 337-340.
- [15] Biryulin Yu.F., Syckmanov D.A., Moliver S.S., Orlov S.E., Mikov S.N., Novoselova A.V., Yagovkina M.A. Investigation of C₆₀ fullerene films on polymer substrates. *Microelectronic Engineering*. 2003. Vol. 69, N 2-4. P. 505-510.
- [16] Chang C.-J., Tseng I.-H., Lin Y.-C., Wu B.-S., Liang B.-J., Tsai M.-H. Soluble polyimide films as alignment layers for bistable chiral-tilted homeotropic nematic liquid crystal display applications. *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 544. P. 74-78.
- [17] Elouali M., Elouali F.-Z., Beyens C., Yaroshchuk O., Abbar B., Maschke U. The effect of diamond nanoparticles on electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2012. Vol. 561. P. 136-144.
- [18] Park J.-C., Park D.-J., Son K.-C., Kim Y.-B. The properties of homeotropic alignment materials as the side chain molecular structure in polyimides. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2007. Vol. 479. P. 191-203.
- [19] Darinskii A., Zarembo A., Balabaev N., Neelov I., Sundholm F. Molecular dynamics simulation of a flexible polymer network in a liquid crystalline solvent; dynamical properties. *Polymer*. 2004. Vol. 45. P. 8901-8911.
- [20] Ciuchi F., Giocondo M., Barberi R. Electrically controlled defects at a liquid crystal-polyimide interface. *Liquid Crystals*. 2008. Vol. 35, N 1. P. 99-102.
- [21] Sundararajan P.R., Sacripante G., Wang Z.Y. The possibility of intra-molecular nematic order via chain folding in perylene-containing polyimides: a molecular dynamics study. *Computational and Theoretical Polymer Science*. 2000. Vol. 10. P. 219-220.
- [22] Liu Z., Yu F., Zhang Q., Zeng Y., Wang Y. Preparation and characterization of a novel polyimide liquid crystal vertical alignment layer. *European Polymer Journal*. 2008. Vol. 44. P. 2718-2727.
- [23] Guo M., Wang X. Polyimides with main-chain photosensitive groups: Synthesis, characterization and their properties as liquid crystal alignment layers. *European Polymer Journal*. 2009. Vol. 45. P. 888-898.
- [24] Fang Y.-Q., Wang J., Zhang Q., Zeng Y., Wang Y.-H. Synthesis of soluble polyimides for vertical alignment of liquid crystal via one-step method. *European Polymer Journal*. 2010. Vol. 46. P. 1163-1167.
- [25] Stöhr J., Samant M.G. Liquid crystal alignment by rubbed polymer surfaces: a microscopic bond orientation model. *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1999. Vol. 98-99. P. 189-207.
- [26] Agelmenev M.Ye., Bazhikov K.T., Muldakhmetov Z.M., Sizykh M.Yu. Effect of halogen atoms on mesomorphism acetylenic compounds. *Jour. Phys. chem.* 2002. Vol. 76, N 10. P. 1891-1893. (in Russ.).
- [27] Muldakhmetov Z.M., Agelmenev M.Ye., Sovetov Ye.S. The effect of substituents on the mesomorphism acetylenic compounds. *Jour. Phys. chem.* 1999. Vol. 73, N 11. P. 2085-2086. (in Russ.).
- [28] Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren AR, Apol E., Meulenhoff PJ, Tieleman DP, Sijbers ALTM, Feenstra KA, van Drunen R., Berendsen HJC GROMACS User Manual version 3.3.1, www.GROMACS.org
- [29] Agelmenev M.Ye., Bratukhin S.M., Muldakhmetov Z.M., Polikarpov V.V. Modeling mesogenic system in the liquid state. *Jour. Phys. chem.* 2010. Vol. 84, N 7. P. 1280-1284. (in Russ.).
- [30] Agelmenev M.Ye. The modeling with free boundary. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2011. Vol. 545, N 1. P. 190-203.
- [31] Agelmenev M.Ye., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. Computer modeling of the behavior of arilpropargilovyh esters of phenols. *Jour. Phys.chem.* – 2008. – Vol. 82, N 5. P. 902-907. (in Russ.).

ПОЛИИМИД НЕГЗІНДЕГІ ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ҚАТЫСУЫМЕН БОЛАТЫН НЕМАТИКАЛЫҚ СҰЙЫҚ КРИСТАЛДАРДЫҢ ІС-ӘРЕКЕТІН МОДЕЛЬДЕУІ

М. Е. Агелменев, З. М. Молдахметов, С. М. Братухин, В. В. Поликарпов, О. Б. Иргашева

Аннотация. Берілген жұмыста сұйық кристалдар кластеріндегі полимер тізбектер ықпалының зерттеу нәтижелері көрсетілген. Полимерлердің және олардың көп санында полярлық емеқ СҚ молекуланың орталық кластерінде бар болуы, тәртіптіліктің артуына әкелетіні анықталды. Электрдің өріс кернеулігінің артуы СҚ молекуланың балку моментінен ($T=306\text{K}$) S_{zz} өріс бойымен қайта бағдарлауына әкелетіні анықталды. Полярлық молекуланың балку нүктесіндегі байланыс энергиясының шамасы 0,2 эВ сәйкес келеді.

Поступила 05.02.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 65 – 71

**RESEARCH ON INFLUENCE OF SOME ORGANIC COMPOUNDS
(COANP, NPP, PNP) ON THE BEHAVIOR OF POLYMERS BASED
ON POLYIMIDES AND FULLERENE MOLECULES**

**M. Ye. Agelmenev, Z. M. Muldakhmetov, S. M. Bratukhin,
V. V. Polikarpov, M. M. Bukenov, G. S. Bektasova**

Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry, Karaganda, Kazakhstan.
E-mail: maxut@nursat.kz

Abstract. The paper presents the results of the computer modeling of the behavior of polymers based on polyimides, C60 fullerene molecule and organic molecules. It was found that the alloying of the polymer - fullerene molecule system with the organic molecules leads to the breakdown of polymer chains, as well as to their convergence. This allows to allocate donor-acceptor pairs in the space.

УДК 532.783:541.1:539.21:535.37

**ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ (COANP, NPP, PNP) НА ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ И МОЛЕКУЛ ФУЛЛЕРЕНОВ**

**М. Е. Агельменев, З. М. Мулдахметов, С. М. Братухин,
В. В. Поликарпов, М. М. Букенов, Г. С. Бектасова**

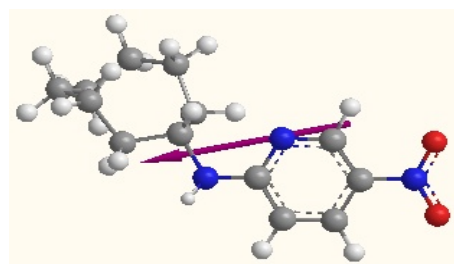
Институт органического синтеза и углехимии, Караганда, Казахстан

Аннотация. В работе представлены результаты компьютерного моделирования поведения полимеров на основе полиимидов, молекулы фуллеренов C60 и молекул органических соединений. Установлено, что легирование системы полимер – молекулы фуллерена органическими молекулами приводит как к процессам разрыва полимерных цепей, так и к их сближению. Это позволяет распределять донорно-акцепторные пары в пространстве.

При улучшении времен переключения нематических жидкокристаллических (ЖК) –ячеек, при создании донорно-акцепторной пары полимер – фуллерен [1–10] производится добавление органических добавок. Обладая повышенным дипольным моментом [9], новый комплекс приводит к увеличению поляризуемости системы, что вызывает более эффективное ее управление при приложении внешнего электрического или светового воздействия. В [10] показано, что комплекс органический донор – фуллерен выступает как активатор процесса самоорганизации ЖК системы, обуславливая более упорядоченную укладку молекул ЖК. При этом установлено на 2 порядка сокращение времени переключения структур.

Наличие полимерных цепей усиливают упорядоченность ЖК, в то же время молекулы фуллеренов ее ослабляют [11]. В этом смысле непонятна роль добавок в виде органических соединений, известных как COANP, NPP, PNP, при создании такой системы. Исследования поведения компонент такой системы при воздействии температуры в присутствии электрического поля представляет собой научный интерес.

Как показали наши квантово-химические исследования (GAMESS Job: Compute Properties RHF/3-21G: Basis Set – 3-21G, Method – HF, Wave Function – R) этих соединений, они обладают высокими значениями дипольных моментов (рисунок 1).

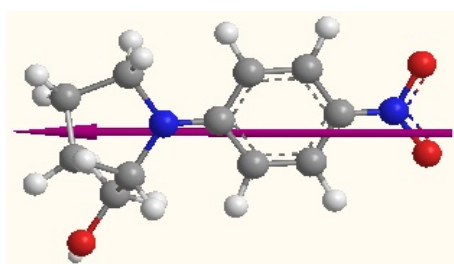


COANP

GAMESS Interface:

Dipole = (-0.756041, -4.885256, 2.904562) 5.733568

Debye

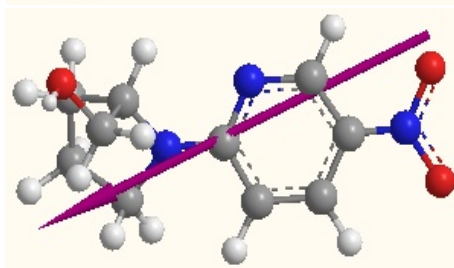


NPP

GAMESS Interface:

Dipole = (6.831621, 7.098306, -2.068239) 10.066509

Debye



PNP

GAMESS Interface:

Dipole = (3.905910, -8.575305, 1.020894) 9.478091 Debye

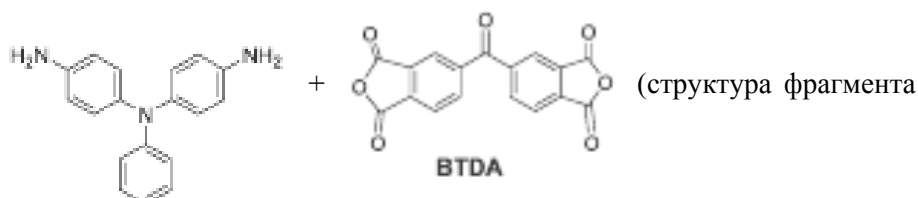
Рисунок 1 – Название, метод расчета, дипольный момент, структура и направление дипольного момента исследуемых молекул COANP, NPP, PNP

С целью выяснения влияния этих органических соединений на образование вышеуказанных добавок были проведены соответствующие исследования. В этой статье представлены результаты работы по созданию и компьютерному моделированию компонент системы, содержащей молекулы фуллеренов C₆₀, полимеров на основе полиимидов, содержащих *нитро*-группу и по одной-две молекуле органических соединений COANP, NPP, PNP (структура соединений оптимизирована методом MMFF94 из пакета программ ChemOffice 12).

Осуществлен подбор оптимальных параметров моделирования (давление, время отжига и т.д.). Созданы входные файлы, определяющие геометрию и силовое поле этих соединений.

Исходная система молекул составляла 4 цепи полиимидов, каждая из которых состояла из 10

представленных звеньев:



оптимизирована методом MMFF94 из пакета программ ChemOffice 12), 4 молекулы фуллеренов C₆₀, которые располагались по 2 молекулы между 1 и 2 цепью и между 3 и 4 цепями, 1 и 2 молекулы органических соединений (COANP, NPP, PNP) между 2 и 3 цепью полиимидов. Были запланированы 8 экспериментов (таблица 1).

Расположение компонент системы обусловлено дальнейшим моделированием с участием молекул ЖК, где кластеры составляют прямоугольные параллелепипеды размерами – 13x13x7 (ФЭК) и 14x14x7 (ФЭФ).

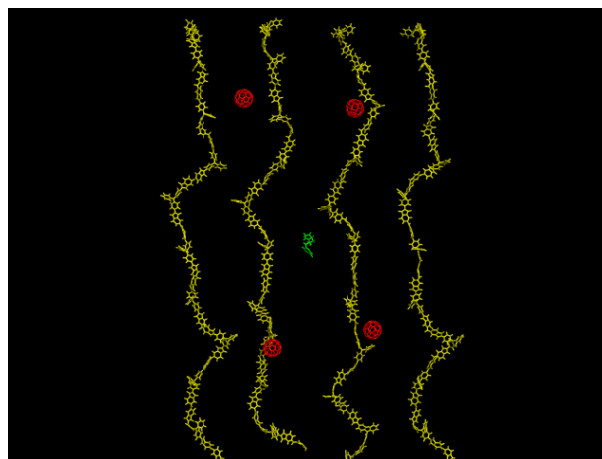
Таблица 1 – Нумерация проводимых экспериментов
в системе цепи полиимидов – молекулы фуллеренов – органические добавки

№	Описание эксперимента
1	4 цепи полиимидов, 4 молекулы C60, 1 молекула COANP в центре системы
2	4 цепи полиимидов, 4 молекулы C60, 1 молекула NPP в центре системы
3	4 цепи полиимидов, 4 молекулы C60, 1 молекула PNP в центре системы
4	4 цепи полиимидов, 4 молекулы C60, 2 молекулы COANP в центре системы
5	4 цепи полиимидов, 4 молекулы C60, 2 молекулы NPP в центре системы
6	4 цепи полиимидов, 4 молекулы C60, 2 молекулы PNP в центре системы
7	4 цепи полиимидов, 4 молекулы C60, по 1 молекуле COANP и PNP в центре системы
8	4 цепи полиимидов, 4 молекулы C60, по 1 молекуле COANP и NPP в центре системы

Расположение цепей относительно ЖК рядов 1) 3x1x1, 2) 6x1x1, 3) 9x1x1, 4) 12x1x1. Цепь полимера разворачивалась относительно OY на 180°. Расстояния между цепями – $x=2,4$ нм, между цепями и молекулами $z=1$ нм (сверху). Расположение фуллеренов C60: 1) 4x4x2, 2) 4x9x2, 3) 11x4x2, 4) 11x9x2. Расположение 2 молекул (COANP, NPP, PNP): 1) 7x7x2 (в случае одной молекулы), 2) 7x8x2.

Для проведения моделирования поведения этих соединений был использован метод молекулярной динамики на основе программы GROMACS [12] версии 3.3.1 в приближении жидкого агрегатного состояния [12-15]. При моделировании использован NPT ансамбль. Радиусы отсечки дисперсионного и кулоновского взаимодействия составляли 2,0 нм. Были проведены последовательные отжиги в режиме нагрева. Время отжига при одной температуре составляло 10 пс, но при этом кластер располагался в одной ячейке, чем было реализовано жидкое агрегатное состояние системы, а значение напряженности электрического поля составляло 1×10^7 В/м и направлено перпендикулярно OY и OZ. Направление полимерных цепей совпадало с осью OY. Структура исходной системы представлена на рисунке 2.

Рисунок 2 – Вид исходной структуры исследуемой системы после отжига при $T=325$ К



Анализ полученных результатов показал небольшие различия в изменении компонент по отношению друг к другу при изменении направления электрического поля. Поэтому в дальнейшем представлены результаты исследований при направлении электрического поля, перпендикулярного плоскости исходного кластера (OZ). Цепи обозначим m_1, m_2, m_3, m_4 в последовательности, указанной на рисунке 2. Расстояния между ними измерялись между их центрами тяжести.

Результаты исследований представлены на рисунках 3-12.

Как видно на рисунках 3-5, при расположении 1 молекулы органической добавки расстояние между цепями 2 и 3 особенно заметно изменилось. Так, в области мезофазы ($T=340$ К) оно составило 3,382 нм (COANP), 4,505 нм (NPP), 2,648 нм (PNP). Только в случае молекулы NPP расстояние между этими цепями возросло с ростом температуры.

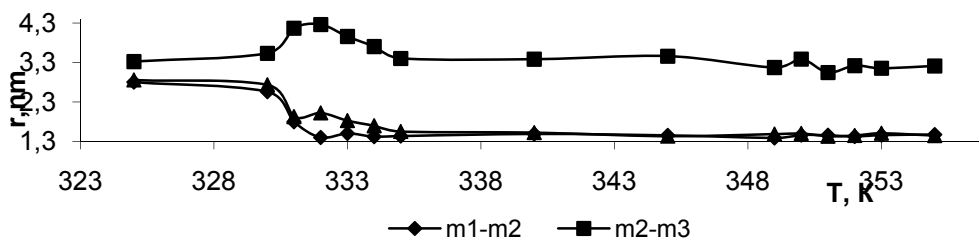


Рисунок 3 – Температурная зависимость расстояния между цепями в случае эксперимента 1 – COANP

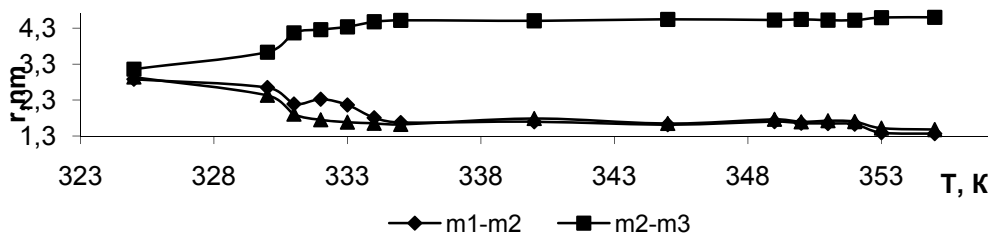


Рисунок 4 – Температурная зависимость расстояния между цепями в случае эксперимента 2 – NPP

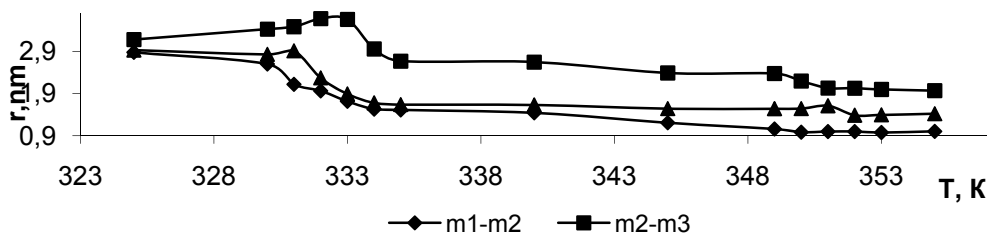


Рисунок 5 – Температурная зависимость расстояния между цепями в случае эксперимента 3 – PNP

Увеличение количества молекул органических добавок до 2-х (рисунки 6-8) приводит к наибольшему расстоянию в случае молекулы COANP (5,211 нм), понижает расстояние для молекулы NPP (2,148нм) и повышает для PNP (3,688нм). Столь сложное влияние, по-видимому, обусловлено значительными дипольными моментами (рисунок 1). Это может приводить как сильному притяжению, так и сильному отталкиванию этих молекул, Полимерные цепи оказываются «увлеченными» такими процессами. Изменение расстояния будет определять эффективность работы донорно-акцепторной пары. Поэтому правильный подбор состава такой системы должен учитывать концентрацию этих органических добавок. Их избыток будет уменьшать упорядоченность ЖК из-за возмущений, вносимых диполь-дипольным взаимодействием.

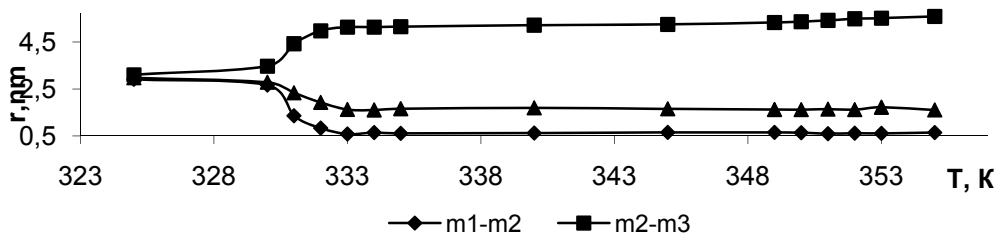


Рисунок 6 – Температурная зависимость расстояния между цепями в случае эксперимента 4 – COANP

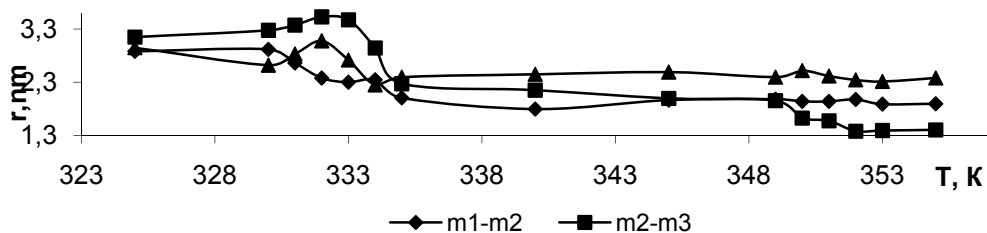


Рисунок 7 – Температурная зависимость расстояния между цепями в случае эксперимента 5 – NPP

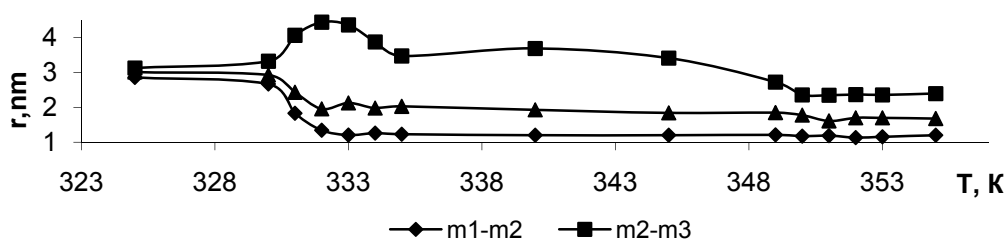


Рисунок 8 – Температурная зависимость расстояния между цепями в случае эксперимента 6 – PNP

Правомерность таких рассуждений подтверждается изменением между цепями при наличии по одной молекуле органических добавок разного вида (рисунки 9-10). Наиболее сильно уменьшается расстояние между цепями в случае COANP+PNP.

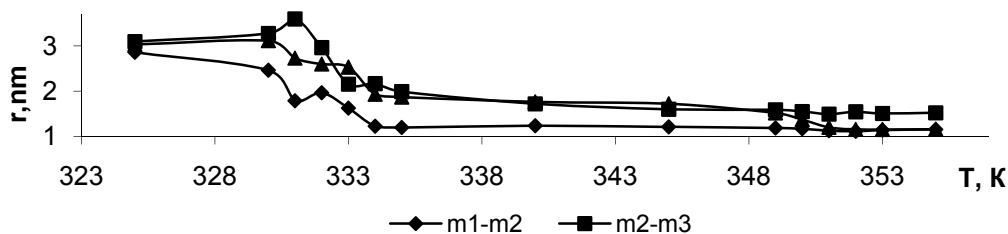


Рисунок 9 – Температурная зависимость расстояния между цепями в случае эксперимента 7 – COANP+PNP

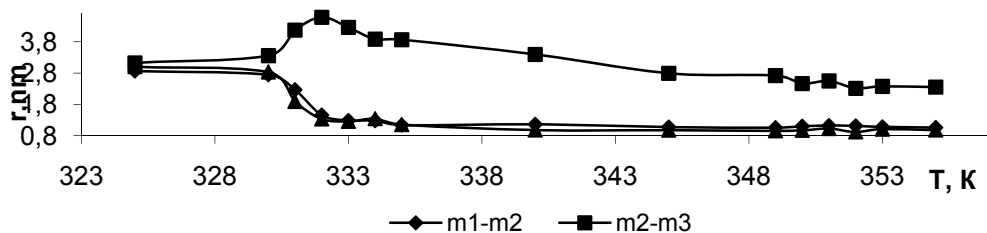


Рисунок 10 – Температурная зависимость расстояния между цепями в случае эксперимента 8 – COANP+NPP

Снимки кластеров (рисунки 11, 12) демонстрируют влияние различных органических добавок. Необходимо отметить, что в каждой части (рисунок 11) имеются молекулы фуллерена.

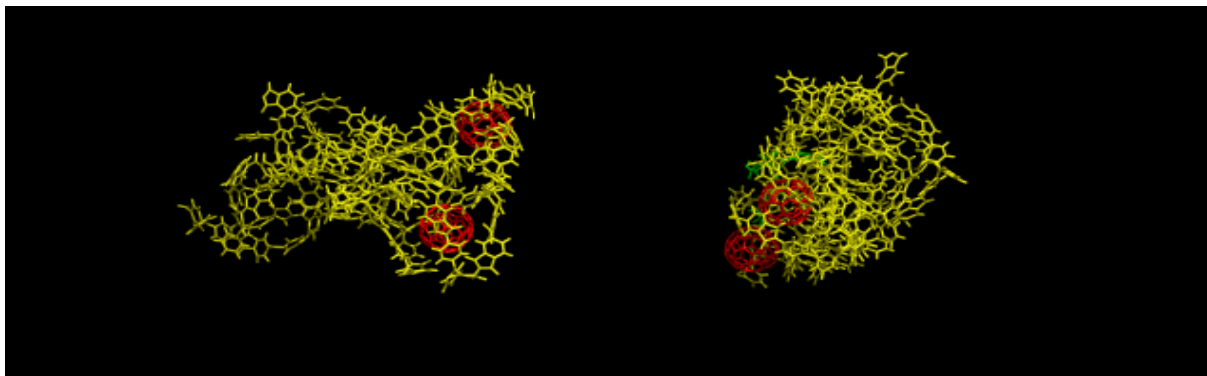


Рисунок 11 – Снимок системы в проекции XOY в случае эксперимента 4 – COANP при T=340K

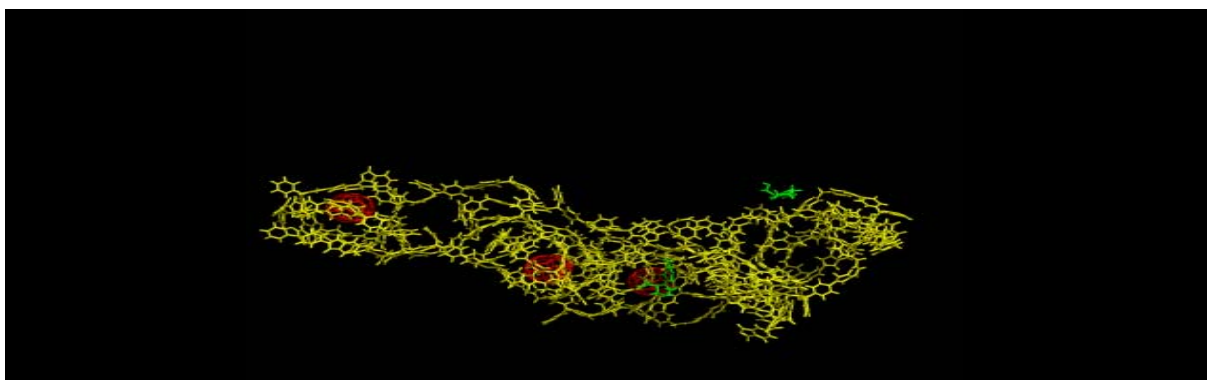


Рисунок 12 – Снимок системы в проекции XOY в случае эксперимента 5 – NPP при T=340K

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что легирование системы полимер – молекулы фуллерена органическими молекулами приводит как к процессам разрыва полимерных цепей, так и к их сближению. Это позволяет распределять донорно-акцепторные пары в пространстве.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Hosoda K., Tada R., Ishikawa M., Yoshino K. Effect of C60 doping on electrical and optical properties of poly[(disilanyl)oligophenylenes] // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1997. – Pt 2, Vol. 36, N 3B. – P. L372-L375.
- [2] Itaya A., Sizzuki I., Tsuboi Y., Miyasaka H. Photoinduced electron transfer processes of C60-doped poly(N-vinylcarbazole) films as revealed by picosecond laser photolysis // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – Vol. 101, N 26. – P. 5118-5123.
- [3] Kamanina N.V. Reverse saturable absorption in fullerene-containing polyimides. Applicability of the Forster model // *Opt. Commun.* – 1999. – Vol. 162, N 4-6. – P. 228-232.
- [4] Kamanina N., Barrientos A., Leyderman A. et al. Effect of fullerene doping on the absorption edge shift in COANP // *Molecular Materials.* – 2000. – Vol. 13, N 1-4. – P. 275-280.
- [5] Lu Z., Goh S.H., Lee S.Y. et al. Synthesis, characterization and nonlinear optical properties of copolymers of benzylaminofullerene with methyl methacrylate or ethyl methacrylate // *Polymer.* – 1999. – Vol. 40. – P. 2863-2867.
- [6] Kamanina N.V., Bagrov I.V., Belousova I.M. et al. Fullerene-doped π -conjugated organic systems under infrared laser irradiation // *Opt. Commun.* – 2001. – Vol. 194, N 4-6. – P. 367-372.
- [7] Каманина Н.В. Светоиндуцированное изменение показателя преломления в системе полиимид-фуллерен // *Оптика и спектроскопия.* – 2001. – Т. 90, № 6. – С. 960-964.
- [8] Каманина Н.В., Сизов В.Н., Стаселько Д.И. Запись тонких фазовых голограмм в полимер-диспергированных жидкокристаллических композитах на основе фуллереносодержащих π -сопряженных органических систем // *Оптика и спектроскопия.* – 2001. – Т. 90, № 1. – С. 5-7.
- [9] Ruani G., Biscarini M., Cavallini M. et al. Optical limiting in the near infrared: a new approach // *Abstract booklet of 2nd Intern. Symp. on Optical Power Limiting, Venice (Italy), July 2-5, 2000.* – P. 69.
- [10] Каманина Н.В. Фуллереносодержащие диспергированные нематические жидкокристаллические структуры: динамические характеристики и процессы самоорганизации // *Успехи физ.наук.* – 2005. – Т. 175, № 4. – С. 445-454.
- [11] Agelmenev M.A., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V. The influence of polyimides on the nematic liquid crystals behaviour // *5th Intern. Scien.Conf. "Theoretical and experimental chemistry", academician E. A. Buketov Karaganda State University, September 24-27, 2014, Karaganda.* P. 24.

- [12] Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren A.R., Apol E., Meulenhoff P.J., Tieleman D.P., Sijbers A.L.T.M., Feenstra K.A., van Drunen R. and Berendsen H.J.C. GROMACS User Manual version 3.3.1, www.GROMACS.org
- [13] Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. The dynamics of some nematic liquid crystals // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2008. – Vol. 494. – P. 339-352.
- [14] Агельменев М.Е., Братухин С.М., Мулдахметов З.М., Поликарпов В.В. Моделирование мезогенной системы в жидком агрегатном состоянии // Ж. физ. хим. – 2010. – Т. 84, № 7. – С. 1280-1284.
- [15] Agelmenev M.E. The modeling with free boundary // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2011. – Vol. 545, N 1. – P. 190-203.

REFERENCES

- [1] Hosoda K., Tada R., Ishikawa M., Yoshino K. Effect of C60 doping on electrical and optical properties of poly[(disilanyl)oligophenylenes]. Jpn. J. Appl. Phys. 1997. Pt 2, Vol. 36, N 3B. P. L372-L375.
- [2] Itaya A., Sizzuki I., Tsuboi Y., Miyasaaka H. Photoinduced electron transfer processes of C60-doped poly(*N*-vinyl-carbazole) films as revealed by picosecond laser photolysis. J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101, N 26. P. 5118-5123.
- [3] Kamanina N.V. Reverse saturable absorption in fullerene-containing polyimides. Applicability of the Forster model. Opt. Commun. 1999. Vol. 162, N 4-6. P. 228-232.
- [4] Kamanina N., Barrientos A., Leyderman A. et al. Effect of fullerene doping on the absorption edge shift in COANP. Molecular Materials. 2000. Vol. 13, N 1-4. P. 275-280.
- [5] Lu Z., Goh S.H., Lee S.Y. et al. Synthesis, characterization and nonlinear optical properties of copolymers of benzylaminofullerene with methyl methacrylate or ethyl methacrylate. Polymer. 1999. Vol. 40. P. 2863-2867.
- [6] Kamanina N.V., Bagrov I.V., Belousova I.M. et al. Fullerene-doped π -conjugated organic systems under infrared laser irradiation. Opt. Commun. 2001. Vol. 194, N 4-6. P. 367-372.
- [7] Kamanina N.V. Light-induced refractive index change in the polyimide-fullerene. Optics and Spectroscopy. 2001. Vol. 90, N 6. P. 960-964. (in Russ.).
- [8] Kamanina N.V., Sizov V.N., Staselko D.I. Record fine phase holograms in the polymer-dispersed liquid crystal composites based on fullerene π -conjugated organic systems. Optics and Spectroscopy. 2001. Vol. 90, N 1. P. 5-7. (in Russ.).
- [9] Ruani G., Biscarini M., Cavallini M. et al. Optical limiting in the near infrared: a new approach. Abstract booklet of 2nd Intern. Symp. on Optical Power Limiting, Venice (Italy), July 2-5, 2000. P. 69.
- [10] Kamanina N.V. Fullerene-dispersed nematic liquid crystal structures: dynamic characteristics and self-organization processes. Advances of phys. sciences. 2005. Vol. 175, N 4. P. 445-454. (in Russ.).
- [11] Agelmenev M.A., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V. The influence of polyimides on the nematic liquid crystals behaviour. 5th Intern. Scien.Conf. "Theoretical and experimental chemistry", academician Ye.A. Buketov Karaganda State University, September 24-27, 2014, Karaganda. P. 24.
- [12] Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren AR, Apol E., Meulenhoff PJ, Tieleman DP, Sijbers ALTM, Feenstra KA, van Drunen R. and Berendsen HJC GROMACS User Manual version 3.3.1, www.GROMACS.org
- [13] Agelmenev M.Ye., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. The dynamics of some nematic liquid crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008. Vol. 494. P. 339-352.
- [14] Agelmenev M.Ye., Bratukhin S.M., Muldakhmetov Z.M., Polikarpov V.V. Modeling mesogenic system in the liquid state. Jour. Phys. chem. 2010. Vol. 84, N 7. P. 1280-1284. (in Russ.).
- [15] Agelmenev M.Ye. The modeling with free boundary. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2011. Vol. 545, N 1. P. 190-203.

ФУЛЛЕРЕН МОЛЕКУЛАЛАР ЖӘНЕ ПОЛИИМИД НЕГІЗІНДЕГІ ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ СИПАТТЫЛЫҒЫНА КЕЙБІР ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСПАЛАРДЫҢ (СОАНP NPP PNP) ӘСЕРЛЕРІНІҢ ЗЕРТТЕУЛЕРІ

**М. Е. Агельменев, С. М. Братухин, З. М. Молдахметов,
В. В. Поликарпов, М. М. Букенов, Г. С. Бектасова**

Аннотация. Берілген жұмыста, компьютерлік модельдеу нәтижелері органикалық қоспалар, полиимид негізіндегі полимерлердің, C60 фуллерен молекулалары бар нематикалық сұйық кристалдар қылықтары ұсынылған. Полимер жүйелерін легильдеуі-фуллерен молекуласы органикалық молекуласымен, полимер тізбегінің ажырауы процессіне ғана емес және де жақындау процессіне алып келетіні анықталды. Бұл донорлы акцепторлық жұптардың кеңістіктегі үлестіруіне мүмкіндік береді.

Поступила 05.02.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 72 – 75

DEVELOPMENT AND STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF CARBON BASED SORBENTS AND CLAY

Ye. B. Shyntoreyev¹, M. R. Kerimkulova², S. Azat², A. R. Kerimkulova¹,
M. A. Seytzhanova², Z. A. Mansurov²

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: shyntureverlan@mail.ru

Key words: carbon-ceramic material, photoelectric colorimeter, silver ions.

Abstract. The paper presents the development of a method of reception of sorbents based on clays and carbon. Microscopic studies of the behavior detection of morphological and structural features of the carbon ceramic materials were conducted. The experimental work to determine the sorption capacity in relation to the heavy metal ion and the adsorption capacity of methylene blue was carried out.

УДК 54.057; 577.152

КӨМІРТЕК ЖӘНЕ САЗ НЕГІЗІНДЕГІ СОРБЕНТТЕРДІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ ӨНДЕУ

Е. Б. Шынтөреев¹, М. Р. Керимкулова², С. Азат², А. Р. Керимкулова¹,
М. А. Сейтжанова², З. А. Мансуров²

¹Әл -Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы, Қазақстан

²Жану проблемалар Институты, Қазақстан, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: көміртек-керамикалық материал, фотоэлектрлік колориметр, күміс иондары.

Аннотация. Келтірілген жұмыста көміртек және саз негізіндегі сорбенттерді алу және өңдеу әдістері қарастырылды. Микроскопиялық зерттеулер көміртек-керамикалық материалдардың морфологиялық және құрылымдық ерекшеліктерін көрсетті. Тәжірибелік жұмыста сорбенттің ауыр металл иондарын сорбциялау қабілеттілігі және метилен көгі негізінде сорбциялық сыйымдылық анықталды.

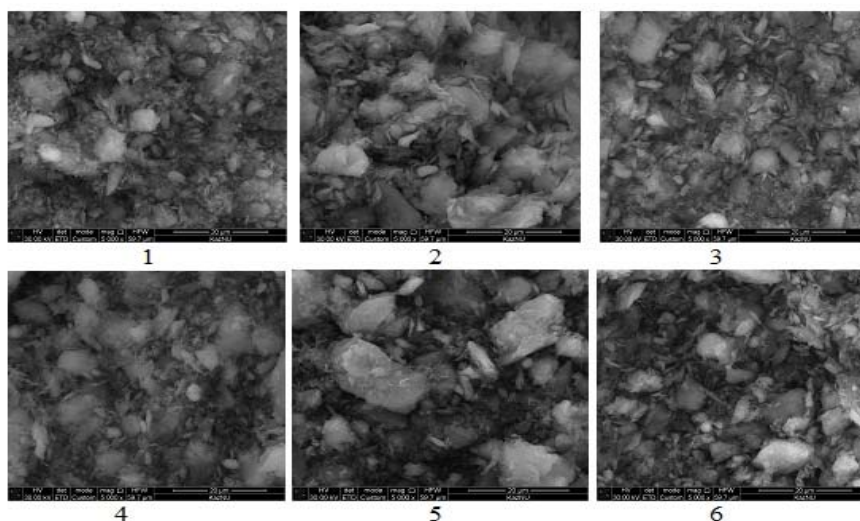
Кіріспе. Өнеркәсіптердегі ағынды сулар құрамында мұнай өнімдері, ауыр металл иондары және көптеген әртүрлі химиялық қосылыстар болады. Зиянды химиялық элементтер және заттар су қоймаларына келіп түседі де, су қоймаларындағы санитарлық жағдайды нашарлатады, осыған байланысты суды шаруашылық-ауыз су және бірнеше өндірістік мақсатта қолдану үшін терең тазалауды жүргізу керек [1]. Қазіргі заманғы технологиялық жүйенің негізгі мәселелерінің бірі қалдықтардың минимальді мөлшерімен және тұйық цикл бойынша экологиялық қауіпсіз технологияны құру болып табылады. Қазіргі уақытта жағдайдың нашарлауы бұл саладағы зерттеулер сорбциялық технологияның және ластанған ерітінділер мен технологиялық сұйықтықтарды тазалау селективті процесінің жетілдірілуін және ресурс үнемдеу мен экологиялық мәселерді кешенді шешу қажеттілігін туғызды [2]. Көміртек негізді, силикагель және қабатты және ленталық құрылымды әртүрлі силикаттар экологиялық қауіпсіз кең тарағандық адсорбенттер болып табылады. Осы адсорбенттердің сорбциялық қасиетіне және олардың беттік қабатын өңдеудің әртүрлі әдістері

ластаушы заттарды максималды түрде тазалауға септігін тигізуі мүмкін [3, 4]. Саз ауыр металл иондарын ионалмасу активтілігіне және жоғары сорбциялық қасиеті негізінде сіңіреді [5, 6]. Берілген жұмыста саз және керамикалық материалдардың ғылыми негізделген және экономикалық мақсаттандырылған таңдауы органикалық және бейорганикалық негіздер қоспаларын сіңіруге қабілеті тапшы емес табиғи материалдарды іздеумен байланысты.

Зерттеу нысандары. Сорбенттерді алу мақсатында Төңкеріс сазы, күріш қауызы, әртүрлі пайыздық қатынастағы құм (95:5:0, 90:10:0, 80:20:0, 90:5:5, 45:10:45, 40:20:40) пайдаланылды. Муфель пешінде 1200°C 180 минут күйдірілді

Зерттеу әдістері. Көміртек-керамикалық материалдардың (ККМ) сорбциялық қасиеттерін зерттеу үшін концентрациясы 10 мг/л Cd (II), Pb (II) және Cu(II) метал тұздары моделді ерітінділері және стандартты сорбат органикалық зат-бояғыш метилен көгі қолданылды. ККМ ерітіндіге қатынасы 0,1 г 25 мл ерітіндіні құрайды. КФК-2 құрылғысында сорбциядан кейін фотоэлектроколориметрлік әдіспен бояғыштың концентрациясы анықталды. ККМ-дың морфологиялық және структуралық ерекшеліктерін көрсету үшін электрондық микроскопия әдісі қолданылды. Quanta 3D 200i Dual System, FEI орнатылған жүйедегі энергодисперсті микроанализ микроскопында зерттеулер жүргізілді.

Нәтижелер және оларды талқылау. Төмендегі түсірілімнен ККМ бүкіл үлгілерінің беті біркелкі емес яғни бұдыр екенін көреміз.



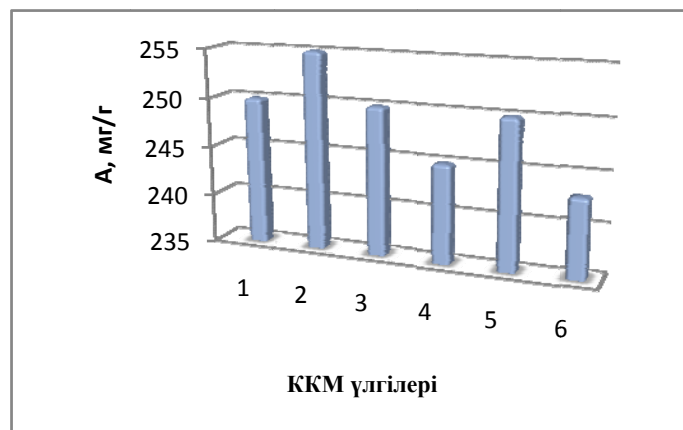
1-сурет – ККМ үлгілердің электрондық микротүсірілімдері

ККМ үлгілерінің элементтік анализі ККМ-2 үшін С-ның 60,46% өскендігін және О-ның 0,17% азайғанын; ККМ-6 үшін Mg ның 0,88%, Al-ның 12,43% азайғанын және Si-ның 21,95% К ның 1,51% өскенін; ККМ-5 үшін Si -ның 0,07% азайғанын көрсетті.

1-кесте – ККМ үлгілердің элементтік құрамы

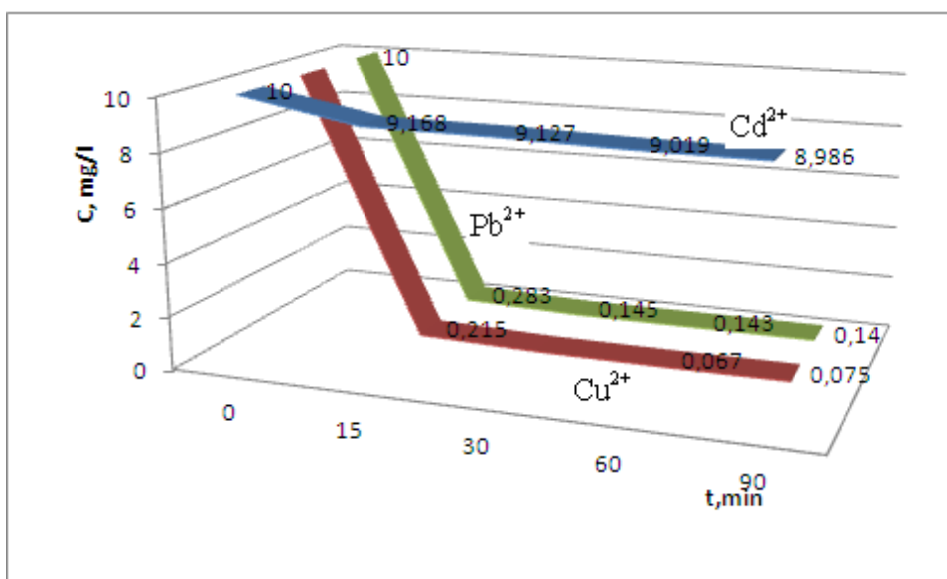
Элементтер At%	ККМ-1	ККМ-2	ККМ-3	ККМ-4	ККМ-5	ККМ-6
СK	11,59	60,46	7,53	9,47	11,20	9,78
OK	49,18	0,17	50,66	57,05	54,72	51,77
CoL	0,06	0,74	0,60	0,21	2,17	0,17
NaK	0,59	1,12	1,38	0,80	1,02	0,25
MgK	15,34	11,54	14,45	10,11	10,01	0,88
AlK	20,65	22,83	21,83	20,20	19,25	12,43
SiK	1,13	1,15	1,56	0,95	0,07	21,95
KK	0,28	0,39	0,63	0,26	0,90	1,51
CaK	0,31	0,29	0,43	0,18	0,22	0,16
TiK	0,88	1,09	0,94	0,76	0,09	0,31

ККМ үлгілерінің сорбциялық қабілеттерін алдын ала бағалау үшін метилен көгі бояғышына қатынасындағы адсорбциялық қабілеттілігі анықталған. Метилен көгінің сорбциясы бастапқы 1500 мг/л концентрациядан жүргізілді. 2-суреттен ККМ-2 үлгісі зерттеу нәтижесі бойынша салыстырмалық тұрғыдан үлкен сорбциялық қабілет көрсеткенін байқаймыз.



2-сурет – ККМ үлгілердің метилен көгі негізінде сорбциялық қабілеттілігі

ККМ-2 үлгісін ары қарай Cd (II), Pb (II) және Cu(II) металдары иондарына қатысты сорбциялық қасиеттері зерттелді.



3-сурет – Ауыр металдар ионы концентрациясы төмендеуінің кинетикалық тәуелділігі

3-суреттен ККМ-2 30 минут тәжірибе негізінде Cd²⁺ ионы концентрациясы 3 мг/л, Pb²⁺ ионы 9,81мг/л және Cu²⁺ ның 9,78 мг/л төмендегенін көреміз.

Қорытынды. Жұмыста Төңкеріс жер қойнауынан алынған саз және карбонизделген күріш қауызынан 900°С температурада қыздыру арқылы көміртек-керамикалық сорбенттер алынды.

ККМ-дың сорбциялық қабілеттілігін метилен көгі негізінде талдаған кезде ККМ-2 үлгі -254 мг/г(30% КҚ және ТС алынған) салыстырмалы түрде үлкен сорбциялық қасиет көрсетті. Сорбциялық қабілеттілікті зерттеулер нәтижесі бойынша ККМ-2 үлгі ауыр металл иондарына қатысты 30 минуттық тәжірибе кезінде металл иондарының концентрациясы Cd²⁺ 3мг/л; Pb²⁺ 9,81 мг/л; Cu²⁺ 9,78 мг/л -ға төмендеді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Лозановская И.Н., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высш.шк., 1998. – 287 с.
- [2] Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наукова Думка, 1981. – С. 208.
- [3] Сухарев Ю.И., Кувькина Е.А. Неорганические иониты и возможности их применения для очистки окружающей водной среды от техногенных загрязнений // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2001. – № 13. – С. 63-67.
- [4] Азат С., Мелдебекова Г.С., Керимкулова М.Р., Сейтжанова М.А., Керимкулова А.Р., Мансуров З.А. Күріш қауызы негізіндегі көміртектенген сорбенттердің қасиеттерін зерттеу. ҚазҰУ хабаршысы, биология сериясы. – 2014. – № 1/2(60). – 3-6 б.
- [5] Шынтореев Е., Сейтжанова М.А. Жаңа көміртек-керамикалық сорбциялық материалдар алу // «Фараби әлемі» Студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық ғылыми конференциясы Алматы, 9-10 сәуір, 2014 ж. – 270 б.
- [6] Kerimkulova A.R., Seytzhanova M.A., Kerimkulova M.R., Azat S., Mansurov Z.A. Carbon and ceramic sorbents for separation and purification // Carbon. – International convention center Jeju, Jeju, Korea. 2014, June 29-July 4. – 127 p.

REFERENCES

- [1] Lozanovskii I.N, Orlov D.S, Sadovnikova L.K. Ecology and conservation of the biosphere with chemical pollution. M.: Vyssh.shk., **1998**, 287 p.(in Russ.).
- [2] Tarasevich Y.I. Natural sorbents in water treatment processes. Kiev: Naukova Dumka, **1981**. 208 p. (in Russ.).
- [3] Sukharev Y.I, Kuvykina E.A. Proceedings of the Chelyabinsk Scientific Center, Ural Branch of Russian Academy of Sciences. **2001**, 13, 63-67. (in Russ.).
- [4] Azat S., Meldebekova G.S., Kerimkulova M.R., Seytzhanova M.A., Kerimkulova A.R., Mansurov Z.A. Bulletin of the KazNU, biological series. **2014**, 1, 02 (60), 3-6. (in Kaz.).
- [5] Shyntoreev E., Seytzhanova M.A. Conference "Farabi Alemy". Almaty, **2014**, 9-11 april, 270 p. (in Kaz.).
- [6] Kerimkulova A.R., Seytzhanova M.A., Kerimkulova M.R., Azat S., Mansurov Z.A. Carbon. **2014**, June 29-July 4, International convention center Jeju, Jeju, Korea 127 p. (in Eng.).

РАЗРАБОТКА И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА И ГЛИНЫ

Е. Б. Шынтореев¹, М. Р. Керимкулова², С. Азат², А. Р. Керимкулова¹,
М. А. Сейтжанова², З. А. Мансуров²

¹Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

²Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: углерод-керамический материал, колориметр фотоэлектрический, ионы серебра.

Аннотация. В работе приведены разработка метода получения сорбентов на основе глины и углерода. Проведены микроскопические исследования поведения выявления морфологических и структурных особенностей углерод керамических материалов. Проведена экспериментальная работа по определению сорбционной способности в отношении к ионам тяжелых металлов и сорбционную емкость по метиленовому голубому.

Поступила 05.02.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 76 – 84

**APPLICATION OF CHRONOAMPEROMETRY METHOD
TO DETERMINE THE MECHANISM OF NUCLEATION AND
GROWTH OF POLYCRYSTALLINE Se FILMS
ON GLASSY CARBONE ELECTRODE**

M. B. Dergacheva, X. A. Leontyeva, N. N. Gudeleva, G. M. Khussurova, K. A. Urazov

D. V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: m_dergacheva@mail.ru; mayeva.kseniya@gmail.com; natali.gudeleva@mail.ru;
gulnur_k@bk.ru; u_kazhm@mail.ru

Key words: chronoamperometry method, nucleation, selenium.

Abstract. The mechanism of nucleation and growth of polycrystalline Se films on glassy carbon electrode at photoelectrochemical deposition was studied using the chronoamperometry method. During the investigation, the diffusion coefficients of selenium at different potentials in electrolytes, based on sulfuric acid, were determined. The diffusion coefficients vary from $1,2 \cdot 10^{-8}$ to $2,9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at changing of the electrodeposition potential from -0.4V to -0.7V (Ag/AgCl). The spatial growth of Se crystals as a 3D type from the first seconds of photoelectrodeposition in sulfuric acid electrolytes by instantaneous mechanism of nucleation was established. SEM analysis showed the formation of selenium structure with a possible formation of nanowires. The obtained results contribute to the prediction of the creation of thin film selenium-containing semiconductors with nanostructure for a new generation of thin-film solar cells.

УДК 541.13

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ХРОНОАМПЕРОМЕТРИИ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЗМА НУКЛЕАЦИИ И
РОСТА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК Se
НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

М. Б. Дергачева, К. А. Леонтьева, Н. Н. Гуделева, Г. М. Хусурова, К. А. Уразов

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

Ключевые слова: метод хроноамперометрии, нуклеация, селен.

Аннотация. С применением метода хроноамперометрии проведено изучение механизма нуклеации и роста поликристаллических пленок Se на стеклоуглеродном электроде при фотоэлектрохимическом осаждении. В процессе исследования определены коэффициенты диффузии селена при различных потенциалах в электролитах на основе серной кислоты. Коэффициенты диффузии изменяются от $1,2 \cdot 10^{-8}$ до $2,9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ при изменении потенциала электроосаждения от -0,4 до -0,7В (Ag/AgCl). Установлен пространственный рост кристаллов селена, как 3D тип с первых секунд фотоэлектроосаждения в сернокислых электролитах по механизму мгновенной нуклеации. Анализ с использованием электронной микроскопии показал образование структуры селена с возможностью образования нанопроволок. Полученные результаты вносят вклад в прогнозирование создания тонких пленок селен-содержащих полупроводников с наноструктурой для нового поколения тонкопленочных фотоэлементов.

Введение. Селен обладает оптимальной шириной запрещенной зоны ($E_g = 1,83$ эВ), с прямым оптическим переходом и высоким коэффициентом абсорбции, что обеспечивает возможность его использования в качестве перспективного материала при изготовлении различных тонкопленочных двух-, трех- и четырех-компонентных соединений, таких как CdSe, Cu₂Se, ZnInSe₄, CuInSe₂, CuInGaSe₂, имеющих высокую эффективность и низкую стоимость. Физические и оптоэлектронные свойства селена позволяют его широкое применение при изготовлении бытовой электроники, полевых транзисторов, светодиодов, биологических сенсоров, лазеров, микроэлектронных приборов, термоэлектрических охлаждающих материалов; детекторов жесткого рентгеновского-, γ - и ИК-излучения; оптических, интерференционных и поляризационных узкозонных фильтров; в качестве материала для выпрямителей и как покрытие для абсорбции фотонов. Кроме того, селен используется для изготовления фотопреобразователей, фотопроводников, фотовольтаических солнечных элементов, электродов в фотоэлектрических ячейках [1-3].

Имеется ряд работ, посвященных изучению электроосаждения тонких пленок селена на различных подложках, однако методы фотоэлектрохимического осаждения полупроводников остаются малоисследованными [4-10], невелико и число работ, посвященных определению механизма и роста полупроводниковых соединений [11-14].

Анализ литературы свидетельствует, что важнейшую роль в процессах восстановления Se(IV) из водных электролитов играет природа электрода или проводящей подложки, на которой он восстанавливается.

Например, начальные стадии электроосаждения селена на стеклянных подложках, покрытых проводящим слоем SnO₂, в растворе 0,5M NaHSeO₃ + 0,1M LiCl+HCl pH=2, изучены [11] с применением циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Показано, что при низких перенапряжениях (до -0,35В (н.к.э.)), восстановление Se(IV) происходит по четырех-электронному механизму до Se(0), при этом наблюдается 2D рост и мгновенная нуклеация. При высоких перенапряжениях (от -0,4В), имеет место восстановление Se(IV) по шести-электронному механизму до Se(-II), образование пленки Se происходит посредством реакции между Se(IV) и Se(-II), и сопровождается 3D ростом и прогрессивной нуклеацией.

Влияние освещения на электрохимическое восстановление ионов Se (IV) на стеклоуглеродном электроде в сернокислом электролите с использованием вольтамперометрического метода ранее изучено в работе [4]. Показано, что при освещении электрода величины пиков токов восстановления селена(IV) и окисления селена, осажденного на электроде, увеличиваются. По мере смещения потенциала электрода в область отрицательных значений, начиная с величин E меньших, чем 250мВ ($Ag|AgCl$), происходит рост катодного тока пропорционально увеличению концентрации иона Se (IV). Дополнительное освещение позволяет осуществить электроосаждение более равномерных и плотных осадков селена, чем в темноте или при рассеянном освещении. Электроосаждение при оптимальном потенциале -0,6В с использованием освещения электрода дает возможность получения качественных осадков селена толщиной 0,5-1,2 микрон.

Известны данные [12] по определению эффективных коэффициентов диффузии в щелочных растворах с pH 9,4÷9,6, содержащих водные аммиачные растворы сульфата селена и ЭДТА комплекс ионов кадмия в предположении, что диффундирующей частицей является селено-сульфат. Показано, что эффективный коэффициент диффузии возрастает с ростом отрицательного потенциала золотого электрода от $D=1,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ для $E=-0,6\text{В}$ до $5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ для $E=-0,8\text{В}$ (н.к.э.).

Авторами работы [5] был осуществлен синтез наночастиц In₂Se₃ при использовании освещаемого Se электрода при катодной поляризации в растворах, содержащих соли индия.

Для получения поликристаллических пленок селена хорошего качества важно понимание механизма нуклеации и роста в ходе их электроосаждения. Исследование этого процесса с помощью электрохимических методов имеет преимущество перед другими методами, а изменение величины задаваемого потенциала дает возможность управления процессами.

При электроосаждении конкуренция между ростом и нуклеацией определяет неоднородность осадка. В случае более высокой скорости нуклеации в ходе осаждения происходит образование мелких зерен кристаллов осадка.

Целью настоящего исследования явилось применение метода хроноамперометрии для определения механизма нуклеации и роста поликристаллических пленок Se на стеклоуглеродном

электроде при их фотоэлектрохимическом осаждении. В процессе исследования определены коэффициенты диффузии ионов селена(IV) при различных потенциалах в электролитах на основе серной кислоты.

Экспериментальная часть

Электрохимические и фотоэлектрохимические эксперименты, включающие вольтамперометрические и хроноамперометрические измерения, были выполнены с использованием кварцевой трехэлектродной ячейки с разделенными анодным и катодным пространствами, снабженной оптическим окном. Ячейка термостатирована. Стеклоуглеродный дисковый электрод ($S=0,07\text{см}^2$) использовали для снятия вольтамперограмм, а стеклоуглеродный электрод с геометрической поверхностью $1,0-1,8\text{см}^2$ в качестве рабочего электрода для осаждения и исследования поликристаллических пленок селена. Противозэлектродом служила спираль из платиновой проволоки площадью $1,5\text{см}^2$. Электродные потенциалы были измерены относительно $\text{Ag}|\text{AgCl}$ (нас. KCl), все потенциалы отнесены к этому электроду сравнения. Перед каждым опытом, рабочий электрод полировали порошком Al_2O_3 , промывали деионизированной водой и затем высушивали на воздухе. Для приготовления растворов были использованы Na_2SO_4 , H_2SO_4 и NaHSeO_3 квалификации ч.д.а. Растворы были приготовлены с использованием деионизированной воды.

Для электрохимических и фотоэлектрохимических исследований был использован потенциостат–гальваностат GillAC с программным обеспечением ACMInstrumentsVersion 5. Источником полихроматического света служила галогеновая лампа марки Philips, BrilliantlinePro, 50 Вт, диаметром 51 мм.

Результаты и обсуждение

Выбор интервала потенциалов, в котором может происходить электроосаждение поликристаллических пленок Se на стеклоуглеродном электроде, был основан на данных циклической вольтамперометрии (рисунок 1). На типичных циклических вольтамперограммах (первый цикл) для электроосаждения Se из электролита $0,45\text{MNa}_2\text{SO}_4+0,05\text{MH}_2\text{SO}_4$ на стеклоуглеродном электроде в интервале потенциалов от 0 до $-1,0\text{В}$ и при обратной развертке потенциала от $-1,0$ до $1,2\text{В}$, видны хорошо определенные катодные пики (D) и (E) и один анодный пик (F).

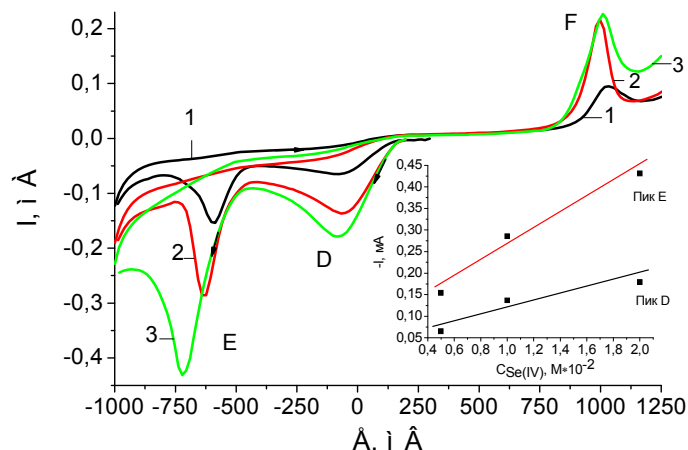
Первый пик (D) восстановления Se(IV) до Se(0) при потенциале ($0\div-80\text{мВ}$) увеличивается с ростом концентрации Se(IV). Так как в сернокислых растворах при $\text{pH}=1,5-2$ наиболее устойчивыми формами селена (IV) являются молекулы H_2SeO_3 и ионы HSeO_3^- [4], пику D соответствуют реакции 1 и 2:



Накопление элементарного селена на электроде делает возможным его дальнейшее электрохимическое восстановление. При более отрицательных потенциалах наблюдается появление второго пика (E) восстановления селена при ($\text{E}=-550\div-600\text{мВ}$), который может быть связан с процессами образования ионов селенида и выделения селеноводорода по реакции 3:



При обратной развертке потенциала на анодной ветви кривой появляется пик (F) окисления селена при ($\text{E}=+1000\div+1100\text{ мВ}$). Ток пика (E) восстановления Se(IV) при потенциале $\text{E}=-550\div-650\text{мВ}$, согласно рисунку 1 (вставка), растет пропорционально концентрации ионов Se(IV). Катодный ток (D) в области потенциалов $\text{E}=0\div-400\text{мВ}$ также растет с ростом концентрации ионов Se(IV) и при высоких концентрациях селена выражается в виде пика. Пик (F) окисления на анодной ветви кривой растёт при увеличении концентрации ионов селена в электролите.



Эл-т: 0,45 M Na₂SO₄+0,05 M H₂SO₄
 t = 25°C, v = 20 мВ/с. 1 - 5·10⁻³M NaHSeO₃, 2 - 1·10⁻²M NaHSeO₃, 3 - 2·10⁻²M NaHSeO₃

Рисунок 1 – Вольтамперные кривые восстановления-окисления Se(IV) в сернокислом электролите, при разных концентрациях Se(IV) при рассеянном освещении

Увеличение концентрации селена(IV) приводит к небольшому смещению положения пика E в катодную область.

Для электроосаждения Se при постоянном потенциале на стеклоуглеродном электроде при применении дополнительного полихроматического освещения были выбраны потенциалы -0,4, -0,5, -0,6 и -0,7В.

Механизм нуклеации и роста может быть определен анализом транзиев тока как функции потенциала из хроноамперометрических измерений [11-15]. Для выяснения закономерностей нуклеации используются кривые в координатах «Ток электроосаждения - время». Экспериментальные исследования изменения тока электроосаждения селена были проведены как в течение первых секунд осаждения, так и в течение всего времени накопления осадка. Зависимости I от t были зарегистрированы при различных потенциалах электроосаждения (рисунок 2). Как видно, в первые доли секунды электроосаждения происходит мгновенный рост тока, который достигает максимальной величины, а затем падает. Форма I-t кривых зависит от соотношения скоростей разряда ионов и их массопереноса. Согласно [15], эта зависимость соответствует уравнению:

$$I = \text{const } t^n \quad (4)$$

Константа в этом уравнении имеет некоторое различие для разных моделей нуклеации. Величина n позволяет определять тип нуклеации и дальнейшего роста кристаллов.

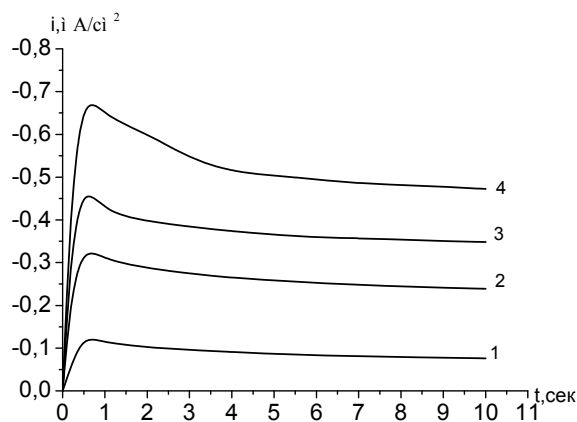


Рисунок 2 – Потенциостатические зависимости I от t при различных потенциалах электроосаждения селена из электролита 0,45M Na₂SO₄, 0,05MH₂SO₄, 2·10⁻³MNaHSeO₃ при использовании полихроматического освещения: 1 - E=-0,4В, 2 - E=-0,5В, 3 - E=-0,6В, 4 - E=-0,7В

Известно, что число активных центров в значительной мере определяет форму начального участка I-t кривой (увеличение тока во времени в результате роста зародышей и их активной поверхности при кинетическом контроле) и области максимума (момент перекрывания полусферических диффузионных зон или зон омического падения напряжения, образующихся вокруг растущих поверхностей) [11-15]. Дальнейшая форма I,t-кривых зависит от соотношения скоростей разряда ионов и их массопереноса. Установлено, что резкое увеличение тока после начала осаждения связано с зарождением и ростом некоторого числа кристаллов, а последующее медленное уменьшение катодного тока во времени до стационарного значения, при заданном потенциале, обусловлено процессами диффузии и уменьшением проводимости электрода, покрытого селеном.

Для исследования и описания процессов электрокристаллизации Se, потенциостатические зависимости ток-время (рисунок 2) были проанализированы с применением уравнения Коттрела, для процессов замедленной диффузии:

$$i = zFD \frac{c^0}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (5)$$

где z – число электронов, F – число Фарадея, 96500 Кл, D – коэффициент диффузии, t – время, сек.

Принимая во внимание наличие в электролите ионов селенита $HSeO_3^-$, были оценены коэффициенты диффузии ионов при различных потенциалах. Для обработки экспериментальных результатов использовано модифицированное уравнение Коттрела(6):

$$j = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}} = mt^{-1/2} + b \quad (6)$$

Постоянные m и b определены из наклона зависимости $i-t^{-1/2}$ как показано на рисунке 3 для потенциала осаждения -0,6В. Величина b представляет собой отрезок, отсеченный на оси i зависимостью $i-t^{-1/2}$. Значение m найдено из тангенса угла наклона зависимости $i-t^{-1/2}$ (рисунок 3).

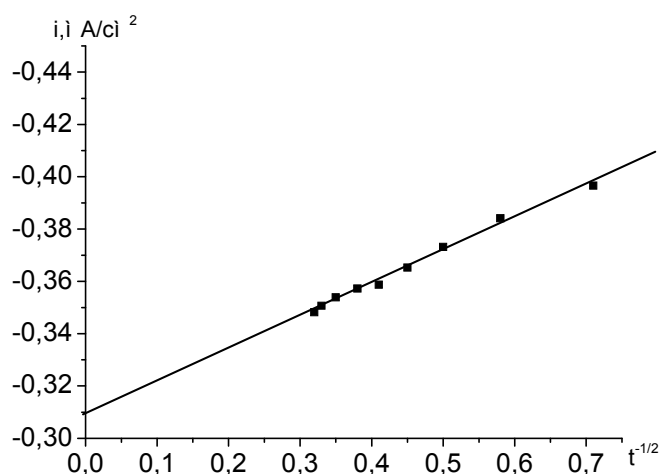


Рисунок 3 – Зависимость плотности тока стеклоглеродного электрода при потенциале электроосаждения селена E = -600мВ при использовании полихроматического освещения

Таблица 1 – Величины b и m (уравнение 6), полученные из потенциостатических транзитных кривых электроосаждения селена на стеклоглеродном электроде в условиях освещения галогеновой лампой, и рассчитанные на их основании коэффициенты диффузии

Потенциал, В	b	m	Коэффициент диффузии $cm^2 \cdot сек^{-1}$
-0,4	$0,57 \cdot 10^{-1}$	$0,67 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$
-0,5	0,20	0,13	$8,0 \cdot 10^{-8}$
-0,6	0,31	0,12	$9,6 \cdot 10^{-8}$
-0,7	0,39	0,25	$2,9 \cdot 10^{-7}$

Данные таблицы 1 свидетельствуют, что величины коэффициентов диффузии возрастают с увеличением потенциала электроосаждения.

Известно, что существуют модели мгновенной и прогрессирующей нуклеации с образованием 2D (монослой) или 3D (объемный) покрытия электрода. С целью определения возможных механизмов электрокристаллизации селена на стеклоглеродном электроде были использованы положения, разработанные для соответствующих моделей [11-15] и проанализированы экспериментальные транзистенты тока.

Для теоретического расчета модель механизма мгновенной нуклеации допускает, что на всех активных центрах образуются новые фазы нуклеации. Высота пиков транзистентного тока характеризует величину активной поверхности [15]. При увеличении покрытия поверхности электрода адатомами скорость нуклеации уменьшается.

Регистрация I, t -кривых в течение первых 10 сек поляризации электрода при постоянном потенциале дает возможность сравнить кинетику начальных стадий осаждения при различных условиях. Резкий максимум тока в первые секунды потенциостатического осаждения обусловлен различными процессами. Установление величины специфического потенциала и заряда двойного слоя происходят в пределах нескольких микросекунд. Кроме того, происходит накопление адатомов. В зависимости от величины катодного перенапряжения на поверхности электрода центры нуклеации формируются с разными скоростями, и растущий ток определяется катодным перенапряжением, активной электродной поверхностью и величиной потока электроактивных ионов к границе раздела электрод/электролит и центру нуклеации/раствор. Появление металлической фазы и объединенных мест для продуктов восстановления Se(IV) иона вызывает уменьшение концентрации свободных адатомов Se_{ad} на поверхности электрода и ионов Se^{2-} в приэлектродном слое раствора.

Для описания пространственного роста кристаллов была построена билогарифмическая зависимость плотности тока электроосаждения от времени $\lg I - \lg t$ (рис. 4). По данным [12] такая зависимость должна иметь наклон равный 1, при выполнении условия образования монослоя атомов, что соответствует 2D нуклеации.

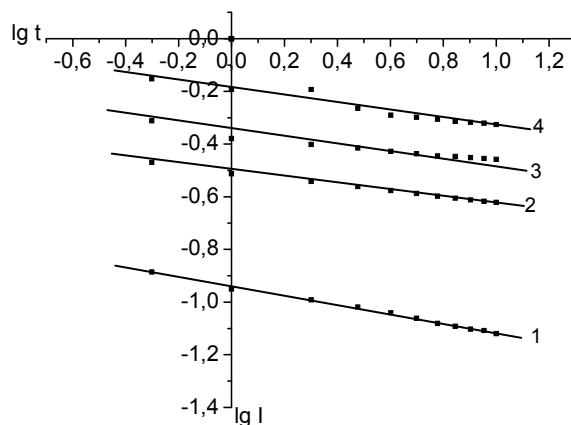


Рисунок 4 – Билогарифмическая зависимость плотности тока от времени при осаждении селена на стеклоглеродном электроде из электролита $0,45\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0,05\text{M H}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-3}\text{M NaHSeO}_3$ при различных потенциалах с использованием полихроматического освещения:
1 – $E = -0,4\text{В}$, 2 – $E = -0,5\text{В}$, 3 – $E = -0,6\text{В}$, 4 – $E = -0,7\text{В}$

Из рисунка 4 видно, что наклоны кривых намного меньше единицы, что свидетельствует о возможности роста объемных 3D кристаллов уже в первые секунды электролиза при всех выбранных потенциалах.

Для обоснования модели нуклеации трехразмерного роста (3D) кристаллов селена на поверхности стеклоглеродного электрода были построены зависимости $(i/i_{\text{max}})^2 - (t/t_{\text{max}})$ (рисунок 5). С этой целью, экспериментальные и теоретические транзистенты были стандартизированы по соответствующим максимальным величинам тока (I_{max}) и времени (t_{max}).

Для построения теоретических зависимостей величины теоретического максимума оценили с помощью уравнений (7-10).

Для случая мгновенной нуклеации:

$$t_m = \frac{1,2564}{N_0 \pi K D}, \quad (7)$$

где N_0 – показатель плотности активных мест нуклеации (см^{-2}), t_m – время, при котором величина тока (I_m) максимальна (сек), K – безразмерная константа скорости нуклеации, D – коэффициент диффузии,

$$i I_m = 0,6382 \cdot z F D c (K N_0)^{1/2}, \quad (8)$$

где I_m – максимальный ток ($\text{мА}/\text{см}^2$), z – число обменивающихся электронов, c – объемная концентрация частиц.

Для случая прогрессирующей нуклеации:

$$t_m = \left(\frac{4,6733}{A N_0 \pi K D} \right)^{1/2} \quad (9)$$

$$i I_m = 0,4615 z F D^{3/4} c (K A N_0)^{1/4}, \quad (10)$$

где A – равновесная скорость нуклеации на активное место (с^{-1}).

На рисунке 5 сопоставлены экспериментальные данные для различных потенциалов осаждения селена и результаты теоретических расчетов, проведенных с использованием уравнения Коттрела для мгновенной и прогрессирующей нуклеации. При этом учтено, что уже установлен пространственный рост кристаллов, как 3D тип с первых секунд осаждения.

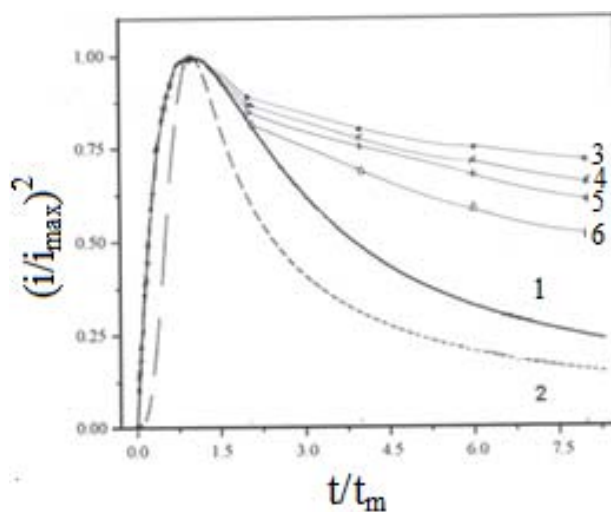


Рисунок 5 – Сопоставление теоретических безразмерных величин, $(i/i_{\max})^2$ относительно (t/t_{\max}) для: а) мгновенной (кривая 1) и прогрессирующей (кривая 2) нуклеации с экспериментальными данными потенциостатических зависимостей I от t из рисунка 3: 3 – 0,7В, 4 – 0,6В, 5 – 0,5В и 6 – 0,4В

Анализ рисунка 5 показывает, что в процессе электроосаждения селена на освещенном стеклоглеродном электроде в растворе сернокислого электролита имеет место механизм мгновенной нуклеации, поскольку экспериментальные значения совпадают с теоретически расчетной кривой для этого типа нуклеации до момента начала диффузионных ограничений ($t/t_{\max}) = 1,7$.

Для представления о морфологии электроосажденных пленок селена был проведен их анализ с использованием электронной микроскопии. Из микрофотографий поверхности неоттоженных пленок селена на стеклоглеродном электроде (рисунок 6), видно, что освещение электрода положительно влияет на качество осадков. Микрофотография показывает наличие достаточно равномерное и плотное покрытие осаждаемой пленкой при потенциале $E = -600$ мВ при освещении электрода (рисунок 6,а). Образуется структура селена с возможным образованием нанопроволок.

При более низких потенциалах ($E = -400\text{ мВ}$), пленки получаются рыхлые, неудовлетворительного качества.

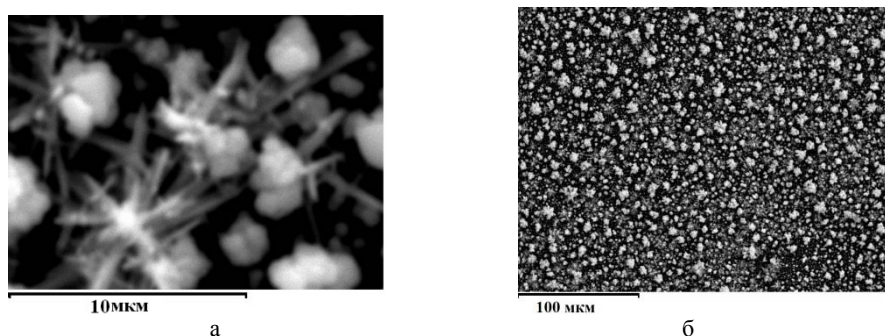


Рисунок 6 – Микрофотографии поверхности свежесоздаваемых пленок селена при освещении на стеклоуглеродном электроде при различных увеличениях

Таким образом, с применением метода хроноамперометрии проведено изучение механизма нуклеации и роста поликристаллических пленок Se на стеклоуглеродных электродах при их фотоэлектрохимическом осаждении. В процессе исследования определены коэффициенты диффузии ионов селена (IV) при различных потенциалах в электролитах на основе серной кислоты. Установлен пространственный рост кристаллов как 3D тип с первых секунд фотоэлектроосаждения селена в сернокислых электролитах по механизму мгновенной нуклеации. С использованием электронной микроскопии установлено формирование структуры селена с возможным образованием нанопроволок. Полученные результаты вносят вклад в прогнозирование создания тонких пленок селен-содержащих полупроводников с наноструктурой для нового поколения тонкопленочных фотоэлементов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ethenakis V., Fuhrmann M., Heiswer J., Lanzirotti A., Fitts J., Wang W. *Progr. Photovolt. // Res. Appl.* – 2005. – Vol. 13. – P. 713.
- [2] Ковалев А.А., Жвавый С.П., Зыков Г.Л. // *Физика и техника полупроводников.* – 2005. – Т. 39, вып. 11. – С. 1345-1349.
- [3] Birkmire R.W., Eser E. // *Ann. Rev. Mater. Sci.* – 1997. – Vol. 27. – P. 625.
- [4] Дергачева М.Б., Маева К.А., Гуделева Н.Н., Уразов К.А., Григорьева В.П. // *Изв. НАН РК. Серия химии и технологии.* – 2012. – № 5. – С. 54-61.
- [5] Rabchynski S. M., Ivanou D. K., Streltsov E. A. // *Electrochem. Comm.* – 2004. – Vol. 6. – P. 1051-1056.
- [6] Vi Nu Hoai Nguyen, Rose Amal, Donia Beydoun. J. // *Photochem. and Photobiology A: Chemistry.* – 2006. – Vol. 179. – P. 57-65.
- [7] Sunyoung Ham, Byunghyun Choi, Ki-Jung Paeng, Noseung Myung, Krishnan Rajeshwar. // *Electrochem. Comm.* – 2007. – Vol. 9. – P. 1293-1297.
- [8] Ragoisha G.A., Streltsov E.A., Rabchynski S.M., Ivanou D.K. // *Electrochim. Acta.* – 2011. – Vol. 56. – P. 3562-3566.
- [9] Дергачева М.Б., Пенькова Н.В., Уразов К.А., Маева К.А. // *Вестник КазНУ им аль-Фараби. Сер. Хим.* – Алматы, 2011. – № 3(63). – С. 101-104.
- [10] Дергачева М.Б., Пенькова Н.В., Уразов К.А., Маева К.А. // *Болгария, 17-25 июня 2011 г.* – С. 6-20.
- [11] Yanqing Lai, Fangyang Liu, Jie Li, Zhian Zhang, Yexiang Liu. J. // *Electroanal. Chem.* – 2010. – Vol. 639. – P. 187-192.
- [12] KutzmutzSt., La'ng G., Heusler K.E. // *Electrochimica Acta.* – 2001. – Vol. 47. – P. 955-965.
- [13] Mori E., Rajeshwar R. // *J. Electroanal. Chem.* – 1989. – Vol. 258. – P. 415-429.
- [14] Gomez H., Henriquez R., Schreiber R., Cordova R., Ramirez D., Riveroos R., Dalchielle E.A. // *Electrochim. Acta.* – 2005. – Vol. 50. – P. 1299- 1305.
- [15] Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия.* – М.: Колос С, 2006. – 672 с.

REFERENCES

- [1] Ethenakis V., Fuhrmann M., Heiswer J., Lanzirotti A., Fitts J., Wang W. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **2005**, Vol. 13. P. 713. (in Eng.)
- [2] Kovalev A.A., Zhvavyi S.P., Zykov G.L. *Physics and semiconductors technique.* **2005**, Vol. 39, Ed. 11, p. 1345-1349. (in Russ.)

- [3] Birkmire R.W., Eser E. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **1997**, Vol. 27. P. 625. (in Eng.)
- [4] Dergacheva M.B., Maeva K.A., Gudeleva N.N., Urazov K.A., Grigor'eva V.P. *News of NAS RK. Ser. chem. and tech.*, **2012**, № 5. P. 54–61. (in Rus.)
- [5] Rabchynski S. M., Ivanou D. K., Streltsov E. A. *Electrochem. Comm.*, **2004**, Vol. 6, P. 1051–1056. (in Eng)
- [6] Vi Nu Hoai Nguyen, Rose Amal, DoniaBeydoun. *J. Photochem. and Photobiology A: Chemistry*, **2006**, Vol. 179. P. 57–65. (in Eng.)
- [7] Sunyoung Ham, Byunghyun Choi, Ki-Jung Paeng, NoseungMyung, Krishnan Rajeshwar. *Electrochem. Comm.*, **2007**, Vol. 9. P. 1293–1297. (in Eng)
- [8] Ragoisha G.A., Streltsov E.A., Rabchynski S.M., Ivanou D.K. *Electrochim. Acta.*, **2011**, Vol. 56. P. 3562–3566. (in Eng)
- [9] Dergacheva M.B., Pen'kova N.V., Urazov K.A., Maeva K.A. *Bulletin of KazNU named after Al-Farabi, Ser. chem.*, Almaty, **2011**, N 3(63), p. 101-104. (in Rus.)
- [10] Dergacheva M.B., Penkova N.V., Urazov K.A., Maeva K.A. VII intern. Scient.-pract. Conference “Actual success of European science”. Bulgaria, 17-25 June 2011. P. 6-20. (in Rus.)
- [11] Yanqing Lai, Fangyang Liu, Jie Li, Zhian Zhang, Yexiang Liu. *J. Electroanal. Chem.*, **2010**, Vol. 639. P. 187-192. (in Eng.)
- [12] KutzmutzSt., La'ng G., Heusler K.E. *Electrochimica Acta*, **2001**, Vol. 47. P. 955-965. (in Eng)
- [13] Mori E., Rajeshwar R. *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, Vol. 258. P. 415-429. (in Eng.)
- [14] Gomez H., Henriquez R., Schreiber R., Cordova R., Ramirez D., Riveroos R., Dalchielle E.A. *Electrochim. Acta*, **2005**, Vol. 50. P. 1299-1305. (in Eng.)
- [15] Damaskin B.B., Petrij O.A., Cirlina G.A. *Electrochemistry. M.: Kolos C*, **2006**, 672 p.(in Russ).

ШЫНЫ-КӨМІРТЕГІ ЭЛЕКТРОДЫНДА ПОЛИКРИСТАЛЛДЫ Se ҚАБЫҚТАРЫНЫҢ НУКЛЕАЦИЯ МЕХАНИЗМІ МЕН ӨСУІН АНЫҚТАУ ҮШІН ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЯ ӘДІСІН ҚОЛДАНУ

М. Б. Дергачева, К. А. Леонтьева, Н. Н. Гуделева, Г. М. Хусурова, К. А. Уразов

АҚ «Д. В. Сокольского атындағы органикалық катализ және электрохимия институты», Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: хроноамперометрия әдісі, нуклеация, селен.

Аннотация. Фотоэлектрохимиялық тундыру кезінде шыны-көміртегі электродында поликристаллды Se қабықтарының нуклеация механизмі мен өсуі хроноамперометрия әдісімен анықталды. Зерттеу барысында күкірт қышқылы негізіндегі электролиттен әртүрлі потенциалдарда селеннің диффузия коэффициенттері анықталды. Электротундыру потенциалының $-0,4$ бастап $-0,7$ В (Ag/AgCl) дейін өзгеруіне байланысты диффузия коэффициенттері $1,2 \cdot 10^{-8}$ тен $2,9 \cdot 10^{-7}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ дейін өзгеріп отырады. Күкірт қышқылды электролиттен фотоэлектротундыру барысында бірінші секундынан бастап селен кристаллдарының 3D типі сияқты желде нуклеация механизмі бойынша аумақты өсуі анықталды. Электронды микроскопия анализі көмегімен селен құрылымында наносымдардың құрылу мүмкіндігі көрсетілді. Алынған нәтижелер жұқа қабықты фотоэлементтердің жаңа буыны үшін селен-құрамды жұқа қабықты жартылай өткізгіштерді жасау болжамына үлкен үлес қосады.

Поступила 05.02.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 85 – 91

**DEVELOPMENT OF GAS GENERATOR CHEMICAL CARTRIDGES
WORKING IN A MODE OF DEFLAGRATION COMBUSTION
AND NON-EXPLOSIVE DESTROYING MIXTURE****D. A. Baiseitov, M. I. Tulepov, Yu. V. Kazakov,
Sh. E. Gabdrashova, S. Tursynbek, Z. A. Mansurov**Kazakh National University named after al-farabi, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: tulepov@rambler.ru

Key words: gas generator chemical cartridge (GSS), gas generator composition, non-explosive destroying mixture.

Abstract. In the results of investigation the composition of non-explosive destroying mixture based on local materials promoting expansion force in the closed volume 30 MPa was developed. Gas generator composition for destroying reinforced concrete structures was developed. Developed technologies will allow to carry out gentle blasting when destroy concrete brick structure in a dense housing. It was found, that range of fragments of concrete depends on the amount of gas generator composition and its chemical composition.

УДК 544.46:665.75:662.7

**РАЗРАБОТКА ГАЗОГЕНЕРАТОРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПАТРОНОВ
РАБОТАЮЩИХ В РЕЖИМЕ ДЕФЛАГРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ
И НЕВЗРЫВЧАТОЙ РАЗРУШАЮЩЕЙ СМЕСИ****Д. А. Байсейтов, М. И. Тулепов, Ю. В. Казаков,
Ш. Е. Габдрашова, С. Тұрсынбек, З. А. Мансуров**

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

Ключевые слова: газогенераторный химический патрон (ГХП), газогенераторный состав, невзрывчатая разрушающая смесь.

Аннотация. В результате исследований разработан состав невзрывчатой разрушающей смеси на основе местных материалов развивающее усилие расширения в замкнутом объеме 30 МПа. Разработан газогенераторный состав разрушающий железобетонные конструкции. Разработанные технологии позволят проводить щадящее взрывание при разрушении бетонных кирпичных строений в условиях плотной застройки. Выяснилось, что дальность разлета осколков бетона зависит от количества газогенераторного состава и от химического состава.

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 транспортабельных кусков), как правило, сопровождается увеличением количества и дальности разлета мелких осколков, ростом интенсивности ударной воздушной и сейсмозврывных волн. Для снижения вредного действия при щадящем 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 последнее время при добыче блочного камня стараются использовать вещества, создающие давление в шпуре за счет реакции горения в дефлаграционном режиме, то есть в режиме горения, либо в режиме низкоскоростной детонации [1].

В Институте проблем горения разработаны углеродсодержащие наноструктурированные материалы на основе минерального и растительного сырья. Эти материалы идеально подходят для производства газогенераторных химических составов [2].

Применение газогенераторных химических патронов (ГХП) имеет определенные ограничения: обязательно требуется плотная забойка шпура песком (гранитным отсевом) и достаточная глубина шпура. Первое связано с тем, что давление, развиваемое при горении композиции газогенератора, может развиваться только в замкнутом объеме. Второе условие связано как с величиной давления, развиваемого при горении, так и с темпом его роста и определяется силой трения забойки о стенки шпура. Поэтому, прежде чем начинать основные работы, приходится проводить настроечные испытания для определения этих условий, особенно при разрушении объектов с неизвестной структурой арматуры.

В настоящее время разрушение массива горной породы осуществляется, в основном, буровзрывным способом. Взрывной способ является причиной больших потерь минерального сырья, негативно влияет на устойчивость законтурного массива горных пород и геоэкологию [3].

Одним из перспективных способов, обеспечивающих улучшение экологии окружающей среды от вредных воздействий взрывных газов и охрану природных ресурсов, снижение себестоимости добычи руды и энергоемкости горных работ и повышение безопасности их ведения, является использование невзрывчатой разрушающей смеси на основе газогенераторных химических патронов.

Невзрывчатое разрушающее вещество (НРБ) представляет собой негорючий порошок. Герметически упакованный, он может храниться длительное время. Изготавливают НРБ на основе карбонатных пород и различных добавок, вводимых при обжиге, либо при помоле [4].

Экспериментальная часть

Разработка ГХП в режиме дефлаграционного горения. Разработаны быстротвердеющие смеси для создания замкнутого объема.

Проводились полигонные испытания составов ГПХ -1 и состав ГПХ-2.

Состав ГХП-1

Масс, %

Технический углерод 10

Сера 10

Окислитель 80

Состав ГПХ-2

Масс, %

Технический углерод 10

Сера 10

Окислитель (NH_4NO_3) 70

Нитроциллюлозные твердые топлива 10

Основная функция нитроциллюлозного твердого топлива (НТП) - регулировать более-менее постоянное давление и довести давление в разрушаемом устройстве до 900-1000 кгс/см².

Предварительно готовились бетонные блоки из высококачественного бетона. Время твердения составляло 60 суток. В бетонном блоке 50x70x60 см. Отверстие (шпур) диаметром 32 мм. Глубиной 30 см. (рисунок 1).

В шпуры водились газогенераторные патроны различного состава и различных весовых соотношений. С целью создания замкнутого объема устье шпура герметично заделывалось быстротвердеющими смесями. Время твердения 15–20 мин. Прочность на раздавливание быстротвердеющих смесей составило от 15 – до 20 МПа.

Инициирование заряда проводилось при помощи инициаторов разработанных в Институте проблем горения.

Дальность разлета кусков бетона измерялась после каждого взрыва.

Разработка ГХП в режиме невзрывчатой разрушающей смеси. 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_2) в первые 15 мин. имеет скорость твердения 8 МПа/час. 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 обсуждение

Разработка ГХП в режиме дефлаграционного горения. Максимальная дальность разлета куска бетона при инициировании газогенераторных составов №1 составило от 60 см до 2 м.

Максимальная дальность куска бетона при инициировании газогенераторных составов ГХП-2 составило от 1 до 3 метров.

Данные полигонных испытаний сведены в графики.

Проводились исследования разрушения бетонных блоков закрытыми броневой оболочкой (рисунок 1, а). Разлета кусков бетона не наблюдалось (рисунок 1, б).



Рисунок 1 – Разрушения бетонных блоков закрытыми броневой оболочкой:
а – монолитный бетонный блок; б – монолитный бетонный блок разрушенный ГХП

На рисунке 2 и 3 представлены зависимости разлета кусков бетона от массы составов ГХП-1 и ГХП-2 видно, что с увеличением массы состава газогенераторных химических патронов увеличивается дальность куска бетона.

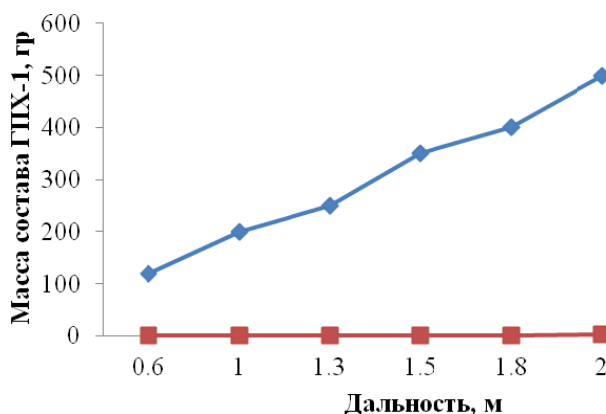


Рисунок 2 – Определение метательных свойств газогенераторных составов ГХП-1 в зависимости от массы пиротехнического состава

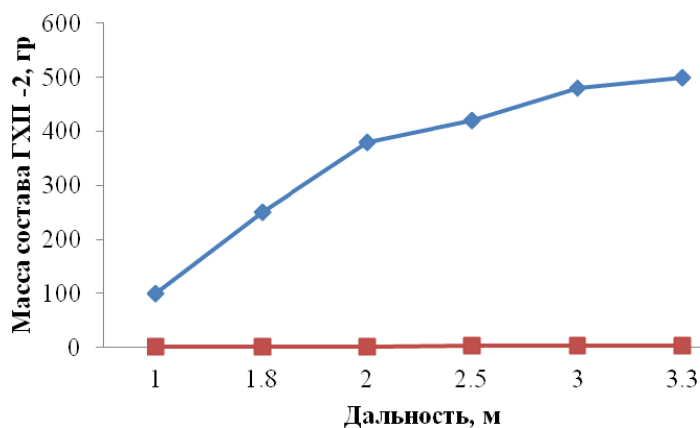


Рисунок 3 – Определение метательных свойств газогенераторных составов ГХП-2 в зависимости от массы пиротехнического состава

Из приведенных зависимостей (рисунок 2 и 3) видно, что в случае увеличения массы пиротехнического состава от 100 до 500 гр наблюдается прямолинейная зависимость увеличения дальности полета кусков бетона. Однако состав с ГХП-2 имеет в 1,65 раза большую дальность разлета бетонного куска. Эта особенность ГХП-2 объясняется присутствием в составе нитроциллюлозного твердого топлива, которое изначально регулирует более-менее постоянное давление, но при этом может довести давление в разрушаемом устройстве до 900-1000 кгс/см², и в следствие этого увеличивается дальность разлета бетонных кусков.

Приведенные данные на рисунках 2 и 3 показали, что оптимальный состав для максимального разлета кусков бетона составляют составы массой 300-350 г исходного пиротехнического состава.

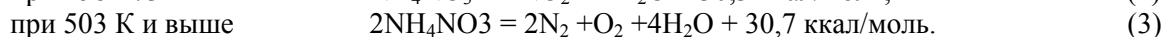
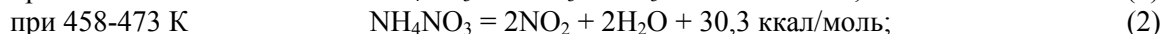
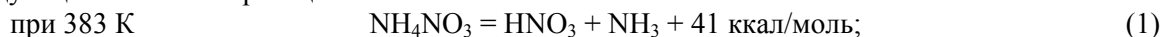
В связи с этим исследовалось каково влияние исходных компонентов влияния серы, технического углерода, окислителя и нитроциллюлозного твердого топлива.

В таблице исследовалось влияния варьирования исходных компонентов на дальность разлета бетонных кусков. Из таблицы видно, что в составе ГХП-1 (№1 образец) при постоянном содержании NH₄NO₃ (80 %), при уменьшении содержания серы и при увеличении содержания ТУ, дальность куска бетона уменьшается. Это объясняется тем, что сера хорошо взаимодействует с аммиачной селитрой, и увеличивает скорость термического разложения аммиачной селитры, вследствие чего реакция проходит более полно, поэтому дальность разлета куска с увеличением соотношения серы возрастает. Интенсивное разложение аммиачной селитры происходит в интервале температур 483-613 К.

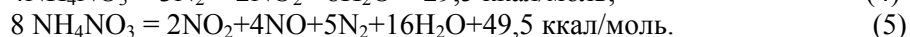
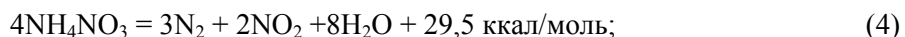
Дальность разлета бетонных кусков от состава компонентов ВВ

Исходные компоненты ГХП-1, %			Дальность, м	Исходные компоненты ГХП-2, %				Дальность, м
ТУ	S	NH ₄ NO ₃		ТУ	S	НТП	NH ₄ NO ₃	
№1 образец				№1 образец				
10	10	80	1	10	10	10	70	2,5
8	12	80	1,3	8	8	14	70	2,6
6	14	80	1,4	6	6	18	70	2,8
4	16	80	1,5	4	4	22	70	2,3
№2 образец				№2 образец				
10	8	82	1,4	10	8	12	70	2,6
10	6	84	1,5	10	6	10	74	2,3
10	4	86	1,5	10	4	8	78	2,6
10	2	88	1,4	10	2	6	82	1,6

Разложение аммиачной селитры в зависимости от температуры может происходить по следующим основным реакциям:



При температуре выше 673 К разложение аммиачной селитры протекает со взрывом по одной из следующих реакций:



Термическую стойкость селитры понижают органические вещества, содержащие углеводы: крахмал, сахараиды и глюкоза. Целлюлозу содержащие вещества: бумага, картон, древесина, хлопчатобумажные и льносодержащие ткани также понижают термическую стойкость. С нитратом аммония легко взаимодействуют сера и сульфиды (сульфидные руды), азотная кислота и окислы азота, серная и фосфорная кислоты, многие металлы (особенно в виде порошков) - цинк, медь, кадмий, никель, магний, висмут. Особенно сильно влияют на термическую стойкость аммиачной селитры азотная кислота и нитритные соли.

А в другом составе ГХП-1 (№2 образец) наблюдается, что при увеличении массы аммиачной селитры и при уменьшении массы серы, дальность разлета куска бетона почти не изменяется, это говорит о том, что изменения содержания аммиачной селитры значительно не влияет на дальность разлета куска бетона. В составе ГХП-2 (№1 образец) при постоянном содержании аммиачной селитры (70 %), при увеличении содержания НТП, дальность разлета куска бетона растет, это объясняется тем, что НТП изначально регулирует более-менее постоянное давление, но при этом может довести давление в разрушаемом устройстве до 900-1000 кгс/см², и в следствие этого увеличивается дальность разлета бетонных кусков. А в другом составе ГХП-2 при увеличении содержания аммиачной селитры, при уменьшении содержания серы и НТП, дальность разлета куска бетона падает, это связано, как упомянулось выше, с содержаниями серы и НТП, их малая доля в составе отрицательно влияет на дальность разлета куска бетона.

Разработка ГХП в режиме невзрывчатой разрушающей смеси. В результате экспериментов установлено, что наиболее эффективно проявляются свойство ускорителя твердения при введении его в виде химического раствора в готовую цементную смесь. Полученные результаты сведены в рисунках 4–6.

В лаборатории был разработан газогенератор, работающий в режиме низкоскоростной детонации, в составе имеются следующие компоненты: окислитель (NH₄NO₃) – 60%; технический углерод – 20%; магний – 10%; бездымный порох – 10%.

Состав обладает большой разрушительной силой позволяющей разрушать железобетонные конструкции (рисунок 6).

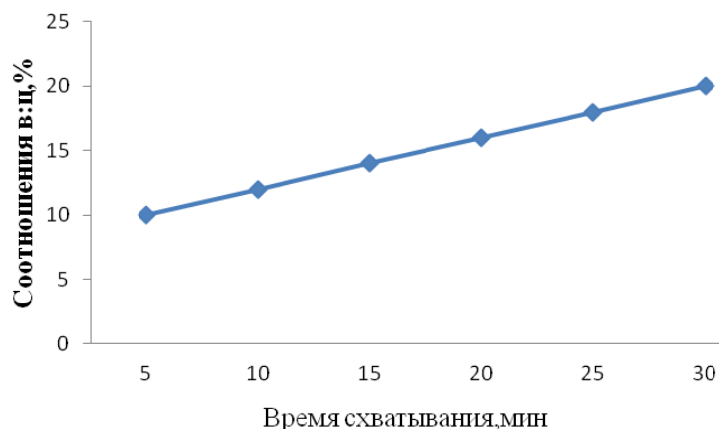


Рисунок 4 – Зависимость времени схватывания цементного камня от соотношения В:Ц

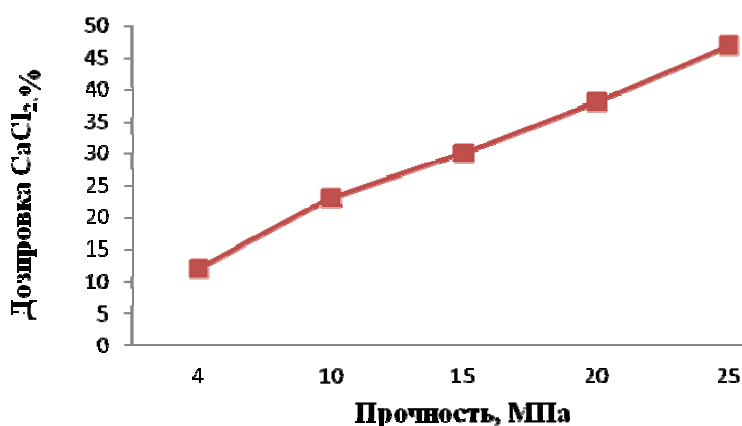


Рисунок 5 – Зависимость прочности от дозировки ускорителя твердения



Рисунок 6 – Железобетонная колонна с 2-мя шпурами для ввода газогенератора, работающего в режиме низкоскоростной детонации и невзрывчатой расширяющейся смеси

Полигонные исследования. После ввода невзрывчатой расширяющейся смеси шпур герметизировался быстротвердеющей забойкой. Для подачи жидкости оставлялось отверстие в виде трубки. Затем вводился газогенератор и так же герметизировался в шпуре. После подачи жидкости в шпур произошло разрушение железобетонной колонны (рисунок 7).

Таким образом, в результате исследований получены химические составы содержащие углеродные наноматериалы. Разработаны быстротвердеющие смеси время твердения составило 15–20 мин. прочность на раздавливание, которых равна 15 – до 20 МПа. Разработанные технологии позволят проводить щадящее взрывание при разрушении бетонных кирпичных строений в условиях плотной застройки.

В результате проведенных исследований выяснилось, что дальность разлета осколков бетона зависит от количества газогенераторного состава и от химического состава.

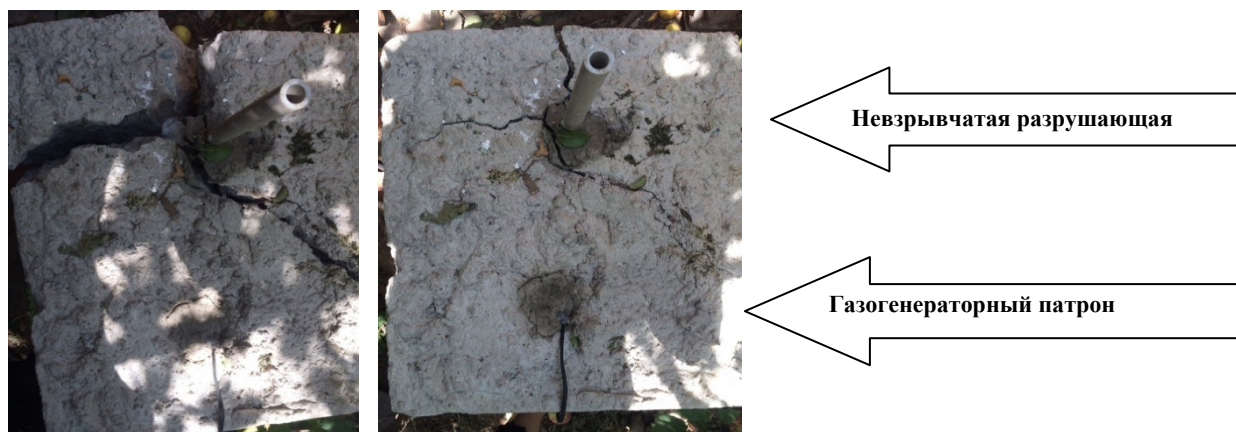


Рисунок 7 – Разрушение железобетонной колоны невзрывчатой разрушающей смеси

На основе экспериментальных данных разработан состав невзрывчатой разрушающей смеси на основе местных материалов развивающее усилие расширения в замкнутом объеме 30 МПа. Разработан состав быстротвердеющей смеси имеющей скорость твердения 8 МПа/ч. Максимальный уровень прочности цементного камня за 30 мин. в возрасте твердения достигает 23 МПа.

Разработан газогенераторный состав разрушающий железобетонные конструкции.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Лигоцкий Д.Н. Потери гранита при добыче и обработке // "Проблемы теории проектирования карьеров" межвуз. сб. науч. тр. – СПб., 1995. – С. 75-76.
- [2] 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: Қазақ университеті, 2011. – С. 181-184.
- [3] Агафонов Н.Н. Щадящие технологии добычи ценного кристалло-сырья: Учебное методическое пособие. – М.: Недра, 1993.
- [4] Казаков Ю.В. Разработка технологии проведения горных выработок с экранированием обнажений неустойчивого массива от действия взрыва: Дис. ... канд. техн. наук.

REFERENCES

- [1] Ligotski D.N. Loss of granite mining and processing. Problems of of the theory of designing quarries. Interuniversity collection of scientific works, St.Petersburg, **1995**, 75-76 (in Russ.).
- [2] Kazakov Y.V., Alipbaev A.N., Mansurov Z.A. Carbon materials (wastes of production) in the composition of black powder. Materials of VI international symposium- Combustion and plasma chemistry. Almaty: Kazakh University, **2011**, 181-184 (in Russ.)
- [3] Agafonov N.N. Sparing technologies of extraction of valuable raw crystal. Teaching materials. M.: Nedra, **1993** (in Russ.).
- [4] Kazakov Y.V. Development of technologies of carrying out of mine works with shielding outcrop with unstable array from explosive action: Dis. ... candidate of chemical sciences. (in Russ.).

ДЕФЛАГРАЦИОНДЫ ЖАНУ ЖӘНЕ ЖАРЫЛМАЙТЫН ТАЛҚАНДАҒЫШ ҚОСПА РЕЖИМІНДЕ ЖҰМЫС ЖАСАЙТЫН ГАЗОГЕНЕРАТОРЛЫҚ ХИМИЯЛЫҚ ПАТРОНДАРДЫ ЖАСАУ

Д. А. Байсейтов, М. И. Тулепов, Ю. В. Казаков, Ш. Е. Габдрашова, С. Тұрсынбек, З. А. Мансуров

Әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: газогенераторлық химиялық патрон (ГХП), газогенераторлық құрам, жарылмайтын талқандағыш қоспа.

Аннотация. Зерттеу нәтижесінде жергілікті материалдар негізіндегі 30 МПа тұйық көлемдегі ұлғаю әсерін күшейтетін жарылмайтын талқандағыш қоспа құрамы жасалынды. Темірбетонды конструкцияларды талқандайтын газогенераторлық құрам жасалды. Жасалған технологиялар тығыз құрылыс жағдайында бетондық кірпіш құрылымдарды талқандау кезінде жұмсақ жарылысты жүргізуге мүмкіндік береді. Бетон сынығының ұшу ұзақтығы газогенераторлық құрамның мөлшері мен химиялық құрамына байланысты екендігі анықталды.

Поступила 05.02.2015г.

МАЗМҰНЫ

Фазылов С.Д., Нуркенов О.А., Сәтбаева Ж.Б., Свицерский А.К., Жақыпова А.Н., Мәкенов Д.К., Молдахметов М.З. N-анабазинилсірке кышкылы гидразидті туындыларының ішкімолекулалық гетероциклизациясы.....	5
Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Животова Т.С., Сәтбаева Ж.Б., Ахметова С.Б., Құрманбаева Ж.Ж., Кәріпова Г.К., Исаева А.Ж. Синтез, химиялық түрлендірулер және кейбір о- және п-гидроксibenзойкышкыл тиосемикарбазидтерінің микробқа қарсы белсенділігі.....	9
Абжалов Б.С., Баешов А.Б., Джумадуллаева С.А., Алтынбекова М.О. Висмуттың еруін күкірт кышқылының сулы ерітінділерінде симметриялы емес айнымалы токпен поляризациялау арқылы зерттеу.....	15
Жәрменов Ә.А., Баешов А.Б., Маханбетов А.Б., Мырзабеков Б.Ә., Беделова Ж.Д. Марганецқұрамдас «Қарамола» кенін күкірт кышкылды ортада сілтісіздендіру.....	19
Жақыпова А.Н., Фазылов С.Д., Свицерский А.В., Рахымжанов Н.Ж., Байтемірова М.Е., Исабаева Г.М. Стирилпиридиндердің синтезіндегі цинк хлоридінің каталитикалық әсері.....	24
Жубанов Б.А., Әмерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исқаков Р.М., Сариева Р.Б., Қайнарбаева Ж.Н. Алициклді полиимид, полиэтилентерефталат және полиакриламид негізіндегі жаңа жарғақ материалдар.....	29
Жубанов Б.А., Әмерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исқаков Р.М., Сариева Р.Б. Полиакриамидтің, полиэтилентерефталатының және алициклді полиимидтің негізіндегі композициялық жарғақтың кейбір қасиеттері.....	33
Құдайберген Б., Әуезов Ә.Б., Тоштай Қ., Ералиева А.Т., Бижанов Ж.А., Тоқтасынов С.К. Активтелген диатомитпен рапс майын тазарту.....	39
Ордабаева А.Т., Мейрамов М.Г., Ахметкаримова Ж.С., Хрунов В.А., Бакирова Р.К. Фенолсыздандырылған тас көмір шайыр фракциясының шахталы метанды ортада термиялық деструкциясы.....	47
Агелменев М.Е., Молдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В., Иргашева О.Б. Полиимид негізіндегі полимерлердің қатысуымен болатын нематикалық сұйық кристалдардың іс-әрекетін модельдеуі.....	54
Агелменев М.Е., Братухин С.М., Молдахметов З.М., Поликарпов В.В., Букенов М.М., Бектасова Г.С. Фуллерен молекулалар және полиимид негізіндегі полимерлердің сипаттылығына кейбір органикалық қоспалардың (COANP NPP PNP) әсерлерінің зерттеулері.....	65
Шынтөреев Е.Б., Керимкулова М.Р., Азат С., Керимкулова А.Р., Сейтжанова М.А., Мансуров З.А. Көміртек және саз негізіндегі сорбенттердің физика-химиялық сипаттамаларын зерттеу және өңдеу.....	72
Дергачева М.Б., Леонтьева К.А., Гуделева Н.Н., Хусурова Г.М., Уразов К.А. Шыны-көміртегі электродында поликристаллды Se қабықтарының нуклеация механизмі мен өсуін анықтау үшін хроноамперометрия әдісін қолдану.....	76
Байсейітов Д.А., Тулепов М.И., Казаков Ю.В., Габдрашова Ш.Е., Тұрсынбек С., Мансуров З.А. Дефлаграционды жану және жарылмайтын талқандағыш қоспа режимінде жұмыс жасайтын газогенераторлық химиялық патрондарды жасау.....	85

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Фазылов С.Д., Нуркенов О.А., Сатпаева Ж.Б., Свидерский А.К., Жакупова А.Н., Макенов Д.К., Мулдахметов М.З.</i> Внутримолекулярная гетероциклизация производных гидразидов N-анабазинилуксусной кислоты.....	5
<i>Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Животова Т.С., Сатпаева Ж.Б., Ахметова С.Б., Курманбаева Ж.Ж., Карипова Г.К., Исаева А.Ж.</i> Синтез, химические превращения и противомикробная активность некоторых тиосемикарбазидов о- и п-гидроксibenзойных кислот.....	9
<i>Абжалов Б.С., Баешов А.Б., Джумадуллаева С.А., Алтынбекова М.О.</i> Исследование растворения висмута в водных растворах серной кислоты при поляризации несимметричным переменным током.....	15
<i>Жарменов А.А., Баешов А.Б., Маханбетов А.Б., Мырзабеков Б.Э., Беделова Ж.Д.</i> Сернокислотное выщелачивание марганецсодержащей руды месторождения «Карамола».....	19
<i>Жакупова А.Н., Фазылов С.Д., Свидерский А.В., Рахимжанова Н.Ж., Байтемирова М.Е., Исабаева Г.М.</i> Каталитическое действие хлорида цинка в синтезе стирилпиридинов.....	24
<i>Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Искаков Р.М., Сариева Р.Б., Кайнарбаева Ж.Н.</i> Новые пленочные материалы на основе алициклического полиимида, полиэтилентерефталата и полиакриламида.....	29
<i>Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Искаков Р.М., Сариева Р.Б.</i> Некоторые свойства композиционных пленок на основе алициклического полиимида, полиэтилентерефталата и полиакриламида.....	33
<i>Кудайберген Б., Ауезов А.Б., Тоштай К., Ералиева А.Т., Бижанов Ж.А., Токтасынов С.К.</i> Очистка рапсового масла модифицированным диатомитом.....	39
<i>Ордабаева А.Т., Мейрамов М.Г., Ахметкаримова Ж.С., Хрупов В.А., Бакирова Р.К.</i> Термическая деструкция обесфеноленной фракции каменноугольной смолы в среде шахтного метана.....	47
<i>Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В., Иргашева О.Б.</i> Моделирование поведения нематических жидких кристаллов в присутствии полимеров на основе полиимидов.....	54
<i>Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В., Буkenov М.М., Бектасова Г.С.</i> Исследования влияния некоторых органических соединений (COANP, NPP, PNP) на поведение полимеров на основе полиимидов и молекул фуллеренов.....	65
<i>Шынтореев Е.Б., Керимкулова М.Р., Азат С., Керимкулова А.Р., Сейтжанова М.А., Мансуров З.А.</i> Разработка и изучение физико-химических характеристик сорбентов на основе углерода и глины.....	72
<i>Дергачева М.Б., Леонтьева К.А., Гуделева Н.Н., Хусурова Г.М., Уразов К.А.</i> Применение метода хроноамперометрии для определения механизма нуклеации и роста поликристаллических пленок Se на стеклоуглеродном электроде.....	76
<i>Байсейтов Д.А., Тулепов М.И., Казаков Ю.В., Габдрашова Ш.Е., Турсынбек С., Мансуров З.А.</i> Разработка газогенераторных химических патронов работающих в режиме дефлаграционного горения и невзрывчатой разрушающей смеси.....	85

CONTENTS

<i>Fazylov S.D., Nurkenov O.A., Satpayeva Zh.B., Svidersky A.K., Zhakupova A.N., Makenov D.K., Muldakhmetov M.Z.</i> Intramolecular heterocyclization of hydrazide N-anabasinil acetic acid derivatives.....	5
<i>Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Zhivotova T.S., Satpayeva Zh.B., Akhmetova S.B., Kurmanbayeva Zh.Zh., Karipova G.K., Isayeva A.Zh.</i> Synthesis, chemical transformations and antimicrobial activity of some thiosemicarbazides of o- and p-hydroxybenzoic acid.....	9
<i>Abzhalov B.S., Baeshov A.B., Jumadullayeva S.A., Altinbekova M.O.</i> Investigation of dissolution of bismuth in aqueous solution of sulphuric acid during the polarization with asymmetric alternating current.....	15
<i>Zharmenov A.A., Baeshov A.B., Makhanbetov A.B., Myrzabekov B.E., Bedelova Zh.D.</i> Sulfuric acid leaching of manganese ore from "Karamola" deposit.....	19
<i>Zhakupova A.N., Fazylov S.D., Svidersky A.B., Rachimzhanova N.Z., Baitemirova M.E., Isabaeva G.M.</i> The catalytic action of zinc chloride in the synthesis of sterilypyridines.....	24
<i>Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B., Kainarbaeva Zh.N.</i> New film materials based on alicyclic polyimide, polyethylene terephthalate and polyacrylamide.....	29
<i>Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B.</i> Some properties of the composite films based on alicyclic polyimide, polyethylene terephthalate and polyacrylamide.....	33
<i>Kudaibergen B., Auyezov A.B., Toshtay K., Yeraliyeva A.T., Bizhanov Zh.A., Toktasinov S.K.</i> Refining of rapeseed oil by acid-activated diatomite.....	39
<i>Ordabayeva A.T., Meiramov M.G., Akhmetkarimova Zh.S., Khrupov V.A., Bakirova R.K.</i> Thermal degradation of dephenolized fraction coal tar in the environment of coal mine methane.....	47
<i>Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V., Irgasheva O.B.</i> Modeling of the behavior of nematic liquid crystals in the presence of polymer based on polyimide.....	54
<i>Agelmenev M.Ye., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V., Bukenov M.M., Bektasova G.S.</i> Research on influence of some organic compounds (COANP, NPP, PNP) on the behavior of polymers based on polyimides and fullerene molecules.....	65
<i>Shyntoreyev E.B., Kerimkulova M.R., Azat S., Kerimkulova A.R., Seytzhanova M.A., Mansurov Z.A.</i> Development and study of physico-chemical characteristics of carbon based sorbents and clay.....	72
<i>Dergacheva M.B., Leontyeva X.A., Gudeleva N.N., Khussurova G.M., Urazov K.A.</i> Application of chronoamperometry method to determine the mechanism of nucleation and growth of polycrystalline Se films on glassy carbone electrode.....	76
<i>Baiseitov D.A., Tulepov M.I., Kazakov Yu.V., Gabdrashova Sh.E., Tursynbek S., Mansurov Z.A.</i> Development of gas generator chemical cartridges working in a mode of deflagration combustion and non-explosive destroying mixture.....	85

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). 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)
chemistry-technology.kz

Редакторы: *М. С. Ахметова, Ж. М. Нургожина*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 16.02.2015.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
6,0 п.л. Тираж 300. Заказ 1.