

- 3 Гурова Е.В. Влияние концентрации щелочи на физико-химические свойства белковых кератинсодержащих гидролизатов // Повышение качества материалов дорожного и строительного назначения: Сб. науч. тр. – Омск, 2001. – С. 75-79.
- 4 Александров П.А., Хадсон Р.Ф. Физика и химия шерсти. - М.: Легкая промышленность, 1958. – 225 с.

Ж.Б.Оспанова, Қ.Б.Мұсабеков, Ж.Тоқтарбай, М.О.Исахов, О.Н.Кобланова  
**Жүн кератині негізінде жаңа көбіктүзгіштерді алу**

Сілтілік гидролиз әдісімен құрамында кератин бар шикізат (жүн) негізде техникалық көбіктүзгіштерді алу мүмкінділігі көрсетілген. Сапалы көбіктүзгіштердің алыну қамтамасыз ететін құрамында кератин бар шикізаттың сілтілік гидролизінің ұтымды параметрлері анықталған - процес ұзақтығы 3 сағат, NaOH реагенттің ерітіндінің концентрациясы - 5%, реакция температурасы - 130<sup>0</sup>С, шикізат:ерітінді қатынасы - 1:7,5.

**Кілттік сөздер:** көбіктүзгіш, кератин, жүн, гидролиз, көбік, тұрақтылық, еселілік

Zh.B.Ospanova, K.B.Musabekov, Zh.Toktarbay, M.O.Issakhov, O.N.Koblanova  
**Preparation of new foam based on keratin wool**

The possibility of obtaining of technical foam based on keratin materials (wool) by alkaline hydrolysis was shown. The optimal parameters of the hydrolysis of keratin material were determined: the process time – 3 hours, the concentration of NaOH – 5%, reaction temperature – 130<sup>0</sup>С, the ratio of raw material: solution – 1:7.5.

**Keywords:** foam, keratin, wool, hydrolysis, resistant foam, multiplicity.

УДК 541.64

А. Народ, А.М. Саршешева, М.М. Бейсебеков, Г.Ж. Кайралапова, Р.С. Иминова, Ш.Н. Жумағалиева,  
М.К. Бейсебеков, Ж.А. Абилов

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы  
E-mail: [shynarnur@mail.ru](mailto:shynarnur@mail.ru)

### **Глинистые композиты полиакрилатов как сорбенты ионов тяжелых металлов**

*Синтезированы химически сшитые гели на основе бентонитовой глины месторождения Манырак и неионогенных (полигидроксиэтилакрилата и полиакриламида) и ионогенных (полиакриловой и полиметакриловой кислоты) полимеров с применением процесса предварительного интеркалирования мономеров в водной суспензии бентонита. Оценена сорбционная способность полученных полимер-глинистых композитов в отношении катионов металлов Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>. Показано, что увеличение температуры среды и содержания бентонитовой глины в составе композита способствует процессу сорбции.*

**Ключевые слова:** глина, бентонит, гель, полимер-глинистые композиты, сорбция, тяжелые металлы.

#### **Введение**

Полимер-глинистые системы на основе природных и синтетических полимеров являются более доступными сорбентами, с повышенными физико-химическими, сорбционно-десорбционными и механическими свойствами. Одним из способов получения композиционных материалов является радикальная интеркалятивная полимеризация *in situ* мономеров на поверхности глинистых наполнителей [1]. Достоинство этого метода заключается в том, что полимеризация развивается внутри галерей, при этом частицы глины постепенно набухая, в конце экзофолируют в дискретные слои. Это, в свою очередь, приводит к образованию более однородного материала с равномерным распределением минерала во всем объеме полимерной матрицы. Непрерывной фазой в композитах могут служить такие синтетические полимеры как полиакриламид, поликарбоновые кислоты, полигидроксиэтилакрилаты и др. Перспективными в качестве наполнителя являются бентонитовые глины (БГ), с преимущественным содержанием минерала монтмориллонит [2,3]. Следует отметить огромные залежи такого ценного минерала на территории Казахстана, в частности, в Восточно-Казахстанской области [3]. В настоящей работе нами предпринята попытка использования бентонитовой глины Манраковского месторождения (ВКО) в качестве наполнителя при создании новых химически сшитых полимер-глинистых композиционных гелей на основе неионогенных полимеров -

поли-2-гидроксиэтилакрилата и полиакриламида и ионогенных (полиакриловой и полиметакриловой кислоты) полимеров, изучена их природа взаимодействия компонентов, морфологическая структура и сорбционная способность в отношении ионов тяжелых металлов.

### Экспериментальная часть

Композиционные гели полиакриламид-бentonитовая глина (ПАА-БГ), полигидроксиэтилакрилат-бentonитовая глина (ПГЭА-БГ), полиакриловая кислота-бentonитовая глина (ПАК-БГ) и полиметакриловая кислота-бentonитовая глина (ПМАК-БГ) синтезировали радикальной интеркалятивной полимеризацией *in situ* раствора мономера в водной среде с включенной дисперсией бentonитовой глины разной концентрации. Условия проведения синтеза и характеристика исходных компонентов композиционных гелей подробно расписана в ранних работах [4, 5]. Морфологию и структуру бentonитовой глины, полимеров и композиционных гелей исследовали с помощью фотографий СЭМ полученных на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6380A с EDS-детектором (Япония). Степень набухания исследуемых полимер-глинистых гелей и бentonитовой глины рассчитывали по общепринятым формулам. Количественное определение ионов металлов в образце осуществляли с помощью атомно-адсорбционного микроскопа AAS Shimadzu 6200 (Япония). Ионы металлов внедрены в композитный гель сорбционным методом. Для этого готовили растворы солей металлов разной концентрации в пределах 1-100 мкг/мл, опускали в них навески образцов и через оределенный период времени брали аликвот. Калибровочные кривые растворов ионов металлов были сняты автоматически прибором. В работе использовали растворы солей металлов:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – никель (II) гидрохлорид,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  – нитрат свинца (II),  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – сульфат цинка (II).

### Результаты и их обсуждение

На физико-химические свойства полимер-глинистых композиций, естественно, бесспорное воздействие оказывают условия проведения полимеризации. В результате проведения серий опытов и исследования выхода гель-фракции и набухающей способности установлено оптимальное соотношение мономер-растворитель, равное содержанию воды 90, а мономера – 10 об. %. Именно при таком соотношении мономера и растворителя были получены образцы композиционных гелей с разным содержанием минерального компонента (0.5-3 масс. % от веса мономера) и изучена их морфологическая структура, набухание и сорбирующая способность в отношении ионов тяжелых металлов.

При изучении морфологической структуры исследуемых гелей с помощью сканирующей электронной микроскопии, которую всегда используют при исследовании морфологии поверхности многих композитных материалов [6], отмечено, что бentonит имеет хлопьевидную слоистую структуру, а глинистые композиции полимеров, представляют собой в разной степени интеркалированную структуру вследствие проникновения мономеров в межслоевое пространство глины и равномерного распределения глинистых частиц в полимерной матрице разной агрегатной природы. Из снимка СЭМ также видно, что размерность их структурных единиц лежит в пределах 1-20 мкм. При внедрении глинистых компонентов удается достичь высокой проницаемости и эластичности полимерных композиционных гелей с сохранением адсорбционных и набухающих свойств.

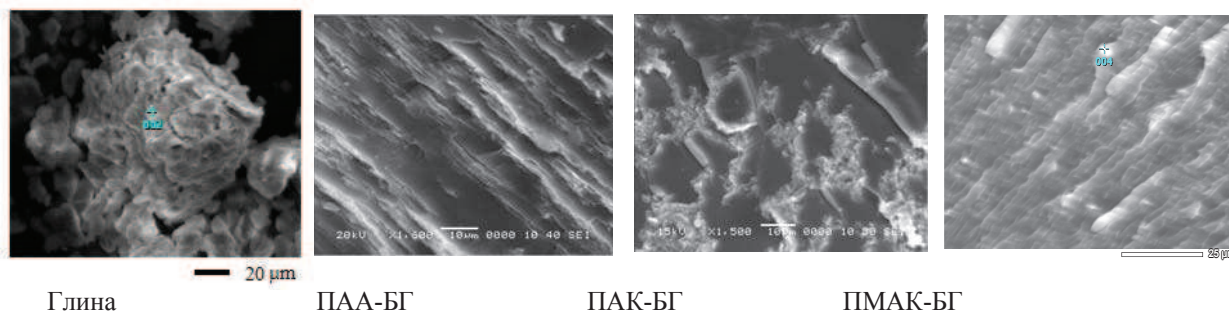


Рисунок 1 - Снимки СЭМ поверхностей бentonитовой глины (а), композиций БГ-ПАА (б) и БГ-ПГЭА (в)

По результатам исследований набухающей способности, морфологии и структуры установлено, что полученные композиции ПАА-БГ, ПГЭА-БГ, ПАК-БГ и ПМАК-БГ сочетают в себе свойства исходных компонентов и характеризуются совместимостью и однородностью. Механизм взаимодействия в системе между полимерной фазой и наполнителем очень сложный и до конца не выяснен, поскольку образование такого рода материалов идет за счет уплотнения низкомолекулярных олигомеров в присутствии наполнителя. При этом оказывается сильное влияние как на надмолекулярную, так и на молекулярную структуру полимера и процесс образования полимера. Названные характеристики глинистых композиций полимеров обеспечиваются некулоновской природой их взаимодействия и образованием полимер-глинистой композиции за счет водородных связей, стабилизированных гидрофобными взаимодействиями.

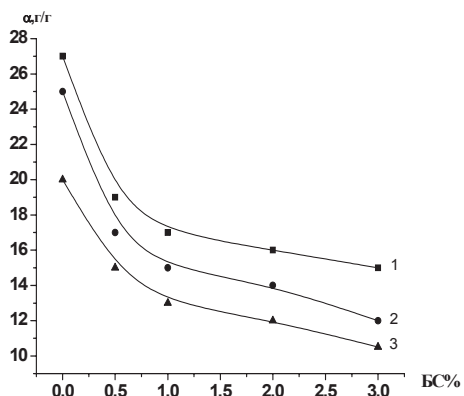
Одной из важнейших отраслей возможности применения глинистых полимерных композитов можно отметить очистку промышленных сточных вод от тяжелых металлов, селективное извлечение и концентрирование цветных металлов [7]. Полимер-глинистые материалы благодаря высокой сорбционной и комплексообразующей способности являются отличными сорбентами катионов металлов. К тому же гидронабухающая способность полимер-глинистых гелей благоприятствует сорбции и связыванию высоко- и низкомолекулярных лигандов. В связи с вышеизложенным и с целью оценки сорбционной способности полученных полимер-композиционных материалов проведены исследования сорбции катионов металлов  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  композитами ПАА-БГ и ПГЭА-БГ, ПАК-БГ и ПМАК-БГ. Исследования проводились методом атомно-адсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра ААС Shimadzu 6200 (производство Японии). Для выяснения природы взаимодействия ионов металлов с композитами была изучена набухающая способность гелей в растворах металлов. Результаты исследования влияния концентрации растворов металлов на набухающее поведение гелей, показали, что повышение концентрации ионов Me в растворе приводит к уменьшению объемов композиционных гелей (таблица 1).

Таблица 1 – Степень набухания композиционных гелей в растворах металлов

Me	$[Ni^{2+}]$ , мкг/мл		$[Zn^{2+}]$ , мкг/мл		$[Pb^{2+}]$ , мкг/мл	
	10	100	10	100	10	100
Гели	10	100	10	100	10	100
ПАК	138	103	139	113	223	172
ПМАК	59	31	65	37	64	37
ПАК-БГ, 1:10	98	68	130	98	114	85
ПМАК-БГ, 1:10	43	20	42	23	46	21
ПАА	20	17	22	15	24	20
ПГЭА	17	13	18	12	20	18
ПАА-БГ, 1:10	17	14	19	10	19	15
ПГЭА-БГ, 1:10	16	11	18	8	16	12

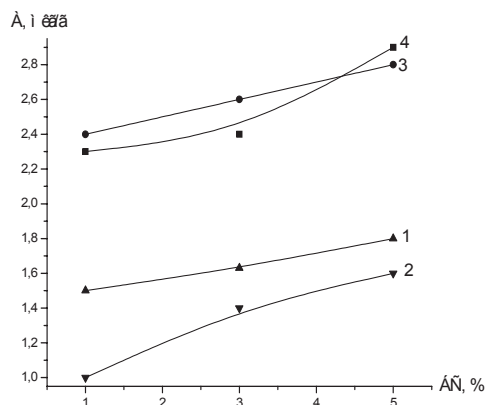
С увеличением содержания бентонитовой глины в гелях их набухающая способность закономерно снижается, что можно наблюдать из данных рисунка 2, где для примера приведены кривые набухания гелей ПАА-БГ с содержанием БГ в геле от 0,5 до 3 масс. % в растворах  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  (100 мкг/мл). Например: набухаемость в растворе  $Zn^{2+}$  снижается от 29 до 25 г/г. Вероятно, постепенная контракция геля в растворах металлов происходит за счет ионной силы последнего, вместе с тем, известно уплотнение гелевой сетки с увеличением содержания бентонитовой глины, что дополнительно препятствует увеличению объема сетки.

Из анализа результатов исследования сорбции катионов металлов  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  полученными композиционными гелями выявлены некоторые закономерности. Так, предельные значения сорбции устанавливаются в течение суток. С увеличением содержания бентонита во всех композитах происходит существенное увеличение количества сорбции ионов металла, что свидетельствует о преимущественной роли глины в сорбции катионов металла. Как оказалось, композиты ПАК-БГ обладают значительно большей сорбционной способностью по сравнению с ПМАК-БГ (рисунок 3) и с глинистыми композитами неионогенных полиакриламида и полигидроксиэтилакрилата.



$t = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;  
 $[\text{Me}^{2+}] = \text{Zn}^{2+}$  (1);  $\text{Ni}^{2+}$  (2);  $\text{Pb}^{2+}$  (3)

Рисунок 2 - Зависимость степени набухания композиционных гелей ПАА-БГ в растворах  $\text{Me}^{2+}$  от содержания БГ

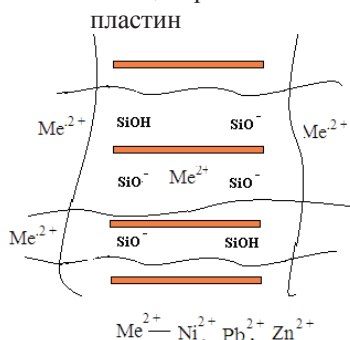


$t = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;  $[\text{Ni}^{2+}] = 10 \text{ мкг/мл}$ ; 1- ПАК-БГ Г(3:10); 2- ПМАК-БГ Г(3:10);  $[\text{Pb}^{2+}] = 10 \text{ мкг/мл}$ ; 3- ПАК-БГ Г (3:10); 4- ПМАК-БГ Г(3:10)

Рисунок 3 – Зависимость сорбции  $\text{Me}^{2+}$  на гелях ПКК-БГ от содержания БГ

Это можно объяснить большей набухающей и комплексообразующей способностью ПАК за счет двух электродонорных атомов O, N и большей гидрофильностью молекул поликислоты. Повышение концентрации  $\text{Me}^{2+}$  в растворе приводит к увеличению мольного количества сорбции согласно закону действующих масс. Исследование сорбции ионов трех металлов, выявило некоторую закономерность: степень сорбции ионов свинца больше чем степень сорбции ионов цинка и никеля, что, вероятно, связано с большей набухающей способностью гелей в растворе  $\text{Pb}^{2+}$ . Как видно из рисунка 3, композит ПАК-БГ сорбирует 97 % свинца, в то время как для никеля этот показатель составляет 80 %. Возможно, комплексообразующая способность свинца, а также устойчивость его комплексов выше чем у никеля. Кроме того, следует иметь ввиду влияние координационного числа и ионного радиуса металлов в образовании комплекса. В целом, возможны такие взаимодействия ионов металлов с композиционными гелями как координационная связь и электростатическое связывание между неподеленными парами на атомах азота и кислорода полимеров, активными центрами бентонитовой глины и свободными орбиталями металлической решетки (рисунок 4).

Электростатическое связывание металла с активными центрами глинистых пластинок



Координационная связь полимер-металл

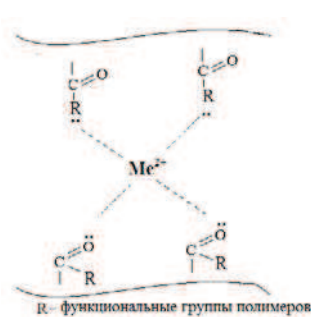


Рисунок 4 - Схема образования хелатов композиционных гелей с металлами

Таким образом, оценена сорбционная способность химически сшитых полимер-глинистых композитов в отношении катионов металлов  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Полученные результаты сорбционной способности композитов свидетельствуют о перспективности предлагаемых материалов в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов.

## Литература

- 1 Kun Xu, Jihua Wang, Sheng Xiang, Qiang Chen, Wende Zhang and Pixin Wang Study on the synthesis and performance of hydrogels with ionic monomers and montmorillonite // Applied Clay Science – 2007 Vol. 38, № 1-2 – P.139-145
- 2 Lisa M. Stadtmueller, Kyle R. Ratinac and Simon P. Ringer The effects of intragallery polymerization on the structure of PMMA–clay nanocomposites // Polymer. – 2005 – Vol. 46, № 23 – P. 9574-9584
- 3 Сало Д.П. Применение глинистых минералов для приготовления лекарственных веществ: автореф. ... док. фарм. наук - Москва. – 1968. –38 с.
- 4 Кайралапова Г.Ж., Иминова Р.С., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А. Синтез композиционных носителей лекарственных веществ на основе акрилатов и бентонитовой глины // Сборник трудов XIII Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологии в промышленности». – Санкт-Петербург, 2009. – С. 213-215.
- 5 Салахаденова Г. К., Иминова Р.С., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К. Синтез и набухание композитов на основе неионогенных полимерных гелей и бентонитовой глины // Республиканская научно-практическая конференция «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане». Химические науки. Часть 4. Алматы. – 2007. –С. 308-312.
- 6 Микитаев А.К., Каладжян А.А. Леднев О.Б., Микитаев М.А. Нанокompозитные материалы на основе органоглин // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2004 – С.912-921.
- 7 Сомин В.А., Кондратюк Е.В., Куртукова Л.В., Комарова Л.Ф. Перспективы очистки воды от ионов тяжелых металлов с помощью природных материалов // Сб. трудов XI Межд. НПК «Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность». – Кемерово, ЗАО КВК «Экспо-Сибирь» – 2008. – С. 135-139.

А. Народ, А.М. Саршешева, М.М. Бейсебеков, Г.Ж. Кайралапова, Р.С. Иминова, Ш.Н. Жумагалиева, М.К. Бейсебеков, Ж.А. Әбілов

### Полиакрилаттардың сазды композиттері ауыр метал иондары сорбенттері ретінде

Маңырақ жерінің бентонит сазы мен бейионогенді (полигидроксиэтилакрилат және полиакриламид) және ионогенді (полиакрил және полиметакрил қышқылы) полимерлердің негізінде, бентониттің сулы суспензиясында мономерлерді интеркаляциялау процесін қолданып химиялық тігілген гелдер синтезделді. Алынған полимер-сазды композиттердің  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  металл катиондарына қатысты сорбциялық қабілеті бағаланған. Композит құрамындағы бентонит сазының және орта температурасының артуы сорбция процесінің мүмкіндігін арттыратыны көрсетілген.

**Кілттік сөздер:** саз, бентонит, гель, полимер-саз композиттері, сорбция, ауыр металдар.

A. Narod, A.M. Sarshesheva, M. M. Beysebekov, R. S. Iminova, G. Zh. Kayralapova, Sh.N. Zhumagaliyeva, M. K. Beysebekov, Zh.A. Abilov

### Polymer-clay composites of polyacrylates as sorbent of ions heavy metals

Chemically cross-linked gels on a basis bentonite clay of a deposit of Manyrak and nonionic (polyhydroxyatylacrylate and polyacrylamide) and ionic (polyacrylic and polyacrylic acids) polymers with application of process preliminary intercalation of monomers in water suspension of bentonite are synthesized. It is estimated sorption ability of the obtained polymer-clay composites concerning cations of metals  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ . It is shown that increasing of temperatures of environment and bentonite clay in composite promotes process of sorption.

**Keywords:** clay, bentonite, gel, polymer-clay composite, sorption, heavy metals.