

**ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ**

ВЕСТНИК

**КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ISSN 0142-0843

ХИМИЯ сериясы
№ 4(76)/2014
Серия **ХИМИЯ**

Қазан–қараша–желтоқсан
30 желтоқсан 2013 ж.
1996 жылдан бастап шығады
Жылына 4 рет шығады
Октябрь–ноябрь–декабрь
30 декабрь 2013 г.
Издается с 1996 года
Выходит 4 раза в год

Собственник РГП **Қарагандинский государственный университет
имени академика Е.А.Букетова**

Бас редакторы — Главный редактор

Е.К.КУБЕЕВ,

академик МАН ВШ, д-р юрид. наук, профессор

Зам. главного редактора Х.Б.Омаров, д-р техн. наук
Ответственный секретарь Г.Ю.Аманбаева, д-р филол. наук

Серияның редакция алқасы — Редакционная коллегия серии

М.И.Байкенов, редактор д-р хим. наук;
З.М.Мулдахметов, акад. НАН РК, д-р хим. наук;
А.М.Газалиев, акад. НАН РК, д-р хим. наук;
С.М.Адекенов, акад. НАН РК, д-р хим. наук;
К.Х.Токмурзин, акад. НАН РК, д-р хим. наук;
А.П.Прокофьев, д-р хим. наук (Россия);
Ма Фэн-Юнь, профессор (КНР);
Р.Р.Рахимов, д-р хим. наук (США);
М.Б.Баткибекова, д-р хим. наук (Кыргызстан);
С.А.Безносюк, д-р физ.-мат. наук (Россия);
Б.Ф.Минаев, д-р хим. наук (Украина);
Н.У.Алиев, д-р хим. наук;
Р.Ш.Еркасов, д-р хим. наук;
В.П.Мальшев, д-р техн. наук;
Л.К.Салькеева, д-р хим. наук;
Е.М.Тажбаев, д-р хим. наук;
А.К.Ташенов, д-р хим. наук;
А.С.Уали, отв. секретарь канд. хим. наук

Адрес редакции: 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28

Тел.: (7212) 77-03-69 (внутр. 1026); факс: (7212) 77-03-84.

E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Сайт: vestnik.ksu.kz

Редактор *Ж.Т.Нурмуханова*
Техн. редактор *В.В.Бутяйкин*

Издательство Карагандинского
государственного университета
им. Е.А.Букетова
100012, г. Караганда,
ул. Гоголя, 38,
тел., факс: (7212) 51-38-20
e-mail: izd_kargu@mail.ru

Басуға 29.12.2014 ж. кол койылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 9,0 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 149.

Подписано в печать 29.12.2014 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 9,0 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 149.

Отпечатано в типографии
издательства КарГУ
им. Е.А.Букетова

© Карагандинский государственный университет, 2014

Зарегистрирован Министерством культуры и информации Республики Казахстан.
Регистрационное свидетельство № 13110–Ж от 23.10.2012 г.

МАЗМҰНЫ

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

- Сәрсенбекова А.Ж., Бүркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Қажмұратова А.Т., Фигуринене И.В., Муқабылова А.О.* Полипропиленгликольма-
леинат пен акрил және метакрил қышқылдары
негізіндегі сезгіш гидрогельдердің қасиеттері-
не рН ортаның және еріткіш сапасының әсері. 4
- Келмұқанов Қ.Б., Вебер Г.Г., Шәкіров Т.А.,
Акатъев Н.В., Ниязбекова А.Б.* Модифицир-
ленген циклогексафосфаттың ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) инги-
биторлық қабілетін зерттеу 9
- Алмабеков О.А., Алмабекова А.А., Құсайыно-
ва А.К., Имашев Е.М.* Арил-алициклді құры-
лысты полиимидтер..... 14
- Сәлкеева Л.Қ., Хасенова Г.Т., Герд-Фолькер
Рошенталлер, Тайшибекова Е.К., Минае-
ва Е.В., Жортарова А.А., Сүғралина Л.М., Са-
ғатов Е.Т., Сәлкеева А.Қ.* Гликолурил және
оның туындыларының негізінде резеңкеге ар-
налған гетероциклді антипирендер 19

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

- Әлібеков Р.С., Өтебаева А.А.* Әр түрлі қоспа-
лар қосылған қызанақ шырынының макро-
және микроэлементтік құрамын физика-хи-
миялық әдістермен зерттеу 24
- Айтбекова Д.Е., Әбулғайсова Л.Қ.* Термотроп-
ты сұйық кристалдардың ішкі айналуына
компьютерлік талдау жасау 34

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

- Кадиров Д.Т., Ахмеджанов М.Ж., Ман-
тель А.И., Алдонгаров А.А., Иргібаева И.С.,
Барашков Н.Н.* Меламин-толуолсульфонамид-
формальдегидті шайырларда негізделген
флуоресценттік пигменттерді алу технология-
сы 40
- Фомин В.Н., Беляев С.В., Каргина Н.А., Власо-
ва Е.А., Рожковой И.Е., Ишимиев И.И.* Хромат-
ты шламнан аммоний хлоридімен магнийдің
селективті бөлінуі 47
- Омаров Х.Б., Әбсәт З.Б., Алдабергенова С.К.,
Рахимжанова Н.Ж., Каримова А.Б.* Парциал-
ды қысым диаграммалары негізінде арсенат-
тар мен антимонаттардың қасиеттерін талдау. 54
- Копылов Н.И.* Күшәла құрамды қалдықтар мә-
селелері 59

СОДЕРЖАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Sarsenbekova A.J., Burkeev M.Zh., Tazhba-
ev E.M., Kazhmuratova A.T., Figurinene I.V.,
Mukabylova A.O.* Influence of pH and the quality
of the solvents of sensitive hydrogels based on
polypropyleneglycol of maleate with acrylic and
methacrylic acids 4
- Келмуханов К.Б., Вебер Г.Г., Шакиров Т.А.,
Акатъев Н.В., Ниязбекова А.Б.* Исследование
ингибирующей способности модифицирован-
ного циклогексафосфата ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) 9
- Алмабеков О.А., Алмабекова А.А., Кусаино-
ва А.К., Имашев Е.М.* Полиимиды арил-али-
циклического строения 14
- Salkeyeva L.K., Khassenova G.T., Gerd-Volker
Röschenthaler, Tayshibekova Ye.K., Minaye-
va Ye.V., Zhortarova A.A., Sugralina L.M.,
Sagatov Ye.T., Salkeyeva A.K.* Heterocyclic flame
retardants for rubber based on glycoluril and its
derivatives 19

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Alibekov R.S., Utebaeva A.A.* Physicochemical
research of macro- and microelements composi-
tion of tomato juice with various additives 24
- Айтбекова Д.Е., Абуляисова Л.К.* Компьютер-
ный анализ внутреннего вращения в термо-
тропных жидких кристаллах 34

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

- Кадиров Д.Т., Ахмеджанов М.Ж., Ман-
тель А.И., Алдонгаров А.А., Иргібаева И.С.,
Барашков Н.Н.* Технология получения флуо-
ресцентных пигментов на основе меламино-
толуолсульфонамидо-формальдегидных смол. 40
- Фомин В.Н., Беляев С.В., Каргина Н.А., Власо-
ва Е.А., Рожковой И.Е., Ишимиев И.И.* Селек-
тивное извлечение магния из хроматного
шлама раствором хлорида аммония 47
- Omarov Kh.B., Absat Z.B., Aldabergenova S.K.,
Rakhimzhanova N.Zh., Karimova A.B.* The analy-
sis of properties of arsenates and antimonates of
barium based on diagrams of the partial pressures 54
- Копылов Н.И.* Проблемы мышьяксодержащих
отвалов 59

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР.....	65	СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....	65
2014 жылғы «Қарағанды университетінің хабаршысында» жарияланған мақалалардың көрсеткіші. «Химия» сериясы	67	Указатель статей, опубликованных в «Вестнике Карагандинского университета» в 2014 году. Серия «Химия»	67

UDC 541.64

A.J.Sarsenbekova¹, M.Zh.Burkeev¹, E.M.Tazhbaev¹,
A.T.Kazhmuratova¹, I.V.Figurinene², A.O.Mukabylova¹

¹*Ye.A.Buketov Karaganda State University;*

²*Karaganda State Medical University*

(E-mail: chem_akmaral@mail.ru)

Influence of pH and the quality of the solvents of sensitive hydrogels based on polypropyleneglycol of maleate with acrylic and methacrylic acids

In this regard, in this work it was firstly performed the radical copolymerization of polypropyleneglycol-maleate with acrylic and methacrylic acids in various weight ratios at the initial mixture to produce polymers with high sorption properties. It was studied the influence of medium pH, the quality of the solvents on behavior of hydrogels based on the copolymers of polypropyleneglycolmaleate with acrylic and methacrylic acids. Sensibility of hydrogels to the changes of above mentioned external factors was experimentally established.

Key words: unsaturated polyester resins, copolymers, gels, hydrogels, polypropyleneglycol of acrylic acid, polypropyleneglycol of maleic acid, collapse, copolymerization.

Introduction

At the searching for materials with targeted properties the scientists interested in unsaturated polyester resins which are capable, in comparison with other thermosetting polymers, to solidify at room temperature or at relatively low temperature without disengagement of by-products. At present time the production of decorative materials and products of constructional purposes intensively increases, these materials and products have the above mentioned properties and they are produced on the basis of polyester copolymers with styrene [1].

Unsaturated polyester resins are well combined with various pigments, dyes, plasticizers and dry granular fillers (chalk, talc, sand, kaolin, etc.). Unsaturated resins are cheaper and more functional than ethoxyline resin in practice. They are less viscous and sensitive to the accuracy of dosage of curative agent, easily used and they are fast-curing under normal conditions than others [2]. The study of literature and patents revealed that there is almost no data on synthesis and investigation of unsaturated polyester resins with nonionic comonomers. Selection of optimal formulations of synthesis of polyesters copolymers with unsaturated carboxylic acids make it possible to produce products which are highly absorbent and have three-dimensional cross-linked structure.

Previously we obtained and investigated copolymers based on polyethyleneglycolmaleate with several ionic monomers [3]. This work is devoted to the synthesis of new copolymers based on polypropyleneglycolmaleate with acrylic and methacrylic acids, and to the study the influence of external factors on their behavior.

Experimental

Polypropyleneglycolmaleate was derived from the polycondensation of maleic acid and propyleneglycol using two techniques [4, 5]. Course of a reaction was monitored due on determining of acid index, however, the first of them differs with a lower temperature reaction.

The obtained polymer was reprecipitated in hexane and dried under reduced pressure; the yield of the product was 82 %.

Data on molecular mass of polypropyleneglycolmaleate determined by the acid index and light-scattering method [6] on nephelometer HACH 2100AN have advanced level of reproducible results and was equal to 5630.

Copolymers of polypropyleneglycolmaleate (p-PGM) with acrylic acid (AA) and methacrylic acid (MA) were obtained by the reaction of free radical copolymerization in mass in the presence of initiator — benzoyl peroxide at the temperature 333K at various ratios of initial monomers.

Samples of gels were washed with water and chloroform for 10 days, and then they were transferred into Petri dish and were held in vacuum oven under reduced pressure up to constant mass at the temperature 313K.

The composition of the obtained copolymers was determined by potentiometry [7]. The equilibrium swelling degree (α) of the copolymers was found by gravimetric method as the mass of water per unit weight of dry gel, according to the formula:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0},$$

where m and m_0 — masses of equilibrium swollen and dry gels, correspondingly, g.

The amount of unconverted double bonds of maleate groups of synthesized copolymers was determined by method of using bromate-bromide mixture [8].

pH values were set by binding buffer and it was measured on ionomer 1–160MI using as a measurement electrode combination ESK-10601/7.

Surface morphology of the obtained hydrogels was investigated by scanning electron microscopy on IVS Supra 55VP-3249.

Registration of the IR spectrum of the copolymers was performed on IR Fourier spectrometer FSM 1201.

Results and discussion

The presence of unsaturated double bonds in the molecule of polypropylene glycol maleate, as well as its sufficiently high molecular mass allows suggesting that they will be used as a matrix for producing three-dimensional cross-linked polymers.

As a result it was interesting to study copolymerization of polypropyleneglycolmaleate with acrylic and methacrylic acids with the aim of for synthesizing of copolymers with sufficient hydrophilic balance. Composition and properties of copolymers of polypropyleneglycolmaleate with unsaturated carboxylic acids obtained by free radical copolymerization in mass are presented in the Table 1.

The content of p-PGM in the initial stock increased up to critical concentration of solution.

Table 1

Composition and properties of the copolymers of p-PGM (M_1) with AA (M_2) and MAA (M_2)
 $[I] = 8 \text{ mol/m}^3, T = 333\text{K}$

Composition of the initial mixture, mass. %		Composition of the copolymer, mass. %		Yield, %	α , %	Contents of the maleate groups, %
M_1	M_2	m_1	m_2			
AA						
12,8	87,2	10,6	89,4	86,6	1267,4	55,8
15,2	84,8	12,3	87,7	84,2	1187,5	62,9
32,7	67,3	28,7	71,3	82,1	764,1	63,2
41,4	58,6	41,6	58,4	79,4	570,5	63,5
56,1	43,9	50,2	49,8	75,2	400,6	68,9
MAA						
17,6	82,4	10,1	89,9	87,7	1569,3	56,3
25,3	74,7	15,1	84,9	84,3	1243,6	59,8
36,1	63,9	25,2	74,8	82,1	861,7	61,0
51,3	48,7	40,5	59,5	79,3	795,6	62,4
60,6	39,4	49,9	50,1	75,2	698,3	73,1

Comparison of the data of Table 1 shows that the copolymer composition is enriched by AA and MAA units in comparison with the composition of the initial monomer mixture; which is most probably connected with a high reaction rate of linking and cross-linking involving above mentioned substances. When the concentration of p-PGM increases, the viscosity of medium in the initial stock increases too, it leads to the reduction of branching and cross-linking reactions, and it is proved by the values of the free maleate groups.

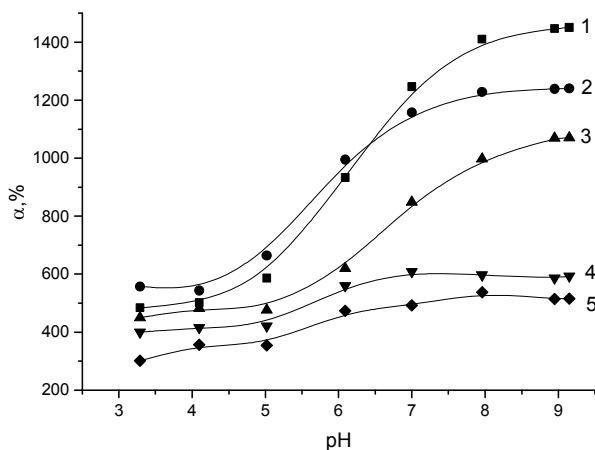
Intensive absorption bands in the range 1670 cm^{-1} , which correspond to the fluctuations of the unreacted double bonds are presented in the IR spectra of copolymers of p-PGM:AA and p-PGM:MAA. There are intense absorption bands in the 1157 cm^{-1} , corresponding to the fluctuations of the ether bonds. The fluctuations of the methyl groups of methyl acid 2926 cm^{-1} , the carboxyl groups providing swelling, are represented in the field of 1723 cm^{-1} .

It should be noted that the degree of swelling of the copolymers with the MAA is slightly higher than with AA.

The swelling capacity of the synthesized copolymers at the change of pH of medium ionic force of solution, and mixtures of organic solvent — water was evaluated to investigate the effect of external factors.

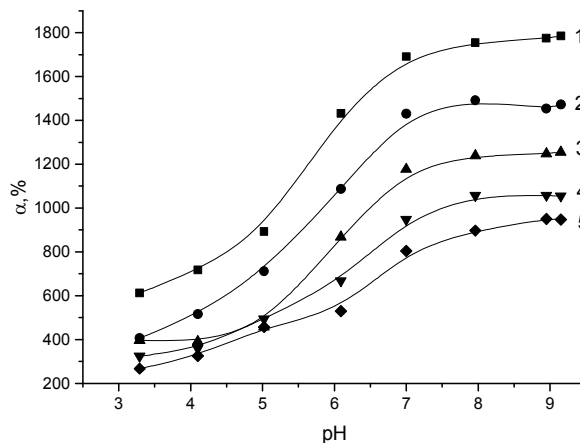
Susceptibility of ionic polymers to changes of pH of medium is one of their most important properties used in practice [9]. It is known from the literature that hydrogels containing residues of weak acid in their composition, usually swell in alkaline medium [10].

Figures 1 and 2 shows the dependence of swelling capacity at the changes of pH of medium for the investigated copolymers, and these features are peculiar to ionic polymers.



1 — 10,6:89,4; 2 — 12,3:87,7; 3 — 28,7:71,3;
4 — 41,6:58,4; 5 — 50,2:49,8

Figure 1. The dependence of the swelling capacity on the copolymers of p-PGM:AA up pH of the medium, mass. %



1 — 10,1:89,9; 2 — 15,1:84,9; 3 — 25,2:74,8;
4 — 40,5:59,5; 5 — 49,9:50,1

Figure 2. The dependence of the swelling capacity of the copolymers of p-PGM:MAA on pH of the medium, mass. %

Copolymers of p-PGM with AA and MAA at low pH values are at the maximally collapsed condition. We see that in all investigated gels in the pH range from 5 to 7, there is the spike of swelling degree in the form of three-dimensional transition which is typical for such systems. It is evident that in this pH range gels are collapsed, and the subsequent shifting of the pH solution to alkalization doesn't significantly influence on the conformation of the polymer macromolecules.

Therefore, according to the submitted data it becomes apparent that hydrogels based on copolymers of p-PGM with AA and MAA behave as typical polyelectrolytes containing ionized acidic groups covalently bonded to the backbone chain.

In continuation of the research works it was studied the influence of the mixed aqueous organic solvent on the swelling of the polymer network based on copolymers of polypropyleneglycolmaleate with acrylic and methacrylic acids. As model systems were chosen following mixtures of solvents: water – ethanol, water – DMF, water – DMSO content of solvent in the mixture was varied from 0 to 1 volume percent (%).

Figures 3 and 4 reveal the curves of swellings of copolymers p-PGM with AA and MAA, which were placed into the water-organic solvent mixture of different compositions.

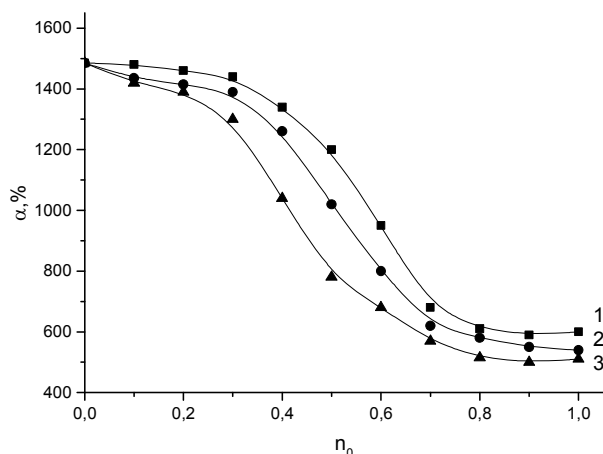


Figure 3. The influence of DMSO – water solvent (1), a water – DMF (2), water – ethanol (3) on swelling of the copolymer based on p-PGM with AA, 10,6:89,4 mass. %

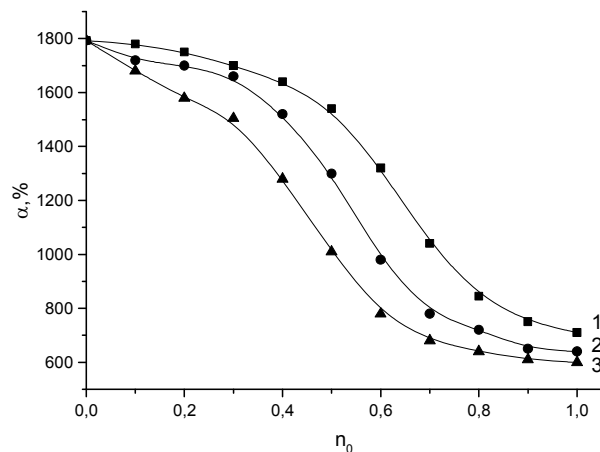


Figure 4. The influence of DMSO – water solvent (1), a water – DMF (2), water – ethanol (3) on swelling of the copolymer based on p-PGM with MAA, 10,1:89,9 mass. %

Data presented in Figures 3, 4 reveal that the more the parameter values determining the polarity of the solvents, the better polymers swell in them. As it is seen from Figure 4, the gel in the range from 0,3 to 0,7 volume percent in water- DMSO gradually shrinks due to the fact that the degree of dissociation of carboxyl groups providing electrostatic repulsion of sub chains from each other reduces, after that the collapse occurs. When we add DMF and ethanol into the system, the volumetrically-phase transition occurs at lower values of added solvent due to the lower dielectric permittivity of the medium of DMF and ethanol.

Conclusions

Thus, the experimental data have shown the perspectiveness of the use of polypropyleneglycolmaleate for three dimensional cross-linked polymers which are susceptible to changes of external conditions.

References

- 1 Бениг Г.В. Ненасыщенные полиэфиры. — М.: Химия, 1968. — 19 с.
- 2 Седов Л.Н., Михайлова З.В. Ненасыщенные полиэфиры. — М.: Химия, 1977. — 50 с.
- 3 Буркеев М.Ж., Магзумова А.К., Буркеева Е.М., Тажбаев Е.М., Омашева А.В., Искакова Ж.Б. Синтез и исследование сополимеров ненасыщенной полиэфирной смолы с виниловыми мономерами // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. — 2012. — Т. 55. — С. 60.
- 4 Инновационный патент № 31799/02 / Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Мустафин Е.С., Фомин В.Н., Магзумова А.К. Способ получения ненасыщенной полиэфирной смолы из малеиновой кислоты и этиленгликоля. — 26.12.2008.
- 5 Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. — М.: Химия, 1972. — 223 с.
- 6 Сарсенбекова А.Ж., Жортарова Е.А., Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Кажмуратова А.Т. Молекулярные массы и характеристики полиэтиленгликольмалеината, полипропиленгликольмалеината, полиэтиленгликольфталата, полипропиленгликольфталата // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2014. — № 2(74). — С. 15–20.
- 7 Клайн Г. Аналитическая химия полимеров. Т. 1 / Пер. с англ., под ред. А.А.Арест-Якубовича. — М.: Мир, 1965. — 45 с.
- 8 Кузнецов Е.В., Дивгун С.М., Бударина Л.А., Аввакумова Н.И., Куренков В.Ф. Практикум по химии и физике полимеров. — М.: Химия, 1977. — 27 с.
- 9 Галаев И.Ю. // Успехи химии. — 1995. — Т. 65, № 5. — С. 505.
- 10 Филиппова О.Е. // Высокомолек. соед. С. — 2000. — Т. 42, № 12. — С. 2328.

А.Ж.Сәрсенбекова, М.Ж.Бүркеев, Е.М.Тажбаев,
А.Т.Қажмұратова, И.В.Фигуринене, А.О.Муқабылова

Полипропиленгликольмалеинат пен акрил және метакрил қышқылдары негізіндегі сезгіш гидрогельдердің қасиеттеріне рН ортаның және еріткіш сапасының әсері

Мақалада радикалды сополимеризация полипропиленгликольмалеинат пен акрил және метакрил қышқылы негізінде бастапқы заттардың әр түрлі қатынастардағы ерітіндіде алынған. Полипропиленгликольмалеинат пен акрил және метакрил қышқылдарының сополимерлері негізіндегі гидрогельдердің қасиеттеріне рН ортасының әсері, еріткіштің сапасы зерттелді. Гидрогельдердің жоғарыда көрсетілген сыртқы факторлардың өзгерісіне тәжірибелі түрде сезімталдылығы анықталды.

А.Ж.Сарсенбекова, М.Ж.Буркеев, Е.М.Тажбаев,
А.Т.Кажмуратова, И.В.Фигуринене, А.О.Муқабылова

Влияние рН среды и качества растворителя на поведение чувствительных гидрогелей на основе полипропиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами

В статье впервые осуществлена радикальная сополимеризация полипропиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами в растворе при различных соотношениях исходной смеси. Изучены влияние рН среды, качества растворителя на поведение гидрогелей на основе сополимеров полипропиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами. Экспериментально установлена чувствительность гидрогелей к изменению указанных выше внешних факторов.

References

- 1 Bonigen G.V. *Unsaturated polyesters*, Moscow: Khimiya, 1968, p. 19.
- 2 Sedov L.N., Mikhailova Z.V. *Unsaturated polyesters*, Moscow: Khimiya, 1977, p. 50.
- 3 Burkeev M.Zh., Magzumova A.K., Burkeeva E.M., Tazhbaev E.M., Omasheva A.V., Iskakova Zh.B. *Izvestiya of the Higher School. Series chemistry and chemical technology*, 2012, 55, p. 60.
- 4 Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Mustafin E.S., Fomin V.N., Magzumova A.K. *Innovational patent № 31799/02: Method of obtaining of unsaturated polyester resin from maleic acid and ethylene glycol*, 26.12.2008.
- 5 Toroptseva A.M., Belogrodskaya K.V., Bondarenko V.M. *Laboratory workshop on Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds*, Moscow: Khimiya, 1972, p. 223.
- 6 Sarsenbekova A.Zh., Zhortarova E.A., Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Kazhмуратова A.T. *Bull. of Karaganda University, Ser. Chemistry*, 2014, № 2(74), p.15–20.
- 7 Klein G. *Analytical chemistry of polymers*, New York: Wiley, 1965, 1, p. 45.
- 8 Kuznetsov E.V., Divgun S.M., Budarina L.A., Avvakumova N.L., Kurenkov V.F. *Workshop on the chemistry and physics of polymers*, Moscow: Khimiya, 1977, p. 27.
- 9 Galaev I.Yu. *Russian Chemical Reviews*, 1995, 65, 5, p. 505.
- 10 Filippova O. *Polymer Science, Ser. C*, 2000, 42, 12, p. 2328.

Қ.Б.Келмұқанов, Г.Г.Вебер, Т.А.Шәкіров, Н.В.Акатъев, А.Б.Ниязбекова

*М.Өтемісов атындағы Батыс Қазақстан мемлекеттік университеті, Орал
(E-mail: Bkmmk@mail.ru)*

Модифицирленген циклогексафосфаттың (Na₆P₆O₁₈) ингибиторлық қабілетін зерттеу

Модифицирленген натрий циклогексафосфат тұзының ингибиторлық қабілетін зерттеу техникалық құбыр суында жүргізілді. Мақалада СТ-3 маркалы болат кесіндісінің коррозия үдерісіне модифицирленген жүйенің ингибиторлық қабілетін зерттеп, коррозия үдерісінің жылдамдығы, ингибитордың қорғаныштық дәрежесі есептелді. Ион табиғаты (Cr³⁺; P₆O₁₈⁶⁻), компонент қатынасы және БАЗ қолданып 16 жүйе дайындалды. Эксперименттік жүзінде болат кесіндісіне коррозия үдерісін тежейтін және ең тиімді қорғаныштық қабілетке ие жүйе анықталды. Алынған мәліметтер алдын ала есептелген теориялық есептеулермен салыстырылды.

Кілт сөздер: фосфаттау, циклогексафосфат, полифосфат, ингибитор, қорғаныштық қабілет, БАЗ, модификатор, додецил, энтальпия, энтропия, Гиббс энергиясы, тепе-теңдік константасы.

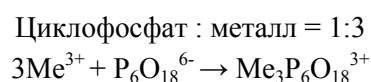
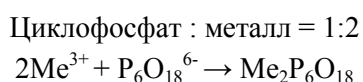
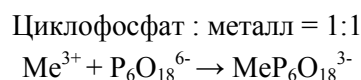
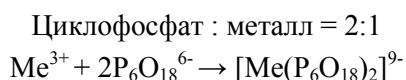
1. Теориялық бөлім

Фосфаттау — металдарды жемірілуден қорғаудың бір әдісі. Әдіс металдың бетінде олардың фосфор қышқылының және оның қышқыл тұзының ерімейтін қосылыстарының қабат түзуіне негізделген. Фосфатты ингибиторлар, дифосфаттан бастап шыны тәрізді полифосфаттарға дейін су құбырларында 50 жылдан астам уақыт көптеген елдерде қорғаныш ретінде қолданылады [1].

Фосфатты қабаттың түзілуін тездету үшін оны көптеген органикалық және бейорганикалық заттар, БАЗ қосып модифицирлейді. Автор [2] өз кітабында органикалық заттардан азотты қосылыстар (шамамен 0,25 г/л) анилин, *o*- немесе *n*-толуидин, пиридин немесе хинальдин және басқа бір әдебиет көздерінде гидроксилламин 0,3 %, пикрин қышқылы 0,1%, резорцин, мочевиана және т.б. қолдануды ұсынған. Осы мақсатта өз зерттеуімізде БАЗ ретінде додецилді (10⁻²) қолданып көрдік.

Жалпы циклофосфаттардың II, III валентті *d*-элементтерімен (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cr, Al) қорғаныш түзу заңдылықтарына есептеулер жүргізілді. Бұл мақалада жоғары қорғаныштыққа ие болат кесіндісінде фосфат қабатының түсі жасыл түсті иемденетін [3] хром нәтижелері келтірілген.

Зерттелген жүйені сипаттайтын химиялық тепе-теңдік реакциялары:



Әрбір жүйеге стандартты термодинамикалық параметрі есептелінді: энтальпия (3), энтропия, Гиббс энергиясы және тепе-теңдік константасы (2). Нәтижелері 1-кестеде көрсетілген.

1 - кесте

Жүйенің стандартты термодинамикалық параметрлері

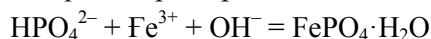
Жүйенің есептік тепе-теңдік күйінің химиялық теңдеуі	$\Delta_r H^{298.15}$, кДж/моль	$\Delta_r S^{298.15}$, Дж/моль·К	$\Delta_r G^{298.15}$, кДж/моль	$K_{\text{равн}}$
$\text{Cr}^{3+} + 2\text{P}_6\text{O}_{18}^{6-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{19})(\text{P}_6\text{O}_{18})]^{9-}$				
1:1	-10790,16	-423,19	-10663,99	$7,38 \cdot 10^1$
1:2	-21493,83	-478,35	-21351,21	$5,5 \cdot 10^3$
1:3	-23288,09	-761,03	-23061,19	$1,09 \cdot 10^4$
2:1	-10225,53	-774,74	-9994,54	$5,64 \cdot 10^1$

Жүйенің тепе-теңдік күйін бағалау және баяндау үшін таза фосфаттардың модификатормен кешен түзу және гидролиттік ыдырау энергетикасын есептеп, анықталған нәтижелері салыстырылды.

Фосфатты қабаттың қалыңдығы 2–8-ден 40–50-ге дейін мкм (фосфаттау режиміне, фосфаттауға қажет ерітінді құрамына тәуелді болады). Қабаттың қалыңдығы оның құрлымына байланысты.

Фосфатты қабаттың құрамына талдау жүргізгенде Fe, Cr, Cu элементтерінің тербеліс жиіліктері байқалды. Мұнда мыс ионы модификатор ретінде қосылмағандықтан, құбыр суымен келді деп болжауға болады.

Циклогексафосфаттың гидролизденуінен тізбектің соңында дигидромонофосфат анионына айырылып, темір катионының жақсы еритін тұзы түзіледі.



2. Тәжірибелік бөлім

2.1. Натрий циклофосфатының синтезі және оның идентификациясы

Натрий циклогексафосфаты, [4] әдебиетте көрсетілгендей, зертханалық жағдайда синтезделді.

2 - кесте

Na₆P₆O₁₈ ИҚ спектрдегі салыстырмалы тербеліс жиіліктері

Жұтылу жолағына қатынасы	Na ₆ P ₆ O ₁₈	
	Әдеби көрсеткіштер	Синтезделген
$\nu^{\text{as}}(\text{P}=\text{O})$	1265 күшті	1140
$\nu^{\text{s}}(\text{P}=\text{O})$	1145 орт.; 1090 әлсіз	1130; 1088
$\nu^{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$	970 күшті	950
$\nu^{\text{s}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$	820 әлсіз; 790 әлсіз	784; 738
Либрационды тербеліс $\gamma(\text{O}-\text{P}-\text{O}) +$ $+ \delta(\text{P}-\text{O}-\text{P})$	796 орташа	692

2.2. Модифицирленген полифосфаттардың ингибиторлық қабілетін зерттеу

Зерттеу қалыпты жағдайда бөлме температурасында жүргізілді. СТ-3 маркалы пластинка кесінділерін тазалап алып, 400 мл химиялық стаканға батырылды.

Cr⁺³ ионы, БАЗ-бен модифицирленген фосфаттан тұратын 1:1; 1:2; 1:3; 2: 1 қатынасындағы 16 жүйе дайындалды.

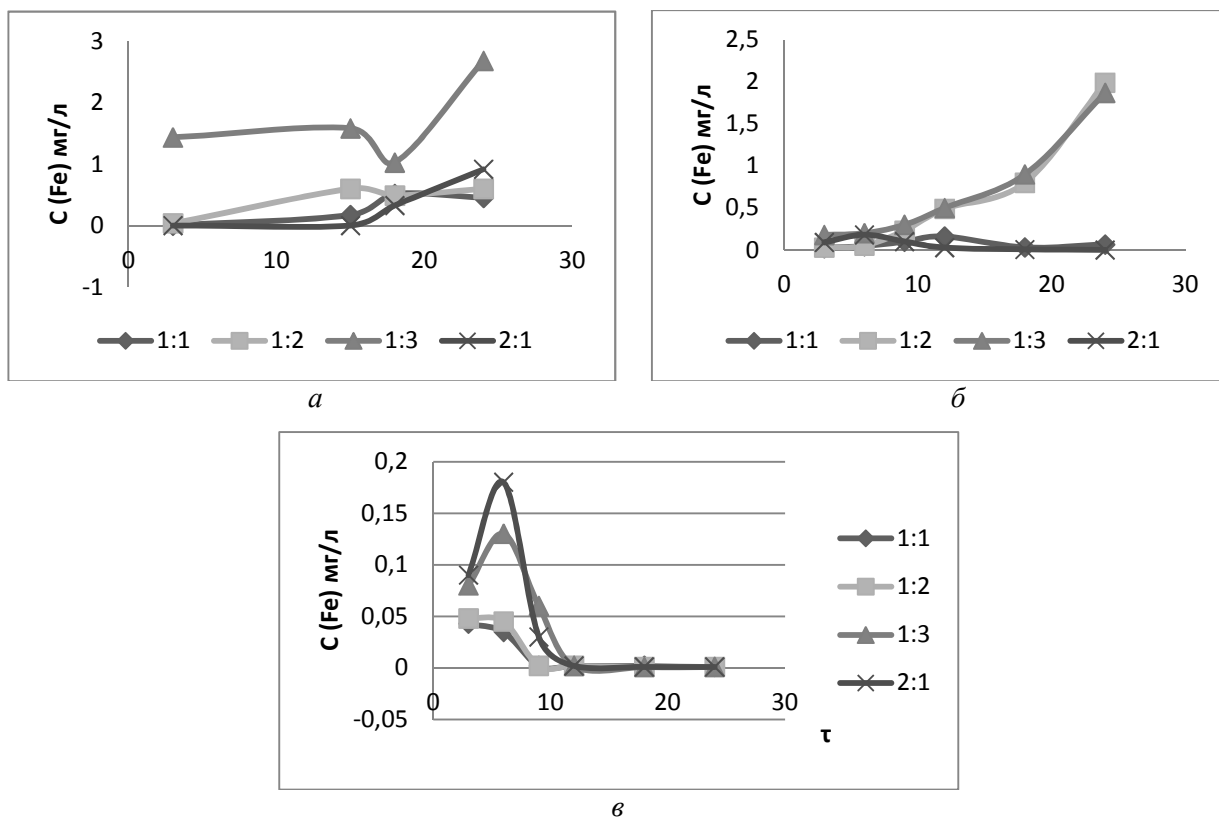
Алынған мәліметтерге МемСТ 9.506–87 бойынша гравиметриялық әдіспен есептеу жүргізілді.

3. Зерттеу нәтижесін талдау

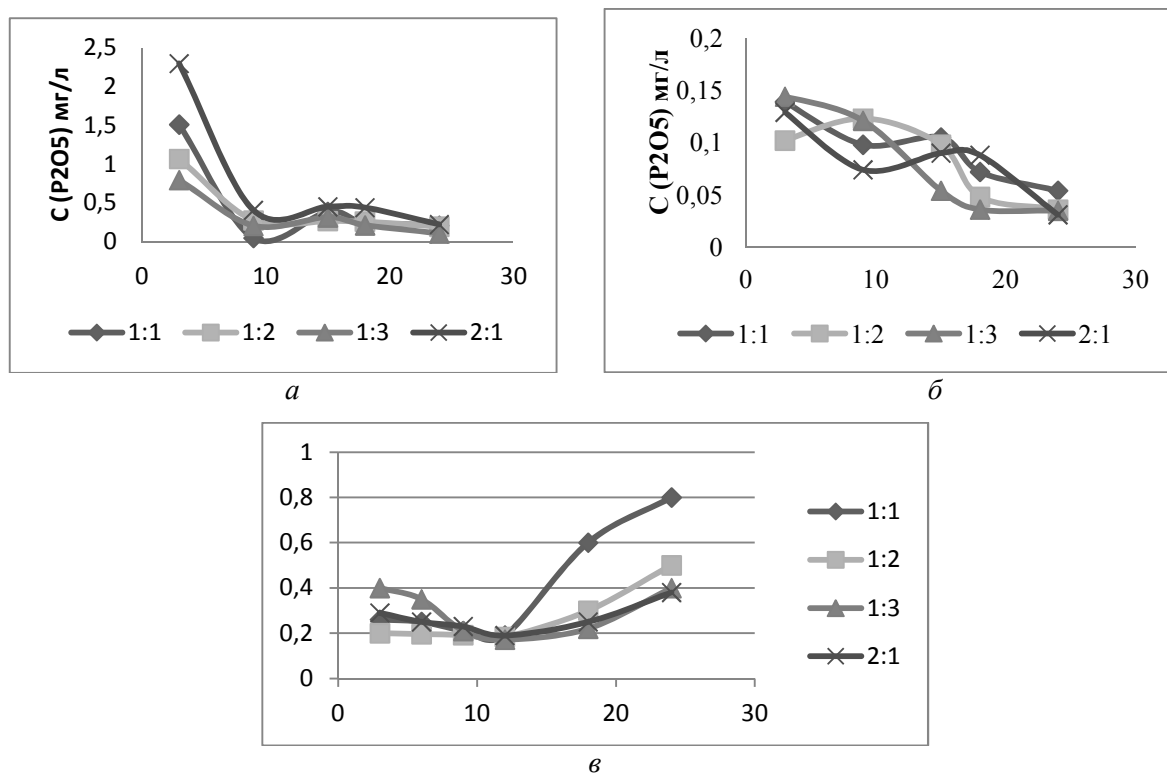
Тәжірибе 24 тәулікке қойылып, әр үш күн сайын темір және фосфор мөлшері фотоколориметриялық әдіспен анықталды. Гравиметриялық әдіс арқылы жемірілу процесінің жылдамдығы, жемірілу процесінде өнімдердің түзілу жылдамдығы және модифицирленген циклогексафосфаттардың қорғаныштық қабілеті қарастырылды.

Темір концентрациясы (1б-сур.) 1:2 және 1:3 қатынастарында апта бойы жоғарласа, 1:1 және 2:1 қатынастарында тәулік бойы төмендеді, бұл ертіндіге темір иондарының өтуі тоқтап, металл пластинкасында қорғаныштық қабат түзілуін көрсетеді, сондықтан бұл екі қатынаста 1:1 және 2:1 жоғары қорғаныштық қабілетті көрсетті. Темір концентрациясы (1а-сур.) бастапқы 16–18 тәулік аралығында 1:2 және 1:3 қатынастарында төмендеп, фосфор концентрациясының (2а-сур.) сәл жоғарлауы байқалады, бұл осы аралықта металл пластинкасында қорғаныш қабаттың түзілуін байқатады. Салыстырмалы түрде алғанда да қорғаныштық қабілеті жоғары (3-сур.).

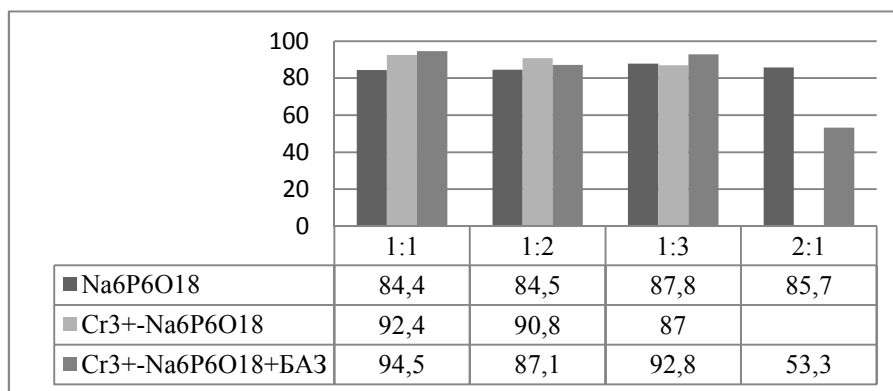
Фосфор концентрациясы 16-тәулікте (2б-сур.) 1:1 және 1:2; 1:3 қатынастарында жоғарлап, кейін төмендеді. Ал, 2:1 қатынасында бастапқы тәулікте төмендеп, кейін 18-тәулікте жоғарлауы байқалды. Фосфор концентрациясының төмендеуін оның коррозия үрдісін тоқтатып, кешенді қабат түзуімен түсіндіруге болады. Фосфор концентрациясы (2а-сур.) бастапқы 9-тәулікке дейін тоқтап, кейін барлық қатынастарда бірқалыпты жүре бастады. Модификатор және БАЗ (2в-сур.) қосылмағандықтан, фосфор концентрациясы тәулік бойы бірқалыпты, тек 10-тәулікте жоғарлауы байқалды және осы тәуліктен бастап темір концентрациясы төмендеді (1в-сур.). Салыстырмалы түрде орташа қорғаныштық қабілет 85,5 % көрсетті (3-сур.).



1-сурет. Cr^{3+} - $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ -БАЗ (а); Cr^{3+} - $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (б) және $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (в) жүйесіндегі темір концентрациясы



2-сурет. Cr^{3+} - $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ -БАЗ (а); Cr^{3+} - $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (б) және $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (в) жүйесіндегі фосфор концентрациясы



3-сурет. Циклогексафосфат жүйесіндегі салыстырмалы қорғаныштық қабілеттері, Z%

Синтезделген зат — натрий циклогексафосфаты инфрақызылспектроскопиялық және химиялық әдістермен дәлелденді және әдебиеттердегі берілген мәліметтермен, теориялық құрамымен сәйкес келеді. Коррозия жылдамдығын есептеу үшін МемСТ 9.506–87 гравиметриялық әдістің мәліметтері қолданы және су құрамының талдауы жүргізілді. Қорғаныштық қабілетін есептеу нәтижелері бойынша қорғаныштық қабілеттері мына қатарда артады: модификаторы жоқ және БАЗ қолданылмаған жүйеде кейін модификатор және модификатор БАЗ қолданылған жүйеде. Бұл дегеніміз — модификатор және БАЗ қосу циклогексафосфат жүйесінде қорғаныштық қабілетін арттырады.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Хаши И.П. Теория и практика фосфатирования металлов. — Л.: Химия, 1973. — 312 с.
- 2 Лопатухин В.С. Фосфатирование металлов. — М.: Машгиз, 1958. — С. 50–54.
- 3 Jose M. Rojo, Jose L. Mesa, Luis Lezama and Teofilo Rojo. Spectroscopic and magnetic properties of three $M(PO_3)_3$ ($M = Cr$ and Mo) metaphosphates // J. Mater. Chem. — 1997. — Vol. 7, No. 11. — P. 2243–2248.
- 4 Ключников Н.Г. Неорганический синтез. — М.: Просвещение, 1988. — 240 с.

К.Б.Келмұқанов, Г.Г.Вебер, Т.А.Шакиров, Н.В.Акатъев, А.Б.Ниязбекова

Исследование ингибирующей способности модифицированного циклогексафосфата ($Na_6P_6O_{18}$)

При исследовании процессов ингибирования коррозии стали марки СТ-3 модифицированным циклогексафосфатом подсчитаны скорость коррозионного процесса, степень защиты ингибитора в зависимости от природы иона (Cr^{3+} ; $P_6O_{18}^{6-}$), соотношения компонентов системы, применения ПАВ и произведены расчеты при их отсутствии. Доказано экспериментально, что наиболее эффективное воздействие оказывают влияние соотношения компонентов 1:1, природа аниона, а также присутствие ПАВ. Вновь полученный ингибитор обладает высокими защитными свойствами.

Kelmukanov K.B., Veber G.G., Shakirov T.A., Akat'ev N.V., Niyazbekova A.B.

To investigate ability inhibition of modified cyclohexaphosphate ($Na_6P_6O_{18}$)

In the study of the processes of inhibiting corrosion of steel grade ST-3 modified cyclohexylacetate calculated rate of corrosion process, the degree of protection inhibitor depending on the nature of the ion (Cr^{3+} ; $P_6O_{18}^{6-}$), the ratio of components of the system, the application of surfactants and in their absence. It is experimentally proven that the most effective impact impact ratio of 1:1, the nature of the anion, as well as the presence of surfactants. Newly inhibitor has a high protective properties.

References

- 1 Haii I.P. *Theory and practice of phosphating of metals*, Leningrad: Khimiya, 1973, p. 312.
- 2 Lopatukhin V.S. *Phosphotyrosine metals*, Moscow: Mashgiz, 1958, p. 50–54.
- 3 Jose M. Rojo, Jose L. Mesa, Luis Lezama and Teofilo Rojo. *J. Mater. Chem.*, 1997, 7(11), p. 2243–2248.
- 4 Klyuchnikov N.G. *Inorganic synthesis*, Moscow: Prosveshchenie, 1988, p. 240.

О.А.Алмабеков¹, А.А.Алмабекова², А.К.Кусаинова², Е.М.Имашев³

¹Алматинский технологический университет;

²Казахский национальный медицинский университет им. С.Д.Асфендиярова;

³Казахская академия труда и социальных отношений, Алматы
(E-mail: alma_aaa@mail.ru)

Полиимиды арил-алициклического строения

В статье подобраны оптимальные условия синтеза новых арил-алициклических полиимидов при полиацилировании ароматических диаминов-1,3-бис(4-аминофенокси) бензола, диаминодифенилоксида, содержащие «шарнирные» оксидные группы в цепи, и в качестве ацилирующего компонента использованы диангидриды бутан тетракарбоновой кислоты, бицикло-(2,2,2)-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты, трицикло-(4,2,1^{1,6}0^{2,5})-нонан-3,4-диметил-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты. Исследованы физико-химические, электрические и термические свойства синтезированных полиимидов, которые отличаются термопластичностью в интервале от 180 до 250 °С и температурой разложения 335–390 °С. Полиимиды относятся к разряду среднечастотных диэлектриков, что позволяет рекомендовать их в качестве электроизоляционных материалов.

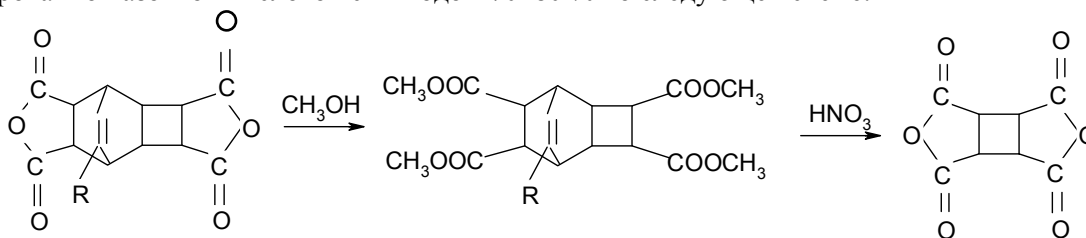
Ключевые слова: полиимиды, синтез, физико-химические, электрические и термические свойства, термопластичность.

Известно, что полиимиды (ПИ) обладают высокой термической и термоокислительной стойкостью, химической устойчивостью, стабильностью к проникающей радиации, механической прочностью, диэлектрическими и другими ценными свойствами, благодаря которым интерес к этому классу полимеров не ослабевает и в настоящее время [1, 2]. Анализ литературных данных показывает, что наиболее реакционноспособными диенофилами являются соединения с двойной связью, типа малеинового ангидрида. Из широкого круга аддендов, используемых в диеновой конденсации, наибольшие возможности для синтеза ангидридов различных поликарбоновых кислот дает использование малеинового ангидрида, его замещенных и некоторых диенов циклического или цепного строения. Особый интерес представляют реакции циклоприсоединения диенофилов с образованием диангидридов алициклических и алифатических тетракарбоновых кислот [3].

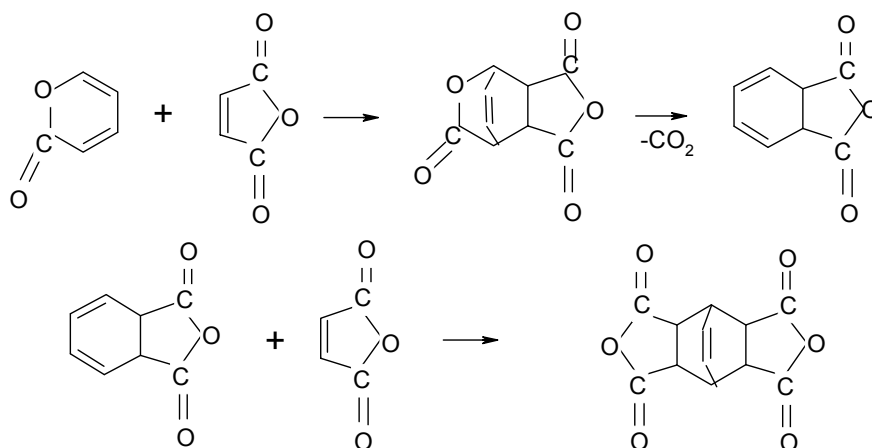
В настоящей работе авторами предложен синтез алициклических и циклоалифатических полиимидов, на основе которых возможно получение высокомолекулярных растворимых полимеров с комплексом ценных физико-механических свойств. Наличие в полиимидной структуре алициклических и алифатических фрагментов придает полимерам термопластичность, растворимость, текучесть, что является важным преимуществом при технологической переработке, по сравнению с промышленными образцами полигетероциклов.

Авторами статьи получены полиимиды при полиацилировании ароматических диаминов-1,3-бис(4-аминофенокси)бензола (ДАФБ), диаминодифенилоксида (ДАДФО), содержащие «шарнирные» оксидные группы в цепи, и в качестве ацилирующего компонента использованы диангидриды бутантетракарбоновой кислоты (ДБТКК), бицикло-(2,2,2)-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты (ДБОТКК), трицикло-(4,2,1^{1,6}0^{2,5})-нонан-3,4-диметил-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты (ДТНДМТКК).

ДБТКК получается при окислении диангидридов трициклодеценттетракарбоновых кислот концентрированной азотной кислотой с выходом 70–80 % по следующей схеме:

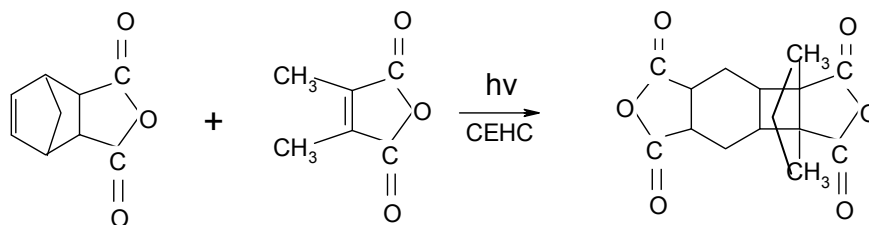


Одним из представителей алициклических соединений является бицикло-(2,2,2)-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновая кислота, получаемая поликонденсацией α -пирона с малеиновым ангидридом в дибутилфталате по схеме:



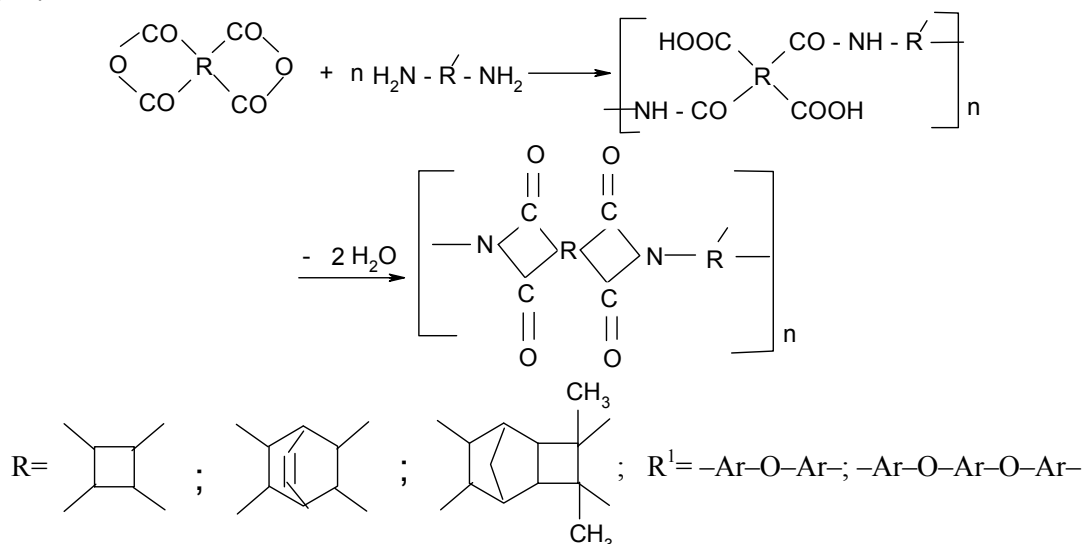
Наиболее доступным сырьем для производства α -пирона является изодегидроацетоновая кислота, которую в промышленности получают из ацетоуксусного эфира.

ДТНДМТКК получали путем фотоиницированного циклоприсоединения диметилмалеинового ангидрида к ангидриду бицикло-(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты по схеме:



Выход диангирида составил 50–56 % после 30 ч облучения на солнце в кварцевом пирексовом реакторе. Возможность использования энергии солнца (УФ-спектр) для реакции фотоциклоприсоединения открывает большие перспективы для производства алициклических диангидридов в Казахстане. Строение и стереохимия фотоаддукта доказаны физическими и химическими исследованиями. Очищенный перекристаллизацией из ацетона аддукт плавится при температуре 316–318 °С.

На основе синтезированных диангидридов и различных алифатических и ароматических диаминов получены полиамидокислоты (ПАК), которые синтезировали одностадийным и двухстадийным способами.



Для полиамидокислот найдены оптимальные условия их синтеза: наибольшие величины приведенной вязкости ПАК получаются при температурах 30–35 °С, оптимальными концентрациями мономеров в реакционном сосуде являются 25–30 масс.% при продолжительности реакции 100–120 мин.

Одностадийную поликонденсацию осуществляли в апротонных растворителях амидного типа — диметилформамиде (ДМФА), диметилацетамиде (ДМАА) и диметилсульфоксиде (ДМСО) с катализаторами триметил-, триэтиламино. Наибольшие значения приведенной вязкости ПАК получаются в ДМСО.

Влияние природы растворителя, передающегося через его взаимодействие с реагентами, может быть обусловлено как неспецифической сольватацией за счет электростатического взаимодействия, определяемого величиной диэлектрической проницаемости растворителя, так и специфической сольватацией, связанной с его основностью [4]. В N-метил-2-пирролидоне (МП), имеющем циклическое строение, >C=O-группа менее экранирована по сравнению с другими амидными растворителями, поэтому для МП характерно активное вступление в сильное специфическое взаимодействие с макромолекулами ПАК с образованием водородных связей. Это объясняет меньшие значения приведенной вязкости полиаминокислот в данном растворителе. Далее, исходя из основности и уменьшения силы специфического взаимодействия с указанными компонентами, идут ДМФА, ДМАА, ДМСО.

Полученные нами результаты находятся в соответствии с другими исследованиями [5], подтверждающими лучшую растворяющую способность исходных мономеров и образующихся высокомолекулярных соединений в ДМСО.

Важным фактором, определяющим свойства образующихся ПАК, является температура. Проведенные исследования позволяют установить, что с наибольшей молекулярной массой предполимеры образуются в интервале температур 25–40 °С. Понижение температуры вызывает уменьшение растворимости исходных мономеров, что приводит к формированию макромолекул с высокой вязкостью. Повышение температуры выше оптимального значения вызывает смещение равновесия в сторону образования низкомолекулярных продуктов [6].

Для получения форполимеров с более высокими вязкостными характеристиками необходим подбор оптимальных концентраций реагирующих веществ. Изучение влияния концентрации реагентов на величину $\eta_{пр}$ показало, что с более высокими вязкостными характеристиками ПАК образуются при 20–30 масс. %, что определяется как растворимостью исходных мономеров, так и стерическим влиянием заместителей. Уменьшение молекулярной массы преполимеров с изменением концентрации мономеров в реакционном растворе обусловлено диффузионным фактором, особенно в случае концентрированных растворов, когда резкое возрастание вязкости реакционной среды затрудняет диффузию участвующих в реакции роста макромолекул функциональных групп.

В таблице 1 приведены величины приведенной вязкости ПАК.

Т а б л и ц а 1

Величины приведенной вязкости ПАК в зависимости от природы диаминной и диангидридной составляющих и способа получения

Диангидрид	[η] дл/г ДАФБ		[η] дл/г ДАДФО	
	Двухстадийный	Одностадийный	Двухстадийный	Одностадийный
ДБТКК	0,86	1,70	0,56	1,40
ДБОТКК	0,92	1,90	0,76	1,58
ДТОТКК	0,88	1,96	0,70	1,50

Исследование влияния на приведенную вязкость ПАК природы диаминной составляющей позволило установить, что с большей молекулярной массой образуются форполимеры на основе ароматических диаминов. Значения приведенной вязкости ПАК, полученных в оптимальных условиях в ДМСО, в зависимости от строения исходных мономеров, форполимеры с максимальными выходами и оптимальными значениями $\eta_{пр}$ образуются при температурах 25–40 °С, при эквимолярном соотношении мономеров и их общей концентрации в реакционном растворе, равной 20–30 масс.%. Причем образование ПАК в случае диангидридов и ароматических диаминов завершается за 1,5–3,0 ч. Высокие значения $\eta_{пр}$ достигаются тщательной очисткой исходных мономеров и строгого соблюдения эквивалентности реагентов.

Превращение полиаминокислот в полиимиды осуществляли путем термической твердофазной циклодегидратации. Полнота завершения реакции твердофазной имидизации определяет свойства конечных полимеров, в связи с чем изучение этого процесса с целью подбора оптимальных условий представляет важную задачу. Реакция циклодегидратации синтезированных ПАК исследовалась ме-

тодом ИК-спектроскопии в интервале температур 180–200 °С, по изменению интенсивности полосы поглощения 1380 см^{-1} , ответственной за колебания связи С–N имидного цикла.

Кинетику реакции полициклизации изучали по изменению концентрации имидных циклов. Полноту образования имидного цикла определяли методом ИК-спектроскопии. Изучение реакции имидизации показало, что кинетические кривые имеют предельный характер и константа скорости реакции, рассчитанная по кинетическому уравнению необратимой реакции первого порядка, является функцией степени завершенности процесса. По мере повышения температуры термообработки константы скорости увеличиваются. Поздние стадии процесса характеризуются монотонным уменьшением константы, что свидетельствует о практическом прекращении реакции.

На основании анализа термографических кривых была дана оценка термической устойчивости синтезированных полиимидов. При этом показано, что, в зависимости от природы диаминной составляющей, полиимиды устойчивы на воздухе в интервале температур от 335 до 390 °С и температурой размягчения 180–250 °С. Исследование термомеханических свойств показало, что синтезированные полиимиды являются термопластичными, их температуры размягчения представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Термомеханические свойства полиимидов в зависимости от природы диамина и диангирида

Диангидрид	ДАФБ		ДАДФО	
	$T_{\text{разм.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{н.р.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{разм.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{н.р.}}, ^\circ\text{C}$
ДБТКК	180	350	180	340
ДБОТКК	210	370	210	350
ДТОТКК	220	390	230	380

Полученные полиимиды отличаются хорошей растворимостью в апротонных полярных растворителях. Хорошая растворимость ПИ, полученных из указанных мономеров, объясняется гибкостью и снижением жесткости макромолекул.

Были изучены некоторые физико-механические и электрические свойства пленок на основе синтезированных полимеров.

Установлено, что новые алициклические ПИ характеризуются повышенной эластичностью, высокой прочностью на разрыв. Так, удлинение при разрыве полиимидных пленок достигает 30–45 %, прочность на разрыв составляет 130–180 МПа. По электрическим свойствам синтезированные полиимиды относятся к разряду среднечастотных диэлектриков, что позволяет рекомендовать их в качестве электроизоляционных материалов. Новые алициклические ПИ характеризуются растворимостью в доступных растворителях, гидролитической стабильностью, хорошими пленкообразующими свойствами, эластичностью, высокой термической устойчивостью, термопластичностью, что определяет перспективность этих полимеров.

Выводы

Синтезированы новые арил-алициклические полиимиды при полиацилировании ароматических диаминов 1,3-бис(4-аминофеноксид)бензола, диаминодифенилоксида, содержащих «шарнирные» оксидные группы в цепи, ацилирующими компонентами — диангиридами кислот: бутантетракарбоновой, бицикло-(2,2,2)-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой, трицикло-(4,2,1^{1,6,2,5})-нонан-3,4-диметил-3,4,7,8-тетракарбоновой.

Найдены оптимальные условия получения полиимидов со значениями характеристической вязкости 0,90–1,96 дл/г. Исследованы физико-химические, электрические и термические свойства синтезированных полиимидов. Показано, что эти полиимиды отличаются термопластичностью в интервале от 180 до 220 °С, обладают термостойкостью и не разлагаются при нагревании на воздухе до температур 345–390 °С, а наличие оксидных групп в структуре полимеров способствует повышению растворимости в широкодоступных растворителях.

Список литературы

1 Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Алмабеков О.А., Бекмагамбетова К.Х. Галогенсодержащие полиимиды. — Алматы: Эверо, 2004. — С. 94.

- 2 Жубанов Б.А., Алмабеков О.А., Шпильман Н.Ю. Синтез и исследование мономеров и полимеров. — Алматы: Наука, 1983. — Т. 68. — С. 59.
- 3 Жубанов Б.А., Алмабекова А.А., Нурсултанов М., Алмабеков О.А., Шпильман Н.Ю., Кусаинова А.К. Одностадийный синтез гибкоцепных арил-алициклических полиимидов // Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической инженерии: Материалы междунар. симпозиума. — Алматы: Изд-во КазНТУ, 2013. — С. 74–76.
- 4 Жубанов Б.А., Алмабекова А.А., Нурсултанов М., Алмабеков О.А., Ибрашева Р.К., Кусаинова А.К. Закономерности синтеза полиимидов на основе диангидридов бутантетракарбоновых кислот // Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической инженерии: Материалы междунар. симпозиума. — Алматы: Изд-во КазНТУ, 2013. — С. 72–74.
- 5 Жубанов Б.А., Алмабеков О.А., Садыков Б.Б., Козыбаев К.О. Синтез и исследование мономеров и полимеров. — Алматы, 1985. — Т. 63. — С. 72.
- 6 Жубанов Б.А., Архипова И.А., Алмабеков О.А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. — Алма-Ата: Наука, 1979. — С. 54.

О.А.Алмабеков, А.А.Алмабекова, А.К.Құсайынова, Е.М.Имашев

Арил-алициклді құрылысты полиимидтер

Мақалада құрамында тізбекті «шарнирлы» оксидтік топтары бар ароматикалық диаминдерді — 1,3-бис(4-аминофенокси) бензолдың, диаминодифенилоксидтың ацилдеуші компоненттері ретінде бутантетракарбон қышқылының, бицикло-(2,2,2)-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбон қышқылының, үшцикло-(4,2,1^{1,6}0^{2,5})-нонан-3,4-диметил-3,4,7,8-тетракарбонқышқылының диангидридтерін қолданып, жаңа арил-алициклді полиимидтерін алуына қалыпты жағдайлары зерттелген. Полиимидтердің физика-химиялық, электрлік және термиялық қасиеттері анықталды. Полиимидтер 180 °С-дан 250 °С-ға температураға дейін термопластикалық қасиеттерін сақтайды және 335–390 °С температуралар арлығында термотұрақты болады. Полиимидтер диэлектрлік қатарына жатады, сондықтан оларды электроқшалау бұйымдар ретінде қолдануға болады.

O.A.Almabekov, A.A.Almabekova, A.K.Kusainova, E.M.Imashev

Polyimides of aryl-alicyclic structure

Working optimal conditions of synthesis of new aryl-alicyclic polyimides of aromatic diamines with poliatsilirovaniy -1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene diaminodifeniloksida containing «hinge» oxide groups in the chain, and as the acylating component used butane tetracarboxylic acid dianhydrides bicyclo (2,2,2) oct-7-ene, 2,3,5,6-tetracarboxylic acid tricyclo(4,2,1^{1,6}0^{2,5}) nonane, 3,4-dimethyl-3,4,7,8-tetracarboxylic acid. Studied physico-chemical, electrical and thermal properties of the synthesized polyimides, which differ in the range of thermal plasticity 180 °C to 250 °C and decomposition temperature 335–390 °C. Polyimides are classified as mid-dielectrics that can recommend them as electrical insulating materials.

References

- 1 Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Almabekov O.A., Bekmagambetova K.Kh. *Halogen-containing polyimides*, Almaty: Avery, 2004, p. 94.
- 2 Zhubanov B.A., Almabekov O.A., Szpilman N.Yu. *Synthesis and study of the monomers and polymers*, Almaty: Nauka, 1983, 68, p. 59.
- 3 Zhubanov B.A., Almabekova A.A., Nursultanov M., Almabekov O.A., Spielman N.Yu., Kusainova A.K. *Contemporary issues in higher education and research in the field of chemistry and chemical engineering*: Proceedings of the International Symposium, Almaty: KazNTU Publ., 2013, May, 30–31, p. 74–76.
- 4 Zhubanov B.A., Almabekova A.A., Nursultanov M., Almabekov O.A., Ibrasheva R.K., Kusainova A.K. *Contemporary issues in higher education and research in the field of chemistry and chemical engineering*: Proceedings of the International Symposium, Almaty: KazNTU Publ., 2013, May 30–31, p. 72–74.
- 5 Zhubanov B.A., Almabekov O.A., Sadykov B.B., Kozybaev K.O. *Synthesis and study of the monomers and polymers*, Almaty, 1985, 63, p. 72.
- 6 Zhubanov B.A., Arkhipova I.A., Almabekov O.A. *New heat-resistant heterocyclic polymers*, Alma-Ata: Nauka, 1979, 252 p.

L.K.Salkeyeva¹, G.T.Khassenova¹, Gerd-Volker Rösenthaler², Ye.K.Tayshibekova¹,
Ye.V.Minayeva¹, A.A.Zhortarova¹, L.M.Sugralina¹, Ye.T.Sagatov¹, A.K.Salkeyeva³

¹Ye.A.Buketov Karaganda State University;

²Jacobs University, Bremen, Germany;

³Karaganda State Technical University

(E-mail: lsalkeyeva@mail.ru)

Heterocyclic flame retardants for rubber based on glycoluril and its derivatives

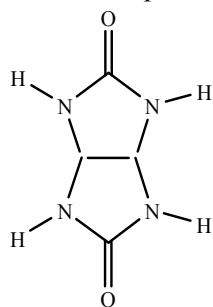
This article was first proposed to glycoluril and its derivatives as flame retardants for rubbers. The effect of flame retardants on mechanical properties of rubbers was studied. The degree of fire protection was determined. It was shown that the addition of rubber to tetra-N-methylolglycoluril with a synergistic blend of flame retardants had an excellent degree of fire protection in comparison with a series of fire resistant rubbers.

Key words: flame retardants, glycoluril, tetra-N-chloroglycoluril, tetra-N-methylolglycoluril, vulcanization and scorching.

Modern technological progress is impossible without extensive use of polymeric materials in various industries. Significant deterrent to the introduction of a variety of polymeric materials is their fire danger caused by flammability. At present time, the basic method of effective deceleration of combustion processes is the use of special additives such as flame retardants. Search for new additives that are highly effective at flame retardant action with absence of toxicity and adverse effect on the properties of the material, is a very urgent task [1].

Currently, urea derivatives are the most widespread among the nitrogen-containing heterocyclic flame retardants [2]. These compounds slow down combustion forming a voluminous polymer protective layer, thereby insulating the material from the heat source or heat. Such property can be further improved by adding substances with a synergistic action [3].

Bicyclic bisureas which include glycoluril and its derivatives attract the attention of chemists due to their use in pharmacology and various industries.



2,4,6,8-Tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione (glycoluril) and its derivatives were chosen as the objects of the study to be tested as heterocyclic flame retardants. Rubbers based on synthetic isoprene rubber and synthetic vinyl rubber used as samples for research on fire resistance.

Because of the large variety of grades of rubber and rubber formulations direct transfer of data to a determined rubber compounding is not possible and the final decision on the effectiveness of certain flame retardants in each case is possible after the experiment [4].

The studied rubber composition consisted of the following components: rubber, zinc white, carbon black grade P-324, sulfur, sulfenamide C, magnesium oxide, zinc stearate, naphthame-2, diaphene, N-nitrosodiphenylamine, chloroparaffin-70, antimony trioxide, zinc borate, aluminum hydroxide.

As a reference, in this work, we used an extinguishant formulation which consists of 41 parts by weight of chloroparaffin-70 (CP-70), 10 parts by weight of antimony trioxide and 20 parts by weight of zinc borate and 20 parts by weight of aluminum hydroxide.

The total burning time of 6 samples of reference fire resistant rubber (rings) is 1.0 s (0.6 s-max) (Table 1). According to the curve of vulcanization the induction period of vulcanization is 9 minutes and the optimum of curing is 38 minutes. Referring to the scorch curve the scorch process time is more than 40 minutes, and a viscosity is in the range of 57 Mooney units (Fig. 1, Table 2).

Manufacture of the studied rubber compounds was carried out on rollers. Vulcanization of the samples was carried out in press.

In the rubber formulation # 1 it was used the synergistic mixture of flame retardants which includes 5 parts by weight of glycoluril together with 41 parts by weight of CP-70, 10 parts by weight of antimony tri-

oxide and 20 parts by weight of zinc borate and 20 parts by weight of aluminum hydroxide. These weight ratios of the studied flame retardant and inhibitors-synergists will be used in further formulations.

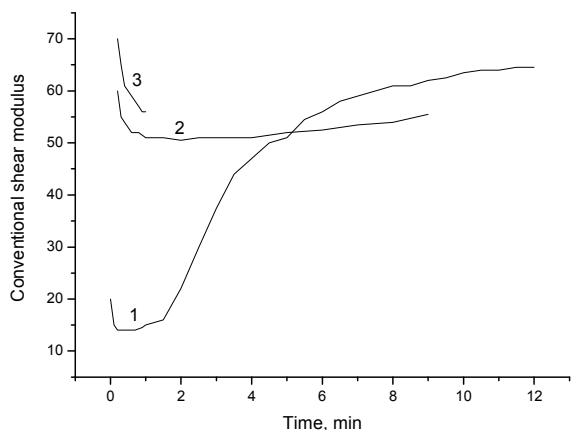


Figure 1. Kinetic curves of vulcanization and scorching, a viscosity curve of standard rubber of TG grade

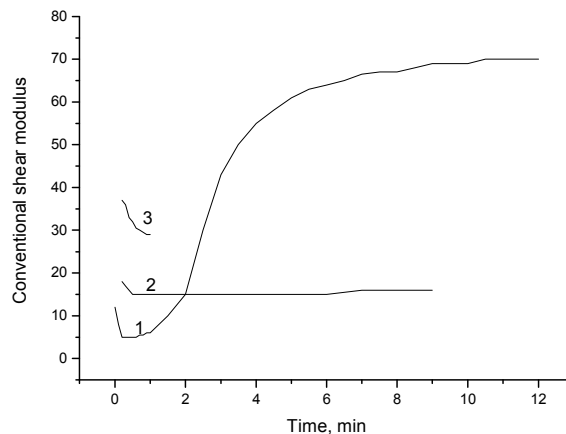


Figure 2. Kinetic curves of vulcanization (1), scorching of the rubber composition (2) and the viscosity (3) established according to the formulation #1

As a result, the total burning time for the 6 samples was 1.0; 1.0; 0.8; 0.8; 1.0 — 5.6 s (1.0 s-max.) overall (Table 1). It should be noted the positive impact of the additive on the stress-strain tensile properties, but there is a slight increase in the volume loss by abrasion (Fig. 2, Table 3).

Table 1

The results of the fire tests of the studied rubber samples

Formulation	Combustion (ring), s
Rate	18–5 max
FR Series	1,0–0,6 max
№ 1	5,6–1,0 max
№ 2	4,4–1,0 max
№ 3	1,0–0,4 max

Table 2

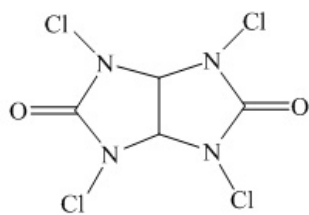
Characteristics of the vulcanization process of the studied rubbers

Formulation	Induction period, min	Optimum, min	Time of scorching, min	Viscosity, Mooney units
FR Series	9	38	>40	57
№ 1	8	31	>40	29
№ 2	7	42	30	27
№ 3	9	35	>40	29

Table 3

Physical and mechanical properties of the test for fire resistance of rubbers

Formulation	Tensile strength, MPa	Elongation at break, %	Volume loss by abrasion, mm	Hardness on Shore units A
Rate	≥14,7	≥350	≤200	55–70
Series	13,5	490	199	71
№ 1	13,7	540	243	62
№ 2	13,5	570	263	61
№ 3	11,5	450	230	65



Halogenated triazine and heptazine derivatives are promising flame retardants to reduce the flammability of heat-resistant rubbers based on ethylene-propylene rubber. In this work tetrachloroglycoluril was proposed as potential nitrogen-, halogen-containing flame retardant and was inducted as 5 parts by weight into the formulation #2.

Fixed fire extinguishing time is 1.0 s, 0.6 s, 0.8 s, 1.0 s, 0.6 s, 0.4 s, -4.4 s (1.0 s-max.) overall (Table 1). There is a slight deviation from the norm for conventional tensile strength (Table 3).

According to the graph (Fig. 3), which shows the kinetic curves of vulcanization, the vulcanization optimum value is 42 minutes, the scorch time is 30 minutes, the induction period of vulcanization is 7 minutes. Based on the optimum value the reducing of the vulcanization rate is proposed.

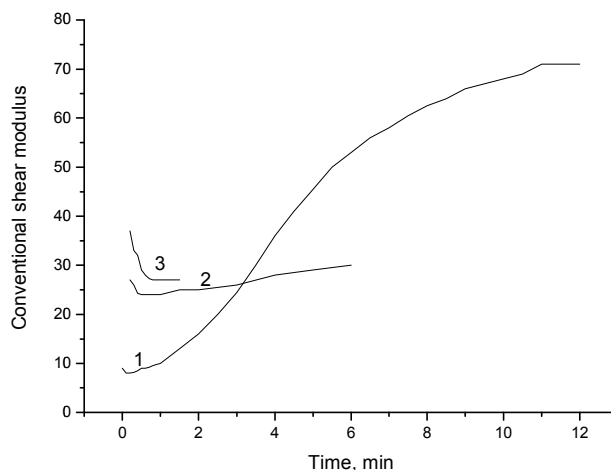
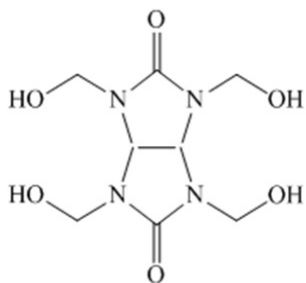


Figure 3. Vulcanization kinetics curves (1), the scorching of the rubber composition (2) and the viscosity (3) established according to the formulation #2

Being a glycoluril derivative, tetra-N-methylglycoluril was proposed as a potential flame retardant. Currently, this compound is preferably used as an effective stabilizer for natural or synthetic polymer products.

Possibility of using 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione (tetramethylglycoluril) as a flame retardant additive is due to several reasons. From the literature it is known the use of glycoluril-formaldehyde resins as flame retardants in the manufacture of polyurethanes. It should be noted that the structure of tetramethylglycoluril contains hydroxyl groups which makes it similar to the polyols which are used as flame retardant additives capable of forming a protective intumescent coating on the surface of polymeric materials.



During the test tetra-N-methylglycoluril was added to the rubber composition in 5 parts by weight together with 41 parts by weight of CP-70, 10 parts by weight of antimony trioxide and 20 parts by weight of zinc borate and 20 parts by weight of aluminum hydroxide. Fixed fire extinguishing time is: 0.0 s; 0.2 s; 0.0 s; 0.4 s; 0.4 s; 0.0 s -1s (0.4 s-max.) overall (Table 1). Rubber with the addition of tetramethylglycoluril has an excellent degree of fire protection and it is virtually non-combustible. However, this additive is not well diverges in the rubber composition mixture which is a significant disadvantage, as there is a slight deviation from the norm for conventional tensile strength (Table 3).

According to the graph (Fig. 4), which shows the kinetic curves of vulcanization, vulcanization optimum value is 35 minutes, the scorch time exceeds 40 minutes, the induction period of vulcanization is 9 minutes. Based on the vulcanization parameters it can be found the sufficient duration of the induction period during which a plastic condition persists without scorching.

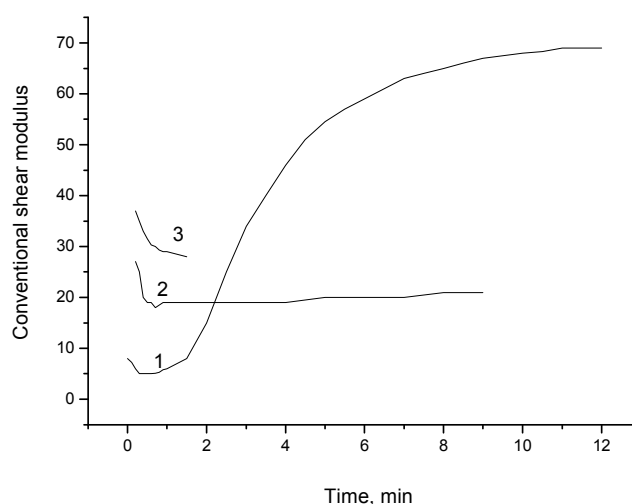


Figure 4. Kinetic curves vulcanization (1) scorching of the rubber composition (2) and the viscosity (3) established according to the formulation #3

Synergistic mixture of flame retardants which included antimony trioxide, chloroparaffin-70, aluminum hydroxide and zinc borate, attached to synthetic rubber isoprene and synthetic vinyl rubber, makes the rubber samples inflammable. Rubbers containing glycoluril and tetrachlorglycoluril showed relatively lower degree of fire resistance. However, it is known that some glycoluril derivatives are capable to retard the burning of chemical fibers, i.e. a negative result in the application of these synergistic mixtures for rubber can not be indicative of the absence of flame-retardant properties. It should be noted a positive impact of glycoluril on the stress-strain properties of rubbers. Introduction of tetra-N-methylolglycoluril resulted in higher degree of fire resistance even in comparison with the reference rubber which is virtually nonflammable. However, this additive disperses in the rubber mixture not well enough.

According to the conclusive data, the bicyclic bisureas derivatives in general have demonstrated satisfactory results regarding physical and mechanical properties of rubber as a whole. Noteworthy is the absence of negative effects on curing parameters. Rubber with the addition of tetra-N-methylolglycoluril has the best fire resistance among the tested rubber samples based on SIR-3 and SVR.

Physical and mechanical methods of testing of rubber samples

State Standard 270–75 «Rubber. The method of determining the elastic and strength properties at tensile» 23509–79 «Rubber. The method for the determination of abrasion resistance when sliding on renewable surface». The standard is widely used in assessing the quality of rubbers.

State Standard 263–75 «Rubber. Determination of hardness on Shore A. «The kinetics of vulcanization by rheometer «Monsanto» at temperatures 151.120 and 100 °C according to State Standard 10722–76.

Research on fire protection of rubber samples of different formulations was carried out according to State Standard 12.1.044–89. Rubber belts are considered to have passed the test if the decay time of the samples does not exceed the standard values and their re-ignition does not occur when blowing.

References

- 1 Халтуринский Н.А., Рудакова Т.А. Физические аспекты горения полимеров и механизм действия ингибиторов // Химическая физика. — 2008. — Т. 27, № 6. — С. 71–82.
- 2 Day A.I., Arnold A.P., Blanch R.J. // B. J. Org. Chem. — 2001. — № 66. — P. 8094.
- 3 Zaikov G.E. Low Flammability Polymeric Materials // Polymer News. — July, 2005. — Vol. 30, № 7, Plinbu. — P. 216.
- 4 Дук Дж.С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / Под ред. В.А.Шершнева. — СПб.: НОТ, 2010. — 620 с.

Л.Қ.Сәлкеева, Г.Т.Хасенова, Герд-Фолькер Рошенталлер, Е.К.Тайшибекова,
Е.В.Минаева, А.А.Жортарова, Л.М.Сугралина, Е.Т.Сағатов, А.Қ.Сәлкеева

Гликолурил және оның туындыларының негізінде резекке арналған гетероциклді антипирендер

Мақалада ең алғашқы рет гликолурилдер мен оның резекке арналған антипирендер ретінде қолданылатын туындылары ұсынылған. Резекелердің механикалық қасиетіне зерттеліп отырған, отқа қарсы қоспалардың әсері зерттелген, сондай-ақ олардың отқа қарсы тұру дәрежесі анықталды. Авторлармен көрсетілгендей, сериялық қиын жанғыш резекке қарағанда, тетраметилолгликолурил қосылған резекке синергидік қоспа антипирендермен бірлесіп, жоғары отқа қарсы тұру қасиетіне ие.

Л.К.Салькеева, Г.Т.Хасенова, Герд-Фолькер Рошенталлер, Е.К.Тайшибекова,
Е.В.Минаева, А.А.Жортарова, Л.М.Сугралина, Е.Т.Сағатов, А.К.Салькеева

Гетероциклические антипирены для резин на основе гликолурила и его производных

В статье впервые были предложены гликолурил и его производные в качестве антипиренов для резин. Изучено влияние исследуемых огнезащитных добавок на механические свойства резин, а также была определена степень их огнезащиты. Авторами показано, что резина с добавлением тетраметилолгликолурила совместно с синергической смесью антипиренов обладает превосходной степенью огнезащиты в сравнении с серийной трудногорючей резиной.

References

- 1 Haulturinsky N.A., Rudakova T.A. *Chemical Physics*, 2008, 27, 6, p. 71–82.
- 2 Day A.I., Arnold A.P., Blanch R.J. *B. J. Org. Chem.*, 2001, 66, p. 8094.
- 3 Zaikov G.E. *Polymer News*, July, 2005, 30, 7, Plinbu, p. 216.
- 4 Dick J.S. *Rubber technology: recipe construction and tests*, Ed. by V.A.Shershenev, St. Petersburg: NOT, 2010, 620 p.

UDC 544.021; 664.8.022.6

R.S.Alibekov, A.A.Utebaeva

M.Auezov' South Kazakhstan State University, Shymkent
(E-mail: ralibekov@hotmail.com)

Physicochemical research of macro- and microelements composition of tomato juice with various additives

The role of micronutrients for human organism is considered in the article. An inadequate diet and deficiency of macro- and microelements are the reasons of various kinds of illnesses. Obtained research results show that tomato juice enriched by greenery additives and with pectin has useful minerals. By physicochemical research methods, particularly Mass-spectrometry and Scanning Electron Microscope (were discovered) has been found new information about the macro- and microelements compositions of raw components grown in the South Kazakhstan region: tomatoes, dill, parsley and celery.

Key words: macro- and microelements, tomato juice, greenery, functional foodstuff, pectin, physical-chemical research.

Introduction

Nowadays at the demographic growth of the world population, a demand in ensuring of a balanced diet increases and at the deterioration of environment appears one of the relevant issues — a protection of human health and development the new functional foods. Such functional products should include natural juices, nectars and other fruit-vegetable canned products. Due to the development of new recipes of foodstuff for functional purpose by using the natural plants is one of the promising directions in the prevention and treatment of various diseases. Among such treatment-and-prophylactic plants can be distinguished: tomatoes, different types of greenery and pectin [1, 2].

Deficiency in the diet of essential proteins, vitamins, macro- and microelements, dietary fibers will form the risk factors of a large number of common chronic diseases. It reduces the functional activity of immune system, greatly increases the probability of development of hard curable diseases, also reduced immunity and protective potential of the body in relation to adverse environmental factors. In this regard, the solution of the urgent problem — the formation of the healthy population, connected with a necessity of creation the functional, medical-preventive food products, systematic method that not only improves the course of physiological processes in the organism and strengthens the human health [1].

The natural canned juices contain all the necessary chemical elements and available during a full year. So, for maintaining a healthy organism is recommended daily intake about 200 ml of natural juices. Unfortunately, the level of consumption of juice-containing beverages per capita in the Kazakhstan is below the average of developed countries. However, the assortment of offered local fruit-and-vegetable canned production not sufficiently corresponds to the consumer's demand and requires the creation of new recipes of treatment-prophylactic food products.

Tomato juice is very rich in potassium, magnesium, zinc, iron contains some other elements. The presence of vitamin C in tomato juice improves the immune system and strengthens the human organism. All types of greenery are rich in macro — and microelements that are very important for balanced diet. Dill, celery and parsley easily digested by human and are widely used in herbal medicine and in many culinary reci-

pes. Fiber of pectin has a unique sorption properties and ion selective activity to the allocation of heavy metals and toxins from the organism of the patient [3].

Thus, in the presented work a special value has the development of functional food products based on the local vegetative raw material with treatment-prophylactic properties. Minerals are essential micronutrients for the human body. They take place in the cytoplasm and biological processes, and provide constancy of osmotic pressure that is important for the normal vital activity of cells and tissues. Micro elements are considered essential, in their lack or absence the normal body activity is broken.

At small intake of minerals, the human body functions are on the verge of survival. This is due to the lower activity of enzymes and cofactors that includes this element, and vice versa in the case of the element dose increasing occurs the toxic effect, then in the result probably will be a fatal outcome [4].

Long-term shortage or surplus in the diet of some mineral substances leads to metabolic violation of proteins, carbohydrates, fats, vitamins, water and development of appropriate disease. Table 1 shows the deficiency of several chemical elements in the human body [1].

Table 1

Consequences of the deficiency of basic macro- and micro-elements in the human organism

Macroelements	Ca	Violation of the growth and strengthening of skeleton: in children develop rickets and osteoporosis in adults; restlessness, muscle spasms
	Na	deficiency or excess appear violations of the cardiovascular system, disorders of kidney and water-salt metabolism, diabetes mellitus
	Mg	Insomnia, muscle spasms, kidney stones, migraine, physical and mental fatigue, nervousness, pain in the joints
	K	Deficiency or excess appear violations of the cardiac muscles, drowsiness, decreased blood pressure
	P	Thyroid disease, inadequate work of the brain, depression, loss of appetite, reduced immunity, osteoporosis
Microelements	Fe	Anemia, impaired immune system, heart attack, hair loss
	Zn	Slowdown, disorders of the nervous system, the skin damage
	Cu	Secondary anemia, violation of the activity of liver, the weakness of the arteries
	Mn	Anemia, infertility, growth impairment skeleton
	Cr	Symptoms of diabetes
	Co	Pernicious anemia
	Ni	Depression, dermatitis
	Mo	Slowed cell growth, the tendency to tooth decay
	Se	Weakness of the heart muscle stress and disease, cardiomyopathy

Materials and methods

Research objects: As the objects of the research were selected: ripe red tomatoes, various kinds of greenery: dill, parsley, celery, also beet and citrus pectins. In the preparation of tomato juice were used domestic tomatoes and greenery that have grown in the South Kazakhstan region. Comparative analyses were considered in relation to the tomato juice «Pesnya Leta (Summer Story)» product of the JSC «Ecoproductgroup» of South Kazakhstan region.

The content of mineral substances in tomato juice was determined by the method of Mass-spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) and using a Scanning Electron Microscope (SEM). The method of mass-spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) allows defining a number of metals and several non-metals at concentrations up to 10^{-10} %, i.e. one particle of 10^{12} , with the atomic mass from 7 to 250, i.e. from Li to U elements. It is able to determine the content of nanograms per liter to 10 to 100 milligrams per liter. The method is based on using of the inductive-connected plasma, as a source of ions and mass spectrometer for their separation and detection in an argon atmosphere.

Unlike atomic absorption spectroscopy, defining only one element, ICP-MS can identify all elements simultaneously, which allows to considerably speed up the process of measurement [5].

Scanning electron microscope (SEM) allows observing the subtle features of using micro analyzing of chemical composition, and the details of the structure of micro-objects on the atomic and molecular level. It can also to receive the image of object surface with a high (up to 0.4 nm) spatial resolution, also information about the composition, structure and some other properties of the surface layers. SEM has a great depth of

focus that allows observing the three-dimensional image of the structure with the possibility of its qualitative evaluation [6, 7].

Preparation of ash samples for the analysis of the chemical composition were performed according to the SS 26929–94 (State standard) [8]. The method of dry mineralization is based on full decomposition of organic substances by combustion of the sample in an electric stove at a controlled temperature of 450–500 °C.

Results and discussion

In the Table 2 is shown the data of chemical composition of ash of tomato juice that obtained by SEM (Scanning Electron Microscope).

Table 2

Microelement composition of the ash of tomato juice by SEM

Elements	№ 1 Tomato juice, %	№ 2 Tomato juice with juice of greenery, %	№ 3 Tomato juice with fresh chopped greenery %	№ 4 Tomato juice with dry chopped greenery, %	№ 5 Tomato juice with dry chopped greenery and with sugar beet pectin, %	№ 6 Tomato juice «Pesnya Leto» of JCS «Ecoproductgroup», %
Na	1.52	0.90	1.62	1.61	1.38	22.05
Mg	2.42	1.92	2.69	2.41	2.16	1.59
Si	0	0.07	0.09	0	0	0.45
P	3.74	4.13	2.64	3.55	3.85	1.12
S	2.25	1.57	2.54	2.53	2.32	0.38
Cl	6.30	8.18	7.69	6.02	6.52	38.29
K	52.52	55.76	52.35	50.60	53.18	15.62
Ca	2.77	1.52	2.12	3.33	2.64	1.46
Zn	1.58	–	–	2.99	1.32	
Fe	0.32	0.48	2.18	–	–	0,10

The obtained analyses are presented in the figures 1–6:

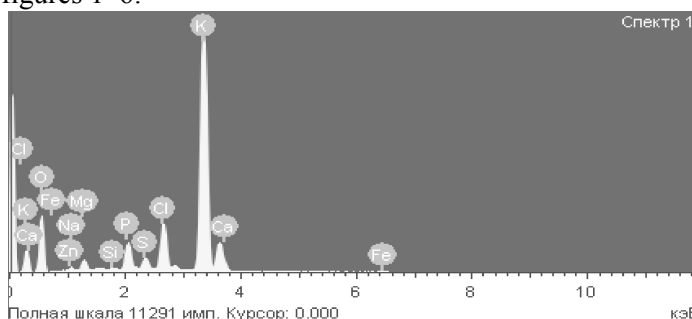
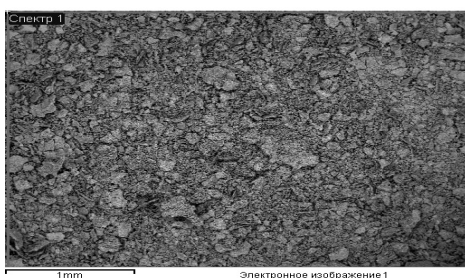


Figure 1. Sample № 1, Tomato juice

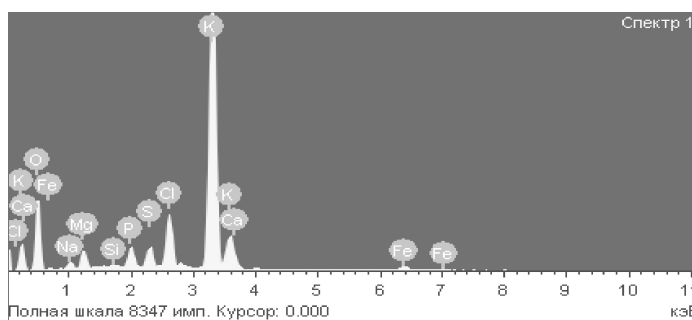
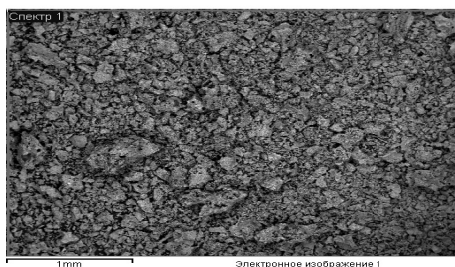


Figure 2. Sample № 2, Tomato juice with juice of greenery

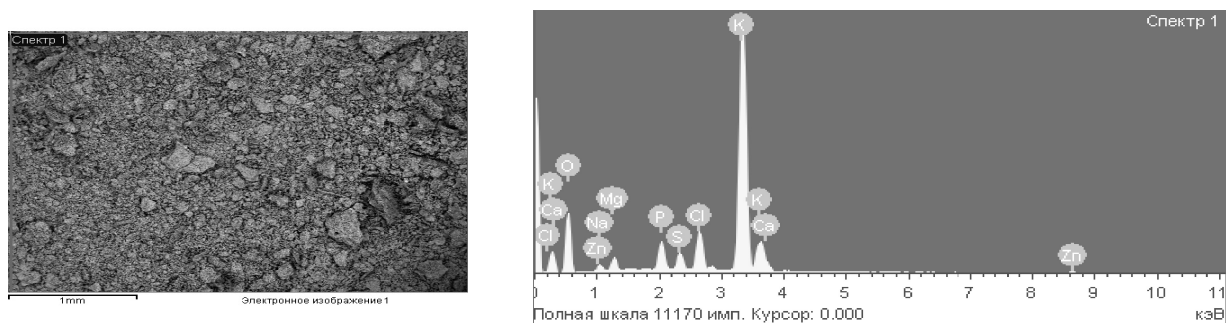


Figure 3. Sample № 3, Tomato juice with fresh chopped greenery

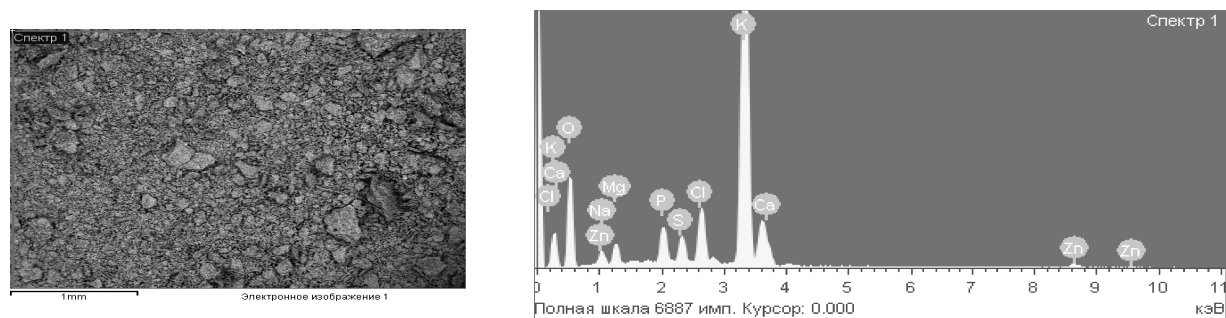


Figure 4. Sample № 4, Tomato juice with dry chopped greenery

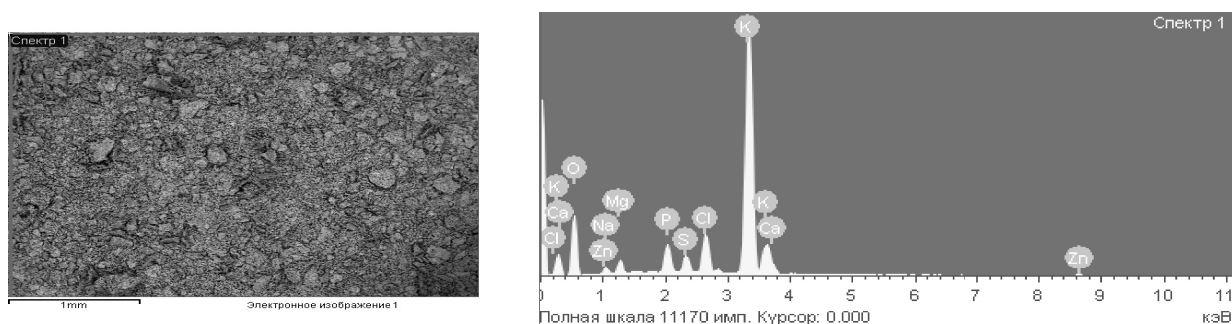


Figure 5. Sample № 5, Tomato juice with dry chopped greenery and with sugar beet pectin

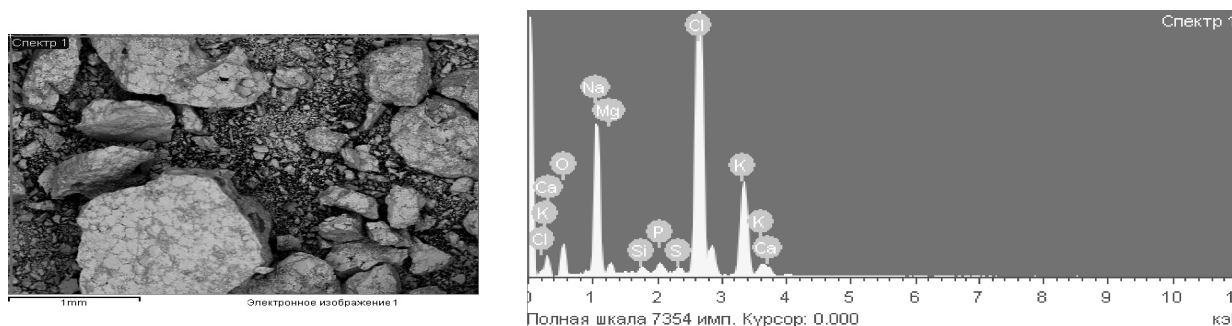


Figure 6. Sample № 6, Tomato juice «Pesnya Leto» from JSC «Ecoproductgroup»

In the following Table 3 is shown the data of chemical composition of ash of tomato juice with various quantities of greens additives, obtained by SEM (Scanning Electron Microscope).

Table 3

Chemical composition of the ash of tomato juice with various quantities of greenery additives obtained by SEM

Elements	№ 1 Tomato juice	№ 2 Tomato juice with salt	№ 3 Tomato juice with 0,5 % greenery	№ 4 Tomato juice with 1 % greenery	№ 5 Tomato juice with 3 % greenery	№ 6 Tomato juice with 5 % greenery
Na, %	2,57	25,96	2,46	3,19	3,84	4,17
Mg, %	1,69	1,21	2,27	2,52	3,10	3,34
Si, %	0,42	0,20	0,24	0,37	0,61	0,68
P, %	4,15	1,63	4,16	4,30	4,53	4,53
S, %	1,28	0,77	1,81	1,64	1,32	2,06
Cl, %	10,96	38,90	9,85	10,06	10,40	9,56
K, %	54,42	13,27	51,31	47,36	41,17	37,38
Ca, %	1,85	0,94	4,06	6,04	9,65	11,36
Al, %	0	0,03	0	0,03	0	0,08

The obtained data are shown in the following figures 7–12.

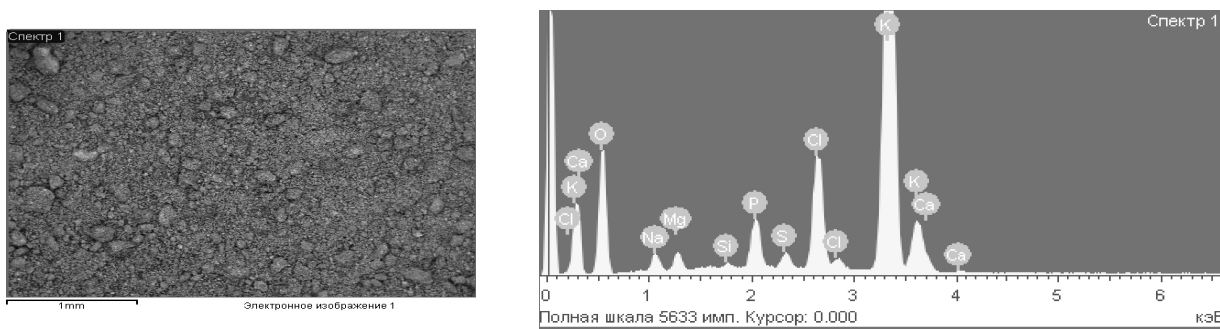


Figure 7. Sample № 1, Tomato juice

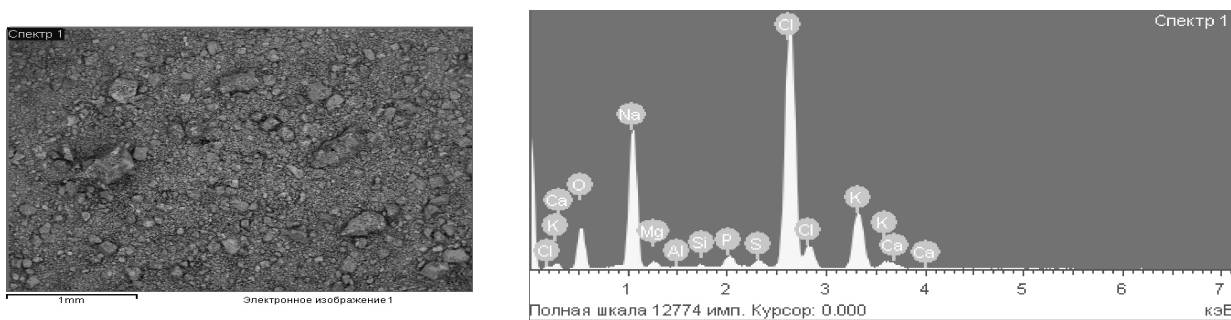


Figure 8. Sample № 2, Tomato juice with salt

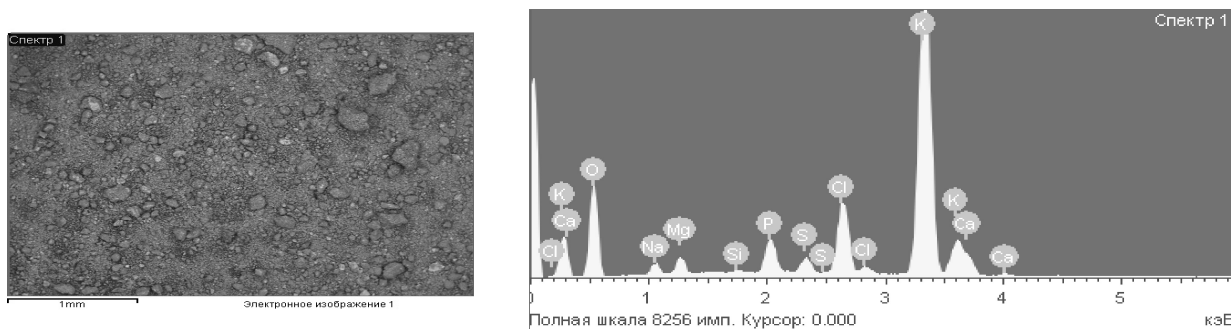


Figure 9. Sample № 3, Tomato juice with 0.5 % greenery

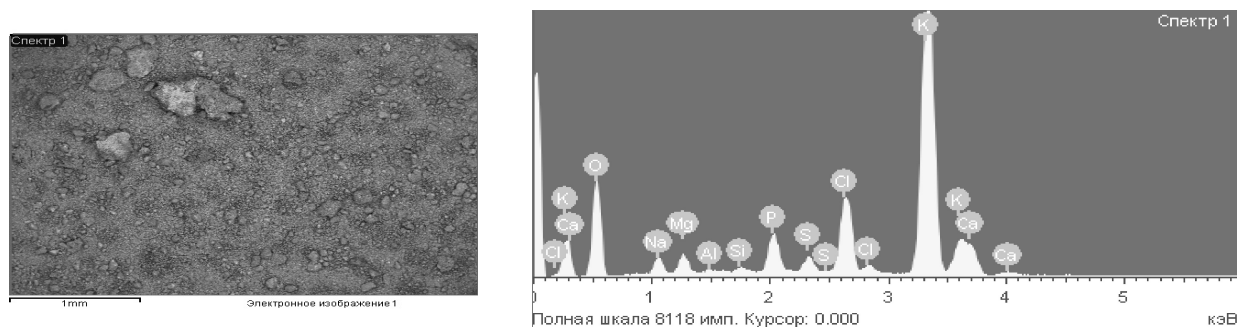


Figure 10. Sample № 4, Tomato juice with 1 % greenery

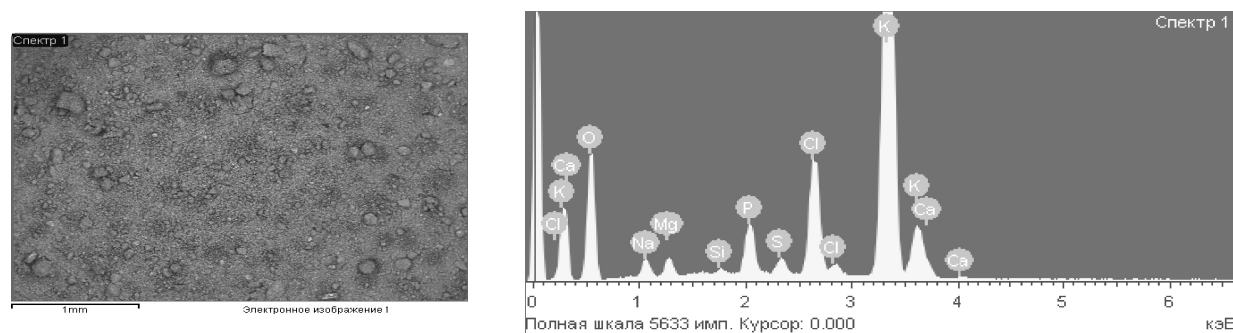


Figure 11. Sample № 5, Tomato juice with 3 % greenery

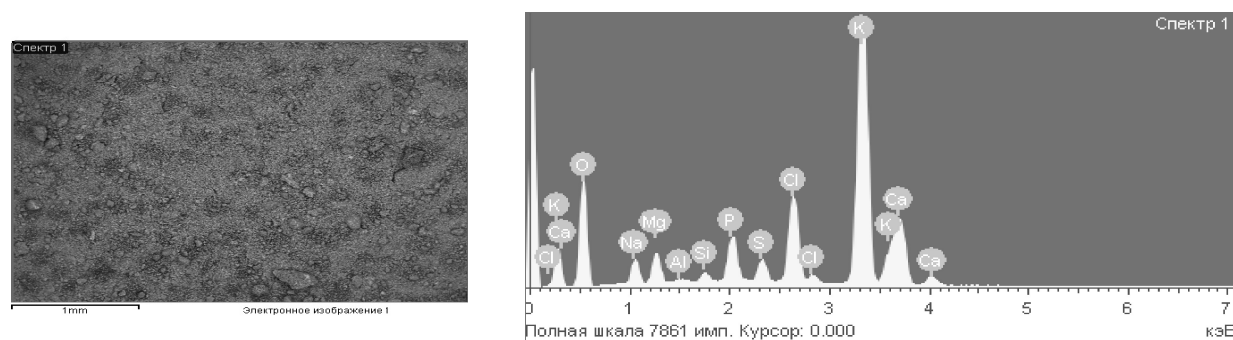


Figure 12. Sample № 6, Tomato juice with 5 % greenery

The chemical composition of the ash of dill, parsley and celery additives by SEM is shown in the Table 4.

Table 4

The chemical composition of the ash of greenery additives

Elements	№ 1 Dried dill	№ 2 Dried parsley	№ 3 Dried celery	№ 4 Mixture of three types of greenery
Na, %	5,04	4,78	4,62	4,81
Mg, %	3,48	3,67	3,35	3,50
Al, %	0,33	0,27	0,27	0,29
Si, %	1,14	1,40	0,71	1,08
P, %	3,33	4,06	3,15	3,51
S, %	4,16	1,77	4,59	3,51
Cl, %	10,67	6,63	14,32	10,54
K, %	29,71	38,87	26,52	31,7
Ca, %	14,00	10,69	14,46	13,05
Fe, %	0,15	0,46	0	0

The obtained data are shown in the following figures 13–15.

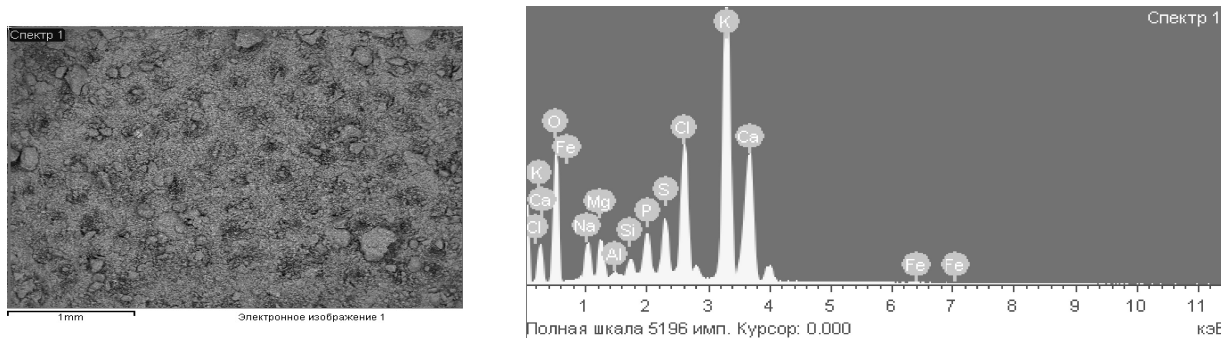


Figure 13. Sample № 1, Dried dill

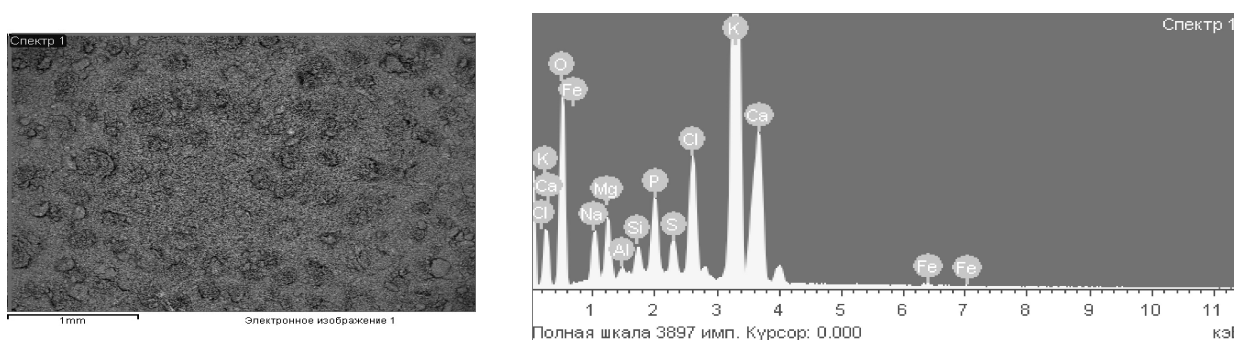


Figure 14. Sample № 2, Dried parsley

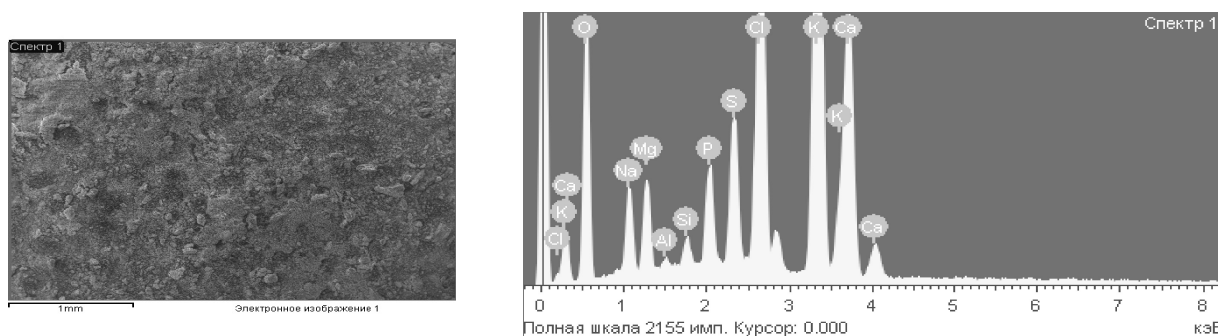


Figure 15. Sample № 3, Dried celery

For the mass-spectrometric analysis it has taken a sample in liquid form, and then 3 ml HNO₃ was filled. The sample was poured in a graduated flask for 100 ml. Further aliquots apply in the ICP-MS by THOMSON. The obtained results by using ICP-MS are shown in the Table 5.

Table 5

The chemical composition of tomato juice by ICP-MS, mkg/liter

Element	Samples						
	№ 1 Tomato juice	№ 2 Tomato juice with 1 % beet pectin	№ 3 Tomato juice with 1 % citrus pectin	№ 4 Tomato juice with 1 % beet and citrus pectin	№ 5 Tomato juice with 1 % greenery and with 1 % beet pectin	№ 6 Tomato juice with 1 % greenery and with 1 % cit- rus pectin	№ 7 Tomato juice with 1 % greenery and 1 % beet and citrus pectin
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
B 11	0	1138,794	7560,898	1318,433	3375,244	1221,665	2530,410
Na 23	12219,100	5256,937	32098,500	15141,960	12097,410J	26259,860	20090,060

1	2	3	4	5	6	7	8
Mg 24	14586,200	8000,729	18868,850	13256,190	13648,990	16395,820	17094,610
Al 27	141,034	4268,777	550,975	3282,692	4999,743	1122,030	3617,928
P 31	9807,620	12590,410	29204,110	22216,140	22686,030	24619,880	25359,680
K 39	157493,900	165391,000	426581,400	309203,000	239706,600	319828,300	304976,100
Ca 40	40936,790	7122,913	14130,700	10791,460	25188,300	23679,020	30473,940
Ti 47	39,581	123,771	63,440	123,114	178,652	76,182	148,608
Cr 52	23,684	163,105	111,6061	173,030	157,998	138,239	155,679
Mn 55	42,101	46,688	84,873	71,422	140,987	149,973	167,062
Fe 56	1110,246	1105,013	1201,779	1337,591	2404,279	2132,779	2343,363
Co 59	0,706	1,014	1,829	1,510	1,382	1,927	1,672
Ni 60	11,827	63,162	57,703	66,403	52,727	66,931	63,941
Cu 63	25,204	83,021	80,562	101,268	216,487	115,432	151,960
Zn 65	55,820	93,294	181,274	130,118	231,674	176,790	206,381
Ge 72	0,921	0,708	0,868	1,015	1,150	1,294	1,445
As 75	0	6,425	12,584	4,792	3,522	8,066	4,410
Rb 85	90,687	141,870	348,152	249,070	194,812	274,558	254,250
Sr 88	23,988	56,013	86,734	71,413	245,226	273,975	304,701
Zr 91	0,391	5,959	0,994	2,728	0,918	6,504	1,572
Nb 93	0,346	1,385	1,051	0,858	0,746	0,728	0,666
Mo 95	2,869	3,865	7,604	5,715	6,821	8,947	8,615
Ag 107	2,330	0,078	0	0,495	0,771	1,484	0
Cd 112	1,501	2,075	3,633	3,133	2,881	3,041	3,712
Sn 118	0,449	0,716	0,491	0,465	4,929	2,463	2,503
Sb 121	0,133	0,136	0,131	0,146	0,300	0,518	0,211
Te 127	1,991	0,537	0,692	0,802	0,964	1,030	1,153
Cs 133	0,011	0,314	0,682	0,470	0,403	0,558	0,485
Ba 137	7,001	39,913	22,528	30,122	58,051	47,473	57,481
La 139	0	0,141	0,118	0,124	0,328	0,249	0,259
Ce 140	0,070	0,376	0,202	0,297	0,782	0,465	0,581
Nd 146	0	0,225	0,091	0,188	0,409	0,213	0,310
Tm 169	0	0,006	0,004	0,007	0,009	0,007	0,009
Ta 181	0,014	0,070	0,120	0,072	0,056	0,059	0,043
W 183	0	0,503	0,711	0,533	0,418	0,691	0,517
Tl 204	0	0,042	0,064	0,046	0,054	0,069	0,057
Pb 207	3,400	7,823	5,518	6,743	11,989	16,450	15,736
U 238	0	0,056	0,088	0,091	0,059	0,146	0,106

In the following Table 6 is presented a comparative analysis of essential macro- and microelement composition of tomato juice obtained by ICP-MS before and after adding the powder of greenery and pectin.

Table 6

Comparative analysis of tomato juice

	Elements	Tomato juice	Tomato juice with 1 % greenery and with 1 % beet and citrus pectin	Increased volume, %
Macroelements	Na	12219,100	20090,060	164
	Mg	14568,200	17049,610	117
	P	9807,620	25359,680	258
	K	157493,900	304976,100	193
	Ca	40936,790	30473,940	-74
Microelements	Fe	1110,246	2343,363	211
	Zn	55,820	206,381	374
	Cu	25,204	151,960	604
	Mn	42,101	167,062	397
	Cr	23,684	155,679	673
	Co	0,706	1,672	236
	Ni	11,827	63,941	573
	Mo	2,869	8,615	300

As well as there were investigated organoleptic properties according to the SS 52183–2003 (Tables 7, 8) [9].

Table 7

Organoleptic properties of new tomato juice

Name of the indicator	According to the requirements of SS 52183–2003	Obtained data, description
Appearance and consistency	Homogeneous liquid with evenly distributed a fine-grained pulp Allowed: – during a storage the lamination of liquid	Homogeneous liquid with evenly distributed a fine-grained greenery and pulp. During a storage the lamination of the liquid was not observed
Taste and smell	For tomato juice direct extraction — characteristic juice from fresh tomatoes For juice with additives characteristic of used ingredients Foreign taste and smell are not allowed	Specific, characteristic for fresh tomatoes, dill, parsley and celery, without foreign taste and odor
Color	Red or orange-red	Dark red with small greenery particles of dill, parsley and celery.

Table 8

Physical-chemical characteristics of new tomato juice

Name of parameters	According to the SS 52183–2003 requirements	Obtained data
Mass fraction of soluble dry substances,% not less: – for tomato juice direct extraction	4,5	5,0
Mass fraction of titration acids per citric acid, %, not more	0,6	0,56
Content of the pulp, %	12–20	21,5

Conclusion

Thus, it has been developed a new recipe of functional food product — tomato juice with additives of mixture of dried greenery (1 %), and a mixture of pectin (1 %). A synergistic effect of beet and citrus pectins positively influence to the process of stabilization of the finished product. Obtained research results show that the developed tomato juices in general correspond to the tomato juice and juice contain drinks characteristics.

By using Scanning Electron Microscope and Mass-spectroscopy have been investigated macro — and micro element compositions of the samples. In the result of using the greenery and pectin in tomato juice receipt, it has been found a significant increasing in the mass fraction of the basic macro-elements: Mg, Na, K, P; and micro-elements Fe, Zn, Cu, Mn, Cr, Co, Ni, Mo. There has been obtained new information about the ultra- and trace-elements composition of raw components that grown in the South Kazakhstan region: tomatoes, greenery, dill, parsley and celery. The results show that tomato juice with additives of greenery and pectin can well correspond to the functional foodstuff with treatment-prophylactic properties.

References

- 1 Аlibekov P.C., Утебаева А.А. Роль макро- и микроэлементов для организма человека // Ауезовские чтения-10: 20-летний рубеж: инновационные направления развития науки, образования и культуры: Тр. междунар. науч.-практ. конф. — Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауезова, 2011. — Т. 6. — С. 231–236.
- 2 Аlibekov P.C., Утебаева А.А. Полезные и лечебные свойства зелени // Ауезовские чтения-11: Казахстан на пути к обществу знаний: инновационные направления развития науки, образования и культуры: Тр. междунар. науч.-практ. конф. — Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауезова, 2012. — Т. 9. — С. 38–43.
- 3 Аlibekov P.C., Мусульманова М.М., Утебаева А.А. Способ приготовления томатного сока / А.с. № 81717 от 21.05.2013, выд. Комитетом по правам интеллектуальной собственности МЮ РК.
- 4 Alibekov R.S., Utebaeva A.A., Urazbayeva K.A., Usenova S.O., Ermolaeva E.A. Sensory evaluation in the standardization of tomato juice with various functional additives // Herald of Kazan Technological University. — 2014. — Vol. 17(7). — P. 208–212.
- 5 Томпсон М.М., Уоли Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. — М.: Недра, 1988. — 288 с.

- 6 Инструкция по эксплуатации ИСП-МС Varian-820 MS.
- 7 Микроанализ и растровая электронная микроскопия / Под ред. Ф.Морис, Л.Мени, Р.Тиксье / Пер. с фр. — М.: Металлургия, 1985. — 392 с.
- 8 ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов.
- 9 ГОСТ Р 52183-2003. Консервы. Соки овощные. Сок томатный.

Р.С.Әлібеков, А.А.Өтебаева

Әр түрлі қоспалар қосылған қызанақ шырынының макро- және микроэлементтік құрамын физика-химиялық әдістермен зерттеу

Мақалада микронутриенттердің адам ағзасына тигізетін негізгі әсері қарастырылды. Дұрыс тамақтанбау, макро- және микроэлементтердің жетіспеуі түрлі аурулардың тууына себепші болып табылады. Зерттеулер нәтижесі аскөк қоспасымен және пектинмен байытылған қызанақ шырынының құрамы пайдалы минералдарға бай екендігін көрсетті. Физика-химиялық зерттеу әдістері масс-спектроскопия және растрлық электрондық микроскоп көмегімен Оңтүстік Қазақстан облысында өсетін шикізаттардың: қызанақ, аскөк, ақжелкен және балдыркөк құрамынан макро- және микроэлементтік құрамы бойынша жаңа деректер табылды.

Р.С.Алибеков, А.А.Утебаева

Физико-химическое исследование макро- и микроэлементного состава томатного сока с различными добавками

В статье рассмотрена роль микронутриентов для организма человека. Несбалансированный рацион и дефицит макро- и микроэлементов являются причинами возникновения различных заболеваний. Полученные результаты исследований показывают, что томатный сок, обогащенный добавками зелени и пектина, имеет полезные минералы. Физико-химическими методами исследований, в частности, масс-спектроскопией и растровой электронной микроскопией были обнаружены новые данные о макро- и микроэлементном составе компонентов сырья, произрастающего в Южно-Казахстанской области: томаты, укроп, петрушка и сельдерей.

References

- 1 Alibekov R.S., Utebaeva A.A. *Auezov readings-10: 20-anniversary boundary: innovative directions of the development of science, education and culture*: International science-practical conference proceedings, Shymkent: M.Auezov' SKSU, 2011, 6, p. 231–236.
- 2 Alibekov R.S., Utebaeva A.A. *Auezov readings-11: Kazakhstan on the way of social education: innovative directions of the development of science, education and culture*: International science-practical conference proceedings, Shymkent: M.Auezov' SKSU, 2012, 9, p. 38–43.
- 3 Alibekov R.S., Musulmanova M.M., Utebaeva A.A. *The preparation method of a tomato juice*: Patent № 81717 dated 21.05.2013, issued by Committee of intellectual property rights of the Ministry of Justice of the Republic of Kazakhstan.
- 4 Alibekov R.S., Utebaeva A.A., Urazbayeva K.A., Usenova S.O., Ermolaeva E.A. *Herald of Kazan Technological University*, 2014, 17(7), p. 208–212.
- 5 Thompson M.M., Wolsh D.N. *Guideline for spectrometric analysis with inductive-bonded plasma*, Moscow: Nedra, 1988, 288 p.
- 6 Guideline for the ISP-MS Varian-820 MS maintenance.
- 7 Moris F., Meni L., Tikseaux R. *Microanalysis and raster electronic microscopy*, Transl. from French, Moscow: Metallurgiya, 1985, 392 p.
- 8 State Standard GOST 26929–94. Raw materials and products food. Preparation of tests. Mineralization for determination of the toxic elements content.
- 9 State Standard GOST P 52183–2003. Canned foods. Vegetable juice. Tomato juice.

Д.Е.Айтбекова, Л.Қ.Әбуләйісова

*Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті
(E-mail: darzhan91@mail.ru)*

Термотропты сұйық кристалдардың ішкі айналуына компьютерлік талдау жасау

Мақалада сұйық кристалды заттардың физика-химиялық қасиеттерінің ерекшеліктерін молекулалық деңгейде түсіну мақсатында 1-фенил-3-феноксипропин молекуласының түрлі конфигурациялы димерлерінің квантты-химиялық есептеулер нәтижелері келтірілді. Компьютерлік модельдеу үшін GAUSSIAN 09 программасындағы тығыздық функционалы B3LYP әдісі мен 6-31G базисі қолданылды. Нәтижесінде димерлердегі тежелген ішкі айналулар зерттеліп, потенциалдық энергия беттері құрылды. Димердегі молекулалар үшін ішкі айналуы тиімді және тиімсіз жағдайлары анықталды.

Кілт сөздер: нематикалық сұйық кристалдар, тығыздық функционалы әдісі, ішкі айналу, потенциалдық энергия беті.

Қазіргі ғылым мен техниканың қарыштап дамып жатқан уақытында сұйық кристалды қосылыстардың орны ерекше. Бұл заттар барлық индикаторлық құрылғыларда ақпаратты сапалы әрі өте аз энергияны шығындау арқылы жеткізуге көмектеседі. Сонымен қатар молекулалық биология, медицина, кибернетика, микроэлектроника, оптика және тағы басқа салаларда кең қолданыс тапқан.

Сұйық кристалдар — бір мезгілде кристалдың және сұйықтықтың қасиетін көрсететін ерекше күйге ие заттар. Олар органикалық қосылыстардың әр түрлі кластары арасында табылған, мысалы: аминдер, күрделі қышқылдардың тұздары, бифенилдер, стероидтардың туындылары және т.б.

Әдеттегідей, сұйық кристалды заттардың көпшілігі смектикалық және нематикалық деп аталатын балқудың әр түрлі сатысынан өтеді. Екі фазаның арасындағы айырмашылық ең алдымен кристалдық құрылымдағы молекулалардың орналасуына тәуелді.

Физикалық қасиеттің анизотроптылығымен тығыз байланысты фазаның құрылымы ішкі молекулалық құрылым мен молекула-молекула әсерлесу энергиясы арасындағы нәзік әрекеттесуден пайда болады. Молекула құрылымының ерекшеліктеріне осыншалықты сезімталдылық энергиялық (молекулалық бағытталуында: электрстатикалық, дисперсиондық күштер) пен энтропиялық (позициялық және ориентациялық таралулар) әсерлесулерден туындайды. Бұл энергия мен энтропия арасындағы әрекеттесу көптеген сұйық кристалдар сияқты кешендік материалдарды реттейді. Молекуланың құрылысы туралы құнды сапалық және сандық ақпарат фазалық ауысулар кезіндегі термодинамикалық мәліметтерден алынады. Осылайша, молекуланың реттелуінің басты себебі болып табылатын қарастырылып отырған кристалдық құрылымның минималды энергиясын анықтауға айрықша назар аударылып отыр [1].

Сұйық кристалды заттардағы фазалық ауысулар молекулалардың өзара орналасуымен, конформациясымен және молекулааралық әрекеттесулермен анықталатын қосылыстың ішкі қасиеттерімен сипатталады. Қазіргі таңда нематикалық заттардағы әрекеттесулер электрондық деңгейде сипатталу үшін зерттеліп жатыр.

Сұйық кристалдардың өкілі — 1-фенил-3-феноксипропин молекуласы, формуласы $C_6H_5OCH_2C \equiv CC_6H_5$ (1a суретте кеңістіктік құрылымы келтірілген) термотропты нематиктерге жатады. Термодинамикалық параметрлер бойынша бұл зат 317 К температурада кристалдық күйден мезогенді күйге ауысып, 388 К температурада изотропты сұйықтық фазасына көшеді [2].

1-Фенил-3-феноксипропин затының мезогенді қасиетін түсіну үшін оның димерлері конформацияларының мүмкін болатын күйлерін, ішкі айналу бөгеттерін, молекуланың электрондық құрылысын анықтау өте маңызды болып табылады.

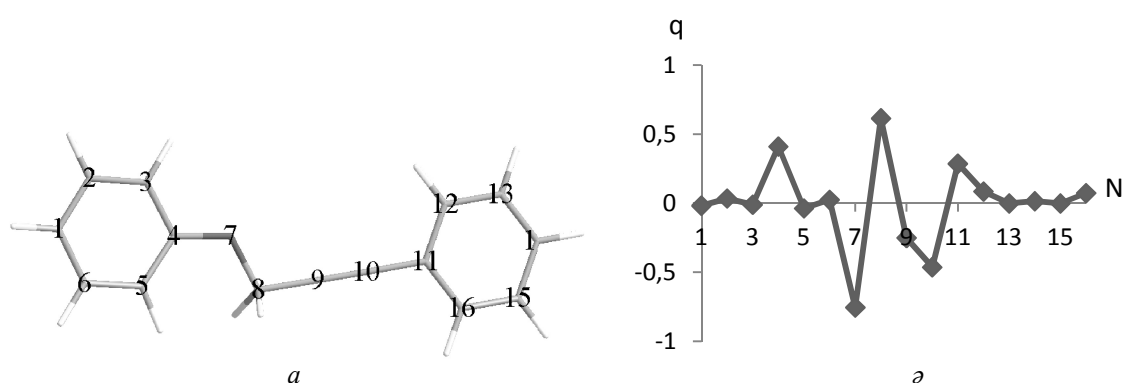
Осы мақсатта жүйенің мезоморфтық қасиетін түсіндіретін молекулалар арасындағы нәзік әрекеттесуді есептеуге мүмкіндік беретін қолайлы модель жасалды. 1-Фенил-3-феноксипропин молекула жұбының өзара терминалды, планарлы және стэкинг әсерлесулері сәйкесінше декарттық координатаның X , Y және Z осьтері бойындағы димерлері арқылы қарастырылды. Мұнда X осі бойымен молекулалар өзара «басы-соңына» 8 Å арақашықтықта, ал Y және Z осьтері бойымен өзара

антипараллель, 6 Å арақашықтықта орналасқан. Молекулалар арасының бөлінуі бір-бірінің қасында айналу мен жылжуға кедергі болмайтындай етіп таңдалған.

Зерттеу әдісі ретінде GAUSSIAN программалық пакетіндегі [3] 6-31G базисінде эмпирикалық емес тығыздық функционалы B3LYP әдісі қолданылды. Квантты-химиялық есептеулердің нәтижелері төменде келтірілген бірнеше кезеңдерде көрсетілген.

Молекуладағы зарядтың таралуын көрсету үшін ауыр атомдардың парциалды зарядтары келтірілген, бірақ ол молекулааралық әрекеттесулердегі түрлі пішіндерді зерттеуге жеткіліксіз.

Молекуладағы зарядтың таралуы. Молекулалық заряд таралуын талдау тәжірибелік тұрғыда қолжетімсіз локальді электрстатикалық әрекеттесулер туралы жақсы ақпарат бере алады. Молекулааралық және молекулаішілік әрекеттесулерді компьютерлік модельдеуге атомдардың парциалды зарядтары көмектеседі. Квантты-химиялық есептеулер молекулалардың электрондық құрылымын анық көруге мүмкіндік береді. Бұл есептеулер квантты-механикалық байқалмайтын атомдық парциалды зарядтарды да бере алады, яғни, парциалды зарядтың мәні шектелген болса да, атомнан атомға өткенде өзгеріп тұратыны 1ә суретте көрсетілген.



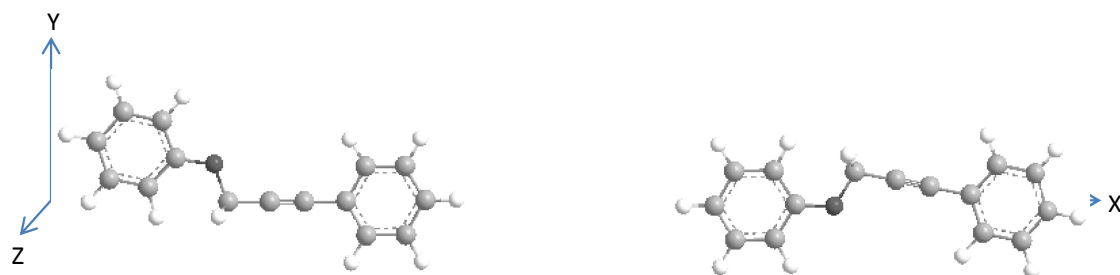
a — 1-фенил-3-феноксипропин молекуласындағы ауыр атомдардың нөмірленуі;
б — 1-фенил-3-феноксипропин молекуласының ауыр атомдарындағы парциалды зарядтар (q);
 N — атом нөмірі

1-сурет. Шектелген парциалды зарядтың мәнінің өзгерісі

Бұл зарядтар молекулалық электрстатикалық әрекеттесулерді жақсы түсіндіреді, бірақ олар молекуладағы зарядтың таралуын нақты көрсетпейді. Мысалы, сақиналардағы 1–3, 5, 6, 12–16 атомдарының зарядтары квантты-химиялық есептеу бойынша нөлге жуық. Тек 4, 7, 8, 10 және 11 атомдар зарядтарының динамикасы жақсы байқалады. Жалпы, парциалды зарядтардың толық жиыны мезофазалардағы молекулалық орналасуды толық түсінуге мүмкіндік береді және олар электрстатикалық потенциалды жақсы сипаттайды [1].

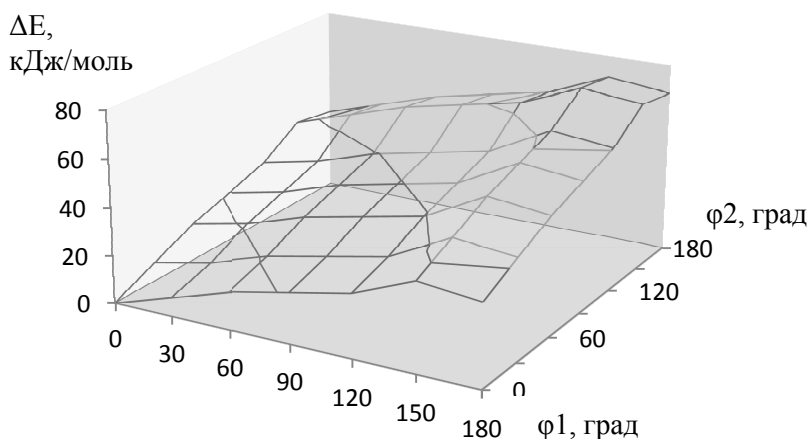
Молекулалар жұбының өзара әрекеттесуі 3 бағытта — терминалды, планарлы және стэкинг әрекеттесулер ретінде қарастырылды.

Терминалды әрекеттесу кезіндегі ішкі айналу. Молекулалар ұзын осьтері бойымен X осінде екіншісінің «басы» біріншісінің «соңында» 8 Å арақашықтықта орналастырылған (2-сур.).



2-сурет. Молекулалары X осі бойымен «басы-соңына» орналастырылған 1-фенил-3-феноксипропин димері (терминалды орналасу)

1-Фенил-3-феноксипропин молекулаларындағы ішкі айналу $C_{Ar}-O, O-C_{Alk}, C_{C=C}-C_{Ph}$ байланыстары бойынша мүмкін. Бірақ нематик молекулаларының сызықты пішіні $O-C_{Alk}$ байланысы маңында айналу шектейді [4]. Аталған байланыстардың ішіндегі тек біріншісінің айналуы анизометрлік иілген пішінге әкеледі, ал $C_{C=C}-C_{Ph}$ байланысына қатысты айналу молекуланың энергиясына айтарлықтай әсер етпейтіндігі осыған дейінгі жұмыстарда қарастырылған [5, 6]. Осыны ескере отырып, димер молекулаларындағы $C_{Ar}-O$ байланысы бойындағы айналу бұрыштарының әрқайсысын (ϕ_1 — бірінші молекуладағы; ϕ_2 — екінші молекуладағы $C_{Ar}-O$ байланысы бойындағы айналу бұрыштары) 30° -қа айналдыра отырып, потенциалдық энергия беті (ПЭБ) салынды (3-сур.).



3-сурет. Молекулалардың терминалды әрекеттесуі кезіндегі $C_{Ar}-O$ байланыстары бойымен айналу потенциалдық энергия беті

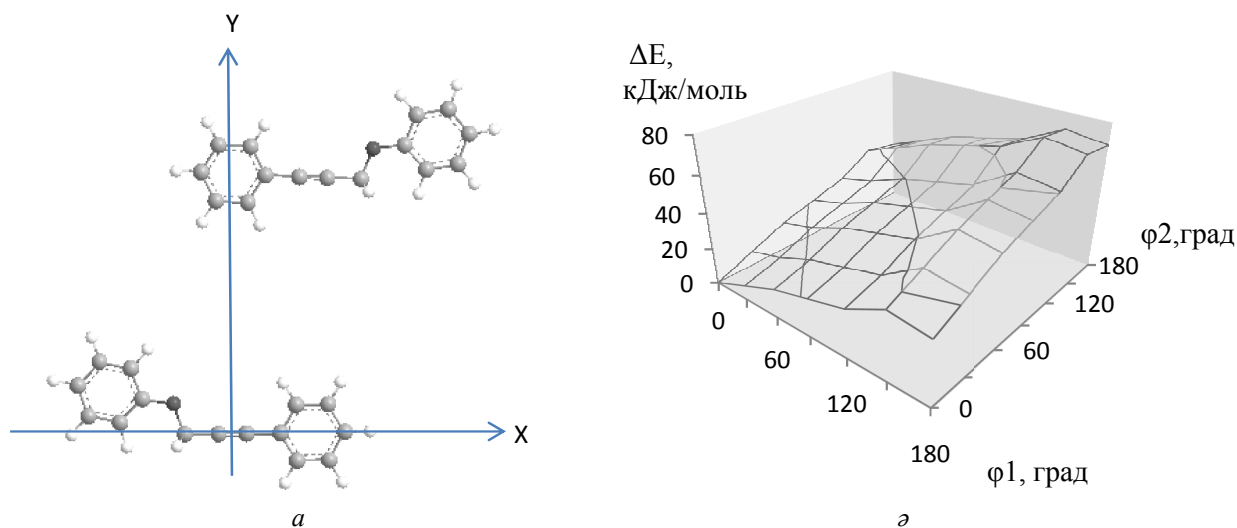
Үлгі ретінде алынған сұйық кристалл димеріндегі бірінші молекуланың $C_{Ar}-O$ байланысы бойындағы ϕ_1 бұрышы мен екінші молекуладағы ϕ_2 бұрыштарын әрбір 30° -қа бұрғанда димер энергиясы екі бұрыш бойынша бірдей өзгерді: ең тұрақты конформация $\phi_1=0^\circ$ және $\phi_2=0^\circ$ болғанда, бұрышты одан әрі $\phi_1=120^\circ$ және $\phi_2=120^\circ$ дейін айналдырғанда энергия бірқалыпты өсіп отырады, $\phi_1=150^\circ$ және $\phi_2=150^\circ$ конфигурациясында ең тұрақсыз күйге көшеді, $150^\circ-180^\circ$ -тар аралығында молекулааралық әрекеттесу энергиясы төмендей бастайды.

Планарлы әрекеттесу кезіндегі ішкі айналу. 1-Фенил-3-феноксипропин молекулаларын бір жазықтықта бір-біріне антипараллель, 6 \AA арақашықтықта (ван-дер-ваальс күштерін әлсірету үшін) және «тығыздалу» принципіне [7] сәйкес орналастыру арқылы минималды энергиялы димер құрылды және димер молекулаларындағы $C_{Ar}-O$ байланысы бойындағы айналу бұрыштарының әрқайсысын 30° -қа айналдыра отырып, ПЭБ салынды (4-сур.).

Көріп отырғанымыздай, молекулалар планарлы орналасқанда $C_{Ar}-O$ байланыстары бойымен айналу кезінде потенциалдық энергиясы терминалды орналасқандағыдай өзгереді. Екі түрлі жағдайда да молекулалар бір жазықтықта және айналу барысында бір-біріне кеңістіктік кедергі келтірмейтіндей орналастырылған болатын. Сондықтан, екі түрлі димердің ПЭБ тек ішкі айналуының әсерінен энергияның өзгеруі негізінде құрылған, яғни кеңістіктік кедергінің үлесі көрінбейді.

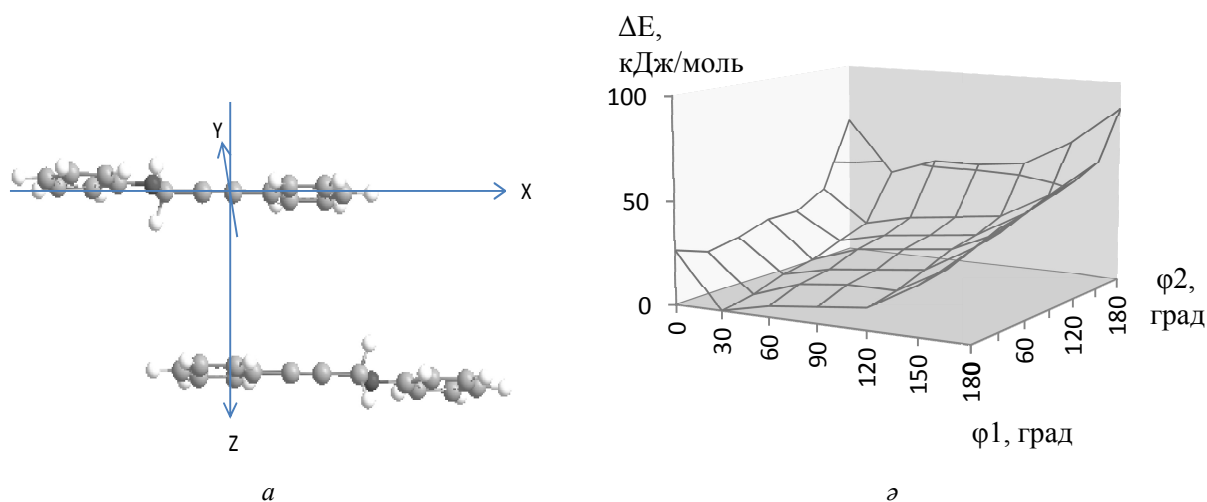
Стэкинг әрекеттесу кезіндегі ішкі айналу. 1-Фенил-3-феноксипропин молекулалары арақашықтығы 6 \AA (ван-дер-ваальс күштерін әлсірету үшін) болатын екі жазықтықта бір-біріне антипараллель және «тығыздалу» принципіне сәйкес орналастырылған димер мен осы димердегі молекулалардың өзара әрекеттесуінің потенциалдық энергия беті 5a, ә суреттерде көрсетілген.

Байқап отырғанымыздай, димер молекулаларындағы айналу бұрышы өзгергенде бастапқы екі ПЭБ-тен (терминалды және планарлы әрекеттесу) едәуір айырмашылығы бар. Потенциалдық энергияның минимал мәні $\phi_1=30^\circ, \phi_2=0^\circ$, максимал мәні $\phi_1=180^\circ, \phi_2=180^\circ$ болғанда байқалады. Энергияның кенеттен өсуі $\phi_1=120^\circ, \phi_2=150^\circ$ -тан басталады, яғни кеңістіктік кедергі әсері ұлғаяды.



a — молекулалары *Y* осі бойымен антипараллель орналастырылған 1-фенил-3-феноксипропин димері (планарлы орналасу); *ә* — молекулалардың планарлы әрекеттесуі кезіндегі $C_{Ar}-O$ байланыстары бойымен айналу потенциалдық энергия беті

4-сурет. Айналу бұрышы 30° ПЭБ-і



a — молекулалары *Z* осі бойымен антипараллель орналастырылған 1-фенил-3-феноксипропин димері (стэкинг орналасу); *ә* — молекулалардың стэкинг әрекеттесуі кезіндегі $C_{Ar}-O$ байланыстары бойымен айналу потенциалдық энергия беті

5-сурет. Өзара әрекеттесуінің ПЭБ-і

Үш жағдайда да локальді минимум көрініс таппаған, яғни глобальді минимумдағы конфигурацияның үлесі үлкен.

Димерлердегі айырмашылықтарды тереңірек зерттеу үшін олардың потенциалдық энергиялары мен диполь моменттерін өзара салыстыру қажет. Мұндай ақпарат төменгі кестеде көрсетілген.

К е с т е

1-Фенил-3-феноксипропин димерлерінің 6-31G базисінде эмпирикалық емес тығыздық функционалы V3LYP әдісі көмегімен есептелген энергиялары мен диполь моменттері

Димер	Потенциалдық энергиясы, а.б.	Диполь моменті, Д
Терминалды	-1307,620	0,918
Планарлы	-1307,620	2,609
Стэкинг	-1307,598	0,002

Терминалды және планарлы орналасқан димерлердің энергиялары жуықталғанда тең, бұл екі димердегі молекулалардың минималды конформациялары бірдей екендігімен түсіндіріледі. Ал стэкинг орналасқан димердің минималды энергиясы салыстырмалы түрде жоғары болғанымен, ПЭБ-те тұрақты жазықтық бар, бұл ішкі айналу кезіндегі димер тұрақтылығының дәлелі. Яғни, сұйық кристалды күйде 1-фенил-3-феноксипропиннің аққыштығы қабаттардағы терминалды және планарлы орналасқан димерлердегі реттілік бұзылып, стэкинг байланыс бойындағы димерлерде реттіліктің сақталуы арқылы жүреді деп айта аламыз.

Берілген есептеу нәтижелері 1-фенил-3-феноксипропиннің нематикалық әрекетін молекулалық деңгейде молекулааралық байланыс арқылы бағалауға мүмкіндік берді. Бұл сұйық кристалды заттарды одан әрі молекулалық ансамбльдер ретінде сипаттап, квантты-химиялық есептеулерін жүргізуге алғышарт ретінде қолдануға жол ашады.

Әдебиеттер тізімі

- 1 *Lakshmi Praveen P., Durga Ojha P.* Molecular interactions and crystal packing in a nematogen — a computational thermodynamic approach // Журнал физической химии. — 2011. — Т. 85, № 10. — С. 1885–1891.
- 2 *Щелкунов С.А., Матаева С.О., Абуляисова Л.К., Сиволобова О.А., Мулдахметов З.М.* Парадоксы термостабильности жидкокристаллической фазы фенилпропаргильных эфиров фенолов. Синтез и мезогенные свойства фенилпропаргильных эфиров фенолов // Журнал общей химии. — 2001. — Т. 71, Вып. 7. — С. 1197–2000.
- 3 *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Revision A.1. — Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 4 *Абуляисова Л.К., Щелкунов С.А.* Физические свойства и конформации фенилпропаргильных эфиров фенолов // Физико-химические исследования строения и реакционной способности веществ: Сб. науч. тр. — Караганда, 2001. — С. 90–96.
- 5 *Алимбаева М.Т., Абуляисова Л.К.* Неэмпирическое исследование потенциальной функции внутреннего вращения фенилпропаргильоксидбензолов // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2009. — № 3. — С. 27–30.
- 6 *Айтбекова Д.Е., Тұрсынова Д.Р., Әбуләйісова Л.Қ.* Молекулааралық комплекстегі ішкі айналуды квантты-химиялық әдіспен зерттеу // Фараби әлемі: Халықаралық ғылыми конф. баяндама тез. жин. — Алматы, 2014. — 459-б.
- 7 *Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В.* Жидкокристаллические материалы. — М.: Химия, 1989. — С. 98.

Д.Е.Айтбекова, Л.К.Абуляисова

Компьютерный анализ внутреннего вращения в термотропных жидких кристаллах

В статье с целью объяснения особенностей физико-химических свойств жидкокристаллических веществ на молекулярном уровне приведены результаты квантово-химических расчетов димеров различной конфигурации молекулы 1-фенил-3-феноксипропина. Для компьютерного моделирования молекул применен метод теории функционала плотности B3LYP в валентно-расщепленном базисе 6–31G в рамках программы GAUSSIAN 09. В результате изучения заторможенного внутреннего вращения в димерах построены поверхности потенциальной энергии. Для димерных молекул выявлены выгодные и невыгодные случаи внутреннего вращения.

D.E.Aitbekova, L.K.Abulyaissova

Computer analysis of internal rotation in thermotropic liquid crystals

In order to explain the features of the physico-chemical properties of liquid crystal materials at the molecular level the results of quantum-chemical calculations of different configuration dimers of the 1-phenyl-3-phenoxypropin molecule are shown. The method B3LYP of density functional theory in a split-valence basis 6–31G of GAUSSIAN 09 programme is used for computer modeling of molecules. As a result of the study of hindered internal rotation in the dimer the potential energy surfaces are constructed. For dimeric molecules favorable and unfavorable cases of internal rotation are identified.

References

- 1 Lakshmi Praveen P., Durga Ojha P. *Journal of Physical Chemistry*, 2011, 85, 10, p. 1885–1891.
- 2 Shchelkunov S.A., Mataeva S.O., Abulyaisova L.K., Sivolobova O.A., Muldahmetov Z.M. *Journal of General Chemistry*, 2001, 71, 7, p. 1197–2000.
- 3 Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 09, Revision A.1*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 4 Abulyaisova L.K., Shchelkunov S.A. *Physico-chemical studies of structure and reactivity of substances*, Digest of scientific papers, Karaganda, 2001, p. 90–96.
- 5 Alimbaeva M.T., Abulyaisova L.K. *Bull. of Karaganda University. Ser. Chemistry*, 2009, 3, p. 27–30.
- 6 Aitbekova D.E., Tursynova D.R., Abulyaisova L.K. *Farabi alemi: Abstracts of Int. Sci. Conf. of Students and Young Scientists*, Almaty, 2014, p. 459.
- 7 Grebenkin M. F., Ivashchenko A.V. *Liquid-crystal materials*, Moscow: Khimiya, 1989, p. 98.

УДК 667–12

Д.Т.Кадиров¹, М.Ж.Ахмеджанов¹, А.И.Мантель²,
А.А.Алдонгаров², И.С.Иргибаетова², Н.Н.Барашков³

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева;

²ТОО «Центр исследования люминесцентных материалов», Астана;

³Microtracers Inc., San Francisco, CA, USA

(E-mail: maksat_09@mail.ru)

Технология получения флуоресцентных пигментов на основе меламино-толуолсульфонамидо-формальдегидных смол

В статье представлена технология получения флуоресцентных пигментов на основе меламино-толуолсульфонамидо-формальдегидных смол, а также методика поглощения выделяющегося во время реакции токсичного формальдегида. Исследовано содержание свободного формальдегида в полученных пигментах и возможность его уменьшения с использованием термического и химического методов. Найдено, что содержание свободного формальдегида после химической обработки составляет 0,030–0,034 %, что на порядок меньше допустимого количества установленного межгосударственным стандартом ГОСТ 14231–88. Отмечено, что химическая обработка не оказывает существенного ухудшения флуоресцентных свойств пигментов.

Ключевые слова: реакционная емкость, поликонденсация, поглотительная система, свободный формальдегид, флуоресцентные свойства, очистка.

Введение

Полимерные смолы являются важной составляющей не только в списке композиционных материалов, но и основой для изготовления значительной части продуктов лакокрасочной индустрии. Получение пигментов на основе меламино-толуолсульфонамидо-формальдегидных смол — одно из перспективных применений смол в качестве колорантов в производстве красок и покрытий [1, 2]. Пигменты на основе меламино-толуолсульфонамидо-формальдегидных смол, благодаря высокой хрупкости, поддаются сверхтонкому измельчению, что положительно сказывается на их способности диспергировать в эмульсиях на водной и масляной основах [3–5]. Одна из главных проблем химического производства на сегодня — это уменьшение токсичности получаемых продуктов, синтеза и их соответствие международным экологическим стандартам. Токсичность амино-формальдегидных смол обусловлена формальдегидом, который постоянно выделяется из их массы в атмосферу во время их хранения и эксплуатации. Величина эмиссии формальдегида из смол напрямую связана с его содержанием в смолах в несвязанном состоянии — концентрация свободного формальдегида [6]. Допустимые значения содержания свободного формальдегида в смолах регламентируются Межгосударственным стандартом ГОСТ 14231–88. Работа над уменьшением свободного формальдегида в смолах и готовой продукции ведется постоянно. Многие европейские производители мебели сейчас даже отказываются от использования амино-формальдегидных смол в производстве и заменяют их на более дорогие экологически чистые композиции, однако это способствует сильному удорожанию готовой продукции. Получение амино-формальдегидных смол с максимально сниженным содержанием свободного формальдегида смогло бы решить важную проблему — снижение вредного воздействия на окружающую среду и здоровье потребителя без существенного возрастания цены на конечный продукт.

Целью данной работы является разработка экологически чистой технологии получения пигментов на основе меламина-толуолсульфонамидо-формальдегидных смол, а также контроль и уменьшение содержания свободного формальдегида в конечном продукте.

Экспериментальная часть

Реактивы. *n*-Толуолсульфамид (ТУ 6–09–3995–76), $T_{пл} = 137\text{ }^{\circ}\text{C}$, содержание основного вещества не менее 98,2 %. Меламин (GB/T9567–1997), содержание основного вещества не менее 99,9 %. Параформ (ТУ 6–09–141–03–89), содержание вещества не менее 93–98 %. Родамин 6Ж (номер CAS: 989–38–8), содержание вещества не менее 95 %. Родамин Б (номер CAS: 81–88–9), содержание вещества — не менее 95 %. Кумарин 7 (номер CAS: 27425–55–4), содержание вещества не менее 95 %.

Оборудование. Реактор Kiloclave type 3E/2 lt., 0.5 bar производства фирмы BüchiGlasUster. Реактивная мельница Jet Pulverizer, работающая при максимальном рабочем давлении 900 кПа, изготовлена по индивидуальному заказу. Спектрофотометр — Analytikjena Specord 250.

Технология получения пигментов

Процесс получения пигментов проводился в реакторе Kiloclave, схема которого показана на рисунке 1.

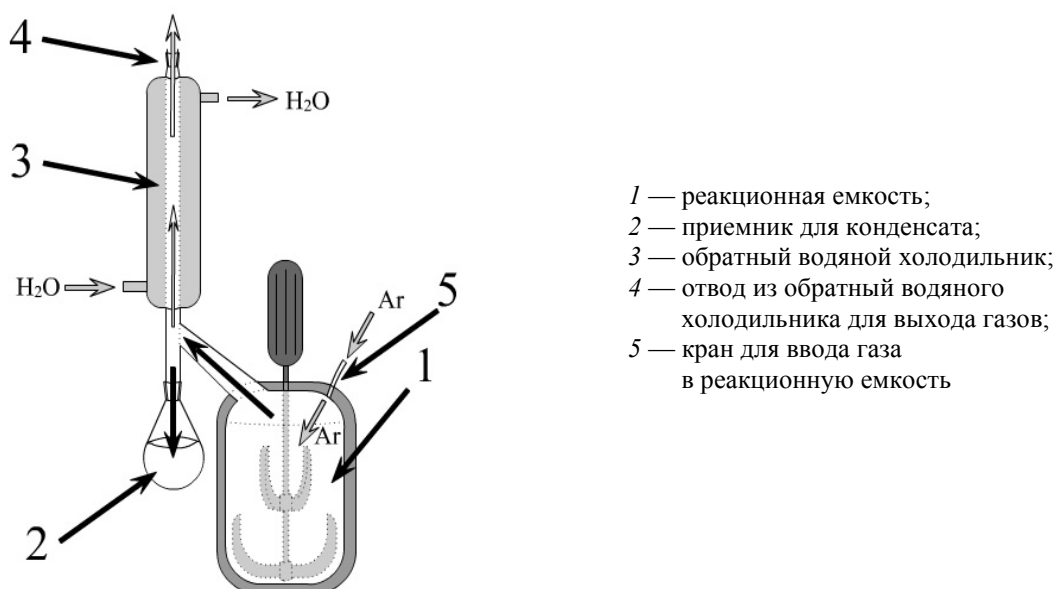


Рисунок 1. Общая схема реактора

В реакционную емкость (1) (рис. 1) помещали реакционную смесь, состав которой показан в таблице 1, и начинали ее перемешивание на скорости 300 об/мин. Включали нагревание реакционной смеси, устанавливая температуру от 150 до 175 °С. Температура реакционной смеси достигала заданного значения в течение 15–25 мин.

Т а б л и ц а 1

Состав реакционных смесей для получения флуоресцентных пигментов

Пигмент	Масса исходного реагента, г					
	ТСА	меламин	параформ	родамин 6Ж	родамин Б	кумарин 7
Малиновый Б1	374,0	96,1	129,9	5,6	5,9	–
Желтый А2	406,6	104,2	141,2	–	–	14,5
Желтый А4	406,6	104,2	141,2	–	–	13,7
Малиновый М2 (розовый)	387,4	88	125,8	0,6	5,8	0,6
Красный К3	406,6	104,2	141,2	10,3	–	–

Через 5–10 мин с момента установления заданной температуры ($\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) через кран (5) начинали пропускать инертный газ (аргон) с такой скоростью, чтобы давление в реакторе не превышало

1,5 бар. Возможно использование в этих целях также сжатого азота или воздуха, которые также являются инертными в условиях данной реакции.

Током инертного газа из реакционного сосуда в обратный водяной холодильник (3) удалялись побочные продукты — пары воды вместе с выделяющимся газообразным формальдегидом.

Охлажденные в обратном водяном холодильнике (3) пары воды конденсировались в жидкую воду и стекали в приемник (2), попутно растворяя в себе часть газообразного формальдегида. Таким образом, в приемнике (2) собирается водный раствор формальдегида — формалин.

Часть газообразного формальдегида, не успевшая раствориться в конденсированной воде, уносилась с током инертного газа из обратного водяного холодильника через отвод (4).

Вязкость реакционной смеси со временем возрастала, что затрудняло ее перемешивание на большой скорости, ввиду чего скорость перемешивания постепенно уменьшали до 10 об/мин. О необходимости понижения скорости и о том, насколько сильно ее нужно снижать, судили по прокручиванию вала мешалки при нарастании вязкости смолы.

Об окончании процесса получения судили по прекращению выделения воды в приемник (2), а также по самопроизвольной остановке мешалки. Весь процесс занимал 45–55 мин.

После отключения перемешивания смесь оставляли на 5–10 мин при нагревании, при продолжающейся подаче аргона для удаления остатков формальдегида из реакционной емкости. После чего подачу газа останавливали, открывали реакционную емкость и сливали полученный пигмент в виде вязкого расплава.

Остывая до комнатной температуры, расплав становился хрупким. После этого его подвергали дроблению на режущей дробилке, затем на реактивной мельнице Jet Pulverizer, до частиц размером не более 4–4,5 микрон.

Методика поглощения формальдегида, выделяющегося во время реакции

Метод основан на высокой растворимости формальдегида в воде. Выделявшийся в процессе производства газообразный формальдегид частично растворялся в конденсированной воде внутри обратного водяного холодильника, которая стекала в приемник (2) (рис. 1). Определенная часть формальдегида не успевала раствориться в конденсированной воде и уносилась с током аргона из обратного водяного холодильника через отвод (4) (рис. 1).

Из отвода (4) ток аргона с формальдегидом направлялся в поглотительную систему, состоящую из трех поочередно соединенных поглотителей с водой. Поглотительная система показана на рисунке 2.

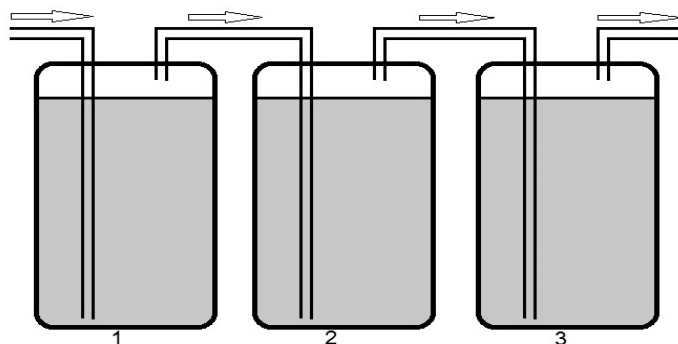


Рисунок 2. Поглотительная система для выделяющегося формальдегида

Объем каждого из поглотителей составлял 5 л. Ток инертного газа, содержащего формальдегид, выходя из отвода обратного водяного холодильника (4) (рис. 1), попадал на дно первого поглотителя (рис. 2). Поднимаясь со дна через объем воды, формальдегид, содержащийся в токе газа, постепенно растворялся. Выходя из первого поглотителя, ток газа попадал последовательно во второй и третий поглотители, где происходил аналогичный процесс, что и в первом.

Анализ количества формальдегида, растворенного в воде, в приемнике (2) (рис. 1), а также в поглотительных сосудах (рис. 2) проводили в соответствии с требованиями ГОСТа 1625–89. Технический формалин. Результаты испытаний по улавливанию формальдегида показаны в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Количество формальдегида, выделяемого во время реакции

№	Температура проведения синтеза, °С	Масса формальдегида, г				
		Колба-приемник конденсата	Система сбора формальдегида (рис. 1)			Общее количество
			приемник 1	приемник 2	приемник 3	
1	150	5,0300	0,0691	0,0031	–	5,1022
2	150	5,1020	0,0812	0,0025	–	5,1857
3	155	4,8850	0,0693	0,0019	–	4,9512
4	160	4,1300	0,0608	0,0042	–	4,1950
5	160	4,3680	0,0652	0,0024	–	4,4356
6	165	3,9080	0,0624	0,0046	–	3,9750
7	165	4,1270	0,0591	0,0032	–	4,1893
8	170	4,0770	0,0622	0,0026	–	4,1418
9	170	4,2760	0,0620	0,0033	–	4,3413
10	170	4,1030	0,0663	0,0019	–	4,1712

Из полученных результатов можно сделать вывод, что количество выделяющегося во время реакции формальдегида минимально при температуре реакции от 160 до 170 °С.

Общее количество невступившего в реакцию формальдегида в этом диапазоне температур составляет 3,9750–4,4350 г, среднее значение равно 4,2084 г.

Количество формальдегида, поступающего в систему сбора (рис. 2) за один синтез, составляет менее 0,07 г. Анализы показывают, что в третьем поглотителе формальдегид отсутствует, что говорит о полном поглощении выделяемого формальдегида в системе из двух поглотителей.

Количество формальдегида, поступившего в колбу-приемник в растворенном виде в воде, образованной при поликонденсации, на два порядка больше, чем в поглотителях. Его максимальная массовая доля составила 7,3 %. Максимальная насыщаемость воды в приемнике формальдегидом была оценена по результатам серии экспериментов и составила 14,1 % по массе. Растворы данной концентрации после насыщения формальдегидом в виде параформа использовались в получении аминокормальдегидных жидких клеевых композиций и бутилированных аминокормальдегидных смол.

*Методы уменьшения содержания свободного формальдегида
в полученных пигментах*

Содержание свободного формальдегида в пигментах определялось на основе ГОСТа 14231–88. Карбамидоформальдегидные смолы. Массовая доля свободного формальдегида в некоторых пигментах показана в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Массовая доля свободного формальдегида в пигментах

№	Пигмент	Массовая доля свободного формальдегида, %
1	Желтый А2	0,32
2	Желтый А4	0,24
3	Малиновый Б1	0,26
4	Красный К3	0,21
5	Малиновый М2	0,29

Допустимая массовая доля свободного формальдегида, установленная Межгосударственным стандартом ГОСТ 14231–88, составляет 0,25–0,90 %. Как видно из таблицы 4, массовая доля свободного формальдегида в пигментах находится в пределах 0,21–0,44 %. Найденное количество не превышает предельно допустимого.

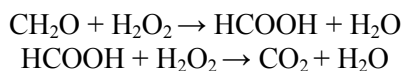
С целью улучшения потребительских свойств пигментов в отношении снижения вредного воздействия на здоровье человека предпринята попытка дальнейшего снижения содержания свободного формальдегида в полученных пигментах. Ниже приведены описания двух основных методов — термического и химического.

Термический метод снижения содержания свободного формальдегида

Продукт помещают в сушильный шкаф и прокаливают в течение 45–75 мин при температуре 170–175 °С, затем продукт остужают до комнатной температуры. Остывший продукт мелют на режущей мельнице, а затем на реактивной мельнице (JetMill), после чего проводят измерение массовой доли свободного формальдегида.

Химический метод снижения содержания свободного формальдегида

В основе метода лежит реакция взаимодействия формальдегида с перекисью водорода:



100 г пигмента помещают в круглодонную колбу объемом 500 мл, снабженную магнитной мешалкой, и заливают дистиллированную воду на 2/3 объема колбы. В полученную смесь прибавляют 2–10 мл 35 %-го раствора перекиси водорода и 0,1–1 г хлорида железа (III) (FeCl₃). Полученную смесь выдерживают с обратным холодильником при 60 °С и интенсивном перемешивании в течение 2 ч, затем смесь фильтруют и сушат полученный порошок при температуре 110 °С.

Полученный сухой порошок повторно измельчают сначала на режущей мельнице, а затем на воздушно-реактивной мельнице, в результате чего получают порошок термореактивного флуоресцирующего меламина-сульфонамидо-формальдегидного пигмента с размером частиц от 2 до 18 мкм.

В таблице 4 показаны результаты определений массовой доли свободного формальдегида после обработки раствором перекисью водорода.

Т а б л и ц а 4

Массовая доля свободного формальдегида до, после прокаливания и после обработки перекисью водорода

№	Пигмент	Массовая доля свободного формальдегида, %		
		До прокаливания	После прокаливания	После обработки перекисью водорода
1	Желтый А2	0,32	0,26	0,030
2	Желтый А4	0,24	0,19	0,031
3	Малиновый Б1	0,26	0,21	0,032
4	Красный К3	0,21	0,18	0,033
5	Малиновый М2	0,29	0,24	0,034

Результаты проведенных испытаний показывают, что содержание свободного формальдегида в продукте понижается примерно в 10 раз после обработки раствором перекиси водорода. Полученные значения (0,030–0,034 %, табл. 4) на порядок меньше значений указанных в Межгосударственном стандарте ГОСТ 14231–88. Данный показатель делает продукт весьма привлекательным, как более безопасный для здоровья.

Обработка флуоресцентных пигментов раствором перекиси водорода может привести к их потускнению вследствие возможного вымывания флуоресцентных красителей из массы пигмента.

Чтобы оценить количество вымываемого красителя из массы пигмента, было проведено сравнение спектров поглощения растворов желтого пигмента А2 в ДМФА до и после обработки. Оба раствора готовились в одной концентрации. Полученные спектры поглощения показаны на рисунке 3.

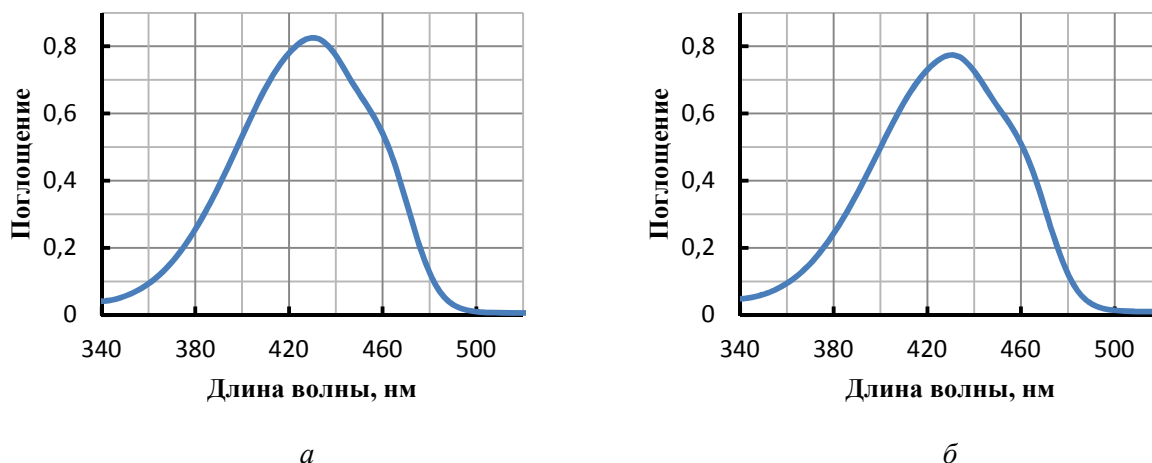


Рисунок 3. Спектр поглощения желтого пигмента А2 до обработки раствором перекиси водорода (а) и после обработки раствором перекиси водорода (б)

Как видно из рисунка 3, изменение интенсивности поглощения красителя в пигменте невелико (не превышает 7 %), что мало сказывается на его флуоресцентных качествах.

Заключение

В результате проведенных исследований была разработана технология получения флуоресцентных меламино-толуолсульфонамидо-формальдегидных смол, характеризующаяся минимально возможными выбросами формальдегида в атмосферу и позволяющая получить пигменты с содержанием свободного формальдегида в десятки раз ниже норм, регламентированных Межгосударственным стандартом ГОСТ 14231–88.

Список литературы

- 1 Widmer G. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. — New York: Interscience, 1965. — Vol. 2.
- 2 Williams L.L., Uptegraff I.H., Petropoulos J.C. Amino Resins // Applied Polymer Science. — 2nd ed. / Eds. R.W.Tess, G.W.Poehlein. — Washington: D.C., ACS Symposium Series, 1985. — Vol. 285. — P. 1101–1115.
- 3 Идрисов А.Н., Мантель А.И., Иргibaева И.С. Разработка методики получения смол на основе меламина, толуолсульфонамида и параформальдегида // Наука и образование в Центральном Казахстане: Материалы Междунар. науч.-практ. конф. — Караганда, 2013. — С. 116–119.
- 4 Патент 2013/0564.1 РК. Получение мелкоизмельченных окрашенных amino-формальдегидных смол с размером частиц менее 1 микрон // Алдонгаров А.А., Барашков Н.Н., Иргibaева И.С., Мантель А.И.
- 5 Патент 2014/0560.1 РК. Получение мелкоизмельченных флуоресцентных пигментов на основе меламиносульфонамид-формальдегидных смол // Иргibaева И.С., Барашков Н.Н., Алдонгаров А.А., Мантель А.И., Ахмеджанов М.Ж.
- 6 Fischer M.H. The Toxic Effect of Formaldehyde and Formalin // The Journal of Experimental Medicine. — 1995. — Vol. 6, No. 4. — P. 487–518.

Д.Т.Кадиров, М.Ж.Ахмеджанов, А.И.Мантель,
А.А.Алдонгаров, И.С.Иргibaева, Н.Н.Барашков

Меламин-толуолсульфонамид-формальдегидті шайырларда негізделген флуоресценттік пигменттерді алу технологиясы

Мақалада меламин-толуолсульфонамид-формальдегидті шайырларда негізделген флуоресценттік пигменттерді алу технологиясы, сонымен бірге әсерлестік барысында бөлінетін улағыштық формальдегидті сіңіру әдістемесі берілген. Алынған пигменттерде еркін формальдегидтің үлесі мен оны термикалық және химиялық әдістемелерін қолданып азайту мүмкіншілігі зерттелген. Химиялық өндеуден кейін еркін формальдегидтің үлесі 0,030–0,034 % тең екендігі анықталған, ол МЕМСТ 14231–88 халықаралық қалыппен тағайындалған шектеуден он есе кем. Химиялық өндеудің пигменттердің флуоресценттік сапасына аса кері әсері жоқ екендігі дәлелденген.

D.T.Kadirov, M.Zh.Akhmedzhanov, A.I.Manel,
A.A.Aldongarov, I.S.Irgibayeva, N.N.Barashkov

Preparation technology of fluorescent pigments based on melamine-toluenesulfonamide-formaldehyde resins

In article represented preparation technology of fluorescent pigments based on melamine-toluenesulfonamide-formaldehyde resins, as well as absorption procedure of toxic formaldehyde emission during the reaction. Investigated free formaldehyde content in obtained pigments, and possibility of its reduction using thermic and chemical methods. It found that, free formaldehyde content after chemical treatment is equal to 0,030–0,034 %, which is ten times less than permissible amount established by interstate standard GOST 14231–88. It found that, chemical treatment does not significantly adversely affect fluorescent properties of pigments.

References

- 1 Widmer G. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, New York: Interscience, 1965, 2.
- 2 Williams L.L., Uptegraff I.H., Petropoulos J.C. *Applied Polymer Science*, 2nd ed., Tess R.W. and Poehlein G.W. Eds., Washington: D.C., ACS Symposium Series, 1985, 285, p. 1101–1115.
- 3 Idrisov A.N., Mantel A.I., Irgibayeva I.S. *Science and education in Central Kazakhstan*, Proc. of the International scientific and practical conf., Karaganda, 2013, p. 116–119.
- 4 Pat. 2013/0564.1 RK. *Preparation of finely-divided colored amino-formaldehyde resins, having a particle size less than 1 micrometer*, Aldongarov A.A., Barashkov N.N., Irgibayeva I.S., Mantel A.I.
- 5 Pat. 2014/0560.1 RK. *Preparation of fine fluorescent pigments based on melamine-sulfonamide-formaldehyde resins*, Irgibayeva I.S., Barashkov N.N., Aldongarov A.A., Mantel A.I., Akhmejanov M.Zh.
- 6 Fischer M.H. *The Journal of Experimental Medicine*, 1995, 6, 4, p. 487–518.

В.Н.Фомин¹, С.В.Беляев², Н.А.Каргина², Е.А.Власова²,
И.Е.Рожковой¹, И.И.Ишмиев¹

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

²Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Караганда;

(E-mail: vitaliynikolaevich.fomin@mail.ru)

Селективное извлечение магния из хроматного шлама раствором хлорида аммония

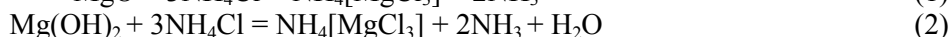
В статье рассмотрен процесс выщелачивания магния из хроматного шлама раствором хлорида аммония. Показано, что для повышения степени извлечения магния процесс следует проводить при отгонке аммиака с водяным паром. Из магнийсодержащего раствора можно получить фосфат магния-аммония, пригодный для применения в качестве удобрения.

Ключевые слова: хроматный шлам, фосфат магния-аммония, хлорид аммония, выщелачивание, хлорид магния-аммония, оксид магния, хромшпинелиды.

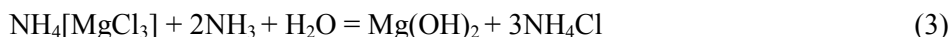
Отходы различных технологических процессов химической промышленности и металлургии все чаще рассматриваются как техногенное сырье для получения ценных продуктов. Переработка вторичного сырья позволяет рациональнее использовать природные ресурсы и решать экологические проблемы, связанные с отходами. Одним из отходов металлургии хрома является хроматный шлам, образующийся в процессе окислительного обжига хромитных концентратов с доломитом и карбонатами натрия и последующего выщелачивания хроматов водой. Не растворившийся остаток направляется в отвал [1]. Хроматный шлам выщелачивания содержит значительное количество магния, хрома, кремния и железа, алюминия, кальция и микропримеси других металлов, в том числе металлов платиновой группы. Путем селективного извлечения компонентов шлама платиновые металлы могут быть сконцентрированы для последующего извлечения [2]. По данным анализов, в состав шлама входит до 35 % оксида магния. Селективное извлечение магния, таким образом, будет в большей степени способствовать концентрированию ценных элементов, чем извлечение любого другого компонента шлама.

В настоящее время разработаны технологии извлечения магния из хроматного шлама, основанные на кислотном выщелачивании [3]. Недостаток подобных методов — использование сильных минеральных кислот (серной или соляной) в довольно жестких условиях. Кислоты при этом расходуются не только на извлечение магния, но и на растворение хрома и железа. Способ [4], в котором используется перевод магния в раствор путем образования гидрокарбоната и последующее его осаждение в виде карбоната, не удобен вследствие большой длительности стадии выщелачивания магния и сложных условий селективного разложения гидрокарбоната магния. Таким образом, поиск реагентов и условий для селективного выщелачивания магния является, несомненно, актуальной задачей.

Общеизвестно, что растворы хлорида аммония обладают способностью растворять оксид и гидроксид магния с образованием раствора хлорида аммония-магния. Этот продукт рассматривается как комплексное соединение $\text{NH}_4[\text{MgCl}_3]$ или, несколько реже, как двойная соль $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2$:



Согласно уравнениям (1, 2) в растворе при этом накапливается аммиак. Образование аммиака повышает основность среды, что постепенно должно привести к началу выпадения гидроксида магния в осадок по реакции:

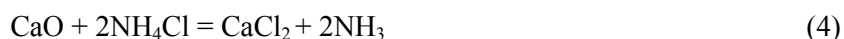


Как следует из уравнений (2, 3), процесс взаимодействия гидроксида магния с хлоридом аммония является равновесным. Для увеличения степени перевода магния в раствор можно увеличивать концентрацию хлорида аммония либо удалять из реакционной смеси образующийся аммиак.

Поскольку в составе хроматного шлама магний может присутствовать в виде различных соединений, в том числе и обладающих низкой реакционной способностью хромшпинелидов состава

$MgO(Cr,Fe,Al)_2O_3$, возможность его перевода в раствор взаимодействием с хлоридом аммония в водной среде следовало изучить экспериментально.

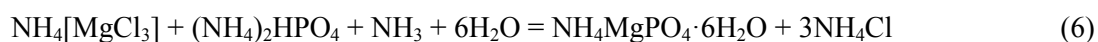
Наряду с магнием, хроматный шлак содержит соединения кальция, который тоже потенциально может быть переведен в водорастворимую форму при взаимодействии с хлоридом аммония:



Для предотвращения перевода кальция в раствор было решено проводить процесс в присутствии серной кислоты, взятой в количестве, достаточном для осаждения всего содержащегося в пробе кальция в виде $CaSO_4$:



С целью повышения оперативности химического анализа растворимых продуктов реакции на содержание магния было решено использовать его осаждение в виде фосфата магния-аммония. При этом были учтены следующие соображения: 1) магний-аммоний фосфат (МАФ) выпадает в осадок в средах, содержащих аммиак; 2) МАФ является ценным фосфорно-азотно-магниевым удобрением, т.е. потенциально может стать продуктом промышленной переработки хроматного шлама изучаемым способом.



В контрольном опыте перевод компонентов шлама в раствор осуществляли смесью концентрированной соляной кислоты с небольшим количеством серной кислоты по методике, принятой для магнийсодержащего минерального сырья [5]. После разбавления реакционной смеси водой и осаждения гидроксидов железа (III) и хрома (III) раствором аммиака из практически бесцветного раствора осаждали МАФ. Осадок выдерживали в течение суток, отделяли фильтрованием, растворяли в хлористоводородной кислоте и вновь осаждали МАФ в присутствии небольшого количества однозамещенного цитрата аммония для удаления следов кальция и железа. Осадок МАФ высушивали на воздухе до постоянной массы и вычисляли содержание MgO в шламе. Полученное содержание оксида магния использовали для оценки степени перевода магния в раствор хлоридом аммония. Содержание MgO , потенциально переводимого в МАФ выщелачиванием и последующим осаждением диаммонийфосфатом в аммиачной среде, составило 27,23 %. Таким образом, из навески рассматриваемого шлама массой 5 г можно получить не более 8,475 г МАФ.

Определение оптимальных условий проведения выщелачивания магния раствором хлорида аммония заключалось в установлении влияния концентрации NH_4Cl и времени проведения реакции на выход продукта.

Диапазон варьирования концентраций раствора хлорида аммония был выбран с учетом необходимости его избытка для предотвращения выпадения магния в осадок на стадии выщелачивания. По реакции (1) на 5 г шлама, содержащего 1,36 г потенциально переводимого в МАФ оксида магния, требуется 5,46 г хлорида аммония. Для первого опыта хлорид аммония был взят в недостатке, для остальных — в избытке. Объем воды в каждом эксперименте составлял 0,1 л, объем добавляемой серной кислоты — 0,25 мл. Взаимодействие проводили при температуре 90–97 °С в течение 2 ч. В таблице 1 представлены результаты экспериментов по изучению влияния концентрации хлорида аммония на выход МАФ.

Т а б л и ц а 1

Зависимость выхода МАФ от концентрации хлорида аммония

№ опыта	Масса NH_4Cl , г	Концентрация NH_4Cl , моль/л	Масса кека, г	Масса МАФ, г	Выход МАФ, %
1	4	0,75	4,39	2,43	28,67
2	6	1,12	4,29	3,46	40,82
3	8	1,5	4,13	4,09	48,26
4	10	1,87	3,98	4,30	50,73

Полученные данные подвергались математической обработке для выявления характера зависимости выхода МАФ от расхода хлорида аммония и его концентрации. Выбор аппроксимирующей функции осуществлялся среди восьми вариантов, включающих прямую и обратную пропорциональ-

ность, логарифмическую, экспоненциальную, степенную, показательную и экспоненциально-степенную. При использовании экспоненциально-степенной функции коэффициент корреляции оказался максимальным. Зависимость выхода МАФ от расхода и концентрации хлорида аммония оказалась весьма схожей, однако коэффициент корреляции для концентрационной зависимости несколько выше. Это нетрудно объяснить, учитывая, что скорость реакции зависит от концентрации, тогда как сама концентрация прямо пропорциональна расходу. Таким образом, зависимость выхода от концентрации при ограничении времени процесса непосредственна, а от расхода — опосредованна, что и вызывает разницу в точности соответствующих аппроксимирующих функций. На рисунках 1 и 2 приведены зависимости выхода МАФ от расхода и концентрации хлорида аммония соответственно.

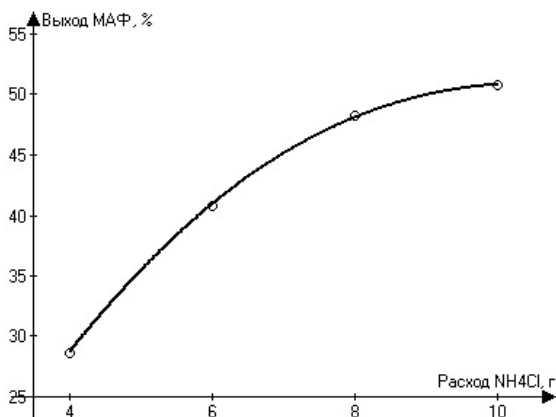


Рисунок 1. Зависимость выхода МАФ от расхода хлорида аммония

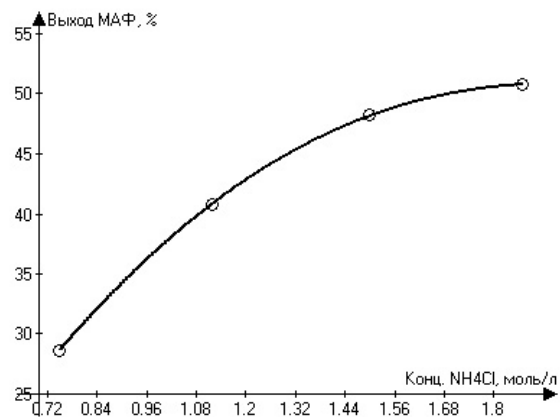


Рисунок 2. Зависимость выхода МАФ от концентрации хлорида аммония

Зависимость выхода МАФ от расхода хлорида аммония хорошо описывается экспоненциально-степенной функцией вида (7), где Y — выход в процентах от теоретического; X — расход хлорида аммония в граммах. Среднеквадратичное отклонение составляет 0,1047 %. Функция имеет выраженную тенденцию к насыщению, что говорит о нерациональности попыток увеличить выход МАФ путем увеличения расхода хлорида аммония.

$$Y = 5,431 * e^{-0,1572 * X} * X^{1,654} \quad (7)$$

Зависимость выхода МАФ от концентрации хлорида аммония хорошо описывается экспоненциально-степенной функцией вида (8), где Y — выход в процентах от теоретического; X — концентрация хлорида аммония, моль/л. Среднеквадратичное отклонение составляет 0,0601 %. Обе функции имеют выраженную тенденцию к насыщению, что говорит о нерациональности попыток увеличить выход МАФ путем увеличения расхода хлорида аммония. Несколько большая точность концентрационной зависимости по сравнению с зависимостью от расхода говорит о том, что расход, вероятнее всего, влияет на выход опосредованно, через концентрацию.

$$Y = 88,1 * e^{-0,8547 * X} * X^{1,673} \quad (8)$$

Для изучения зависимости выхода МАФ от времени проведения реакции была выбрана масса навески хлорида аммония 5 г, что несколько меньше теоретической необходимой для перевода в раствор всего магния. Согласно уравнениям реакций (1, 2, 7) максимально достижимая (с учетом недостатка хлорида аммония) масса МАФ должна составить 7,758 г. Данные изучения зависимости выхода МАФ от времени проведения процесса представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Зависимость выхода МАФ от времени проведения процесса

№ опыта	Время, мин	Масса кека, г	Масса МАФ, г	Выход МАФ, %	Выход МАФ по NH ₄ Cl, %
1	60	4,87	2,08	24,54	26,81
2	120	4,35	2,94	34,68	37,90
3	180	4,26	3,23	38,10	41,63
4	300	3,83	3,86	45,50	49,75

На рисунках 3 и 4 изображены зависимости от времени проведения процесса выходов МАФ по содержанию магния в шламе и по хлориду аммония соответственно.

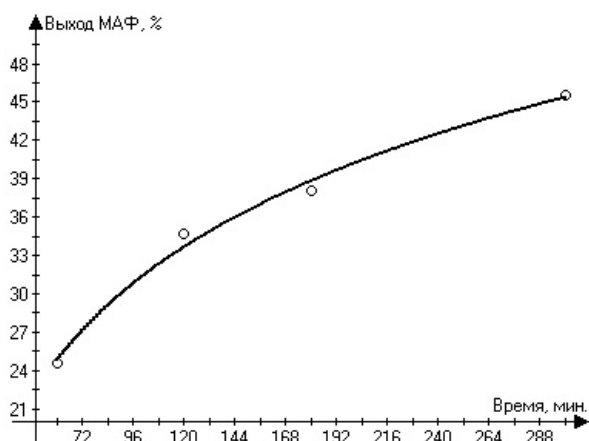


Рисунок 3. Зависимость выхода МАФ в процентах по содержанию MgO в шламе от времени проведения процесса

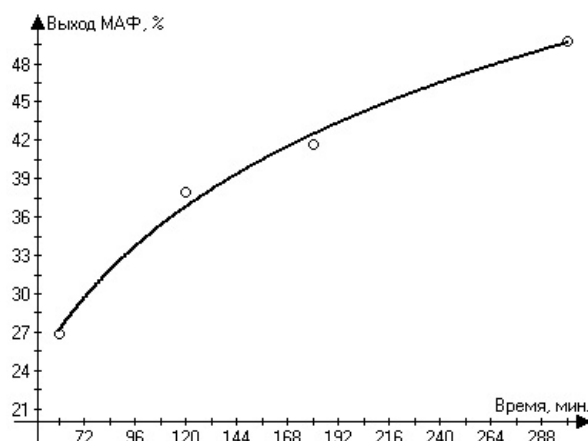


Рисунок 4. Зависимость выхода МАФ по хлориду аммония от времени

Зависимость выхода МАФ по содержанию MgO в шламе от времени нагревания с раствором расхода хлорида аммония описывается логарифмической функцией вида (9), где Y — выход в процентах от теоретического; X — время проведения процесса в минутах. Среднеквадратичное отклонение составляет 0,6282 %.

$$Y = 12,76 \ln(X) - 27,4. \quad (9)$$

Зависимость выхода МАФ по хлориду аммония от времени нагревания с раствором хлорида аммония аппроксимируется логарифмической функцией (10), где Y — выход в процентах от теоретического; X — время проведения процесса в минутах. Среднеквадратичное отклонение составляет 0,711 %.

$$Y = 13,97 \ln(X) - 30,03. \quad (10)$$

Из приведенных данных видно, что использование двукратного избытка хлорида аммония позволяет довести выход МАФ до 50 % в течение 2 ч. При небольшом недостатке хлорида аммония повышение длительности эксперимента до 5 ч не позволяет достичь этой степени извлечения магния в раствор.

Можно предположить, что растворимость соединений магния снижается вследствие роста pH среды в результате выделения аммиака. Уменьшить pH можно путем непрерывной отгонки аммиака из реакционной смеси. Экспериментальная проверка этого предположения показала, что при взаимодействии 5 г шлама с 6 г хлорида аммония в водном растворе при непрерывной отгонке аммиака степень извлечения магния в раствор достигает 70 %, а при использовании 10 г хлорида аммония доходит до 91 % при длительности процесса 3 ч.

Химический анализ полученных образцов гексагидрата фосфата магния-аммония показывает, что содержание магния в них близко к теоретически рассчитанному. При этом образцы практически не содержат кальция, железа и хрома. Растворы, оставшиеся после осаждения МАФ, содержат незначительное количество магния, практически не содержат железа, хрома и кальция. Содержащийся в растворах аммиак может быть выделен отгонкой с водяным паром и использован повторно. Кек, остающийся после выщелачивания, содержит 3–16 % магния в пересчете на MgO. Содержание железа и хрома в кеке увеличено по сравнению с исходным шламом.

Использование галогенидов аммония при переработке некоторых видов минерального сырья считается перспективным для использования в промышленности. Авторы [6] отмечают, что галогениды аммония могут использоваться многократно, а стоимость их регенерации сравнительно низка.

Следует отметить, что при нагревании материалов, содержащих железо [7] и магний [8], с твердым хлоридом аммония до 350 °C происходит образование хлоридов этих металлов. Поскольку условия образования хлоридов железа и магния довольно близки, разделить железо и магний в одну ста-

дию представляется затруднительным. Вместе с тем, вполне может оказаться перспективной обработка кека выщелачивания магния сухим хлоридом аммония при высокой температуре для удаления железа. Это позволит увеличить концентрацию ценных компонентов хроматного шлама и упростит его дальнейшую переработку.

Возможный метод переработки хроматного шлама с использованием хлорида аммония иллюстрирует схема на рисунке 5.

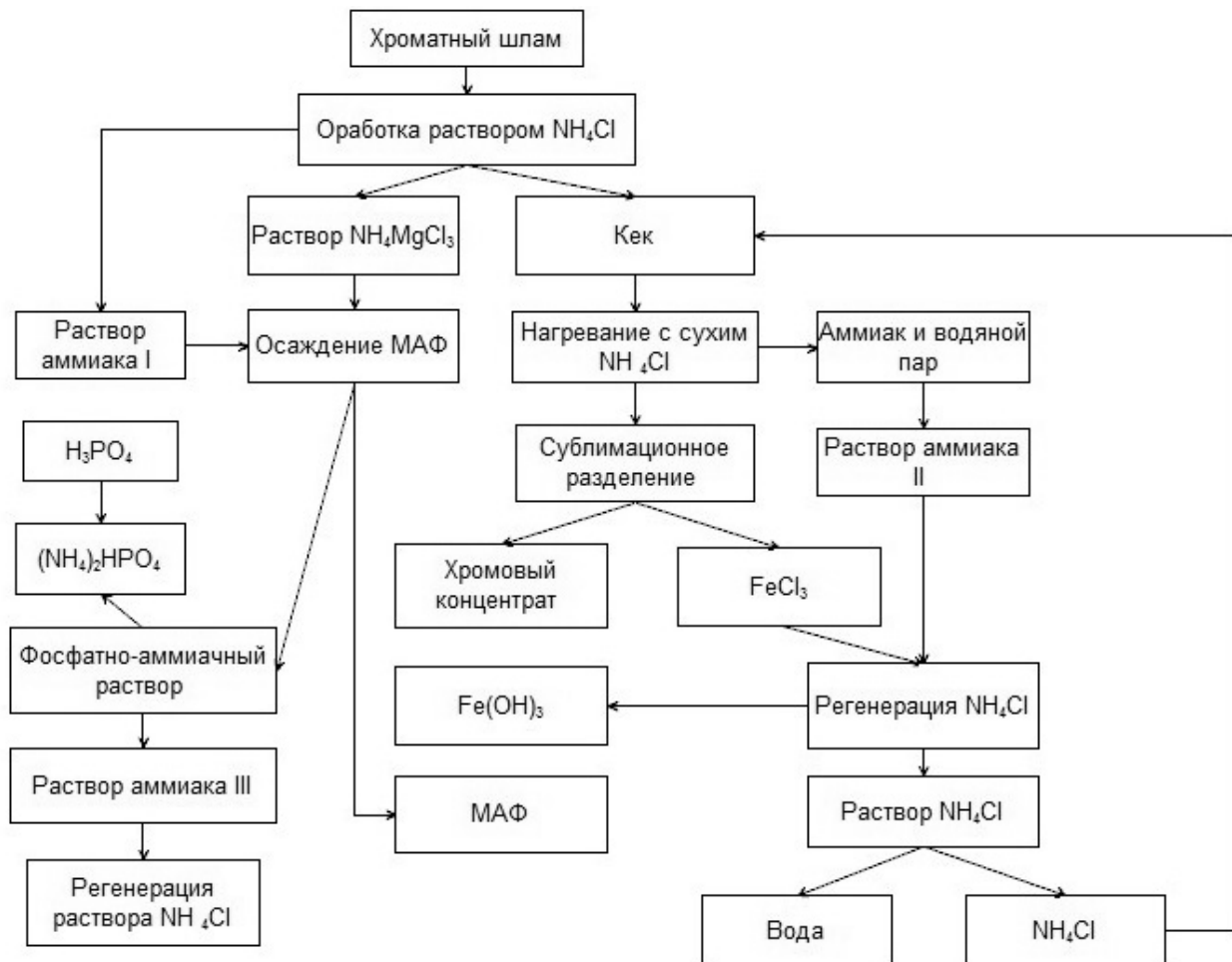


Рисунок 5. Схема переработки хроматного шлама

Из рисунка видно, что в один из продуктов, магний-аммонийфосфат, попадает некоторая часть аммиака. Остальной аммиак циркулирует в схеме в виде водных растворов и хлорида аммония и не теряется.

Резюмируя изложенное выше, можно заключить, что выщелачивание магния из хроматного шлама раствором хлорида аммония приводит к образованию раствора магния, свободного от примесей хрома и железа и пригодного для получения товарного фосфата магния-аммония, который является ценным минеральным удобрением. Кек процесса выщелачивания может быть переработан в хромовый концентрат путем нагревания с сухим хлоридом аммония.

Экспериментальная часть

Выщелачивание магния проводят путем обработки навески 5,00 г хроматного шлама раствором хлорида аммония, полученного из 100 мл дистиллированной воды с добавлением 0,25 мл концентрированной серной кислоты при нагревании с отгонкой дистиллята или без таковой при скорости перемешивания 800 об/мин. По окончании выщелачивания кек отделяют фильтрованием и высушивают. Из раствора осаждают фосфат магния-аммония действием раствора диаммонийфосфата при pH=10,5–11.

В первом варианте массы навески хлорида аммония составляют 4, 6, 8 или 10 г, длительность процесса — 2 ч. Выход кека составляет 4,39; 4,29; 4,13; 3,98 г, выход МАФ — 28,67; 40,82; 48,26; 50,73 % соответственно.

Во втором варианте масса навески хлорида аммония составляет 5,00 г. Длительность процесса составляет 1, 2, 3 или 5 ч. Выход кека 4,87; 4,35; 4,26; 3,83 грамм, выход МАФ — 24,54; 34,68; 38,10; 45,50 % соответственно.

В третьем варианте процесс ведут с непрерывной отгонкой образующегося аммиака, используя 6,00 или 10,00 г хлорида аммония, в течение 3 ч. Выход МАФ составляет при этом 70 и 91 %, масса кека — 3,56 и 3,34 г соответственно.

Список литературы

- 1 Авербух Т.Д., Павлов П.Г. Технология соединений хрома. — Л.: Химия, 1967. — 376 с.
- 2 Беляев С.В., Акбердин А.А., Ибишев К.С., Каргина Н.А. Перспективы извлечения платиновых металлов из хромитовых руд Казахстана // Промышленность Казахстана. — 2011. — № 5(68). — С. 82–84.
- 3 Патент РФ № 2083497. Способ переработки шлама хроматного производства / Середа Б.П., Демидова О.В., Попов Б.А. и др. Оpubл. 10.07.1997.
- 4 Патент РФ № 2281249. Способ переработки шлама хроматного производства / Пышевский Ю.С., Гаркунова Н.В. и др. Оpubл. 10.08.06.
- 5 Анализ минерального сырья / Под ред. Книпович Ю.Н., Морачевский Ю.В. — ГНТИ Химической литературы, 1969. — С. 92–98.
- 6 [ЭР]. Режим доступа: http://www.ft.innoclusters.ru/ru/stati/galogjenammonijnaja_tjehnologija_pjerjerabotki_minjeralno-go_syra
- 7 Патент РФ № 2314354: Способ хлороаммонийного обезжелезивания минерального сырья / Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Оpubл. 2006.
- 8 Гринева О.В., Кантаев И.С. и др. Хлораммонийное разделение оксида магния и кремния, полученных методом магнетермии диоксида кремния // Изв. Томск. политехн. ун-та. — 2011. — Т. 319, № 3. — С. 66–69.

В.Н.Фомин, С.В.Беляев, Н.А.Каргина, Е.А.Власова, И.Е.Рожковой, И.И.Ишмиев

Хроматты шламнан аммоний хлоридімен магнийдің селективті бөлінуі

Мақалада хроматты шламнан магнийді аммоний хлоридінің көмегімен сілтілендіру процесі зерттелген. Магнийді бөліп шығару дәрежесін жоғарылату үшін аммиакты сулы бұмен айдауда өткізу қажет. Магнийқұрамдас ерітіндіден тыңайтқыш ретінде қолдануға болатын магний-аммоний фосфатын бөліп алуға болады.

V.N.Fomin, S.V.Belyaev, N.A.Kargina, E.A.Vlasova, I.E.Rozhkovoy, I.I.Ishmiyev

Selective extraction of magnesium from chromium slime with ammonium chloride solution

In article is considered process of leaching of magnesium from chromium slime by ammonium chloride solution. It is shown that for increase of magnesium extraction extent process should be carried out at an ammonia evaporation with water vapour. From magnesium-containing solution it is possible to receive the magnesium-ammonium phosphate suitable for application as fertilizer.

References

- 1 Averbukh T.D., Pavlov P.G. *Chrome compounds technology*, Leningrad: Khimiya, 1967, 376 p.
- 2 Belyaev S.V., Akberdin A.A., Ibishev K.S., Kargina N.A. *The Industry of Kazakhstan*, 2011, 5(68), p. 82–84.
- 3 Russian Federation Patent No. 2083497, *Processing way of chromite production slime*, Sereda B.P., Demidova O.V., Popov B.A., et al., Published 10.07.1997.
- 4 Russian Federation Patent № 2281249, *Processing way of chromite production slime*, Pyshevskiy Yu.S., Garkunova N.V., et al. Publ. 10.08.06.

5 The analysis of mineral raw materials, ed. by Yu.N.Knipovich, Yu.V.Morachevsky, GNTI of Chemical literature, 1969, p. 92–98.

6 http://www.ft.innoclusters.ru/ru/stati/galogjenammonijnaja_tjekhnologija_pjerjerabotki_minjeralnogo_syrja

7 Russian Federation Patent № 2314354, *Way of chloroammonium deferrization of mineral raw materials*, Dyachenko A.N., Kraydenko R.I., Publ. 2006.

8 Grineva O.V., Kantayev I.S., etc. *News of Tomsk Polytechnic University*, 2011, 319, 3, p. 66–69.

Kh.B.Omarov, Z.B.Absat, S.K.Aldabergenova,
N.Zh.Rakhimzhanova, A.B.Karimova

*Ye.A.Buketov Karaganda State University
(E-mail: zaure.absat.76@mail.ru)*

The analysis of properties of arsenates and antimonates of barium based on diagrams of the partial pressures

By results of thermodynamic calculations diagrams the partial pressure of systems $Ba-O_2-SO_2-As_2$, $Ba-O_2-SO_2-Sb_2$ are constructed. The analysis of interactions of compounds of antimony and arsenic in systems $Ba-O_2-SO_2-As_2$, $Ba-O_2-SO_2-Sb_2$ is carried out at 25 °C and 1 atm. general pressure. Areas of stability of arsenate and arsenite of barium, and also antimonite and an antimonat of barium are defined.

Key words: thermodynamic analysis, arsenite, arsenate, antimonite, stability, antimonat, diagrams of the partial pressures.

One of the priority directions in the program of economic development of our state is the solution of the questions connected with recycling of the enterprises of nonferrous metallurgy in the form of finished products or forms, safe for environment. In particular, in production of copper there is a problem of a reduction of arsenic and antimony from a production cycle in the form of low-toxic and steady connections. At the existing schemes of processing, in the conditions demanding high complexity of use of raw materials, the products containing arsenic and antimony circulate as between the enterprises of various productions (lead, zinc, copper, etc.), and in separate factories between the main repartitions. It leads to accumulation of harmful impurity in turns and as a result — to disturbance of technology and losses of valuable metals, environmental pollution. The materials containing arsenic and antimony don't find wide application and go either to tailings dams, or to dumps, therefore a necessary condition of storage or burial is their resistance to influences of environment (oxygen, various oxidizers and reducers, water). Application in the this work of thermodynamic methods for consideration of stability of components and products of interactions in the systems containing arsenic and antimony, and also for the analysis, the forecast and optimization of carrying out chemical and technological processes, showed their theoretical importance in the solution of some practical tasks.

The thermodynamic analysis of interactions allows to comprehensively assess the nature of interactions in system and to predict behavior of connections, elements of system. Moreover, thermodynamic indicators give the chance to define safety of connections of system in relation to environment. This fact is especially important at utilization, burial of any waste, by-products of the enterprises.

Studying of physical and chemical, thermodynamic and kinetic parameters piro-and gidro-metallurgical processes allows to optimize and increase their efficiency.

Transfer to a solid phase of such undesirable impurity in copper electrolyte, as arsenic and antimony is the one of the main ways of their utilization in copper hydrometallurgy for the purpose of their further storage or burial. However in the conditions of caused by natural factors (water, air, influence of a sunlight, etc.), behavior of arsenic and antimony will be defined by a form of their existence.

If in the field of water existence stability of antimonat and arsenates of barium can be characterized by solubility, in oxidizing and recovery areas about behavior of arsenic and antimony information is practically absent.

In this work the analysis of systems $Ba-O_2-SO_2-As_2$, $Ba-O_2-SO_2-Sb_2$ with use of a method of construction of diagrams the partial pressures is submitted.

On the basis of diagrams the partial pressures possibly the solution of the questions connected with course of chemical reactions in systems, the direction of reactions and stability of the phases making them.

In the table 1 given the reactions of interaction of barium and its some connections, oxygen, oxide of sulfur (IV) and gaseous arsenic, Gibbs's energy of these reactions and value the partial pressures of O_2 , SO_2 , and As_2 in system $Ba-O_2-SO_2-As_2$ [1].

Table 1

**Partial pressures of O₂, SO₂ and As₂ of an equilibrium state of system
of Ba-O₂-SO₂-As₂ at 25 °C and 1 atm. general pressure**

№	Equation of reactions	$\Delta G_{\text{reaction}}^0$ kcal/mol	$\lg P_{O_2}$	$\lg P_{SO_2}$	$\lg P_{As_2}$
1	Ba+0,5O ₂ =BaO	-132,00	-193,53	—	—
2	BaO+0,5O ₂ =BaO ₂	-3,80	-5,57	—	—
3	Ba+SO ₂ =BaS+O ₂	-32,71	23,98	-23,98	—
4	BaO+SO ₂ =BaS+1,5O ₂	99,29	-48,52	72,79	—
5	BaO+SO ₂ +0,5O ₂ =BaSO ₄	-119,36	-173,54	-86,77	—
6	BaO ₂ +SO ₂ =BaSO ₄	-114,56	—	-83,98	—
7	BaS+2O ₂ =BaSO ₄	-217,65	-79,78	—	—
8	Ba+As ₂ +2O ₂ =Ba(AsO ₂) ₂	-435,36	-159,59	—	-319,18
9	BaO+As ₂ +1,5O ₂ =Ba(AsO ₂) ₂	-303,36	-148,27	—	-222,40
10	Ba ₃ (AsO ₄) ₂ +2As ₂ =3Ba(AsO ₂) ₂ -2O ₂	-550,40	-201,68	—	201,68
11	3BaO ₂ +As ₂ +O ₂ =Ba ₃ (AsO ₄) ₂	-348,5	-255,5	—	-255,5
12	BaS+As ₂ +3O ₂ =Ba(AsO ₂) ₂ +SO ₂	-402,65	—	294,3	-73,57

According to the calculated values (Table 1) the diagram the partial pressures of system Ba–O₂–SO₂–As₂ is constructed (Fig. 1). Lines *a*, *i* — the top and lower limits of stability of water. Numbers of lines on the diagram correspond to numbers of the chemical equations presented in Table 1 [2].

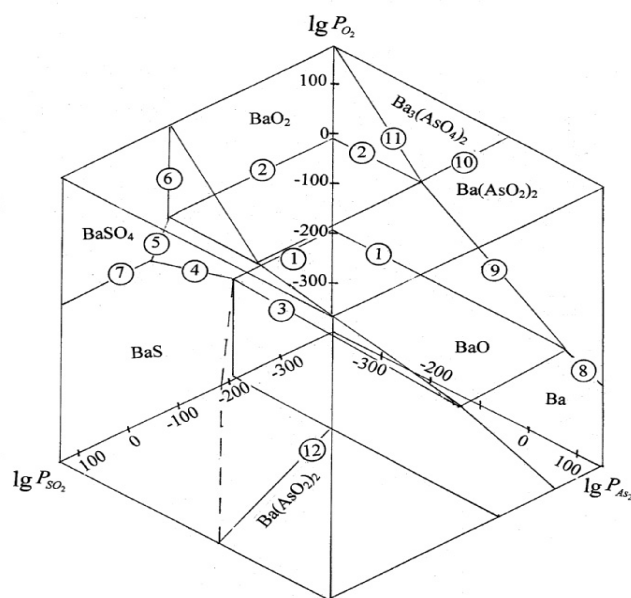


Figure 1. Diagram of the partial pressures of the system Ba–O₂–SO₂–As₂ at 25 °C and 1 atm. total pressure

Apparently from the diagram, metal barium can exist only at very low values of partial pressure of oxygen that is confirmed by its absence in nature in a free state.

According to the diagram in recovery area metal barium and its such connections as oxide (BaO) and arsenite of barium Ba(AsO₂)₂ is steady. At increase of partial pressure of oxygen barium oxide BaO in water area is oxidized to BaO₂ which is steadier in the oxidizing atmosphere. Barium arsenite on 10 reactions passes into barium arsenate. In recovery area there are also a sulfide of barium (BaS), barium arsenite (Ba(AsO₂)₂) and oxide of barium (BaO), however these connections can be and in the presence of water. According to reactions (1, 3, 8) interacting with oxygen, barium forms oxide of barium (BaO), with sulfur (IV) oxide — sulfide of barium (BaS), with gaseous arsenic — barium arsenite. Barium sulfide at higher values of partial pressure of oxygen passes on reaction 7 into sulfate of barium (BaSO₄) which is stable both in a water existence zone, and in oxidizing area.

Areas of stability of sulfide of barium and arsenite of barium are differentiated by reaction (12). The area of existence of sulfate of barium is limited to reactions (5,6,7). Barium oxide in the presence of oxygen passes into peroxide of barium (BaO_2) (2). At interaction with oxide of BaO sulfur (IV) forms sulfate of barium (4), with gaseous arsenic on reaction the 9th arsenite of barium $Ba(AsO_2)_2$ which in compliance (10) passes with reaction into barium orto-arsenate ($Ba_3(AsO_4)_2$).

Arsenate and arsenite of barium, as well as arsenical compounds of lead the stable connections having extensive zones of stability. Thus, the received results are according to literary data on thermal and chemical stability of arsenical compounds of barium [3].

In table 2 are given reactions of interaction of barium, its some connections, oxygen, oxide of sulfur (IV) and gaseous antimony, value of energy of Gibbs of reactions and the partial pressures of O_2 , SO_2 , and Sb_2 in $Ba-O_2-SO_2-Sb_2$ system.

Table 2

Partial pressures of O_2 , SO_2 , and Sb_2 of an equilibrium state of $Ba-O_2-SO_2-Sb_2$ system at 25 °C and 1 atm. general pressure

№	Equation of reactions	$\Delta G_{reaction}^0$, kcal/mol	$lg P_{O_2}$	$lg P_{SO_2}$	$lg P_{Sb_2}$
1	$Ba+0,5O_2=BaO$	-132,00	-193,53	-	-
2	$BaO+0,5O_2=BaO_2$	-3,80	-5,57	-	-
3	$Ba+SO_2=BaS+O_2$	-32,71	23,98	-23,98	-
4	$BaO+SO_2=BaS+1,5O_2$	99,29	-48,52	72,79	-
5	$BaO+SO_2+0,5O_2=BaSO_4$	-119,36	-173,54	-86,77	-
6	$BaO_2+SO_2=BaSO_4$	-114,56	-	-83,98	-
7	$BaS+O_2=BaSO_4$	-217,65	-79,78	-	-
8	$3Ba+Sb_2+4O_2=Ba_3(SbO_4)_2$	-861,55	-157,91	-	-631,63
9	$3BaO+2,5O_2+Sb_2=Ba_3(SbO_4)_2$	-465,55	-136,52	-	-341,31
10	$3Ba(SbO_2)_2=Ba_3(SbO_4)_2+2Sb_2+2O_2$	273,15	-100,13	-	-100,13
11	$BaO+Sb_2+1,5O_2=Ba(SbO_2)_2$	-261,15	-127,64	-	-191,46
12	$BaO_2+Sb_2+O_2=Ba(SbO_2)_2$	-257,35	-188,67	-	-188,67
13	$3BaS+Sb_2+7O_2=Ba_3(SbO_4)_2+3SO_2$	-763,42	-	187,27	-70,22

On the calculated values (Table 2) the diagram the partial pressures of system $Ba-O_2-SO_2-Sb_2$ is constructed. This diagram describes areas of existence of such compounds of barium as oxide, sulfide, sulfate, orto-antimonat and piro-antimonat (Fig. 2).

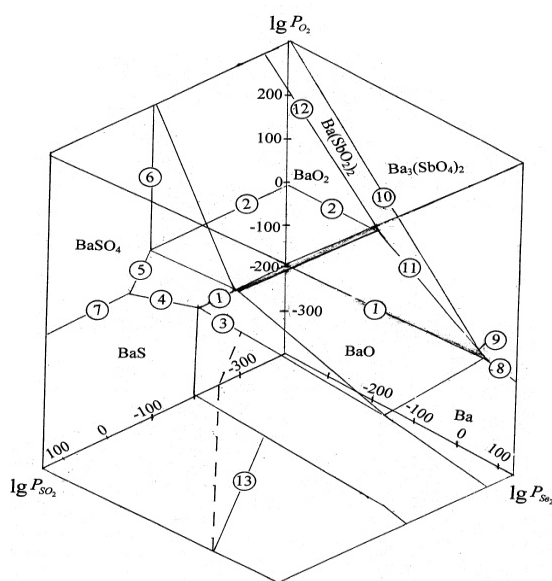


Figure 2. Diagram of the partial pressures of the system $Ba-O_2-SO_2-Sb_2$ at 25 °C and 1 atm. total pressure

According to drawing of 2 lines a and b — the top and lower limits of stability of water. Numbers of lines are showed on the diagram according to numbers of the chemical equations presented in Table 2.

In recovery area there is a dependence of an arrangement of metal barium, sulfide of barium and an antimonat and antimonite of barium on the partial pressure of oxygen. With increase of partial pressure of oxygen metal barium passes into BaO barium oxide (line 1), barium sulfide (reaction 3), antimonat of barium $Ba_3(SbO_4)_2$ (reaction 8) and antimonite of barium $Ba(AsO_2)_2$ which are steady also in the presence of water. At further increase in partial pressure of oxygen oxide of barium interacting with oxygen, forms barium peroxide BaO_2 (line 2), barium sulfide — barium sulfate (line 7). On 10 reactions antimonite of barium passes in antimonat of barium. It should be noted that in the field of existence of water are located: oxide, antimonite, antimonat, sulfate and sulfide of barium.

On the basis of this diagram it is possible to do a conclusion that antimonite and antimonat of barium $Ba(SbO_2)_2$ и $Ba_3(SbO_4)_2$ — stable connections in the oxidizing, recovery atmosphere, and also in the field of stability of water.

Comparison of diagrams of $Ba-O_2-SO_2-Sb_2$ и $Ba-O_2-SO_2-As_2$ systems showed that the volume occupied on the diagram by the barium arsenite, much more volume occupied by barium antimonite whereas arsenate of barium occupies smaller area of existence in comparison with barium antimonite.

Thus, the received results about stability of arsenite, arsenate and antimonite, an antimonat of barium confirm data of authors [4].

References

- 1 Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашилкин А.С. Термодинамические методы в химии и металлургии. — Алматы: Рауан, 1994. — 126 с.
- 2 Пашилкин А.С., Спивак М.М., Малкова А.С. Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии. — М.: Металлургия, 1984. — 160 с.
- 3 Справочник химика / Под ред. Б.П.Никольского. — Л.: Наука, 1971. — Т. 3. — 1008 с.
- 4 Жамбеков М.И. Диаграммы парциальных давлений системы $Cu-As_2-S_2-O_2$ при 298,15 К // Абишевские чтения – 2011: Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии. — Караганда, 2011. — С. 404–405.

Х.Б.Омаров, З.Б.Әбсәт, С.К.Алдабергенова, Н.Ж.Рахимжанова, А.Б.Каримова

Парциалды қысым диаграммалары негізінде арсенаттар мен антимонаттардың қасиеттерін талдау

Мақалада термодинамикалық есептеулер нәтижесінде $Ba-O_2-SO_2-As_2$ және $Ba-O_2-SO_2-Sb_2$ жүйелерінің парциалды қысым диаграммалары құрылған. $Ba-O_2-SO_2-As_2$, $Ba-O_2-SO_2-Sb_2$ жүйелерінде 25 °С температурада және 1 атм. жалпы қысымдағы сурьма мен күшәла қосылыстарының әрекеттесуінің талдауы жүргізілген. Барийдің арсениті мен арсенаты және антимонит пен антимонаттың тұрақтылық аймақтары анықталған.

Х.Б.Омаров, З.Б.Абсат, С.К.Алдабергенова, Н.Ж.Рахимжанова, А.Б.Каримова

Анализ свойств арсенатов и антимонатов на основе диаграмм парциальных давлений

В статье по результатам термодинамических расчетов построены диаграммы парциальных давлений систем $Ba-O_2-SO_2-As_2$, $Ba-O_2-SO_2-Sb_2$. Проведен анализ взаимодействий соединений сурьмы и мышьяка в системах $Ba-O_2-SO_2-As_2$, $Ba-O_2-SO_2-Sb_2$ при 25 °С и 1 атм. общего давления. Определены области устойчивости арсената и арсенита бария, а также антимонита и антимоната бария.

References

- 1 Kasenov B.K., Aldabergenov M.K., Pashinkin A.S. *Thermodynamic methods in chemistry and metallurgy*, Almaty: Rauan, 1994, 126 p.

2 Pashinkin A.S., Spivak M.M., Malkova A.S. *Application diagrams partial pressures in metallurgy*, Moscow: Metallurgiya, 1984, 160 p.

3 *Chemist's Handbook*, Ed. B.P.Nikolsky, Leningrad: Nauka, 1971, 3, 1008 p.

4 Zhambekov M.I. *Abishev' readings – 2011: Heterogeneous processes in the enrichment and metallurgy*, Karaganda, 2011, p. 404–405.

Н.И.Копылов

Институт твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия
(E-mail: kolyubov@narod.ru)

Проблемы мышьяксодержащих отвалов

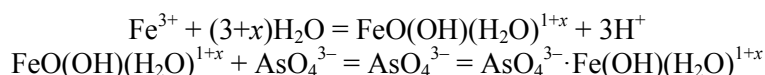
В статье представлен краткий обзор состояния отвалов мышьяксодержащих отвалов цветной металлургии. Показано, что их складирование, создание любых форм захоронения этих отвалов представляют серьёзную опасность для окружающей среды. При хранении в массиве отвалов происходит гипергенез, протекают химические реакции с образованием водорастворимых мышьяковых соединений, которые концентрируются в поровых растворах и с дренажными водами мигрируют из отвала в окружающую среду. Обоснована необходимость широкого использования соединений мышьяка в практической деятельности сообщества, а также возможность многотоннажного использования соединений мышьяка в деревообрабатывающей промышленности и в противообрастающих покрытиях для корпусов судов морского флота.

Ключевые слова: мышьяксодержащие отходы, отвалы, окружающая среда, поровые растворы, дренажные воды, гипергенез, антисептики, противообрастающие покрытия, донные отложения.

Антропогенные источники, по имеющимся в литературе сведениям [1], выбрасывают в литосферу (почвенные и водные системы) до $9,4 \cdot 10^4$ т/г мышьяка. Близкое этому количество мышьяка поступает и в атмосферу. Основную долю этой массы составляют выбросы и отвальные отходы металлургических заводов, горнорудных производств, обогатительных и золотоизвлекательных фабрик, направляемых в хвостохранилища, отвалы или могильники. В настоящее время в мировой практике сохраняется тенденция вывода мышьяка при переработке мышьяксодержащих руд цветных металлов и золота в отходы с последующим их захоронением или складированием в отвалах или хвостохранилищах. Таким образом, к накопленным ранее миллионам тонн токсичных отвалов непрерывно добавляются новые массы мышьяксодержащих отходов действующих производств.

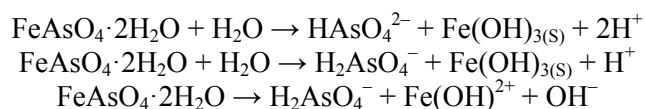
Длительное время мышьяк захоранивался в основном в виде арсената кальция. В последнее время наиболее оптимальной формой захоронения этих отходов считаются соединения мышьяка типа скородита или мышьяковых гидроксидов Fe(III) — ферригидрита [2].

При быстрой нейтрализации As–Fe-содержащих растворов образуется и осаждается фаза оксигидрита Fe(III) — ферригидрит, который сорбирует ионы AsO_3^{2-} и AsO_4^{3-} :



Несмотря на существенные недостатки (ограничение pH = 4–7, большие объёмы рыхлых осадков, большой расход железа и нейтрализатора), этот процесс широко используется металлургами Канады.

Вывод мышьяка в форме скородита также находит применение в металлургической практике при биовыщелачивании и автоклавной переработке упорного золотомышьяковистого сырья [3, 4]. При этом, как правило, получаемые осадки смешивают с отходами, в большинстве обогащения, и направляют в хвостохранилище или в отвал. Однако в ряде работ, например [5–7], было показано, что большинство арсенатов и гидроксиларсенатов метастабильны в атмосферных условиях и со временем разлагаются с выделением мышьяка в раствор. Скородит растворяется в водных растворах инконгруэнтно с образованием гетита и водного раствора арсената в зависимости от pH по реакциям:



Полевые исследования гипергенеза отвалов сульфидных и мышьяксодержащих материалов ряда горно-обогатительных производств (отвалов, хвостохранилищ), проведенные сотрудниками Объединённого института геологии, геофизики и минералогии Сибирского отделения РАН, подтвердили выводы о метастабильном состоянии отвалов и наличии реальной угрозы окружающей среде [8]. Кроме того были установлены закономерности процесса «растворение – переотложение» соединений в сис-

теме «твёрдое вещество – поровые растворы» применительно к отвалам, содержащим соединения мышьяка. Показана неустойчивость поступающих в отвал арсенатов в условиях длительного его отвального хранения. Повышенные концентрации мышьяка (арсенатов) в водных вытяжках и наличие его в поровых растворах указывают на протекающие в отвальной массе процессы перераспределения. Растворимость минералов, образующихся в данных системах, определяет устойчиво высокое содержание мышьяка в растворах. Со временем оно возрастает. За время хранения отвалов содержащиеся в них компоненты перераспределяются и активно мигрируют по объёму, меняя формы существования.

Таким образом, процесс гипергенного изменения в отвалах приводит к разрушению изначальных геохимических связей. Образующиеся новые минеральные конгломераты отражают последовательность отложений уже вторичных соединений и фаз. Происходит переотложение фаз с изменением физико-химических условий в поровых водах — агрессивных растворителях материала отвалов, определяющих вымывание токсичных компонентов в окружающую среду. Опасность заражения токсичными соединениями мышьяка с течением времени будет прогрессивно нарастать.

Такая динамика гипергенеза типична для любого хвостохранилища или отвала. Характерным примером этому является сложившаяся критическая ситуация, возникшая в штате Монтана (США), в связи с угрозой мышьякового загрязнения района вблизи старых мышьяксодержащих отвалов [9]. Подобное имеет место и в российской практике. Так, на территории бывшего Ангарского металлургического завода было накоплено > 130 тыс. т отвалов арсеникопиритных огарков. За время бесхозного хранения доля водорастворимого мышьяка в них к настоящему времени достигла 25 %. По данным экологической службы, соединения мышьяка проникли в глубину грунта уже до 20 м и отмечаются в водоносном горизонте и в скважинах водоснабжения города [10, 11].

Показательным примером миграции мышьяка из отвалов может служить также баланс состояния мышьяксодержащих отвалов Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината [2]. За период 1954–1996 гг. в отвалах было накоплено 270 тыс. т отходов. Одновременно с накоплением общей массы материала отмечалось устойчивое во времени снижение содержания в них мышьяка: с 19,3 % в 1954 г. до 7,6 % в 1980 г. и 2,9 % в 1996 г. За данный период времени из отвала миграция мышьяка в окружающую среду составила 44280 т.

Анализ состояния и технических решений охранных мероприятий показывает, что любые охранные меры в виде складирования в отвалах, хвостохранилищах, могильниках являются лишь временными мероприятиями, способными только замедлить процессы миграции мышьяка из отвалов и других видов складирования отходов, но не решают данную проблему.

В этой связи технология вывода мышьяка из концентрата в начале процесса посредством сульфидизирующего обжига в печи шахтного типа [12, 13] в наибольшей степени отвечает требованиям экологии, обеспечению комплексности использования истощающихся запасов сырья. При этом мышьяк выводится в виде сульфида (IV группа токсичности), удобного для складирования, транспортировки и дальнейшего использования в технологическом производстве. Поэтому данная технология была использована в работах Института «Гидроцветмет» (г. Новосибирск) по комплексной переработке золотомышьяковых концентратов и промпродуктов ряда месторождений Сибири, включающей предварительный сульфидизирующий обжиг материала и последующую плавку огарка на коллектор. Исследования показали, что, в зависимости от состава исходного золотосодержащего сырья, продукт сульфидизирующего обжига может быть с высокой эффективностью переработан совместно с полиметаллическими концентратами или вторсырьём на свинцовый [14, 15], сурьмяный [16] или штейновый [17] коллекторы с применением современных автогенных процессов, электротермии, а также низкотемпературной щелочной плавки [18]. Эти технологии могут быть реализованы для переработки непосредственно на месте добычи сырья, как из крупных, так и из небольших по запасам месторождений Сибири и других регионов, отдалённых от промышленных и металлургических центров. С переходом на данные технологии можно полностью отказаться от таких высокотоксичных переделов, как амальгамация, цианирование, а также от дорогостоящей транспортировки сырья и полупродуктов за пределы регионов добычи для их переработки.

В сложившихся условиях лавинного техногенного наступления на окружающую среду с нанесением природе непоправимого ущерба наиболее актуальной задачей являются поиски многотоннажного применения мышьяка и его солей наряду с другими не менее токсичными [3], но достаточно широко используемыми в народнохозяйственной и производственной мировой практике. Это позволило бы сократить объёмы мышьяковых отвалов, упорядочить вывод мышьяка из технологических процессов. В связи с этим особое внимание наравне с сельским хозяйством и стекольной промыш-

ленностью заслуживает возможная перспектива широкого применения соединений мышьяка в производстве антисептиков для консервации древесины и получения противообрастающих покрытий корпусов морских судов, гидротехнических конструкций, сооружений и трубопроводов, эксплуатируемых в биоагрессивных средах.

Зарубежный опыт показывает, что мышьяковые антисептики способны обеспечить надёжную защиту древесины от биоразрушения в самых экстремальных условиях эксплуатации. В этом плане ведущее положение занимают США, массово использующие мышьяковые антисептики в сельском хозяйстве и в деревообрабатывающей промышленности. До 80 % всей деловой древесины в США подвергается обработке мышьяковыми антисептиками. США потребляют половину мирового производства мышьяковой продукции: до ~25 тыс. т/г, из которых до ~31 % расходуется на гербициды, ~15 % — на обработку хлопчатника и ~45 % — на деревообработку [19]. При этом расход мышьяка на деревообработку с каждым годом возрастал в связи с ростом потребности в обработанной древесине в гражданском и жилищном строительстве.

За рубежом наибольшее развитие получило производство антисептиков группы ССА (Cu–Cr–As). В них основным компонентом является соединение мышьяка (V) (As_2O_5 или H_3AsO_4), а рецептурными добавочными компонентами — соединения меди ($CuSO_4$, реже CuO) и хрома ($Na_2Cr_2O_7 \cdot H_2O$, а также CrO_3). В СССР, несмотря на принятые ещё в конце 1940 гг. жесткие санитарные ограничения по использованию мышьяковых препаратов при консервации древесины, работы по разработкам новых мышьяковых антисептиков не прекращались. Так, в 1950–1960 гг. был разработан ряд новых эффективных консервантов древесины, в частности, антисептик МХМ-235, не уступающий по свойствам импортному аналогу и наиболее эффективный для отечественных условий, способный предохранять древесину в течение 40 лет [20]. Основным сырьём для данного антисептика являются отходы свинцового производства (арсенатно-кальциевые кеки). Основной компонент препарата — ортомышьяковая кислота, получаемая при разложении арсената кальция серной кислотой. Эта технология получения невымываемого бессолевого препарата была заложена при проектировании цеха на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате [21]. Однако, несмотря на ожидаемую эффективность этого производства (2442 тыс. руб./г по ценам 1963 г.), рабочее проектирование было остановлено по неизвестным причинам.

В ряду успешных разработок антисептиков серии ФХМ (фтор-хром-мышьяк) следует отметить препарат «Боролит» [22]. Он успешно заменил импортный антисептик «Донолит» при обработке опор ЛЭП и связи. Основные его преимущества: лучшие растворимость и диффузионные свойства, более прочная и надёжная фиксация компонентов в древесине, низкая стоимость. В пропитанной древесине закрепляется до 83 % — Cr, 95 % — As, 52 % — F; она хорошо окрашивается, склеивается, сохраняет механическую прочность, не корродирует контактирующие с ней металлы.

Уральским государственным лесотехническим институтом и ОАО «Унипромедь», используя промстоки сернокислотного производства медеплавильного завода, получен антисептик типа ССА — «Урал Р-111». После опытно-промышленных испытаний и промышленной проверки технологии получения препарата ему был присвоен товарный знак «Ултан» [23]. Промышленная партия препарата в 5 т была получена как в виде концентрата (водный раствор), так и в виде пасты и брикетов с содержанием мышьяка на сухую массу 60–70, 80–90 и ≥ 95 % соответственно. Результаты испытаний и промышленной проверки в различных технологических, климатических и атмосферно-почвенных условиях показали высокую эффективность антисептика. Древесина надёжно сохраняется даже в самых экстремальных условиях, сроки её эксплуатации и сохранности возрастают во многие разы.

По данным Института «ВНИИдрев» [20], потребность СССР в высококачественной древесине, нуждающейся в защите, в конце XX столетия составляла ~40 млн м³. Для её обработки необходимо ~400 тыс. т антисептического препарата. Всё это указывает на широкие возможности использования отечественной мышьяковой продукции.

Следующим потенциальным объектом для многотоннажного использования соединений мышьяка могут быть противообрастающие покрытия (краски) для защиты корпусов морских судов. Если при использовании мышьяксо­дер­жащих отходов в качестве сырья для производства антисептиков для консервации древесины уже накоплен определённый опыт и остаётся преодолеть узость субъективно-экономического мышления, то использование их в противообрастающих покрытиях является новым направлением, требующим дополнительных исследований и опытных наработок. Однако полученные при проведении первичных исследований и стендовых испытаний данные говорят о том, что это направление работ имеет также надёжную перспективу. Постановка исследований в данном

случае предопределялась не только высокими биоцидными свойствами, но и актуальностью решения важной для цветной металлургии проблемы — утилизации экологически опасных мышьяковых отходов.

Лабораторные опыты и стендовая проверка (Институт «Гидроцветмет», в последующем ИХТТМ СО РАН, Новосибирск; Институт химии ДВО РАН, Владивосток) показали, что лучшими показателями биоцидности обладают сульфиды мышьяка. Дальнейшие исследования и морские испытания (бухта Рында, Японское море) опытных образцов покрытия на основе упрощённой термопластичной матрицы и биоцида — сульфидных возгонов сульфидизирующего обжига золотомышьяковых концентратов в количестве до 40 % от массы покрытия показали, что такой тип покрытия способен эффективно выполнять свои функции в течение годичного навигационного периода [24, 25].

Учитывая низкую стоимость этих покрытий (вследствие замены дорогостоящих оксидов меди и других дефицитных материалов на отвалы мышьяковых отходы) и удовлетворительные первичные результаты, в Институте химии ДВО РАН был разработан ряд новых опытных образцов термопластичных покрытий для защиты корпусов внутри рейдового и малого флота, трубопроводов и других конструкций, эксплуатируемых в биоагрессивных средах [26].

Следует особо отметить важный экологический фактор использования данного покрытия. Мышьяк является одним из немногих элементов, обладающих свойством метаболизма. Морская среда — экологическая суперсистема, обменивающаяся компонентами с литосферой материковых платформ и подстилающего дна, а также с атмосферой. После выполнения своих защитных функций на поверхности подводной части корпуса судна при поступлении мышьяковых соединений в морскую среду синтезируются сложные солевые комплексы, взаимодействующие с коллоидами глини и гидроксидов металлов. В результате мышьяк переходит в устойчивую природную форму и переходит в донные океанические отложения. Осуществляется уникальный экологический процесс выведения мышьяка из природного кругооборота на основе естественного механизма в долговременное экологически безопасное захоронение его в виде равновесного продукта в донных океанических отложениях [3].

Список литературы

- 1 *Marchullat I.* Arsenic in the geosphere — a review // *Sci. Total Environ.* — 2000. — Vol. 249. — P. 297–312.
- 2 *Riveros P.A., Dutrizac J.E., Spencr P.* Arsenic disposal practices in the metallurgical industry // *Can. Metal. Q.* — 2001. — Vol. 40. — P. 395–420.
- 3 *Копылов Н.И., Каминский Ю.Д.* Мышьяк. — Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2004. — 367 с.
- 4 *Шнеерсон Я.М., Набойченко С.С.* Тенденция развития автоклавной металлургии цветных металлов // *Цветные металлы.* — 2011. — № 3. — С. 15–20.
- 5 *Robins R.G.* The solubility and stability of scorodite $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$: Discussion // *Am. Mineral.* — 1987. — Vol. 72. — P. 842–844.
- 6 *Robins R.G.* Arsenic chemistry in relation to the disposal and stability of metallurgical extraction // *Arsenic and Mercury Workshop on Removal, Recovery, Treatment and Disposal.* US EPA Report EPA/600/R-92/105. — Alexandria, 1992. — P. 4–7.
- 7 *Robins R.G., Jayawera L.D.* Arsenic in Gold Processing // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy.* — 1992. — Rev. 9. — P. 225–271.
- 8 *Бортникова С.Б., Гаськова О.Л.* Геохимия техногенных систем. — Новосибирск: Академ. изд-во «ГЕО», 2006. — 169 с.
- 9 *Триделл Л.Дж., Плессас К.О., Комба П.Г., Данке Д.Р.* Удаление мышьяка из сточных вод и стабилизация мышьяк-содержащих твёрдых отходов // *Цветные металлы.* — 1996. — № 9. — С. 27–31.
- 10 *Богданов А.В., Столярова Е.А.* Рекуперативная технология обезвреживания промплощадки Ангарского металлургического завода // *Экология и промышленность России.* — 2006. — № 2. — С. 25–27.
- 11 *Богданов А.В., Пугач О.П., Столярова Е.А.* Защита окружающей среды от техногенных отходов // *Экологическая безопасность Восточно-Сибирского региона: Материалы докл. Вессоюзн. науч.-практ. конф.* — Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2003. — С. 112–113.
- 12 *Исабаев С.М., Пашилкин А. С., Мильке Э.Г., Жамбеков М.И.* Физико-химические основы сульфидирования мышьяк-содержащих соединений. — Алма-Ата: Наука, 1986. — 184 с.
- 13 *Исабаев С.М.* Сульфидирование мышьяк-содержащих соединений и разработка способов вывода мышьяка из концентратов и промпродуктов цветной металлургии: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — Иркутск: Иркут. политехн. ин-т, 1991. — 39 с.
- 14 *Копылов Н.И., Литвинов В.П., Мусин Д.Ю.* Технология переработки золото-мышьяковых концентратов Токурского месторождения с переводом драгметаллов в сплав Доре // *Цветные металлы.* — 1995. — № 5. — С. 23–26.
- 15 *Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Маценко Ю.А.* Пирометаллургическая переработка золото-мышьяковых продуктов // *Цветные металлы.* — 1997. — № 11/12. — С. 31–35.

- 16 Копылов Н.И., Литвинов В.П., Каминский Ю.Д. О комплексной переработке упорного золотосодержащего сырья плавкой на сурьмяный коллектор // Цветные металлы. — 2001. — № 4. — С. 39–42.
- 17 Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Мусин Д.Ю. Переработка упорных золото-мышьяковых материалов плавкой на штейн // Цветные металлы. — 1999. — № 3. — С. 24–28.
- 18 Смирнов М.П. Прямой способ низкотемпературной выплавки свинца // Цветные металлы. — 1990. — № 5. — С. 34–36.
- 19 Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Литвинов В.П., Долгополов Н.В. К вопросу использования мышьяковых отходов цветной металлургии // Химическая технология. — 2001. — № 3. — С. 22–28.
- 20 Возможности производства и применения мышьяковых антисептиков для защиты древесины и других материалов от биоповреждений: Тез. докл. науч.-практ. конф. — Свердловск: Изд-во УЛТИ, 1988. — 73 с.
- 21 Ахметов К.Т., Кубышев Н.Н., Даиков К.С. О попутном извлечении мышьяка из отходов металлургического производства // Цветные металлы. — 1963. — № 2. — С. 42–45.
- 22 Способ защиты древесины от вредителей растительного происхождения — АС 192389 СССР / А.И.Калниньш, Н.А.Эрмунш, М.Г.Габриелова и др. — Оpubл. 1967. — Бюлл. № 5.
- 23 Производство, применение, свойства первого в России хромомедного-мышьяковистого (ССА) антисептика «Ултан»: Материалы межрегион. науч.-техн. конф. — Екатеринбург: УГЛТУ, 2006. — 55 с.
- 24 Kopylov N.I., Kaplin Yu.M., Litvinov V.P., Kaminskii Yu.D. Large-Scale Use of Arsenic in the Production of Antifouling Coatings // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. — 2007. — Vol. 41, № 5. — P. 780–785.
- 25 Бицид для противообрастающего покрытия // Патент РФ № 2433154 / Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Ляхов Н.З. — Оpubл. 10.11.2011. — Бюлл. № 31.
- 26 Каплин Ю.М., Копылов Н.И. Разработка противообрастающих и бактерицидных красок, не нарушающих экологию среды // Природа без границ: Материалы междунар. эколог. форума. — Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2007. — 576 с.

Н.И.КОПЫЛОВ

Күшәла құрамды қалдықтар мәселелері

Мақалада түсті металлургияның күшәла құрамды қалдықтары күйінің жағдайы қысқаша қарастырылған. Оларды жинау, бұндай қалдықтарды сақтау қорларының кез келген нысандарын құру қоршаған орта үшін аса қауіпті болып табылады. Сақтау кезінде қалдықтар ішінде суда ерігіш күшәла құрамды қосылыстар түзілуімен реакциялар жүреді. Олар табалдырықты ерітінділерде шоғырланып, дренажды сулармен бірге қоршаған ортаға ауысатыны көрсетілген. Қоғамның тәжәрибелік іскерлігінде күшәла қосылыстарының кеңінен қолданылуы және күшәла қосылыстарының ағаш өңдеу өнеркәсібінде, теңіз флотының кемелері корпустарын қаптауда көп тоннажды қолдану мүмкіндігі негізделген.

N.I.Kopylov

The arsenic dumps' problems

The status of arsenic dumps non-ferrous metallurgy was considered. It is shown that their storage, the creation of any form of disposal of these dumps is a serious threat to the environment. When stored in the array dumps occurs hypergenesis, chemical reactions to form water soluble arsenic compounds which are concentrated in the pore water and drainage water from migrating from the blade to the environment. The need for extensive use of arsenic compounds in the practice of the community was considered. The possibility of large-tonnage use of arsenic compounds in the wood industry and anti-fouling coatings for ship hulls Navy was justified.

References

- 1 Marchullat I. *Sci. Total Environ.*, 2000, 249, p. 297–312.
- 2 Riveros P.A., Dutrizac J.E., Spencr P. *Can. Metal. Q.*, 2001, 40, p. 395–420.
- 3 Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D. *Arsenic*, Novosibirsk: Siberian University publ. house, 2004, 367 p.
- 4 Shneerson Ya.M., Naboichenko S.S. *Non-ferrous metals*, 2011, 3, p. 15–20.
- 5 Robins R.G. *Am. Mineral.*, 1987, 72, p. 842–844.
- 6 Robins R.G. *Arsenic and Mercury Workshop on Removal, Recovery, Treatment and Disposal*, US EPA Report EPA/600/R-92/105, Alexandria, 1992, p. 4–7.
- 7 Robins R.G., Jayawera L.D. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 1992, 9, p. 225–271.

- 8 Bortnikova S.B., Gaskova O.L. *Geochemistry of man-made systems*, Novosibirsk: Academic Publ. House «GEO», 2006, 169 p.
- 9 Treadwell L.J., Plessas K.O., Comba P.G., Danke D.R. *Non-Ferrous Metals*, 1996, 9, p. 27–31.
- 10 Bogdanov A.V., Stolyarova E.A. *Metallurgical Plant Ecology and Industry of Russia*, 2006, 2, p. 25–27.
- 11 Bogdanov A.V., Pugach O.P., Stolyarova E.A. *Ecological safety of the East Siberian region*, Proceedings of the Proc. Scientific-practical conference, Irkutsk: Irkutsk State Technical University Publ., 2003, p. 112–113.
- 12 Isabaev S.M., Pashinkin A.S., Mielke E.G., Zhambekov M.I. *Physico-chemical basis of sulfidation arsenic compounds*, Alma-Ata: Nauka, 1986, 184 p.
- 13 Isabaev S.M. *Sulfidation arsenic compounds and the development of ways of withdrawing from arsenic concentrates and middlings non-ferrous metallurgy*, Dissertation abstract, Irkutsk: Irkutsk Polytechnical Institute Publ., 1991, 39 p.
- 14 Kopylov N.I., Litvinov V.P., Musin D.Yu. *Non-ferrous metals*, 1995, 5, p. 23–26.
- 15 Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D., Matsenko Yu.A. *Non-ferrous metals*, 1997, 11/12, p. 31–35.
- 16 Kopylov N.I., Litvinov V.P., Kaminsky Yu.D. *Non-ferrous metals*, 2001, 4, p. 39–42.
- 17 Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D., Musin D.Yu. *Non-ferrous metals*, 1999, 3, p. 24–28.
- 18 Smirnov M.P. *Non-ferrous metals*, 1990, 5, p. 34–36.
- 19 Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D., Litvinov V.P., Dolgoplov N.V. *Chemical Engineering*, 2001, 3, p. 22–28.
- 20 *Possibilities of production and use of arsenic preservatives to protect the wood and other materials from biodegradation: Abstracts of scientific conference*, Sverdlovsk: ULTI Publ., 1988, 73 p.
- 21 Ahmetov K.T., Kubyshev N.N., Dashkov K.S. *Non-ferrous metals*, 1963, 2, p. 42–45.
- 22 *Method of protect wood from pests of vegetable origin*: Certificate of authorship 192389 USSR / A.I.Kalninsh, N.A.Ermunsh, M.G.Gabrielova et al., Publ. 1967, Bull. № 5.
- 23 *Production, the application, the properties of the pen in Russia chromium-copper-arsenic (CCA) antiseptic «Ultan»*: Materials of interregional scientific conf., Yekaterinburg: USFEU Publ., 2006, 55 p.
- 24 Kopylov N.I., Kaplin Yu.M., Litvinov V.P., Kaminskiy Yu.D. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2007, 41, 5, p. 780–785.
- 25 Biocide for antifouling, Patent 2433154 RF / Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D., Lyakhov N.Z., Publ. 10/11/2011, Bull. № 31.
- 26 Kaplin Yu.M., Kopylov N.I. *Nature without borders*: Proceedings of the International Environmental Forum, Vladivostok: Far Eastern University Publ., 2007, 576 p.

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Absat, Z.B.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Abulyaissova, L.K.** — Assistant Professor of physical and analytical chemistry department, Candidate of chemical sciences, Associate professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Aitbekova, D.Ye.** — Master student of physical and analytical chemistry department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Akatiev, N.V.** — Teacher of chair chemistry, M.Utemisov West Kazakhstan State University, Uralsk.
- Akhmedzhanov, M.Zh.** — Master student, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.
- Aldabergenova, S.K.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Aldongarov, A.A.** — Assistant professor, PhD, «Luminescent materials Research Centre» LLP, Astana.
- Alibekov, R.S.** — PhD in Chemistry, Associate Professor of «Food engineering and food safety» Department, M.Auezov' South-Kazakhstan State University, Shymkent.
- Almabekov, O.A.** — Doctor of sciences, Professor, Almaty Technological University.
- Almabekova, A.A.** — Candidate of sciences, Associate professor, S.Asfendiyarov Kazakh National Medicine University, Almaty.
- Barashkov, N.N.** — Director of research and development, Doctor of science in Chemistry, Microtracers Inc., San Francisco, CA, USA.
- Belyaev, S.V.** — Doctor of technical sciences, Chef of the «Laboratory of the rare and trace elements», Zh.Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda.
- Burkeev, M.Zh.** — Doctor of chemical sciences, Professor, Director of Scientific Investigation Institute, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Figurine, I.V.** — Candidate of chemical sciences, Lecturer of chair of organic chemistry and polymers, Karaganda State Medical University.
- Fomin, V.N.** — Candidate of chemical sciences, Docent of inorganic and technical chemistry department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Gerd-Volker Rösenthaller** — Professor, Jacobs University Bremen, Germany.
- Imashev, E.M.** — Candidate of Sciences, Associate professor, Kazakh Academy of Transport and Community, Almaty.
- Irgibayeva, I.S.** — Director, Professor, Doctor of science in Chemistry, «Luminescent materials Research Centre» LLP, Astana.
- Ishmiev, I.I.** — Postgraduate student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Kadirov, D.T.** — Master student, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.
- Kargina, N.A.** — Candidate of chemical sciences, Major researcher of the «Laboratory of the rare and trace elements», Zh.Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda.
- Karimova, A.B.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Kazhmuratova, A.T.** — Candidate of Chemical Sciences, Head of chair of organic chemistry and polymers, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Kelmukanov, K.B.** — Master Student, M.Utemisov West Kazakhstan State University, Uralsk.

- Khassenova, G.T.** — Master Student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Kopylov, N.I.** — Doctor of Engineering, Leader researcher of Institute of Solid State and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia.
- Kussainova, A.K.** — Candidate of sciences, Associate professor, S.Asfendiyarov Kazakh National Medicine University, Almaty.
- Mantel, A.I.** — Assistant professor, PhD, «Luminescent materials Research Centre» LLP, Astana.
- Minayeva, Ye.V.** — Lecturer of chair of organic chemistry and polymers, Associated professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Mukabylova, A.O.** — Student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Niyazbekova, A.B.** — Dean of Naturally geographical department, Candidate of chemical sciences, Docent, M.Utemisov West Kazakhstan State University, Uralsk.
- Omarov, Kh.B.** — Vice-rector on research work, Doctor of Engineering, Professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Rakhimzhanova, N.Zh.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Rozhkovoy, I.E.** — Postgraduate student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Sagatov, Ye.T.** — Master student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Salkeeva, A.K.** — Lecturer of physics chair, Candidate of physical and mathematical sciences, Karaganda State Technical University.
- Salkeeva, L.K.** — Head of chair of organic chemistry and polymers, Professor, Doctor of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Sarsenbekova, A.J.** — PhD doctorate, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Shakirov, T.A.** — Teacher of chair chemistry, M.Utemisov West Kazakhstan State University, Uralsk.
- Sugralina, L.M.** — Associate professor of Organic chemistry and polymers Department, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Taishibekova, Ye.K.** — PhD doctorate, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Tazhbaev, E.M.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Dean of chemical department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Utebaeva, A.A.** — Master of Technical sciences, Lecturer of «Food engineering and food safety» Department, M.Auezov' South-Kazakhstan State University, Shymkent.
- Veber, G.G.** — Master Student, M.Utemisov West Kazakhstan State University, Uralsk.
- Vlasova, Ye.A.** — Technician high category, Zh.Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda.
- Zhortarova, A.A.** — Master, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

**2014 жылғы «Қарағанды университетінің хабаршысында»
жарияланған мақалалардың көрсеткіші.
«Химия» сериясы**

№ б.

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Ерқасов Р.Ш., Несмеянова Р.М., Колтек А., Байсалова Ф.Ж., Абдуллина Г.Г., Оразбаева Р.</i> 25 °С кезіндегі марганец хлориді – карбамид – хлорсутек қышқылы – су жүйесінің ерігіштігі	2	48
<i>Жамбек М.И.</i> Cu–S–H ₂ O жүйесінің стандарттық жағдайлардағы редокс-потенциал – рН диаграммасы	1	36
<i>Көкібасова Г.Т., Мұхамдиев Е.К., Рахимбекова К.Т.</i> Химияны оқытуда модульдік технологияны қолдану	2	56
<i>Көкібасова Г.Т., Шибаева С.Р., Жүнісова М.С., Жұмағұлова К.С.</i> Химия сабақтарында оқушылардың білім танымдылығын арттыру мақсатында контекстілік есептерді қолдану	2	61
<i>Рахимберлинова Ж.Б., Кездікбаева Ә.Т., Мұстафина Г.А., Мехтиев А.Д.</i> Әр түрлі дәрежеде тотыққан көмірлерді электрохимиялық жүйеде хлорлау.....	2	68

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Алмабеков О.А., Алмабекова А.А., Құсайынова А.К., Имашев Е.М.</i> Арил-алициклді құрылысты полиимидтер.....	4	14
<i>Аппазов Н.О., Ақылбеков Н.И., Ниязова Д.Ж., Сыздықбаев М.І., Нарманова Р.Ә.</i> Нұралы мұнайының құрамын және қасиеттерін зерттеу.....	1	3
<i>Келмұқанов Қ.Б., Вебер Г.Г., Шәкіров Т.А., Акатьев Н.В., Ниязбекова А.Б.</i> Модифицирленген циклогексафосфаттың (Na ₆ P ₆ O ₁₈) ингибиторлық қабілетін зерттеу	4	9
<i>Мерхатұлы Н., Әбеуова С.Б., Войтичек П., Омарова А.Т., Балмағамбетова Л.Т.</i> (+)-Ханфиллиннің транс-эвдесманолдтерінің стереобақыланған синтезі.....	3	39
<i>Мерхатұлы Н., Әбеуова С.Б., Омарова А.Т., Балмағамбетова Л.Т.</i> Ханфиллиннен гваянды сесквитерпенді γ-лактондарды синтездеп алу.....	3	44
<i>Мерхатұлы Н., Войтичек П., Әбеуова С.Б., Омарова А.Т., Искандеров А.Н.</i> Эстафиатиннің азотқұрамды туындыларының синтезі және биологиялық белсенділігі.....	2	4
<i>Сәлкеева Л.Қ., Тайшибекова Е.К., Шибаева А.Қ., Сұғралина Л.М., Омашева А.В., Жортарова А.А., Сәлкеева А.Қ.</i> Диаминдердің тетракарбон қышқылдарының эфирлерімен поликонденсация реакциясы негізінде жаңа полимерлер синтезі	2	9
<i>Сәлкеева Л.Қ., Хасенова Г.Т., Герд-Фолькер Рошенталлер, Тайшибекова Е.К., Минаева Е.В., Жортарова А.А., Сұғралина Л.М., Сағатов Е.Т., Сәлкеева А.Қ.</i> Гликолурил және оның туындыларының негізінде резеңкеге арналған гетероциклді антипирендер	4	19
<i>Сәрсенбекова А.Ж., Бүркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Қажмұратова А.Т., Фигуринене И.В., Мұқабылова А.О.</i> Полипропиленгликольмалеинат пен акрил және метакрил қышқылдары негізіндегі сезгіш гидрогельдердің қасиеттеріне рН ортаның және еріткіш сапасының әсері	4	4
<i>Сәрсенбекова А.Ж., Жортарова Е.А., Бүркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Қажмұратова А.Т.</i> Полиэтиленгликольмалеинат, полипропиленгликольмалеинат, полиэтиленгликольфталат және полипропиленгликольфталаттың сипаттамасы және молекулалық массалары.....	2	15

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Айтбекова Д.Е., Әбулғәйісова Л.Қ.</i> Термотропты сұйық кристалдардың ішкі айналуына компьютерлік талдау жасау	4	34
<i>Әлібеков Р.С., Өтебаева А.А.</i> Әр түрлі қоспалар қосылған қызанақ шырынының макро- және микроэлементтік құрамын физика-химиялық әдістермен зерттеу	4	24
<i>Әмерханова Ш.К., Александров В.Д.</i> Органикалық қышқылдар және олардың СЖЭ мен композиттерінің жылушоғырландырғыш қасиеттерінің бағалануы	2	33
<i>Әмерханова Ш.К., Александров В.Д., Соболев А.Ю.</i> Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O – CH ₃ COONa·3H ₂ O жүйесінің күй диаграммаларын тұрғызу	3	26

<i>Әмерханова Ш.К., Жаслан Р.К., Уәли А.С.</i> Ағаш негізіндегі көміртекті сорбенттегі қорғасын (II) мен кадмий (II)-ге қатысты сорбцияның ерекшеліктері	2	43
<i>Әмерханова Ш.К.</i> Қоршаған ортаның тау-кен байыту комбинатының қалдықтарымен экологиялық ластануының жағдайы.....	1	20
<i>Әмерханова Ш.К., Шауенова Д.М.</i> Фосфорқұрамды коллекторлар қолданылған Жезқазған кен орнындағы полиметалды кендерінің флотациялануын зерттеу	2	38
<i>Дюрягина А.Н., Островной К.А., Бызова Ю.С.</i> Дисперстік жүйелердегі адсорбциялық үрдістердің өршуіне уайт-спирит негізіндегі органикалық аминтуындыларының молекулалық-массалық құрамының әсері.....	3	4
<i>Дюрягина А.Н., Островной К.А., Бызова Ю.С., Кондратов А.А.</i> Полярсыз ерітіндідегі титан диоксидінің дисперсияның седиментациялық тұрақтылығына органикалық аминтуындының әсерін зерттеу	3	10
<i>Қасенова Н.Б., Ерқасов Р.Ш., Байсалова Ғ.Ж.</i> Мёссбауэр спектроскопия әдісімен төртядролы темір (II) комплекстерін зерттеу.....	2	21
<i>Масалимов А.С., Никольский С.Н., Ральченко Е.А., Пустолайкина И.А., Тур А.А.</i> Парамагнитті жүйелерде жылдам молекулааралық протондық ауысу реакция механизмін кванттықхимиялық зерттеу.....	3	33
<i>Масалимов А.С., Ерғалиева Ә.М., Никольский С.Н., Ральченко Е.А., Тур А.А.</i> Кейбір алкалоидтардағы протондану реакцияларын ЭПР-спектроскопиялық және кванттықхимиялық зерттеу.....	1	24
<i>Масалимов А.С., Курманова А.Ф., Никольский С.Н., Оспанов А.У., Тур А.А.</i> Ерітінділердегі жылдам протон алмасу реакцияларының ЭПР-спектроскопиясы	1	30
<i>Мұстафин Е.С., Қасенов Р.З., Біләев С.Ә., Қайкенов Д.А., Айнабаев А.Ә., Айтымов А.Қ., Шауенов А.М.</i> Біріншілік таскөмір шайырын фенолсыздандыру үрдісіне гидроимпульстік разрядтың әсері	1	15
<i>Мұстафин Е.С., Қасенов Р.З., Пудов А.М., Бялов С.А., Мұратбекова А.А.</i> $LaM^{II}_3Fe_5O_{12}$ (M^{II} — Mg, Ca, Sr) құрамды ферриттердің термодинамикалық зерттеулері.....	3	21
<i>Пустолайкина И.А., Құтжанова К.Ж., Курманова А.Ф., Батырова Е.Р., Төлеутай Д.Қ.</i> ОН-қышқылдарының күшіне орта полярлығының әсерін теориялық зерттеу	1	8
<i>Ыбышев К.С., Сәрсембаев Б.Ш.</i> Стационарлық электролизді жоғары кернеулі импульстық разрядпен қосарластыра жүргізу арқылы аммоний перренатының сулы ерітіндісінен металдық ренийді электротұнбаға түсіру	3	15
<i>Ягофарова А.Я., Досмағамбетова С.С., Ташенов А.К.</i> Диффузиялық шағылысу спектроскопия арқылы мыс (II)-ні анықтау үшін сәулелену үлгілерінің жасалу әдістемесі.....	2	27

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

<i>Джоу Чи Шон, Нью Бин, Ли Джи Джуан, Ма Фэн Юн, Байкенов М.И., Татеева А.Б., Матаева А.Ж., Булаш Ж.</i> Көмір суспензияларын коллоидтық диірмен арқылы дайындау және суспензия бөлшектері мөлшерінің көмірді тікелей сұйылту үрдісіне әсері.....	3	54
<i>Жайлаубаева Ш.Е., Исбулатов С.Х., Артықова Д.М.-К., Мұсабеков Қ.Б.</i> Беттік активтік заттар көмегімен керамикалық массаның деформациялық қасиеттерін басқару принциптерін жетілдіру	2	74
<i>Кадиров Д.Т., Ахмеджанов М.Ж., Мантель А.И., Алдонгаров А.А., Иргібаева И.С., Барашков Н.Н.</i> Меламин-толуолсульфонамид-формальдегидті шайырларда негізделген флуоресценттік пигменттерді алу технологиясы	4	40
<i>Копылов Н.И.</i> Күшәла құрамды қалдықтар мәселелері	4	59
<i>Қабылов А.Т., Аюпова Н.А., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К.</i> Газ-ауалы қоспаларды тазартуда қолданылатын жаңа көміртекті материалдарды зерттеу.....	3	59
<i>Мұстафин Е.С., Пудов И.М., Айтымов А.Қ.</i> Мұнай төгілгендегі қолданылатын диспергенттер тиімділігінің сараптамасы.....	1	57
<i>Омаров Х.Б., Әбсәт З.Б., Алдабергенова С.К., Рахимжанова Н.Ж., Каримова А.Б.</i> Парциалды қысым диаграммалары негізінде арсенаттар мен антимонаттардың қасиеттерін талдау.....	4	54
<i>Фомин В.Н., Беляев С.В., Каргина Н.А., Власова Е.А., Рожковой И.Е., Ишимов И.И.</i> Хроматты шламнан аммоний хлоридімен магнийдің селективті бөлінуі	4	47
<i>Хинтай Су, Байкенов М.И., Татеева А.Б., Матаева А.Ж., Есебаев Б., Мадреимов А., Мұқышева Г., Бержанова Р.С., Сәрсенбаев Б.Ш.</i> Дизельді отынның ультрадыбыстық кавитациялық өңдеуі..	1	45

<i>Хинтай Су, Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И., Татеева А.Б., Ахметкәрімова Ж., Түсіпхан А., Матаева А.Ж., Балабекова Д.А., Глеубергенова А.Б.</i> Нанокаталитикалық жүйелердің модельді объекті — антраценнің гидрогенизация үрдісіне әсері.....	1	50
<i>Шляпов Р.М., Қалиақпарова А.А.</i> Күл-қоқысты қалдықтарын жою мүмкіндіктерін бағалау.....	3	48

ХИМИЯНЫҢ ӘДІСТЕМЕСІ

<i>Көкібасова Г.Т., Жұмағұлова К.С., Шибеева С.Р., Жүнісова М.С.</i> Құзыреттілікті қалыптастыруға бағытталған сабақтарды ұйымдастыру тиімділігі	3	68
--	---	----

**Указатель статей, опубликованных
в «Вестнике Карагандинского университета» в 2014 году.
Серия «Химия»**

№ с.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Kokibasova G.T., Mukhamadiyev Ye.K., Rahimbekova K.T.</i> Module teaching technology in studying chemistry	2	56
<i>Rahimberlinova Zh.B., Kezdikbayeva A.T., Mustafina G.A., Mehtiev A.D.</i> Chloration of coals of different oxygenation degree in an electrolytic system	2	68
<i>Еркасов Р.Ш., Несмеянова Р.М., Коллек А., Байсалова Г.Ж., Абдуллина Г.Г., Оразбаева Р.</i> Растворимость в системе хлорид марганца – карбамид – хлороводородная кислота – вода при 25 °С..	2	48
<i>Жамбек М.И.</i> Диаграмма редокс-потенциал – рН системы Cu–S–H ₂ O в стандартных условиях	1	36
<i>Кокибасова Г.Т., Шибаева С.Р., Жунусова М.С., Жумагулова К.С.</i> Контекстные задачи как средство мотивации учебно-познавательной деятельности учащихся на уроках химии.....	2	61

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Merkhatuly N., Abeuova S.B., Omarova A.T., Balmagambetova L.T.</i> Synthesis of guaian sesquiterpene γ -lactones from hanphilline	3	44
<i>Merkhatuly N., Abeuova S.B., Vojtišek P., Omarova A.T., Balmagambetova L.T.</i> Stereocontrolled synthesis of trans-eudesmanolides from (+)-hanphilline	3	39
<i>Merkhatuly N., Vojtišek P., Abeuova S.B., Omarova A.T., Iskanderov A.N.</i> Synthesis and biological activity of nitrogen-containing derivatives of estafiatin	2	4
<i>Salkeeva L.K., Taishibekova Ye.K., Shibayeva A.K., Sugralina L.M., Omasheva A.V., Zhortarova A.A., Salkeeva A.K.</i> Synthesis of novel polymers on the basis of polycondensation of diamines with esters of tetracarboxylic acid	2	9
<i>Salkeyeva L.K., Khassenova G.T., Gerd-Volker Rösenthaller, Tayshibekova Ye.K., Minayeva Ye.V., Zhortarova A.A., Sugralina L.M., Sagatov Ye.T., Salkeyeva A.K.</i> Heterocyclic flame retardants for rubber based on glycoluril and its derivatives	4	19
<i>Sarsenbekova A.J., Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Kazhmuratova A.T., Figurinene I.V., Mukabylova A.O.</i> Influence of pH and the quality of the solvents of sensitive hydrogels based on polypropyleneglycol of maleate with acrylic and methacrylic acids	4	4
<i>Sarsenbekova A.Zh., Zhortarova E.A., Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Kazhmuratova A.T.</i> Molecular masses and characteristics of polyethileneglycolmaleate, polypropyleneglycolmaleate, polyethileneglycolphthalate, polypropyleneglycolphthalate.....	2	15
<i>Алмабеков О.А., Алмабекова А.А., Кусаинова А.К., Имашев Е.М.</i> Полиимиды арил-алициклического строения	4	14
<i>Аппазов Н.О., Акылбеков Н.И., Ниязова Д.Ж., Сыздыкбаев М.И., Нарманова Р.А.</i> Исследование состава и свойств нефти месторождения Нуралы	1	3
<i>Келмуханов К.Б., Вебер Г.Г., Шакиров Т.А., Акатьев Н.В., Ниязбекова А.Б.</i> Исследование ингибирующей способности модифицированного циклогексафосфата (Na ₆ P ₆ O ₁₈)	4	9

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Alibekov R.S., Utebaeva A.A.</i> Physicochemical research of macro- and microelements composition of tomato juice with various additives	4	24
<i>Amerkhanova Sh.K.</i> Assessing the environmental pollution of mining and processing plant	1	20
<i>Amerkhanova Sh.K., Alexandrov V.D.</i> Evaluation of heat-accumulating properties of organic acids and their composites with REE	2	33
<i>Amerkhanova Sh.K., Alexandrov V.D., Sobolev A.Yu.</i> Construction of phase diagram in systems Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O – CH ₃ COONa·3H ₂ O	3	26
<i>Amerkhanova Sh.K., Shauyenova D.M.</i> Study of polymetallic Zhezkazgan deposit ore's flotation using phosphorus collectors	2	38

<i>Amerkhanova Sh.K., Zhaslan R.K., Uali A.S.</i> Features of sorption of lead (II) and cadmium (II) on carbon sorbent of wood nature	2	43
<i>Kassenova N.B., Yerkassov R.Sh., Baisalova G.Zh.</i> Investigation tetranuclear complexes of iron (II) by Mössbauer spectroscopy	2	21
<i>Masalimov A.S., Ergalieva E.M., Nikolskiy S.N., Ralchenko E.A., Tur A.A.</i> EPR-spectroscopic and quantum-chemical investigations of the fast protolytic reactions of several alkaloids	1	24
<i>Masalimov A.S., Kurmanova A.F., Nikolskiy S.N., Ospanov A.U., Tur A.A.</i> EPR-spectroscopy of the fast proton exchange reactions in solutions	1	30
<i>Masalimov A.S., Nikolskiy S.N., Ralchenko E.A., Pustolaykina I.A., Tur A.A.</i> Quantum-chemical investigation of the fast intermolecular proton exchange reactions mechanism in paramagnetic systems	3	33
<i>Musstafin E.S., Kasenov R.Z., Pudov A.M., Blyalev S.A., Kaikenov D.A., Muratbekova A.A.</i> Thermodynamic study of ferrites $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{II} — Mg, Ca, Sr)	3	21
<i>Mustafin E.S., Kasenov R.Z., Blyalev S.A., Kaikenov D.A., Ainabaev A.A., Aitymov A.K., Shauyenov A.M.</i> Influence of hydroimpulsive discharge on process of dephenolizing of primary coal tar	1	15
<i>Pustolaikina I.A., Kutzhanova K.Zh., Kurmanova A.F., Batyrova E.R., Toleutai D.K.</i> Theoretical study of the medium polarity influence on the OH-acids strength	1	8
<i>Айтбекова Д.Е., Абуляисова Л.К.</i> Компьютерный анализ внутреннего вращения в термотропных жидких кристаллах	4	34
<i>Дюрягина А.Н., Островной К.А., Бызова Ю.С.</i> Влияние молекулярно-массового состава органических аминокислот на развитие адсорбционных процессов в дисперсных системах на основе уайт-спирита	3	4
<i>Дюрягина А.Н., Островной К.А., Бызова Ю.С., Кондратов А.А.</i> Исследование влияния органического аминокислотного на седиментационную устойчивость дисперсий диоксида титана в неполярном растворителе	3	10
<i>Ибишев К.С., Сарсембаев Б.Ш.</i> Электроосаждение металлического рения из водных растворов перрената аммония в режиме совмещения стационарного электролиза с высоковольтным импульсным разрядом	3	15
<i>Ягофарова А.Я., Досмагамбетова С.С., Ташенов А.К.</i> Методика приготовления образцов-излучателей для определения меди (II) методом спектроскопии диффузного отражения	2	27

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

<i>Xintai Su, Baikenov M.I., Tateeva A.B., Matayeva A.Zh., Essebayev B., Madreimov A., Mukysheva G., Berzhanova R.S., Sarsembaev B.Sh.</i> Ultrasonic cavitation processing of diesel fuel	1	45
<i>Xintai Su, Fengyun Ma, Baikenov M.I., Tateeva A.B., Akhmetkarimova Zh., Tusipkhan A., Matayeva A.Zh., Balabekova D.A., Tleubergenova A.B.</i> Influence of nanocatalytic systems on the hydrogenation of model object — anthracene	1	50
<i>Mustafin E.S., Pudov I.M., Aitymov A.K.</i> Analysis of the effectiveness of dispersant for oil spills	1	57
<i>Жайлаубаева Ш.Е., Исбулатов С.Х., Артыкова Д.М.-К., Мусабеков К.Б.</i> Разработка принципов управления деформационными свойствами керамических масс с помощью поверхностно-активных веществ	2	74
<i>Шляпов Р.М., Калиакпарова А.А.</i> Оценка возможности утилизации золошлаковых отходов	3	48
<i>Zhou Qixiong, Niu Ben, Li Zhijuan, Ma Fenqyun, Baikenov M.I., Tateeva A.B., Matayeva A.Zh., Bulash Zh.</i> Preparation of slurry with colloid mill and influence of its particle size on the direct coal liquefaction	3	54
<i>Кабулов А.Т., Аюпова Н.А., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К.</i> Исследование новых углеродных материалов, используемых в очистке газовоздушных смесей	3	59
<i>Кадиров Д.Т., Ахмеджанов М.Ж., Мантель А.И., Алдонгаров А.А., Иргибайева И.С., Барашков Н.Н.</i> Технология получения флуоресцентных пигментов на основе меламина-толуолсульфон-амидо-формальдегидных смол	4	40
<i>Фомин В.Н., Беляев С.В., Каргина Н.А., Власова Е.А., Рожковой И.Е., Ишимиев И.И.</i> Селективное извлечение магния из хроматного шлама раствором хлорида аммония	4	47
<i>Otarov Kh.B., Absat Z.B., Aldabergenova S.K., Rakhimzhanova N.Zh., Karimova A.B.</i> The analysis of properties of arsenates and antimonates of barium based on diagrams of the partial pressures	4	54
<i>Копылов Н.И.</i> Проблемы мышьяксодержащих отвалов	4	59

МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ ХИМИИ

<i>Кокибасова Г.Т., Жумагулова К.С., Шibaева С.Р., Жунусова М.С. Эффективность разработки уроков для формирования компетентности</i>	3	68
--	---	----