

СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ГЛИНИСТЫХ ГЕЛЯХ ПОЛИАКРИЛАМИДА И ПОЛИ-2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТА

М.М. Бейсебеков, А. Народ, А.А. Сералин, Р.С. Иминова, Ш.Н. Жумагалиева, М.К. Бейсебеков, А.К. Нурлибаев, Ж.А. Абилов

В этой работе были синтезированы химически сшитые композиционные гели. Были рассмотрены воздействия факторов внешней среды (рН, ионная сила, температура и т.д.) на свойства композитов и их сорбционная способность в отношении ионов тяжелых металлов. Установлено, что при увеличении содержания бентонитовой глины повышается сорбционная способность гелей.

SORPTION OF IONS HEAVY METALS ON THE CLAY GELS OF POLYACRYLAMIDE AND POLY-2-HYDROXYETHYLACRYLATE

М.М. Beisebekov, A.Narod, A.A. Seralin, R.S. Iminova, Sh. N. Zhumagalieva, M.K. Beisebekov, A.K. Nurlibaev, Zh. A. Abilov

In this work were synthesized chemically cross-linked composite gels on the basis of nonionic polymers – polyacrylamide and, poly-2-hydroxyethylacrylate and bentonite clay. Action factors of outside surroundings were examined. It is established that at increase maintenance of bentonite clay raises sorption ability.

ӘОЖ 541.64:539.2:546.48

КОЛЛОИДТЫ КАДМИЙ СУЛЬФИДІ НАНОБӨЛШЕКТЕРІН ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ МАТРИЦАСЫНА ЕНГІЗУ

М.С. Бисенғалиева, М.Н. Жүкүш, И.С. Иргибоева

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан, bismoldirs@mail.ru

Метилметакрилат мономерінде полиметилметакрилат ерітіндісінен CdS нанобөлшектерін тұндыруды қолданып, «полиметилметакрилат- кадмий сульфиді» нанокомпозиттерін синтездеу әдістемесі келтірілген. Полимеризация үрдісінде дефектілік деңгейі жоғары бөлшектердің таралуымен байланысқан композиттің беткі қабаты мен наноматериалдың көлемінің спектрлі-люминесцентті қасиеттері арасындағы айырмашылық анықталды.

Оптикалық түссіз полимер ортасында шашыратылған A^2B^6 жартылай өткізгіштердің нанобөлшектері ерекше сызықты емес-оптикалық, люминесценті, фотокаталитикалық қасиеттерге ие және ғылым мен техниканың көп салаларында артықшылығы мол [1-5]. Қазіргі кезде полимерлі нанокомпозиттер синтезі аймағында көптеген зерттеулер «тұрақтандырғыш полимер – еріткіш» жүйесінде нанобөлшектерді синтездеуге бағытталған [6]. Полимеризацияға түсетін мономерлерді еріткіш ретінде қолдану құрамында нанобөлшектері бар ерітінділерден блокты нанокомпозиттерді синтездеуге мүмкіндік береді, сөйтіп арзан және экологиялық қауіпсіз үрдіс жүргізуге болады. Осы көзқарас бойынша, метилметакрилат (ММА) мономеріндегі оптикалық түссіз полимердің, яғни полиметилметакрилат (ПММА) ерітіндісі A^2B^6 қосылыстарының нанобөлшектерін синтездеу үшін ең тиімді жүйе болып табылады. Псевдо-матрицалық басқару – полимердің сулы ерітінділерінде металл нанобөлшектерінің өсуі мен агрегациясын жүзеге асыруға мүмкіндік беретін, басқарылып отыратын механизм, бұл механизмді Литманович және Паписов өз еңбектерінде сипаттаған [7]. Механизм гидрофобты-гидрофильді әрекеттесумен тұрақтандырылған өсіп жатқан бөлшек пен макромолекула арасында комплекс түзілуге негізделген. Бұл механизм сусыз ерітінділер үшін аз зерттелген. Берілген жұмыста мономер (метилметакрилат) және полимер (полиметилметакрилат) қоспасынан CdS нанобөлшектерін тұндыру үрдістері зерттелген.

Тәжірибелік бөлім

Метилметакрилат (ММА) төменгі диэлектрлік өтімділікке ие және көптеген тұздар онда аз ериді, кейбір жағдайда тіпті ерімеуі мүмкін. Осыған байланысты кадмий сульфиді нанобөлшектерін тұндыру үшін кадмийдің үшфторацетатын таңдап алдық, себебі ол метилметакрилат мономерінде жақсы ериді. Мономерге кадмий сульфидін енгізу үшін алдымен кадмий үшфторацетатын дайындадық.

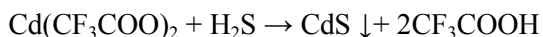
$\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ синтезі келесі әдіспен жүргізілді: 60-70° аралығында қыздырылған 85 мл 30% үшфторсірке қышқылы ерітіндісіне аздаған мөлшерде кадмий оксиді қосылады. Еріген соң, қоспа мұқият араластырылды. Алынған ерітінді 30-40 минут қыздырылып, фильтрленді. Қою сұйықтықты 1 күнге қалдырып, тұнған кристаллдар Бюхнер воронкасында сорылды, сумен шайқалып, кептірілді. Шығым 70-90 %-ды құрады. Алынған препарат (ч.д.а) реактив жіктелуіне сәйкес келеді.

Реакциялық қоспаларды дайындау.

Концентрациясы мономер массасынан 1,3 % $\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ ММА-ға енгізіліп, полимеризация магнитті араластырғышпен және кері тоңазтқышпен жабдықталған ыдыста мономер массасынан 0,1% инициатор (бензоил пероксиді) қосылып, 70°C жүргізілді. Қоспа қоюлана бастаған кезде (конверсия дәрежесі 13-15%), қыздыру тоқтатылды.

Кадмий сульфиді нанобөлшектері реакциялық қоспадан қарқынды араластырылып, жоғары қысымда (1,5 атм.) күкіртсутекпен тұндырылды. Күкіртсутек сұйылтылған хлор қышқылы мен натрий сульфидінің реакциясы арқылы алынды. Тұндыру аяқталған соң, күкіртсутек және қосымша ұшқыш синтез өнімдері реакциялық қоспадан аргонмен айдалды. Кейін қоспаға мономер массасынан 0,2% инициатор (бензоил пероксиді) қосылып, блокты нанокомпозит сынамалары термиялық полимеризация арқылы алынды. Инициатордың қосымша көлемінің алынуы реакциялық ортаға гигроскопиялы кадмий тұздары және күкіртсутекпен енетін ылғалға байланысты, себебі ылғал полимеризация процесін тежейді.

Бастапқы стадияда күкіртсутекпен металл иондары тұндырылады, келесі теңдеуге сәйкес кадмий сульфидінің жоғары дисперсті коллоидты лимон түстес ерітіндісі түзіледі.



Олигомер ортасында жақсы нәтижелерге қол жеткізілді. Бұл әдіс арқылы 0,4% моль үлесі бар CdS нанокомпозиттері алынды.

Полимердің қосымша молекулярлы массасының оның тұрақтандырғыш қасиетіне әсерін былай түсіндіруге болады. Псевдо-матрицалық механизм бойынша [7] полимер ерітінділері зерттелген, онда макромолекулалар жеке-жеке іркілдек құрылымды шумақ түзеді. Осындай жағдайда, жаңа фазаның өсуімен салыстырғанда, полимер молекуласы конформациясының өзгеруі тез өсетін бөлшектер жанында айналуы үшін қажет. Біздің жағдайда, енгізілген CdS мөлшерін көбейту үшін, концентрлі ерітінді ала отырып, тұрақтандыратын полимер концентрациясын ұлғайттық. Осындай концентрлі ерітінділердегі полимерлі жүйе ретсіз орналасқан стационар емес бөліктермен үздіксіз тор құрайды. Бұл бөліктердің ыдырауы мен қайта қалпына келуі жүйенің тұтқырлығын, яғни макромолекула конформациясының өзгеру жылдамдығын анықтайды. Әртүрлі полимер үшін ұқсас формада болатын және сегменттердің байланысу дәрежесін сипаттайтын $F(Z)$ функциясы тізбектің минимальды байланысуы үшін жеткілікті Z_{cr} тізбек ұзындығында лезде өзгереді. Z_{cr} мәні полимер табиғатына тәуелді, полиметилметакрилат үшін 120 элементарлы тізбекке тең. Егер бөліктердің мөлшері біршама үлкен болса, бір молекуланың бөлшектің бетінде эффективті адсорбциялануы үшін қажет конформацияны алуға макромолекуланың уақыты, бөлшектің өсу қарқынымен салыстырғанда, ұзақ болады. Осы жағдайда бөлшектердің бақыланбайтын өсуі және агрегациясы ірі дисперсті тұнбаның түзілуіне әкеледі. Бұл жоғары молекулалық массалы полимердің концентрлі ерітінділерде фаза түзілуін басқара алмайтындығын білдіреді. ПММА-ның молекулалық массасы және тор бөліктері аз болғанда, нанобөлшектердің өсуін тоқтату үшін және олардың агрегациясын, ірі дисперсті тұнбаның түзілуінің алдын алу үшін, макромолекуланың конформациясы біршама тез өзгереді.

Жартылай өткізгіш наноқұрылымдардың қасиеттері олардың мөлшеріне байланысты. Өлшеу микронды немесе нанометрлі диапозонда жүргізілгенде, материалдардың механикалық, сегнетоэлектрлік, ферромагнитті қасиеттері өзгереді. Жартылай өткізгіш нанобөлшектерінің жақсы қасиеті, көлемдік материал қасиетіне қарағанда, оптикалық қасиеттерінің ерекшелігі болып табылады. Жартылай өткізгіш нанобөлшектерінің жұтуының оптикалық спектрі бөлшектердің мөлшерін төмендеткенде, «көк» аймаққа жылжиды (толқын ұзындығының азаю жағына қарай) [8]. Жылжу әртүрлі үш себептен болу мүмкін: біріншіден, артық электронның электр өрісі әсер еткенде экситон энергиясының өсуі; екіншіден, төменгі вакантты күйдің артық электрондармен толтырылу эффекті; үшіншіден, электрондар мен тетікше әсерінен экситонды ауырудың осциллятор күші төмендейді.

Жарық генерациясынан зарядтың рекомбинациясы нанобөлшектердің люминесценциясына әкеледі. Люминесценция кезінде нанобөлшектер мөлшерін кішірейткенде, сәулелену спектрінің қысқа толқынды жылжуы байқалады.

Берілген зат үшін саңылау енінен үлкен энергиялы фотон әсерінен көлемді жартылай өткізгіште байланысқан экситон электрондық-тетікше жұбы түзіледі. Саңылау – жоғарғы толтырылған энергетикалық деңгейдің валенттік аймағы мен одан төмен жатқан жақын толтырылмаған деңгейдің өткізу аймағының энергия интервалы, өзге шектеулік аймақ ені (E_g). E_g шамасын есептеу үшін оптикалық тығыздықтың жиілік тәуелділігін қолданады, ол жұту сызығы аймағындағы (Урбах аймағы) наноккомпозиттің электрондық спектрін өңдеу арқылы алынады:

$$D(\nu)h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2},$$

мұнда A – тұрақты шама. E_g шамасы абцисса осінен $(Dh\nu)^2 = f(h\nu)^2$ тәуелділігімен қиылатын бөліктің созылуына тең.

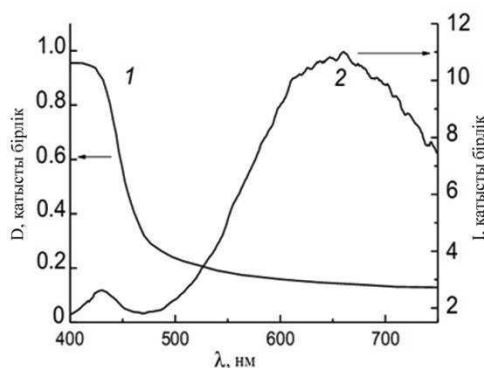
Нанобөлшектің радиусын есептеу эффективті масса жуықтауларын қолданып жүргізіледі, келесі формула бойынша:

$$R = \frac{h}{\sqrt{8\mu\Delta E_g}},$$

мұнда h – Планк тұрақтысы; $\mu = \frac{m_h + m_e}{m_e m_h}$, келтірілген масса, мұнда $m_e = 0.21m_e$ және $m_h =$

$0.8m_e$ сәйкесінше электрон мен тетікшенің эффективті массалары, ΔE_g – нанобөлшек пен көлемді кристаллдағы шектеулік аймақ енінің айырымы.

Жартылай өткізгіш нанобөлшектерінің оптикалық қасиеттері олардың мөлшерімен қатар, бетінің құрамынан, дефектілігінен, оған адсорбцияланған еріткіш молекулаларының қасиеттерінен тәуелді. Наноккомпозиттің жұту және фотолюминесценция спектрлері спектрофлуориметр СФ-46, Флюорат-02-Панорамада түсірілді.



1–сурет. ПММА/CdS наноккомпозитінің жұту (1) және фотолюминесценциясының (2) оптикалық спектрлері

Таза ПММА-ның спектрлі аудандағы түссіз шекарасы шамамен 260 нм. Зерттелетін наноккомпозиттің қарқынды жұту сызығы 425-470 нм ауданында жатады (1-сурет, 1-сызық). ПММА/CdS наноккомпозитінің флуоресценция спектрінде екі максимум байқалады: 650 нм облысында беткі люминесценция, ол беткі дефектіден түзілген ұсақ торлар арқылы пайда болған экситондар рекомбинациясынан туындайды (электрон тетікше жұбы $e_{CB}^- + h_{VB}^+$), 430 нм көлемдік люминесценция экситондардың өзара аймағындағы рекомбинациясынан туындайды.

Қорытынды

CdS және ПММА негізіндегі оптикалық активті монодисперсті наноккомпозиттерін (мөлшері 10 нм дейін) бірстадиялы синтездеу әдістемесі жасалды. Кадмий сульфиді метилметакрилат (еріткіш ретінде) ортасында тұндырылып, әрі қарай полимеризацияға ұшыратылды. Полимерленетін қоспада

CdS нанобөлшектерінің тұрақтандыруын қамтамасыз ететін механизм талқыланды. CdS және ПММА нанокомпозиттерінің спектрлі-люминесцентті қасиеттері зерттелді.

Әдебиет

1. Хайрутдинов Р.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц // Успехи химии. 1998. 2, 125-129.
2. Sun, Y.-P., Riggs, J. E., Henbest, K., Martin, R. B. Nanomaterials as Optical Limiters // J. Nonlinear Opt. Phys. Mater. 2000. 9, 481-503.
3. Willner I. and Willner B. Functional Nanoparticle Architectures for Sensoric, Optoelectronic and Bioelectronic Applications // Pure Appl. Chem. 2002. 74, 1773-1783.
4. Lakowicz J. R., Gryczynski I., Gryczynski Z., and Murphy C. J. Luminescence spectral properties of CdS nanoparticles // J. Phys. Chem. 1999. B103, 7613-7620.
5. Ghiordanescu V., Sima M., Nedelcu M., Giubelan M. Optical properties of polyaniline/CdS nanocrystals composite film // J. Optoelectronics and Advanced Materials. 2001. 3, 83-89.
6. Pedone L., Caponetti E., and Leone M. Synthesis and characterization of CdS nanoparticles embedded in a polymethylmethacrylate matrix // J. Colloid and Interface Science. 2005. 284, 495-500.
7. Литманович А.А., Паписов И.М. Получение нанокомпозитов в процессах, контролируемых макромолекулярными псевдоматрицами. Теоретическое рассмотрение // Высокомолек. соедин. 1997. 39, 2, 323-327.
8. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites // J. Am. Chem. Soc. 1993. 115, 8706-8715.

THE EMBEDDING OF COLLOIDAL CADMIUM SULFIDE NANOPARTICLES IN PMMA MATRIX

M.S. Bissengaliyeva, M.M. Zhukush, I.S. Irgibaeva

The technique of synthesis of polymethylmethacrylate – cadmium sulfide nanocomposites involving precipitation of CdS nanoparticles from polymethylmethacrylate solution in methylmethacrylate monomer with its subsequent polymerization is presented. A difference between the spectral-luminescent properties of the surface composite layer and the nanomaterial bulk, connected with redistribution of particles with higher degree of imperfection closer to the surface during polymerization is revealed.

ВНЕДРЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА КАДМИЯ В МАТРИЦУ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

М.С. Бисенгалиева, М.М. Жукуш, И.С. Иргибаетова

Представлена методика синтеза нанокомпозитов «полиметилметакрилат-сульфид кадмия» с применением осаждения наночастиц CdS из раствора полиметилметакрилата в мономере метилметакрилата с последующей его полимеризацией. Обнаружена разница между спектрально-люминесцентными свойствами поверхностного композитного слоя и объема наноматериала, связанная с перераспределением частиц с высоким уровнем дефектности ближе к поверхности в процессе полимеризации.

УДК 547.91

СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ НЕКОТОРЫХ 4-ТИАЗОЛИДОНОВ

А.В. Болдашевский, С.Д. Фазылов, О.А. Нуркенов, Т.С. Животова, К.А. Аяпбергенов

**Институт органического синтеза и углехимии РК, г. Караганда
Инновационный Евразийский университет, г. Павлодар
Luiziana_7@bk.ru, (7182)-60-65-64**

В статье рассмотрены некоторые результаты изучения реакционной способности 4-тиазолидонов при микроволновой активации.

Соединения, содержащие в молекулярной структуре тиазольную группировку, нашли широкое применение в медицинской практике. Это вызвано, во-первых, той исключительной ролью, которую играют в биоэнергетике организма вещества, полученные на их основе. Во-вторых, это