

5. Ferrari V., Ravera F., Liggieri L. Wetting of single and mixed surfactant solutions on superhydrophobic surfaces. Journal of Adhesion Science and Technology.2009.V.10. P. 1-10.

СУПЕРГИДРОФОБТЫ КӨМІРТЕК БЕТІН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ОНЫ БЕТТІК-АКТИВТІ ЗАТТАРМЕН ӨҢДЕУ

Нәжіпқызы М., Лесбаев Б.Т., Мансұров З.А., Тәжібаева С.М.

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Жану проблемалар институты

Кремний мен никель төсемелерінде пропан-оттек жалынында гидрофобты көміртек беті синтезделді. Электр өрісінің қатысында судың жұзу бұрышы 170^0 –тан асатын супергидрофобты көміртек беті алынды. Оған табиғаты әр-түрлі беттік-активті заттардың өңдегіш әсері зерттелді. БАЗ қатысында беттің фильдігінің инверсияға ұшырайтындығы көрсетілді.

THE SYNTHESIS OF HYDROPHOBIC SOOT SURFACE AND ITS MODIFICATION BY SURFACE ACTIVE SUBSTANCES

Nazhipkyzy M., Lesbaev B.T., Mansurov Z.A., Tazhibayeva S.M.

Institute of combustion problems of al-Farabi Kazakh national university

Hydrophobic soot surface in the propane-oxygen flame on silicon, and nickel substrates was synthesized. With the application of an electric field superhydrophobic surface with soot wetting angle over 170^0 is obtained. The modifying effect on its surface-active- substances of different nature was investigated: shows the inversion of hydrophobicity of carbon surface in the presence of surface-active-substances.

УДК 541.64. 02/04; 678.01

ОРГАНО-МИНЕРАЛДЫ КОМПОЗИЦИЯЛАРЫНЫҢ АУЫР МЕТАЛЛ ИОНДАРЫН СОРБЦИЯЛАУ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ

**Салахаденова Г.Қ., Бейсебеков М.М., Иминова Р.С., Жұмағалиева Ш.Н.,
Бейсебеков М.Қ., Әбілов Ж.Ә.**

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, химия факультеті

Бейионогенді полимер – полиакриламид (ПАА) пен бейорганикалық полимер – бентонит сазы (БС) негізінде композициялық гельдер алынып, олардың физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Ауыр металл иондарының гельдерде сорбциясы сандық зерттеліп, оған ішкі және сыртқы факторлардың әсері қарастырылды. Композиция құрамында бентонит сазы мөлшерінің артуы сорбциялық қабілетті жоғарылататыны анықталды.

Қазіргі уақытта өзекті экологиялық мәселелердің бірі – су бассейндерінің ластану мәселесі, ауыз су сапасының белгіленген санитарлық және гигиеналық талаптарға сәйкес келмеуі болып табылады. Судың пестицидтермен, беттік белсенді заттардың (ББЗ) қалдықтарымен, ауыр металл иондарымен, радиоактивті және т.б. қосылыстармен ластануы оны шаруашылықта, тұрмыста және өндірісте қолдануда үлкен қиындықтар тудырып отыр. Соның ішінде ауыр металл иондарымен ластанған өндірістік ағынды суларды тазалау шешілмей келе жатқан мәселелердің бірі. Судағы ауыр металл иондарының шекті

жіберілетін концентрациясы (ШЖК) мөлшерінен артуы қоршаған ортаға елеулі зиян келтіреді. Ауыр металдар сулы ортаға түсіп, басқа компоненттермен әрекеттесіп, гидратталған иондар, оксигидраттар, комплексті бейорганикалық және органикалық қосылыстар түзеді. Ағынды суларды ауыр металдардан тазалаудың мейлінше болашағы зор әдістердің бірі сорбциялық әдіс болып табылады [1]. Тәжірибеде ағын суларды бейорганикалық сорбенттер арқылы тазалаудың сорбциялық үрдістері кең көлемде қолданылады. Соның ішінде бентонит сазын сорбциялаудың негізгі материалы ретінде қолдану тиімді болып табылады [2-4]. Бентонит сазының бірқатар артықшылықтары бар. Сорбент ретінде қолданылатын полимерлік композициялық материалдар да (ПКМ) бірқатар артықшылықтарға ие, оның себебі құрамында біріншіден ісінгіштік қасиеті жоғары поликарбон қышқылының және өте жақсы сорбциялық қасиеті бар саздың болуы. Осындай артықшылықтары бар композиция компоненттерінің оңтайлысын таңдап алу өзекті мәселе болып табылады.

Жұмыстың мақсаты - акриламид және бентонит сазы негізіндегі химиялық тігілген композициялық материалдарды синтездеу және сорбциялық қабілетін зерттеу. Жұмыста Шығыс Қазақстан облысы Маңырақ жерінен алынған бентонит сазы (БС) қолданылды. Композицияның үздіксіз фазасы ретінде бейионогенді синтетикалық полимер – полиакриламид (ПАА) қолданылды. Оны акриламид мономерінен радикалды полимерлеу арқылы алдық. Тігуші агент ретінде метилен-бис-акриламид (МБАА) қолданылды. Тігуші агенттің мөлшері мономер массасының 0,25; 0,5 моль.% құрайды. Бентонит сазы мен акриламид композициялық гельдерінің оңтайлы жағдайларын табу үшін бентонит сазының мөлшері 0,5; 1; 2; 3%-ға дейін өзгертілді. Полимеризация интеркаляциялау жағдайында 60°C температурасында 2 сағат бойы жүргізілді. Түзілген гель полимерленбеген мономерлерден дистилденген сумен 2-3 апта бойы жуылып, кептірілді.

Қолданылу мақсатына байланысты алынған композиттердің ауыр металл ерітінділеріндегі ісінуі мен сорбциялық қабілеті зерттелді. Ауыр металдар ретінде никель хлориді, қорғасын нитраты, мыс сульфаты алынды. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – никель (II) гидрохлориді ($M=237.69$ г/моль), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, және $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Sigma-aldrich фирмасы өндірген.

Ісіну дәрежесі тепе-теңдік ісіну әдісімен анықталды және ісінген үлгі массасының құрғақ гель массасына қатынасы бойынша келесі формуламен есептелді:

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

мұнда, m_0 – құрғақ гель массасы, г

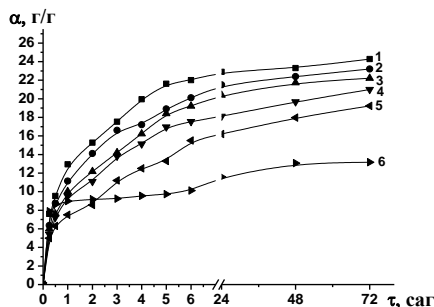
m - ісінген үлгі массасы, г.

Үлгідегі металл мөлшерін анықтау үшін әр түрлі концентрациядағы металдардың ерітінділері дайындалды. Композициялық материалдар металл тұздары ерітінділеріне енгізілдіріліп, белгілі бір уақыт аралығында аликвоттар алынып, сан-мәндері AAS Shimadzu 6200 атомдық-абсорбциялық спектрометрінде анықталды. Металл тұзарының 1-100 мкг/мл ерітінділері дайындалып, калибрлік қисықтар автоматты түрде приборда жасалды.

1 суретте БС мөлшері әртүрлі композициялық гельдердің, таза полиакриламид пен бентонит сазының судағы ісіну кинетикасы көрсетілген. Бастапқы қоспа құрамындағы минерал мөлшері 0,5-тен 3 масс.%-ға дейін артқанда гелдің судағы ісінгіштігі 24-дан 18 г/г дейін төмендейді, яғни саз мөлшері көбейген сайын композициялық гелдің ісінгіштігі гелдердің тығыздалу нәтижесінде таза БС ісінгіштігіне $\alpha=12$ г/г жақындай түседі.

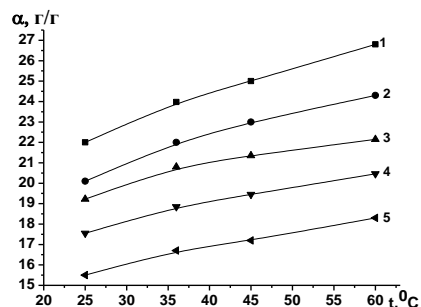
Композициялық гелдердің ісіну қабілетіне температураның әсерін 2 суреттегі мәліметтерден көруге болады. Температура жоғарылаған сайын гелдердің ісіну дәрежесі аздап көбейетіні байқалады. Бұл құбылысты түсіндіру үшін гел фазасындағы әсер етуші күштерге температураның әсерін қарастырған жөн. ПАА-ның протондонорлық пен протонакцепторлық топтар $-\text{COOH}$, $-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{O}$, бентонит сазы болса октаэдрлік және тетраэдрлік $-\text{OH}$ топтары бар теріс зарядты бөлшектер. Осы тұрғыдан, ПАА-БС композициясында мүмкін болатын байланыстардың түрі – сутектік байланыстар. Сондай-ақ, ПАА тізбегінің гидрофобты әрекеттесулері де орын алуы мүмкін. Сутектік байланыстар, вандер-ваальс күштері қыздырудың әсерінен үзілетіні белгілі. Бұның нәтижесінде ісіну

артуы тиіс. Ал гидрофобтық әрекеттесулер температура жоғарылаған сайын күшейе түседі. Осы екі күштің арақатынасы композиттің қорытынды ісіну қасиетін мүмкін етеді. Біздің жағдайда ісіну дәрежесінің өсуі сутектік байланыстар мен вандер-ваальс күштерінің басымдығын көрсететін тәрізді.



$t = 25^{\circ}\text{C}$; $[\text{МБАА}] = 0,25\text{мол.}\%$; $[\text{ПСК}] = 1\%$
 ПАА (1); ПАА-БС = 10:0,5 (2); 10:1 (3);
 10:2 (4); 10:3 (5); БС (6)

1 сурет- ПАА-БС композициялық
 гельдерінің судағы ісіну кинетикасы



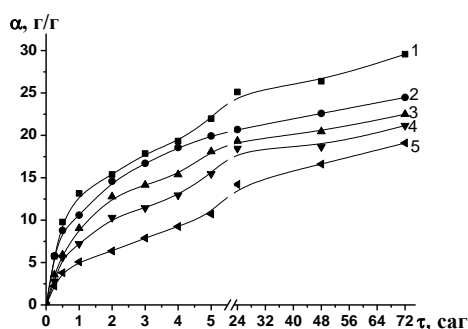
$\tau = 6\text{ сағ}$; $[\text{МБАА}] = 0,25\text{мол.}\%$; $[\text{ПСК}] = 1\%$;
 ПАА (1); ПАА-БС = 10:0,5 (2); 10:1 (3); 10:2
 (4); 10:3 (5)

2 сурет- ПАА-БС композициялық гельдерінің
 судағы ісіну дәрежесінің температураға
 тәуелділігі

Композициялық гельдердің алыну мақсатына сәйкес, олардың сорбциялық қабілетін анықтау үшін металл иондарымен әрекеттесуі зерттелді. Сорбция процесі сорбент пен сорбат арасындағы әртүрлі әрекеттесуші күштер арқылы, осыған сәйкес сорбент қасиетінің өзгеруімен қатар жүретіні белгілі. Осыған байланысты композициялық гельдердің ауыр металл тұздары NiCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 ерітінділеріндегі тепе-теңдік ісінуі қарастырылды. 3,4 суреттерде гельдердің никель тұзының ерітінділеріндегі ісіну қабілеті келтірілген. Барлық үлгілер үшін байқалатын ортақ заңдылық - композиция құрамындағы бентонит сазы мөлшерінің артуымен гельдердің ісінгіштігі төмендейді. Мысалы, Ni^{2+} концентрациясы 1-ден 10 мкг/мл-ге жоғарылағанда ПАА-БС (10:1 құрамы) гельдерінің ісіну дәрежесі 21-ден 17 г/г-ға дейін төмендейді. Композиция құрамындағы минерал мөлшерінің 0,5-тен 3 масс. %-ға дейін артуы гелдің Ni^{2+} ерітіндісіндегі (1 мкг/мл) ісінгіштігін 23-тен 17 г/г дейін төмендетеді. Сонымен қатар, Pb^{2+} және Cu^{2+} металл ерітінділерінде де осыған ұқсас мәліметтер алынған (1 кесте). Ескеретін жағдай, Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} қатарында композициялық гельдердің ісіну дәрежесі біршама жоғарылайды. Мұны металл молекулалары мөлшерінің әр түрлілігімен және олардың байланысуға қабілеттілігімен түсіндіруге болады. Біріншіден, ерітіндідегі металл концентрациясының артқанда иондық күштің әсерінен гельдердің контракциясы жүреді. Екіншіден, композит құрамындағы БС мөлшерінің артуы гельдердің тығыздығын арттырады, яғни гельдердің көлемінің ұлғаюына кедергі келтіреді. Сондай-ақ, саздың өзінің ісіну қабілетінің төмендігін ескере кету керек.

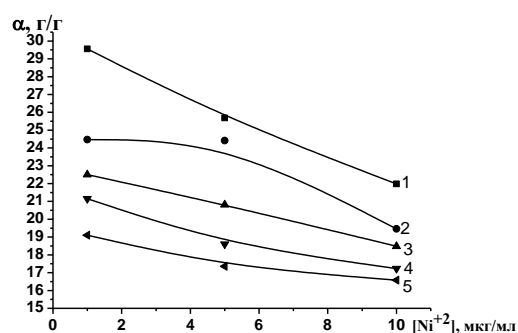
ПАА-БС-металл композициялары үшін мүмкін болатын екі байланысты қарастырайық – координациялық байланыс (полиакриламидтегі оттегі пен азот атомдарындағы бөлінбеген электрон жұптарымен металл атомдарындағы бос орбитальдардың есебінен) және бентонит сазы мен металл иондары арасындағы электростатикалық байланыс. Құрамында электрондонорлық функционалдық топтары бар полимерлердің комплекс түзу реакциялары гидрометаллургияда сирек және асыл металдарды бөліп алу және концентрлеуде, сонымен қатар ағын суларды тазалауда қолданылады [5]. Біріншілік, екіншілік және үшіншілік амин топтары бар полифункционалды торлы және сызықты полимерлер (иониттер, сорбенттер) донорлық қасиет көрсететіні белгілі. Олар молекуласында акцепторлы топтары немесе иондары бар қосылыстармен координациялық байланыс түзеді. Сондықтан, ПАА-БС композициялардың да металдармен комплекс түзуі координациялық байланыстар есебінен

деп болжам жасауға болады. Сондай-ақ таза саздың катион алмасуға қабілеттілігін ескеру қажет.



$t=25^{\circ}\text{C}$; $[\text{Ni}^{2+}] = 1 \text{ мкг/мл}$
 ПАА(1); ПАА-БС=10:0,5 (2); 10:1(3);
 10:2(4); 10:3 (5);

3 сурет.- ПАА-БС композициялық
 гелдерінің Ni^{2+} ерітіндісіндегі ісіну
 кинетикасы



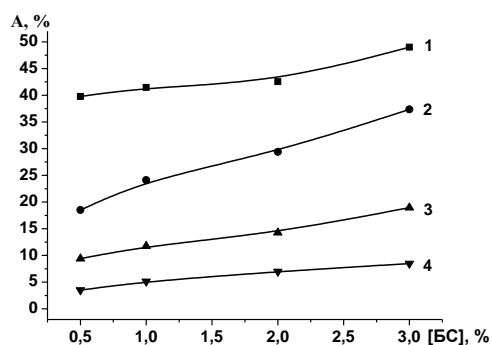
$t=25^{\circ}\text{C}$
 ПАА(1); ПАА-БС=10:0,5 (2); 10:1(3);
 10:2(4); 10:3 (5);

4 сурет- ПАА-БС композициялық
 гелдерінің ісіну кинетикасының Ni^{2+}
 концентрациясына тәуелділігі

1 кесте – АА-БС композициялық гелдердің әртүрлі металл ерітінділеріндегі ісіну дәрежесі

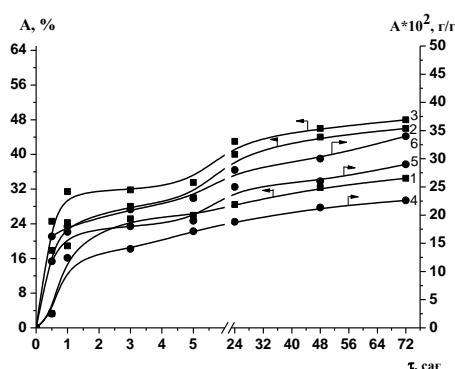
[Me], мкг/мл Гельдер	$[\text{Ni}^{2+}] = 10 \text{ мкг/мл}$	$[\text{Pb}^{2+}] = 10 \text{ мкг/мл}$	$[\text{Cu}^{2+}] = 10 \text{ мкг/мл}$
ПАА	22	26	27
[ПАА-БС]=10:1	18	22,5	22
[ПАА-БС]=10:3	16	16,5	17

Композицияларды ауыр металдардың сорбенттері ретінде қолдану мүмкіндіктерін анықтау үшін сорбцияның сандық мәндерін білу маңызды болып табылады. Зерттеу нәтижелері 5,6 суреттерде келтірілген. Кинетикалық қисықтардан көрініп тұрғандай тепе-теңдік 1 сағат аралығында орнап, ары қарай сорбция мөлшері біртіндеп өсуі байқалады. Композиция құрамындағы БС мөлшерінің жоғарлауымен металл сорбциясының біртіндеп жоғарылауы байқалады. Композиция құрамындағы БС мөлшері 0,5-тен 3 масс.%-ға дейін артқанда 100 мкг/мл концентрацияда металдың сорбциялануы никель үшін 18-ден 35%-ға, қорғасын үшін 27-ден 38-ға дейін, мыс үшін 35-тен 48%-ға дейін артады. Ал гомогель үшін сорбция мәні композицияныкінен төмен. Мұны металл мен полиакриламидтік тізбектің функционалдық топтарының арасындағы координациялық байланыстардан басқа, саз бөлшектерінің белсенді орталықтары мен композициядағы металл иондары қосымша электростатикалық әрекеттесу есебінен бентонит сазының металды байланыстыруға қосатын үлесімен түсіндіруге болады. Сондай-ақ, таза саздың жоғары сорбциялық қабілетін ескеру қажет. Саздың, табиғи және синтетикалық силикаттардың адсорбциялық қасиеттері $\equiv\text{Si-OH}$ силанол топтарынан протондардың бөлінуіне, яғни катион алмасуға негізделген. Силоксан байланыстарында $d_{\pi} - p_{\pi}$ қосарлануының болуына байланысты, ОН-тобының индуктивті әсері кремний түйіндеріне оң заряд беріп, тізбек бойымен Si-O байланыстарына беріледі. Протонның қышқылдық және негіздік функционалдық радикалдармен орын басуы органо-минералды сорбенттерді синтездеудің жаңа жолдарының бірі [5]. Композиттердің жоғары сорбциялық қасиеттері осы заңдылықтарға байланысты болуы мүмкін. Алынған мәліметтерді салыстырмалы талдау Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} қатарында металл сорбциясының біршама өсетіндігін көрсетті. Бұл металл атомдарының өлшемі, электрондық құрылымы, полярлаушы әсері, электртерістігімен байланысты болса керек.



$t=25^{\circ}\text{C}$; $[\text{Ni}^{+2}]=5$ (1); 10(2); 20(3); 100(4) мкг/мл

5 сурет. Никель иондарының ПАА-БС композициялық гельдеріне сорбциясының БС мөлшеріне тәуелділігі



$t=25^{\circ}\text{C}$; $[\text{Cu}^{+2}]=10$ мкг/мл; 1-3—A, %; 4-6—A, г/г
ПАА(1,4); ПАА-БС=10:1(2,5); 10:3(3,6).

6 сурет. Мыс иондарының ПАА-БС композициялық гельдеріне сорбциясы

Сонымен, алынған композициялардың ісіну дәрежесі бентонит сазы мөлшерінің артуымен төмендейтіні, ал температураның жоғарылауымен өсетіндігі анықталды. ПАА-БС композициялық геліне Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} иондарының сорбциясы сапалық және сандық тұрғыдан зерттелді. Зерттеу нәтижелері алынған гельдердің өндірістік ағынды суларды ауыр металл иондарынан тазалауда сорбент ретінде қолдану мүмкіндігін көрсетті.

Әдебиет

1. Челищев Н.Ф., Бренштейн Б.Г., Смола В.И. Стерина Р.М. Методы очистки сточных вод и газовых выбросов с применением природных сорбентов. М.: ВИЭМС, - 1979. - 186 с.
2. Аширов А. // Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия. - 1983. - 295 с.
3. Галимова Г.А. // Экологические системы и приборы. Использование глин в качестве адсорбентов для очистки сточных вод от ПАВ. - 2008. - №1. - С. 20-22.
4. Гасанов М.А. Электроразрядная обработка бентонитовой глины для очистки воды // Физика и химия обработки материалов. - 2006. - №5. - С. 88-91.
5. Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионнообменники. -Алма-Ата: Наука, - 1986. - 304 с.

СОРБЦИОННЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

**Салахаденова Г.К., Бейсебеков М.М., Иминова Р.С., Жумагалиева Ш.Н.,
Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А.**

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, химический факультет

Синтезированы композиционные гели на основе неионогенного полимера – полиакриламида (ПАА) и неорганической фазы – бентонитовой глины (БГ). Изучена количественно сорбция металлов гелями и влияние на нее внешних и внутренних факторов. Установлено, что с увеличением содержания бентонитовой глины в композите повышается сорбционная способность.

SORPTION LOW OF IONS OF HEAVY METALS ON ORGANO-MINERAL COMPOSITES

**Salahadenova G.K., Beisebekov M.M., Iminova R.S., Zhumagaliyeva Sh.N.,
Beisebekov M.K., Abilov Zh.A.**

Al-Farabi Kazakh national university, Chemistry department

Composition gels on the basis of nonionogenic polymers - polyacrylamide and inorganic polymer bentonite clay. Quantitatively sorption of metals by gels and influence of external and internal factors to it was investigated. It is established, that with increasing of content bentonite clay in composite the sorption capability is raised.

УДК 542.8:541.5

СИНГЛЕТНЫЕ И ТРИПЛЕТНЫЕ СОСТОЯНИЯ С₂-КАРБЕНОВ В ПРОТОННОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКЕ

Е.Е.Дильмухамбетов, С.Н.Тусупбаев, С.Т.Казакбаев

Институт проблем горения Казахского национального университета им.аль-Фараби
050012, г.Алматы, ул.Богенбай батыра, 172, esen.dil@yandex.ru

Квантовохимическими расчетами установлено влияние синглет-триплетного расщепления в С₂-карбенах на внутримолекулярную протонную перегруппировку с минимальными энергиями активации. Показано, что энергетические барьеры протонной перегруппировки по механизму 1→2 сдвига соответствуют пересечениям потенциальных поверхностей синглетных состояний для винилидена, синглетных и ближайших триплетных состояний для этилидена.

Введение

Карбены – чрезвычайно реакционноспособные нейтральные частицы, в которых один из атомов углерода соединен ковалентными связями только с двумя группами, и, соответственно, обладает двумя несвязанными электронами. Наличие двух несвязанных электронов определяет реакционную способность и селективность карбенов в реакциях присоединения к алкенам и внедрения в ординарные связи. Реакционная способность в значительной степени зависит от электронного состояния карбенов – синглетного или триплетного. Синглетные карбены более активны, чем триплетные в реакциях присоединения к алкенам, при этом они проявляют строгую стереоспецифичность в отличие от триплетных карбенов. Для триплетных карбенов характерны реакции отщепления от алканов атомов водорода с образованием свободных радикалов. Величина синглет-триплетного расщепления в карбенах является важной характеристикой, существенно влияющей на химические свойства карбенов и внутримолекулярные перегруппировки с инверсией спина [1].

Квантовохимические расчеты протонной перегруппировки по механизму 1→2 сдвига протона в этилене выполнялись ранее неоднократно различными методами [1 - 3] включая и неэмпирические. Однако, в этих расчетах не учитывалась возможность взаимных превращений синглетных и триплетных состояний карбенов и их роль в протонной перегруппировке. Между тем, такие превращения более чем вероятны при учете спин-орбитального взаимодействия, снимающего запрет по спину для переходов между состояниями с различной мультиплетностью [4].

В настоящей работе выполнены квантовохимические расчеты синглетных и триплетных состояний этилена, ацетилен, этилидена и винилидена, изменений потенциальных энергий (ППЭ) в зависимости от внутренних координат и определены области пересечения ППЭ триплетных и синглетных состояний. Предложены механизмы протонной перегруппировки с минимальными энергиями активации 1→2 сдвига для