

THE HUMIC POLYMER COMPLEXES FOR CLEANING OF MINERALIZED WATER

Z.G. Akkulova, A.K. Amirchanova, A. Ch. Zhakina, A.Zh. Achmetova

The Estimation and shown to be effective of new sorbents based on polymer complexes of humic acids with natural and synthetic polymers to reduce the mineralization of mine water of the Karaganda coal basin in the of model conditions

УДК 543:541.138.3

ОЦЕНКА ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Ш.К. Амерханова¹, Р.М. Шляпов¹, А.С. Уали¹, Л.Н. Сиромаха²

¹ Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан, amerkhanova_sh@mail.ru

² Павлодарский государственный педагогический институт, Павлодар, Казахстан, siromakha_ln@mail.ru

Проведен дериватографический анализ металлсодержащей полимерной пленки на основе поливинилового спирта, по результатам рассчитаны кинетические параметры термодеструкции исследуемого материала.

Изучение полимерных металл содержащих пленок как исходных компонентов для получения наночастиц металлов является предметом дискуссий ведущих ученых ближнего и дальнего зарубежья. Известно, что внедрение наполнителей в полимерную матрицу позволяет существенно изменить весь комплекс свойств материала: структурные, физико-механические, эксплуатационные, физико-химические и др. Наноккомпозиты проявляют свойства, нетипичные для обычного наполненного композита /1/. Одним из методов получения наноккомпозитов служит термический обжиг при 400 – 600 °С, в некоторых случаях до 1200 °С, который позволяет получать композиты содержащие наночастицы металла от 10 – 20 нм /1/.

В работе /2/ методами ДТА исследованы углеродсодержащие наноккомпозиты на основе никеля и железа полученные путем бесконтактной левитационной плавки металлов в магнитном поле в токе инертного газа, содержащего углеводород. Показано, что никель начинает окисляться с образованием оксида при ~160° С. Интенсивный экзоэффект в узком диапазоне температур (260-270 °С), который сопровождается резким уменьшением массы образца и появлением в составе отходящего газа продуктов окисления углерода, можно связать с каталитическим окислением углеродной оболочки на поверхности оксида NiO образовавшегося в результате нагревания образца на воздухе. Этот процесс возможен при тесном контакте углерода с частицами оксида никеля, что по данным ПЭМВР (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения), характерно для исследуемых систем. В результате проведения ДТА образуются мелкодисперсные темно-зеленые порошки оксида никеля. По остаточной массе образца рассчитаны содержание никеля и углерода 71,2 и 28,8% d < 10 nm. В случае железосодержащего композита ДТА кривые отвечают оксидам различного состава, в том числе и нестехиометрических, в неизвестных соотношениях. Также в работах /3-4/ приведены результаты исследования процессов формирования наночастиц металлов, показано, что указанные композиты в углеродной оболочке могут обладать каталитической активностью.

В нашем случае для получения полимерно-солевых композиций использованы сульфат кобальта (II), раствор поливинилового спирта в дистиллированной воде. Растворы смесей высушивались на воздухе при комнатной температуре. ИК спектры сняты на приборе марки Thermo Nicolet Avatar 360 FTIR. С целью получения данных о процессах координирования ионов металлов высокомолекулярным веществом, были сняты ИК-спектры поглощения комплексов Co(II) с поливиниловым спиртом. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

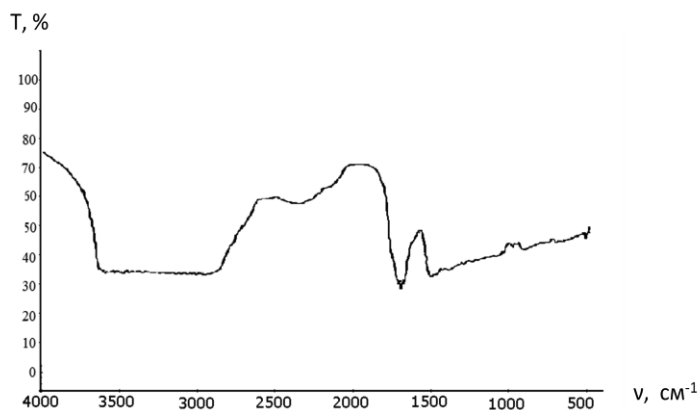


Рисунок 1 ИК-спектр полимерной пленки на основе кобальт (II)-поливинилового спирта

Сравнивая полосы поглощения раствора чистого ПВС и ПВС модифицированного ионами кобальта, очевидно, что в обоих случаях наблюдается широкая полоса в области $\sim 2900\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, обусловленная присутствием валентно-связанных колебаний -ОН групп. За поглощение в области ~ 1651 и $\sim 1454\text{ см}^{-1}$ отвечают ножничные, маятниковые и скелетно-валентные колебания углеводорода с неразветвленной цепью связей CH_2 групп. В спектрах соединений ПВС наблюдаемые полосы поглощения в области частотами $\sim 441\text{ см}^{-1}$ могут быть в широких пределах отнесены к колебаниям валентно-связанных ионов Co (II) .

Поскольку метод получения углеродсодержащих наночастиц металла, отличается тем, что основной средой служит в начале раствор полимера, затем твердая фаза полимерной пленки, то исключить присутствие химически связанной воды нельзя. Далее с целью более детального изучения процесса восстановления окисей металлов углеродом был проведен дифференциально-термический анализ образца с содержанием кобальта (рис. 2).

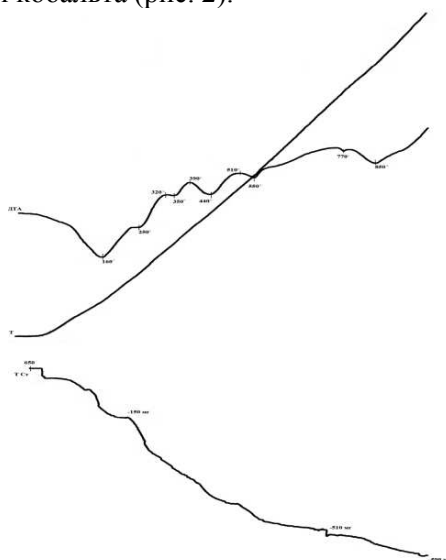


Рисунок 2 Дериватограмма кобальтсодержащих пленок в основе ПВС

В нашем же случае, на кривой ДТА наблюдается несколько эндотермических пиков, максимальный из которых при 160°C , следующие менее интенсивные при 440°C , 550°C , а также экзотермические пики при 390°C и 510°C . Первый пик связан с удалением кристаллизационной и капиллярной воды, процессами дегидратации, сопровождающимися образованием эпоксидных групп в макромолекуле полимера, следующий пик при 440°C обусловлен формированием оксидов металла. Экзотермический - при 390°C , возможно связан с взаимодействием эпоксидов и катионов металлов, продуктами которого являются гидроксиды металла и звенья макромолекулы, содержащие двойные связи. Дальнейшие преобразования при более высоких температурах отвечают реакциям восстановления оксида до металла, и образованием углеродной оболочки, которая при 850°C окисляется до углекислого газа.

По данным кривых ДТА и ТГ сделаны расчеты и определены важные кинетические параметры термической деструкции исследуемого вещества. По данным потери массы пленки и соответствующему изменению температуры методом Фримена и Кэрола рассчитана энергия активации, которая составила $E=1,664$ кДж/моль и константа скорости реакции сгорания пленки, которая равна 0,05 ед. Низкое значение энергии активации позволяет судить о преобладании процесса диффузии, за счет образования газообразных продуктов разложения поливинилового спирта и соли металла [5]. Результаты расчета кинетических параметров на основе энергии активации приведены в таблице 1.

Таблица 1. Изменение кинетических параметров деструкции для образцов Co^{2+} - ПВС в процессе обжига

Т, К	$-\Delta_r H^\#$, кДж/моль	$-\Delta_r S^\#$, Дж/моль·К	$-\Delta_r G^\#$, кДж/моль	$\ln K^\#$
1	2	3		5
543,15	-27,35	-215,12	101,23	23,73
573,15	-27,10	-215,06	107,91	23,90
603,15	-26,85	-215,01	114,57	24,04
633,15	-26,60	-214,96	121,24	24,18
663,15	-26,35	-214,91	127,91	24,30
688,15	-26,15	-214,86	133,46	24,21
718,15	-25,90	-214,83	140,13	24,49
748,15	-25,65	-214,78	146,79	24,59
778,15	-25,40	-214,74	153,45	24,67
808,15	-25,15	-214,70	160,11	24,75
838,15	-24,90	-214,66	166,77	24,82
868,15	-24,65	-214,63	173,42	24,89
898,15	-24,40	-214,59	180,08	24,95
928,15	-24,15	-214,56	199,14	26,67
958,15	-23,90	-214,53	205,55	26,64
988,15	-23,65	-214,50	211,95	26,61
1018,15	-23,40	-214,46	218,36	26,58

Анализ результатов расчета кинетических параметров показал, что стабильность переходного состояния при повышении температуры возрастает, которое связано с формированием более прочных оксидов металлов, а затем и металлов в нулевой степени окисления в углеродной оболочке. Следовательно, скорость протекания процесса деструкции уменьшается за счет формирования продуктов обладающих более высокой термической устойчивостью, на что также указывают данные рисунка 2.

Также рассчитаны значения изокинетической температуры, которая согласно Х. К. Оспанову [6] позволяет установить степень влияния либо энергетического, либо структурного фактора на химический процесс (таблица 2).

Таблица 2. Изменение величины температурной компенсации в процессе обжига образцов полимерных металлсодержащих пленок

Т, К	$T_{\text{изо}}$	Т, К	$T_{\text{изо}}$
1	2	3	4
543,15	127,14	808,15	117,14
573,15	126,01	838,15	116,00
603,15	124,88	868,15	114,85
633,15	123,74	898,15	113,71
663,15	122,61	928,15	112,56

688,15	121,71	958,15	111,41
718,15	120,56	988,15	110,26
748,15	119,42	1018,15	109,11
778,15	118,28	-	-

Поскольку $T_{\text{изо}}$ есть точка инверсии относительно активности в пределах серии реакций, то при равенстве $T=T_{\text{изо}}$, все реакции обладают равной константой скорости, в области температур $T < T_{\text{изо}}$ кинетическое поведение частиц определяется энтальпией активации. В области температур $T > T_{\text{изо}}$ кинетика реакций определяется энтропией активации, что часто встречается при исследовании некоторых газофазных радикальных реакций, которое наблюдается в нашем случае. Поскольку разница между абсолютной и изокинетической температурой возрастает, то степень влияния стерического фактора также увеличивается, т.е. преобладающим является радикальный характер межчастичных взаимодействий.

Литература

1. Охлопкова А.А., Петрова П.Н., Парникова А.Г., Ульянова Т.М., Калмычкова О.Ю. Наноккомпозиты на основе политетрафторэтилена // Вторая всероссийская конференция по наноматериалам «нано 2007».- 2007, Новосибирск. - С.73.
2. Ермаков А. Е., Уймин М. А., Локтева Е. С., Мысик А. А., Качевский С. А., Туракулова А. О., Гавико В. С., Лунин В. В. Синтез, структура и свойства углеродсодержащих наноккомпозитов на основе никеля, палладия и железа // ЖФХ, 2009.- Т.83, №7.- С. 1338-1345.
3. Щеголева Н.Н. Физико-химические свойства металл-углеродных наноккомпозитов Me@Cm (Me = Ni, Fe, Al, Bi, Ag, Mg, Pd) // Вторая всероссийская конференция по наноматериалам «нано 2007».- 2007, Новосибирск. - С.53.
4. ГОСТ 29127-91. Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре.- 7 с.
5. Киреев В.А. Курс физической химии. — М.: Химия, 1975. — 344 с.
6. Оспанов Х. К. Термодинамика и кинетика гетерогенных (неравновесных) химических процессов.- Алматы: Комплекс, 2006.- 328 с.

ҚҰРАМЫНДА МЕТАЛЫ ПОЛИМЕРЛІ ҚАБЫҚШАЛАРДЫҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ТҮРАҚТЫЛЫҒЫН БАҒАЛАУ

Ш.К. Әмірханова¹, Р.М. Шляпов¹, А.С. Уәли¹, Л.Н. Сиромакха²

Поливинил спиртiнiң негiзiндегi құрамында металы бар полимерлi қабықшаның дериватографиялық анализi жүргiзiлдi, анализ нәтижелерi бойынша зерттелетiн материалдың термодеструкциясының кинетикалық параметрлерi есептелдi.

ESTIMATION OF TERMOSTABILITY OF METAL CONTAINING POLYMER FILMS

Sh.K. Amerkhanova¹, R.M. Shlyapov¹, A.S. Uali¹, L.N. Siromakha²

The Derivatographic Analysis of metal containing polymer films based on polyvinyl alcohol was carried out, on these results the kinetic parameters of thermal destruction of the material was been calculated.