

ISSN 2710-1185 (Online)

ISSN 1813-1107 (Print)

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (80)

ОКТЯБРЬ – ДЕКАБРЬ 2022 г.

ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА

ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2022

Журналдың бас редакторы

Бас аткарушы директор
Фишер Д.Е. - х.ғ.к.

Редакция кеңесінің мүшелері:

Абсадықов Б.Н., ҚР ҰҒА корр.-мүшесі, т.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Айдемир М.**, Ph.D., проф., (Туркия); **Бүркітбаев М.М.**, ҚР ҰҒА академигі, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Дембицкий В.М.**, РЖҒА академигі, х.ғ.д., проф. (Канада); **Дергунов С.А.**, Ph.D., проф. (АҚШ); **Ержанов К.Б.**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Журинов М.Ж.**, ҚР ҰҒА академигі, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Жүсіпбеков Ө.Ж.**, ҚР ҰҒА корр.-мүшесі, т.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Закиров Б.С.**, х.ғ.д., проф. (Өзбекстан); **Зейналов Э.Б.**, Әзірбайжан ҰҒА корр.-мүшесі, х.ғ.д., проф. (Әзірбайжан); **Кадирбеков Қ.А.**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Каюкова Л.А.**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Мун Г.А.**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Пралиев К.Д.**, ҚР ҰҒА академигі, х.ғ.д. проф. (Қазақстан); **Салахутдинов Н.Ф.**, РҒА корр.-мүшесі, х.ғ.д., проф. (Ресей); **Темель Хамди**, Ph.D., проф. (Түркия); **Өтелбаев Б.Т.**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Ю В.К.**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Узакова Ж.Б.** (Техникалық хатшы).

«Қазақстанның химия журналы»

ISSN 2710-1185 (Online); ISSN 1813-1107 (Print)

Құрылтайшы: Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы
Химия ғылымдары институты

Тіркеу: Қазақстан Республикасының Мәдениет, ақпарат және қоғамдық
келісім министрлігінде № 3995-Ж 2003 жылғы 25-маусымдағы

2003 жылы құрылған. Жылына 4 рет шығады.

Редакцияның мекен-жайы: 050010 (A26F3Y1), Қазақстан Республикасы, Алматы қ.,
Ш. Уалиханов көшесі, 106. тел. 8 (727) 291-24-64, 8 (727) 291-59-31;
ics_rk@mail.ru

Басылған баспахана: ЖК «Аруна», Алматы қаласы, Алмалы ауданы,
Нұрмақов, көш. 26/195-49; iraruna@yandex.ru

© АҚ «Ә.Б. Бектұров атындағы
Химия ғылымдары институты», 2022

«Қазпошта» АҚ-ның газет-журналдар каталогында немесе оның қосымшаларында
жазылу индексі **75241**.

Главный редактор

Генеральный директор
Фишер Д.Е. - к.х.н.

Редакционная коллегия:

Абсадыков Б.Н., член-корр. НАН РК, д.т.н., проф. (Казахстан); **Айдемир М.**, Ph.D., проф., (Турция); **Буркитбаев М.М.**, академик НАН РК, д.х.н., проф. (Казахстан); **Дембицкий В.М.**, академик РАЕН, д.х.н. проф. (Канада); **Дергунов С.А.**, Ph.D., проф. (США); **Ержанов К.Б.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Джусипбеков У.Ж.**, член-корр. НАН РК, д.т.н., проф. (Казахстан); **Журинов М.Ж.**, академик НАН РК, д.х.н., проф. (Казахстан); **Закиров Б.С.**, д.х.н., проф. (Узбекистан); **Зейналов Э.Б.**, член-корр. НАНА, д.х.н., проф. (Азербайджан); **Кадирбеков Қ.А.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Каюкова Л.А.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Мун Г.А.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Пралиев К.Д.**, академик НАН РК, д.х.н., проф. (Казахстан); **Салахутдинов Н.Ф.**, член-корр. РАН, д.х.н., проф. (Россия); **Темель Хамди**, Ph.D., проф. (Турция); **Утелбаев Б.Т.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Ю В.К.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Узакова Ж.Б.** (Технический секретарь).

«Химический журнал Казахстана».

ISSN 2710-1185 (Online); ISSN 1813-1107 (Print)

Учредитель: Ордена Трудового Красного Знамени Институт химических наук им. А.Б. Бектурова.

Регистрация: Министерство культуры, информации и общественного согласия Республики Казахстан № 3995-Ж от 25 июня 2003 г.

Основан в 2003 г. Выходит 4 раза в год.

Адрес редакции 050010 (A26F3Y1), Республика Казахстан, г. Алматы,
ул. Ш. Уалиханова, 106, тел. 8 (727) 291-24-64, 8 (727) 291-59-31;
ics_rk@mail.ru

Отпечатано в типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, Алмалинский район,
ул. Нурмакова, 26/195 кв. 49;
iparuna@yandex.ru

© АО «Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова», 2022

Подписной индекс **75241** в Каталоге газет и журналов АО «Казпочта» или в дополнении к нему.

Editor-in-Chief

General director

Fischer D.E., Candidate of Chemical Sciences

Editorial Board:

Abadykov B.N., Corr. Member of NAS RK, Doctor of Technical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Aydemir M.**, Ph.D., Prof. (Turkey); **Burkitbaev M.M.**, Academician of NAS RK, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Dembitskiy V.M.**, Academician of RANS, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Canada); **Dergunov S.A.**, Ph.D., Prof. (USA); **Dzhussipbekov U.Zh.**, Corr. Member of NAS RK, Doctor of Technical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Hamdi Temel**, Ph.D., Prof. (Turkey); **Kadirbekov K.A.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Kayukova L.A.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Mun G.A.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Praliyev K.D.**, Academician of NAS RK, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Salakhutdinov N.F.**, Corr. Member of RAS, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Russia); **Utelbayev B.T.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Yerzhanov K.B.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Yu V.K.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Zakirov B.S.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Uzbekistan); **Zeynalov E.B.**, Corr. Member of NAS of Azerbaijan, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Azerbaijan); **Zhurinov M.Zh.**, Academician of NAS RK, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Uzakova Zh.B.** (Executive Secretary).

«Chemical Journal of Kazakhstan»

ISSN 2710-1185 (Online); ISSN 1813-1107 (Print)

Founder: A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor.

Registration: Ministry of Culture, Information and Public Accord of the Republic of Kazakhstan No. 3995-Ж dated June 25, 2003 year.

«Chemical Journal of Kazakhstan» was founded in 2003 year, publishes four issues in a year.

Address of the Editorial board: 050010 (A26F3Y1), Republic of Kazakhstan, Almaty, Sh. Ualikhanov str., 106, A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor, Fax: 8(727)291-24-64, ics_rk@mail.ru

Printed in the printing house: IP "Aruna", Almaty, Almainsky district, st. Nurmakova, 26/195 sq. 49, iparuna@yandex.ru

INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF SELECTIVE EXTRACTION OF IONS OF VARIOUS SALTS FROM WATER, USING POLYAMIDE MEMBRANES

A.M. Azimov^{1*}, B.M. Smailov¹, C.T. Aravindkumar², Usha K. Aravind³

¹M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Republic of Kazakhstan

²Mahatma Gandhi University, Kottayam, India

³Cochin University of Science and Technology, Keralla, India

E-mail: Azimov-78@mail.ru

Abstract. *Introduction.* The processes of membrane separation and concentration belong to the category of critical technologies for obtaining and processing the structural and functional materials for water desalination. The supply of softened water to the reverse osmosis devices practically does not solve the problem of membrane contamination with salt ions. The material, of which the membrane is made, has a high affinity for the solvent (mainly water), and a low affinity for the dissolved component. The selected objects and the subject of research - the diffusion of water salts on the surface of polyamide (PA) - allow us to count on a possibility of confident membrane separation of the components of the aqueous solutions. The prospects and advantages of polyamides membranes are determined on the basis of the analysis of the kinetics of membrane separation, the polyamides membrane is resistant to the studied salt solutions. *The purpose* of this work is to study the features and regularities of the mechanism of selective extraction of salt ions from water by polyamide membranes. The methods of water purification are of great importance in the selective extraction of salt ions from water, using polyamide membranes. *Methodology.* Polyamides have a high selectivity with respect to salts, but the flow of water through them is slightly lower. At the pH range of polyamides of 2.0 – 10, they withstand processing temperatures up to 100°C without significant changes in the porous structure, allow a multiple regeneration, and are resistant to most acids, depending on the pH of the medium. *Results.* According to the results of the pilot tests in the extraction of salt ions from water, using polyamide membranes, it has been found that in the pH range of 6-7, the joint presence of the main charged forms of salt ions is assumed. To prevent precipitation of larger forms, it is necessary to work with the solutions, diluted by ions in the presence of the background electrolytes. *Conclusion.* Thus, based on the results, it follows that the values of the diffusion coefficients of salt ions in the membranes with the pore radii from 5 to 8 nm at pH of 6.5–7.5 are generally comparable to salt ions. The revealed features of the diffusion of salt ions in the PA membranes (the exponential dependence of the diffusion coefficient on the pore radius of membranes, the pH value) and comparison of the obtained data with the available salts, make it possible to determine the prospects and conditions for their separation in the PA membranes.

Key words: diffusion, membranes, salt ions, polyamides, water purification

Citation: A.M. Azimov, B.M. Smailov, C.T. Aravindkumar, Usha K Aravind. Investigation of the mechanism of selective extraction of ions of various salts from water, using polyamide membranes. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 4(80), 5-14. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.89>

<i>Azimov Abdugani Mutalovich</i>	<i>PhD doctor, M.Auezov South Kazakhstan university, Shymkent city, The republic of Kazakhstan. e-mail: Azimov-78@mail.ru</i>
<i>Smailov Bakyt Matkarimovich</i>	<i>PhD doctor, M.Auezov South Kazakhstan university, Shymkent city, The republic of Kazakhstan. e-mail: Baha_uppr@mail.ru</i>
<i>Aravindkumar C. T.</i>	<i>PhD doctor, Pro Vice-Chancellor, MG University, Professor, School of Environmental Sciences, Mahatma Gandhi University, Kottayam, India. e-mail: cta@mgu.ac.in</i>
<i>Aravind Usha K.</i>	<i>PhD doctor, Cochin University of Science and Technology, Keralla, India. e-mail: uka@cusat.ac.in</i>

1. Introduction

The processes of membrane separation and concentration belong to the category of critical technologies for obtaining and processing the structural and functional materials for water desalination. The supply of softened water to the reverse osmosis devices practically does not solve the problem of contamination of membranes with salt ions. The material, of which the membrane is made, should have a high affinity for the solvent (mainly water) and a low affinity for the dissolved component. The selected objects and the subject of the study - the diffusion of water salts on the surface of polyamide (PA) - allow us to count on the possibility of confident membrane separation of the components of the aqueous solutions.

The prospects and advantages of the PA membranes are determined on the basis of the analysis of the kinetics of membrane separation, the PA membrane is resistant to the studied salt solutions [1-2]. The calculation of the selectivity characteristics of membrane desalination, on the basis of the fundamental physicochemical characteristics of the solution, permeate, is a difficult task due to a large number of the influencing factors [3].

The purpose of this work is to study the features and regularities of the mechanism of selective extraction of salt ions from water by polyamide membranes. The methods of water purification are of great importance in the selective extraction of salt ions from water, using polyamide membranes.

2. Experimental part

Polyamide has a high selectivity with respect to salts, but the flow of water through them is slightly lower. At the pH range (cleaning pH) of 2.0 – 10 (1-12) of PA, they withstand the processing temperatures up to 100⁰ C without significant changes in the porous structure, allow multiple regeneration, and are resistant to most acids, depending on the pH of the medium. The PA membrane has a sufficiently large thickness of up to 150 microns. Such thick membrane films lead to a sharp decrease in the mass transfer rate. However, this effect is compensated by an extremely high membrane surface per volume unit: the specific surface area reaches 30,000 m²/m³ [4,7-8].

It was found [1-3,10] that the diffusion mobility of ions in the PA membranes is generally lower than in the free solutions, even in the region of significant pore radii. A decrease in the pore size leads to a decrease in the

diffusion coefficients, associated with the difficulty of moving ions in the wall layers of the solution. At the same time, the difference in the properties of the boundary layers from the properties of the bulk solutions is associated with the structuring of water on the polymer surface [1-3,10,13-14]. The orienting action of the polymer surface of the OH groups leads to the rearrangement and ordering of the intermolecular hydrogen bond grid of the wall water, to the restriction of the molecular mobility, to an increase in the viscosity of the boundary layers [12; 14], to a decrease in the solvent capacity and dielectric permittivity of water in the small-radius pores [13].

Determination of the porosity or free volume of the membrane material is one of the most important factors, determining the kinetics of the membrane processes [3-5]. Thus, the determination of the internal diffusion coefficient in the membrane directly depends on this characteristic [3, 12].

If we assume that the entire free volume of the polymer membrane is evenly distributed over all the structural fragments, which make up the membrane substance, we can introduce the concept of free volume per fragment (Figure 1).

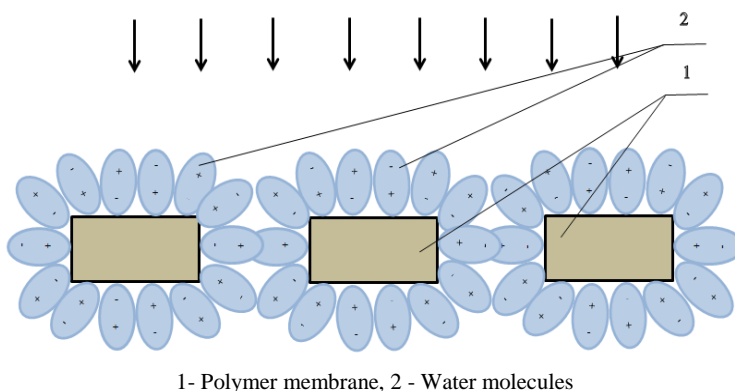
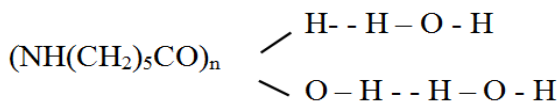


Figure 1- Location of the molecules of water on the membrane surface

There is hydrogen at the surface of the PA membranes, when in contact with water, a hydrogen ion is formed:



For the polymer membranes, whose macromolecules are constructed from the alternating fragments with a certain mobility, the free volume can be defined as the sum of the free volumes per each fragment of the structure:

$$\bar{V}_f = \sum_i N_i V_{if}$$

where N_i is the number of particles per volume unit.

The formula can also be written as [3]:

$$\bar{V}_f = \sum_i \varphi_i V_{if},$$

where φ_i is the volume fraction of the fragments of macromolecules, which make up the membrane in its matrix.

The specific free volume, determined in this way per a structural fragment, depends on the temperature, pressure and chemical nature of both the polymer substance of the membrane itself and the nature of the substance diffusing in it. When describing the effect of the molecular weight of the membrane substance on the diffusion properties of the matrix, which determines the structure of the membrane, the issues of the formation of the internal structure in the contact zones of macromolecules on the inner and end sections of the polymer chains should be separated.

It is known that there are two main ways of organizing macromolecules in the polymer matrix of the membrane [3, 6-11]. In the first case, the ends of a polymer chains are free, whereas in the second case, they are “stitched”.

Consider a case of free ends of the polymer chains in the matrix. As follows from the statistical physics, in this case, the thermal motion of the free end fragments of the polymer chains of the membrane matrix can be considered as performing thermal motion in relative independence from the thermal motion of the main part of the chains.

Suppose that the type of connection of the end fragments with the main part of the chain can be defined as a hydrogen compound with salt ions (Figure 2).

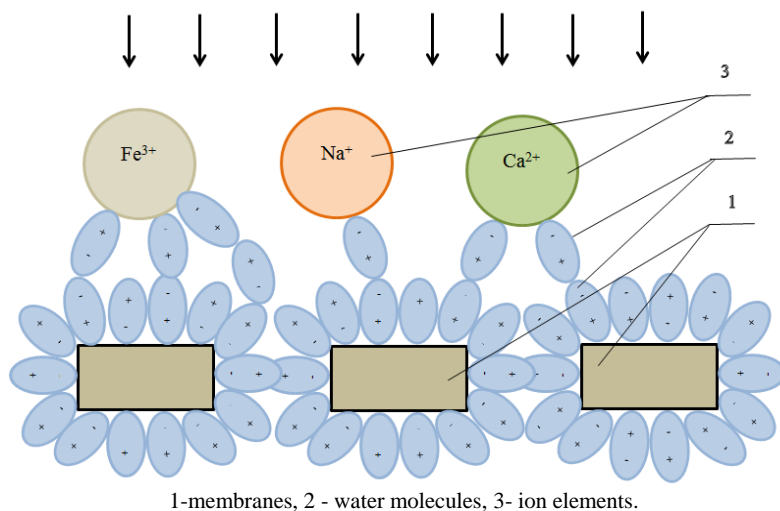


Figure 2 – The arrangement of the water molecules and ion elements on the membrane surface

3. Results and discussion

The efficiency of membrane filtration is determined by comparing the values of the diffusion coefficients of the separated or extracted components of the solutions [9-12]. After substances are dissolved in water, hydrate shells are formed around their particles: ions, molecules, small associates, micelles (large associates), i.e. all particles (with rare exceptions), being charged, tend to attract and orient the dipole water molecules around them, i.e. distort or even destroy the original structure of water.

The degree of manifestation of this tendency depends on the size of the charge and the configuration of the particle. At the same time, a two-layer hydrate shell appears around ions, polar molecules and micelles, consisting of a dense layer of the oriented water molecules and a loose layer of the semi-oriented water molecules. The dense layer of the hydrate shell can be considered to consist of water clusters interconnected by hydrogen bonds, the structure of which is specific depending on the nature of the hydrated particle. This layer is quite strong, strictly ordered under the action of an electric field, and the water molecules in this layer are “frozen”. In the process of electrolysis, it moves along with the ion. An approximate calculation for the solutions with a relatively low concentration (0.1-0.5M) provides the size of the secondary hydrate shell of 1.5-2.0 nm (15-20 Å), which is commensurate with the pore sizes of the semi-permeable PA membranes.

The thickness of the layer is determined by the charge density of the ion (particle), i.e. the ratio of the charge value of the ion (particle) to its diameter. The average lifetime of water molecules in the hydrate shell depends on the nature of the particle, the concentration of solutes and temperature. The boundary condition for the occurrence of such a system (i.e., the concentration of the electrolyte in the solution) is called the boundary of the complete hydration of the aqueous solution (HAS). For different electrolytes, this concentration is in the range from 2.14 to 4.63 mol/l.

After pilot tests at 3-Energoortalyk JSC, the surfaces of the PA membranes have been examined for the content and location of the element composition of the concentrate on a scanning electron microscope (REM) (Figure 3).

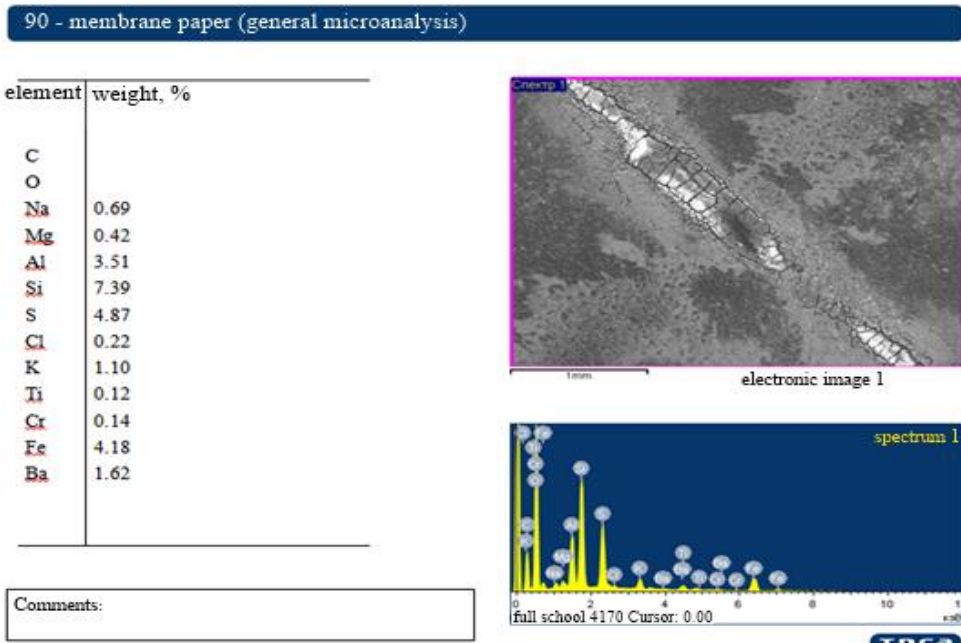
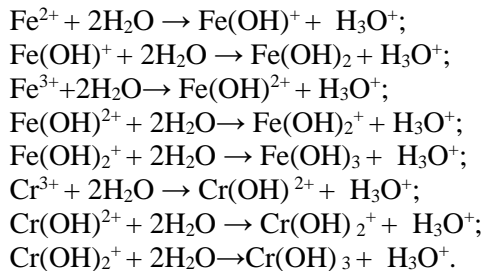
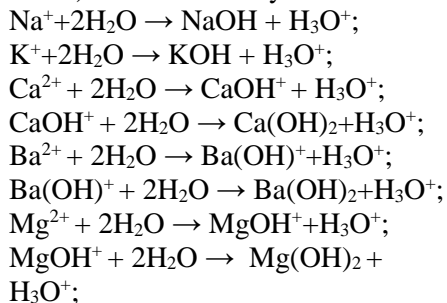


Figure 3 – The content and location of the elemental composition of the concentrate of the surface of the PA membranes

When the salt cations and anions, contained in water, interact, the following reactions occur:

1) Cations form hydroxides



2) Anions form acids



It is almost impossible to unambiguously establish the form of the existence of particles and their quantitative correlation in the aqueous solutions [5]. In the

pH range of 6-7, the joint presence of the main charged forms of salt ions is assumed. To prevent the precipitation of larger forms, it is necessary to work with the ion-dilute solutions in the presence of the background electrolytes, which, unfortunately, does not meet the conditions of the membrane filtration experiments which we have accepted. In this regard, we have limited ourselves to studying the diffusion of the aqueous solutions of salt ion with $pH = 6-7$, counting on the manifestation of partial (caused by an increase in pH) ion di/trimerization in the mass transfer parameters, which should be accompanied by a decrease in the measured diffusion coefficient.

4. Conclusion

Thus, based on the results of the study of diffusion in membranes, it is possible to consider a possibility of structural transitions in the transported systems.

In this work, the difficulties, connected with the qualitative description and quantitative definition of the parameters of diffusion transport of the solutions of salt ions in the polymer membranes, were solved, taking into account the pore sizes of membranes and the pH of the solutions.

It should be noted, however, that the values of the diffusion coefficients of salt ions in the membranes with the pore radii from 5 to 8 nm at $pH = 6.5-7.5$ are generally comparable to salt ions. The revealed features of the diffusion of salt ions in the PA membranes (exponential dependence of the diffusion coefficient on the membrane pore radius, pH value) and comparison of the data, obtained with the available salts, allow us to determine the prospects and conditions for their separation in the PA membranes.

Acknowledgements: The work was carried out at M. Auezov South-Kazakhstan University NJSC under the program of grant financing for the young scientists under the “Zhas galym” Project for 2022–2024, implemented by the Committee of Science of the Ministry of the Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan, under the Program AP13268771.

Conflict of Interests: The authors declare no conflict of interests.

ПОЛИАМИДТІ МЕМБРАНАЛАРДЫ ҚОЛДАНА ОТЫРЫП, СУДАН ӘРТҮРЛІ ТҮЗДАРДЫҢ ИОНДАРЫН СЕЛЕКТИВТІ АЛУ МЕХАНИЗМІН ЗЕРТТЕУ

А.М. Азимов¹, Б.М. Смайлов¹, С.Т. Aravindkumar², Usha K. Aravind³*

¹*М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан*

²*Маһатма Ганди Университеті, Коттаям, Үндістан*

³*Кочиндік ғылым және технология университеті, Кералла, Үндістан*

E-mail: Azimov-78@mail.ru

Түйіндемe. *Кіріспе.* Мембраналық бөлу және концентрациялық үрдістер суды тұщыландыруға арналған құрылымдық және функционалдық материалдарды өндіру мен өндеудің маңызды технологияларының санатына жатады. Кері осмос құрылғыларына жұмсартылған суды беру тұз иондарымен мембрананың ластану мәселесін іс жүзінде шешпейді. Мембрана жасалған

материалдың еріткішке (негізінен су) жоғары жақындығы және еріген компонентке жақындығы төмен. Таңдалған объектілер мен зерттеу пәні – полиамид (ПБ) бетіндегі су тұздарының диффузиясы – сулы ерітінділердің компоненттерін сенімді мембраналық бөлу мүмкіндігіне сенуге мүмкіндік береді. Полиамидті мембраналардың болашағы мен артықшылықтары мембрананың бөліну кинетикасын талдау негізінде анықталады, полиамид мембранасы зерттелетін тұз ерітінділеріне төзімділікке ие. *Мақсаты.* Бұл жұмыстың мақсаты – полиамидті мембраналар арқылы судан тұз иондарын іріктеп алу механизмінің ерекшеліктері мен заңдылықтарын зерттеу. Полиамидті мембраналар арқылы судан тұз иондарын таңдап алуда суды тазарту әдістерінің маңызы зор. *Методологиясы.* Полиамидтер тұздарға өте селективті, бірақ олар арқылы өтетін су ағыны аздап төмен болады. 2–10 рН диапазонында полиамидтер кеуекті құрылымында айтарлықтай өзгеріссіз 100°C-қа дейінгі өңдеу температурасына төтеп бере алады, бірнеше рет регенерацияға мүмкіндік береді және ортаның рН мәніне байланысты қышқылдардың көпшілігіне төзімді. *Нәтижесі.* Полиамидті мембраналарды қолдану арқылы судан тұз иондарын алуда тәжірибелік сынақтардың нәтижелері бойынша рН = 6-7 аймағында тұз иондарының негізгі зарядталған формаларының бірлескен болуы анықталды. Үлкен формалардың тұнбасын болдырмау үшін фондық электролиттердің қатысуымен иондармен сұйытылған ерітінділермен жұмыс істеу керек. *Қорытынды.* Осылайша, нәтижелерге сүйене отырып, рН = 6,5-7,5 кезінде кеуек радиустары 5-тен 8 нм-ге дейінгі мембраналардағы тұз иондарының диффузиялық коэффициенттерінің мәндері әдетте тұз иондары үшін салыстырмалы болады. ПА мембраналарындағы тұз иондарының диффузиясының анықталған ерекшеліктері (диффузия коэффициентінің мембраналардың кеуекті радиусына, рН мәніне экспоненциалды тәуелділігі) және алынған мәліметтерді ұсталынған тұздармен салыстыру барысында ПА мембраналарында болашақтағы тиімділігі мен оны қолдану жағдайларды анықтауға зор мүмкіндік береді.

Түйінді сөздер: диффузия, мембрана, тұз иондары, полиамидтер, су тазалау

<i>Азимов Абдугани Муталыұлы</i>	<i>PhD доктор</i>
<i>Смайлов Бақыт Матқаримұлы</i>	<i>PhD доктор</i>
<i>Aravindkumar C. T.</i>	<i>PhD доктор</i>
<i>Aravind Usha K.</i>	<i>PhD доктор</i>

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ РАЗЛИЧНЫХ СОЛЕЙ ИЗ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИАМИДНЫХ МЕМБРАН

А.М. Азимов^{1}, Б.М. Смайлов¹, С.Т. Aravindkumar², Usha K. Aravind³*

¹*Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан*

²*Маһатма Ганди Университет, Коттаям, Индия*

³*Кочинский университет науки и технологии, Кералла, Индия*

E-mail: Azimov-78@mail.ru

Резюме. *Введение.* Процессы мембранного разделения и концентрирования относятся к разряду критических технологий получения и обработки конструкционных и функциональных материалов для обессоливания воды. Подача на обратноосмотические аппараты умягченной воды практически не решает проблему загрязнения мембран ионами солей. Материал, из которого изготовлена мембрана имеет высокое сродство к растворителю (главным образом к воде) и низкое сродство к растворенному компоненту. Выбранные объекты и предмет исследования - диффузия солей воды на поверхности полиамида (ПА) - позволяют рассчитывать на возможность уверенного мембранного разделения компонентов водных растворов. Перспективы и преимущества полиамидных мембран определяются на основе анализа кинетики мембранного разделения, мембрана из полиамида имеет устойчивость к исследуемым солевым растворам. *Целью* данной

работы является изучение особенностей и закономерностей механизма селективного извлечения ионов солей из воды полиамидными мембранами. Большое значение имеют методы очистки воды при селективном извлечении ионов солей из воды с помощью полиамидных мембран. *Методология.* Полиамиды обладают высокой селективностью по отношению к солям, но поток воды через них немного ниже. При диапазоне pH 2–10 полиамиды выдерживают температуру обработки до 100°C без существенного изменения пористой структуры, допускают многократную регенерацию, устойчивы к действию большинства кислот в зависимости от pH среды. Мембрана из ПА имеют достаточно большую толщину до 150 мкм. Столь толстые пленки мембран приводят к резкому снижению скорости массопереноса. Однако этот эффект компенсируется чрезвычайно высокой поверхностью мембраны в расчете на единицу объема: удельная поверхность достигает 30000 м²/м³. *Результаты.* По результатам опытно-промышленных испытаний при извлечении ионов солей из воды с использованием полиамидных мембран установлено, что в области pH = 6–7 предполагается совместное присутствие основных заряженных форм ионов солей. Для предотвращения выпадения в осадок более крупных форм необходимо работать с разбавленными по ионам растворами в присутствии фоновых электролитов. *Заключение.* Таким образом, на основании результатов следует, что значения коэффициентов диффузии ионов солей в мембранах с радиусами пор от 5 до 8 нм при pH = 6,5–7,5 в целом соизмеримы для ионов солей. Выявленные особенности диффузии ионов солей в ПА мембранах (экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от радиуса пор мембран, величина pH) и сопоставление полученных данных с имеющимися солей, позволяют определить перспективы и условия их разделения в ПА-мембранах.

Ключевые слова: диффузия, мембраны, ионы солей, полиамиды, очистка воды

<i>Азимов Абдугани Муталович</i>	<i>PhD доктор</i>
<i>Смайлов Бакыт Маткаримұлы</i>	<i>PhD доктор</i>
<i>Aravindkumar C. T.</i>	<i>PhD доктор</i>
<i>Aravind Usha K.</i>	<i>PhD доктор</i>

References

1. Elorm Obotey Ezugbe, Sudesh Rathilal. Membrane Technologies in Wastewater Treatment. Membranes. 2020 May; 10(5): 89. <https://doi.org/10.3390/membranes10050089>
2. Abdullayev K.M., Agamaliyev M.M., Dadasheva O.O. On the prospects of preparing additional water for boilers and heating systems of thermal power plants from mineralized waters using reverse osmosis // *Energy problems.* - 2002, No. 4. pp. 40-47.
3. Dytnerky Yu.I. Baromembrane processes, M., Chemistry, 1986, 272 p.
4. Akuzhayeva G. S., Chaika S. V., Gavronskaya Yu. Yu., Pak V./Comparative characteristics of the diffusion mobility of aqueous solutions of calcium salts in porous glass membranes // *J11X.* 2013. Vol. 86. No.5. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427213050010>
5. Nagai, K. Fundamentals and perspectives of pervaporation. In *Integrated Membrane Science and Engineering*; Elsevier Inc.: Amsterdam, the Netherlands 2010. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-093250-7.00040-2>
6. Vinogradov A. P. Analytical chemistry of uranium. M.: Publishing House of the USSR Academy of Sciences. 1962. 432 p.
7. Katz D, Siborg., Morse L. *Chemistry of actinoids.* M.: Mir, 1999. vol. 3. 647 p.
8. Deryagin B.V., Karashev, V.V., Khromova E.N. Thermal expansion of water in thin pores // *Colloidal journal.* 1986. vol. 48. No. 4. pp. 671-672. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(92\)90067-P](https://doi.org/10.1016/0079-6816(92)90067-P)
9. Mazurin O. V., Roskova G. P., Averyanov V. P. Antropova T. V. Two-phase glasses: structure, properties, application. L.: Nauka, 1991. p.276.
10. Antara Mazumder, Breanna M. Dobyms, Michael P. Howard and Bryan S. Beckingham. Theoretical and Experimental Considerations for Investigating Multicomponent Diffusion in Hydrated,

Dense Polymer Membranes. Membranes. **2022**, 12 (10), 942;
<https://doi.org/10.3390/membranes12100942>

11. Churayev N. V. Physicochemistry of mass transfer processes in porous media. *M.: Chemistry*, **1990**. 272 p.

12. Yukhnovskiy I. R., Kurylyak I. I. Electrolytes. Kiev: Naukova Dumka, **1988**. p.166.

13. Deryaguin V. V., Churayev N. V. Structure of water in thin layers // *Langmuir*. **1997**. v. 3. No.5, pp. 607-613. <https://doi.org/10.1021/la970428k>

14. Pak V.N., Nepomnyashchiy A. B., Stromova E. S. Diffusion transport of aqueous solutions of alkali metal chlorides in porous glass membranes // *Physical-chemical journal*. **2007**. vol. 81. No. 3. pp. 475–478. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024407030326>

15. Apel P.Yu., Kolikov V.M., Kuznetsov V.I., Mchledishvili B.V., Potokin I.L., Samoilova L.I. Porous structure, selectivity and performance of nuclear filters with an ultrathin selective layer // *Colloidal journal*. **2012**. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1061933X12040102>

PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF THE ADSORPTION PROPERTIES OF NATURAL MINERALS FOR THE SORPTION TREATMENT OF WASTEWATERS

M.G. Murzagaliyeva¹, N.S. Ashimkhan^{1*}, A.K. Tanybayeva², A.A. Rysmagambetova²

¹Asfendiyarov Kazakh National Medical University, Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

e-mail: nazgul.ashimkhan@mail.ru

Abstract. *Introduction.* Due to the large number of the production facilities, the problems of industrial water cleaning and waste processing often arise. Due to a decrease in the environmental conditions, there is a need to tighten the requirements for the disposal of the industrial wastewaters and wastes. Besides, there are requirements for creating effective methods in the field of industrial wastewater treatment. *The main goal of the research work* is to study the chemical composition and structure of the natural adsorbents for sorption purification of the industrial wastewaters from toxic metal ions, as well as the adsorption properties. *The method* DRON-4-7, Co-anode, 25kV, 25mA, 20-5-80oC of X-ray phase analysis method has been used. The X-ray phase analysis has been used as a research method. Bentonite montmorillonite (the Sredniy Tentek deposit), red bentonite (the Mukry deposit), zeolite (the Maytobe deposit) and diatomite (the Ile deposit), produced in the Almaty region, have been taken as the *research objects*. *As a result of the research*, it has been found that the main composition of the diatomite mineral consists of silicon oxide of various forms, the composition of the zeolite mineral Laumontite is $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (51.3%), and the composition of bentonites includes beidellite - montmorillonite. It has been determined that the adsorption property of diatomite and zeolite is due to their high porosity, and for bentonites, the penetration of various ions into the interpacket space between the layers of minerals. *The conclusion of the study* is that natural minerals of the Almaty region, bentonite, montmorillonite (the Sredniy Tentek field), red bentonite (the Mukry field), zeolite (the Maitobe field) and diatomite (the Ile field) have high sorption properties, that is, sorption treatment of industrial wastewaters. These natural minerals have been used during the sorption treatment of the wastewaters of the “Kaynar-AKB” production.

Key words: waste water, natural adsorbent, X-ray analysis, sorption purification, natural minerals

<i>Murzagaliyeva Manshuk Ginayatovna</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences, e-mail: m_murzagaliyeva@mail.ru</i>
<i>Ashimkhan Nazgul Seilkhankyzy</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences, e-mail: nazgul.ashimkhan@mail.ru</i>
<i>Tanybayeva Ainur Abdurasulovna</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences, e-mail: ainur.tanybaeva@kaznu.kz</i>
<i>Rysmagambetova Aina Akanovna</i>	<i>PhD, e-mail: rys.aina@mail.ru</i>

Citation: M.G. Murzagaliyeva, N.S. Ashimkhan, A.K. Tanybayeva, A.A. Rysmagambetova. Physico-chemical study of the adsorption properties of natural minerals for the sorption treatment of wastewaters. *Chem. J. Kaz.*, 2022, 4(80), 15-25. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.90>

АҒЫНДЫ СУЛАРДЫ СОРЕБЦИЯЛЫҚ ТАЗАРТУ ҮШІН ТАБИҒИ МИНЕРАЛДАРДЫҢ АДСОРЕБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІН ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

М.Г. Мурзагалиева¹, Н.С. Ашимхан^{1}, А.К. Таныбаева², А.А. Рысмагамбетова²*

¹С.Д. Асфендияров атындағы Қазақ ұлттық медициналық университеті, Алматы, Қазақстан

²Әл - Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

e-mail: nazgul.ashimkhan@mail.ru

Түйіндемe. *Kіріспе.* Өндіріс орындарының көптеп ашылуына байланысты өндірістік суларды тазалау және қалдықтарды қайта өңдеу туралы мәселелер жиі туындайды. Экологиялық жағдайлардың төмендеуіне байланысты, өндірістік ағынды сулар мен қалдықтарды тастау талаптарын қатаңдату қажеттігі туындайды. Өндірістің қайсысы болмасын ағынды сулар мен қалдықсыз жұмыс жасамайды. Өндірісті жобалау кезінде ағынды сулардың түзілуін, оларды арқарай тазалау және қайта өңдеу тіпті қарастырылмаған. Өндірістік ағынды суларды қарапайым тәсілмен, яғни жақын қабылдау бөліміне немесе су құймасына ағызатын. Ағынды суларды осы тәсілмен ағызу қаншалықты зиян екенін ескерілмеген. Қазіргі уақытта өндірістік сарқын суларды ағызу тәсілдері өзгерген. Сонымен қатар, өндірістік ағынды суларды тазалау саласы бойынша тиімді тәсілдерді жасау талаптары қарастырылған. *Зерттеу жұмысының негізгі мақсаты* - өндірістік ағынды суларды уытты метал иондарынан сорбциялық тазарту үшін, табиғи адсорбенттердің химиялық құрамы мен құрылымын, адсорбциялық қасиетін зерттеу болып табылады. *Зерттеу әдісі* ДРОН-4-7, Со-анод, 25кV, 25mA, 20-5-80oC рентгендік фазалық талдау әдісі қолданылды. *Зерттеу нысандары* ретінде Алматы облысынан шығарылатын, бентонит монтмориллонит (Средний Тентек кен орны), қызыл бентонит (Мукры кен орны), цеолит (Майтобе кен орны) және диатомит (Іле кен орны) алынды. *Зерттеу нәтижесінде* диатомит минералының негізгі құрамы, формасы әртүрлі кремний оксидінен тұратыны, цеолит минералы Laumontite құрамы $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (51,3%) екені, бентониттер құрамында бейделлит - монтмориллонит болатыны анықталды. Диатомит пен цеолиттің адсорбциялық қасиеті олардың кеуектілігінің жоғары болуына, бентониттер үшін минералдардың қабаттары арасындағы пакетаралық кеңістікке әртүрлі иондардың ене алуына байланысты екені анықталды. *Зерттеу қорытындысы* - Алматы облысынан шыққан табиғи минералдардың бентонит монтмориллонит (Средний Тентек кен орны), қызыл бентонит (Мукры кен орны), цеолит (Майтобе кен орны) және диатомит (Іле кен орны), сорбциялық қасиеті жоғары, яғни өндірістік ағынды суларды сорбциялық тазалау үшін қолдануға болатыны анықталды. Бұл табиғи минералдарды «Қайнар-АКБ» өндірісінің ағынды суларын сорбциялық тазарту кезінде қолданды.

Түйінді сөздер: ағынды сулар, табиғи адсорбент, рентгендік фазалық талдау, сорбциялық тазарту, табиғи минералдар

<i>Мурзагалиева Манишук Гиниятовна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Ашимхан Назгуль Сеилханқызы</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Таныбаева Айнур Кабдрасуловна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Рысмагамбетова Айна Акановна</i>	<i>PhD</i>

1. Кіріспе

Адам денсаулығына әсер ететін факторлардың ішінде қоршаған ортаның факторлары маңызды рөл атқарады. Адамның өндірістегі әрекеті су қоймаларының уытты заттармен, яғни металл иондарымен, мұнай өнімдерімен, улы синтетикалық заттармен ластануына әкелді [1].

Суды тазартудың барлық арнайы әдістерінің ішінде адсорбциялық әдістер ең қарапайым, арзанырақ, қолжетімді және тиімді болып табылады [2].

Табиғи минералды сорбенттерді адсорбциялық процеске, яғни суды тазарту процестерінде қолдану, олардың құны арзан және сорбциялық сыйымдылығының жоғары болуына байланысты болып табылады. Табиғи минералдардағы сорбция процестері туралы басылымдарды шолу, бұл процестердің аз зерттелгенін және бұл саланың егжей-тегжейлі зерттеуді қажет ететінін көрсетті. Сонымен қатар, суды тазартудың классикалық технологияларын ұзақ уақыт бойы пайдалану, гидросфераның одан да жоғары ластануына әкелді, бұл ағынды суларды тазартуда жаңа стратегиялар мен технологияларды қажет ететін көрсетеді [3].

Зерттеу жұмысының негізгі мақсаты - отандық табиғи минералдардың өндірістік ағынды суларды тазартуға қолдану үшін, химиялық құрамы мен құрылымын, адсорбциялық қасиетін анықтау болып табылады.

Өндірістік ағынды суларды тазартуды зерттеу бойынша табиғи адсорбенттер ретінде отандық минералдар - бентонит монтмориллонит (Средний Тентек кен орны), қызыл бентонит (Мукры кен орны), цеолит (Майтобе кен орны) және диатомит (Іле кен орны) алынды.

Зерттелініп отырған нысандардың химиялық құрамы мен құрылымын, адсорбциялық қасиетін анықтау үшін рентгендік фазалық талдау әдісі жасалды. Рентгендік фазалық талдау әдісі ДРОН-4-7, Со-анод, 25кV, 25mA, 20-5-80оС құралында зерттелді.

Зерттеу нәтижесінде диатомит минералының негізгі құрамы, формасы әртүрлі кремний оксидінен тұратыны, цеолит минералы Laumontite құрамы $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (51,3%) екені, бентониттер құрамында бейделлит - монтмориллонит болатыны анықталды. Диатомит пен цеолиттің адсорбциялық қасиеті олардың кеуектілігінің жоғары болуына, бентониттер үшін минералдардың қабаттары арасындағы пакетаралық кеңістікке әртүрлі иондардың ене алуына байланысты екені анықталды. Зерттеу қорытындысы ретінде Алматы облысынан шыққан табиғи минералдардың бентонит монтмориллонит (Средний Тентек кен орны), қызыл бентонит (Мукры кен орны), цеолит (Майтобе кен орны) және диатомит (Іле кен орны), сорбциялық қасиеті жоғары, яғни өндірістік ағынды суларды сорбциялық тазалау үшін қолдануға болатыны анықталды. Қазіргі зерттеу жұмысы табиғи минералдарды өндірістік ағынды суларды тазарту процесіне ұтымды қолданып, жобалауға көмектесуі мүмкін.

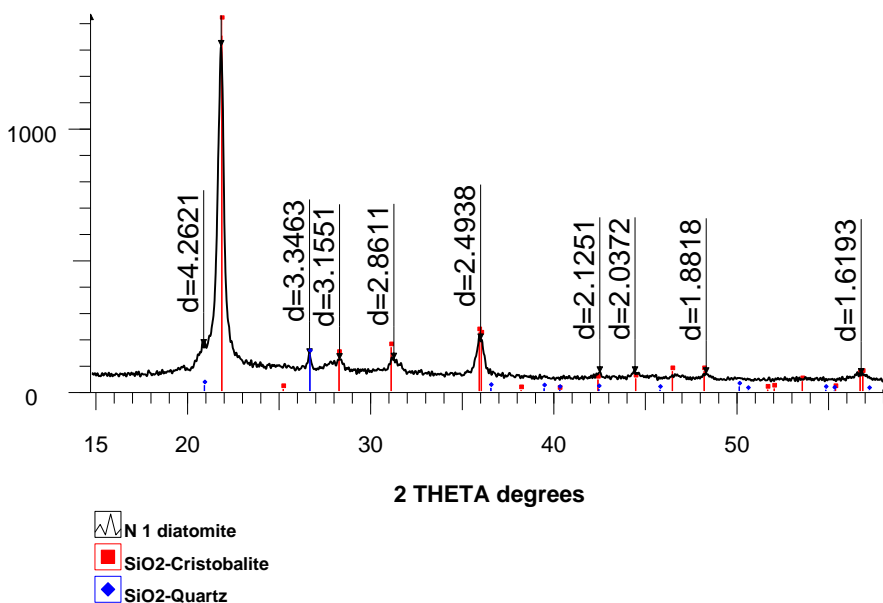
2. Нәтижелер және оларды талдау

Зерттеу жұмысының негізгі мақсаты - өндірістік ағынды суларды уытты метал иондарынан сорбциялық тазарту үшін, табиғи адсорбенттердің химиялық құрамы мен құрылымын, адсорбциялық қасиетін зерттеу болып табылады. Табиғи адсорбент ретінде бентониттер, диатомит және цеолит алынды. Осы минералдардың барлығы құрылымы мен қасиетіне байланысты жақсы адсорбенттер болып келеді [4-6]. Алматы облысында шығатын бентонит монтмориллонит (Средний Тентек кен орны), қызыл

бентонит (Мукры кен орны), цеолит (Майтобе кен орны) және диатомит адсорбенттер ретінде қолданылды.

Ауыр метал иондарынан ағынды суларды тазалау бойынша зерттеу жүргізу үшін алдымен адсорбенттердің химиялық құрамы мен құрылымын анықтау қажет. Зерттелініп отырған минералдардың сапалық және жартылай сандық құрамын анықтау үшін, рентгендік фазалық талдау жасалынды.

1 суретте диатомиттің (Іле кен орны) рентгенограммасы көрсетілген.



Сурет 1- Диатомиттің (Іле кен орны) рентгенограммасы

Рентгенограммадан алынған зерттеу нәтижелерін қолданып, осы минералдардың жартылай сандық талдауы жасалды (1 кесте).

Кесте 1- Диатомиттің (Іле кен орны) жартылай сандық талдау нәтижелері

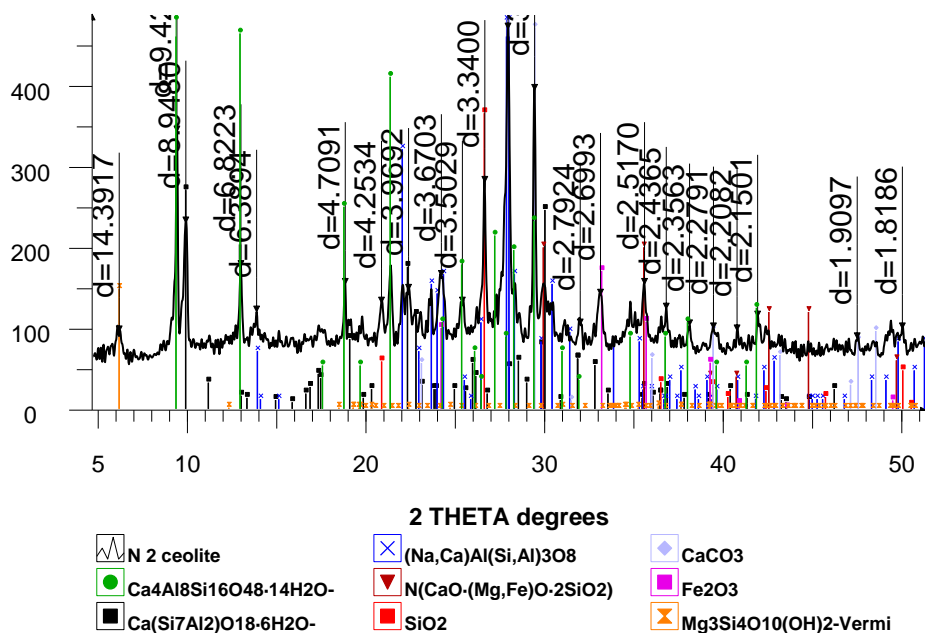
Formula	%
SiO ₂ -Cristobalite	95.7
SiO ₂ -Quartz	4.3

Зерттелініп отырған диатомиттің негізгі құрамы формасы әртүрлі кремний оксидінен тұратыны анықталды. Кристобалит жоғары температурада түрленген кварц SiO₂ болып келеді. Кристобалит сферолит немесе виноградин (размеры 1 мм шар тәрізді) түрінде обсидианда

(вулкандық шыны), сонымен қатар бос қуыстарда болады. Кейде кристобалит кристалдарында, қалыпты октаэдрлердің түйіршікті шоғырларында өскен тридимит пластиналарымен, сирек күрделі бал ұялы құрылым түрінде, псевдокубтық кристалдар (сфералық пішінді кристалдар), массивтік формада болады. Әдетте оның түсі ақтан сарғыш және ашық қоңырға дейін болады. Оның қаттылығы жоғары (6-7), меншікті салмағы $2,32-2,36 \text{ г/см}^3$ тең.

Осылайша, механикалық қаттылығы жоғары, жоғары температураға төзімділігі, сондай-ақ диатомиттің агрессивті ортаға тұрақтылығы оның құрамына байланысты екені анықталды. Диатомиттің адсорбциялық қасиеттері негізінен оның кеуектілігінің жоғары болуына байланысты екені анықталды.

Рентгенограммада (2-сурет) және 2-кестеде цеолиттің негізгі құрамы (Майтөбе кен орны) көрсетілген.



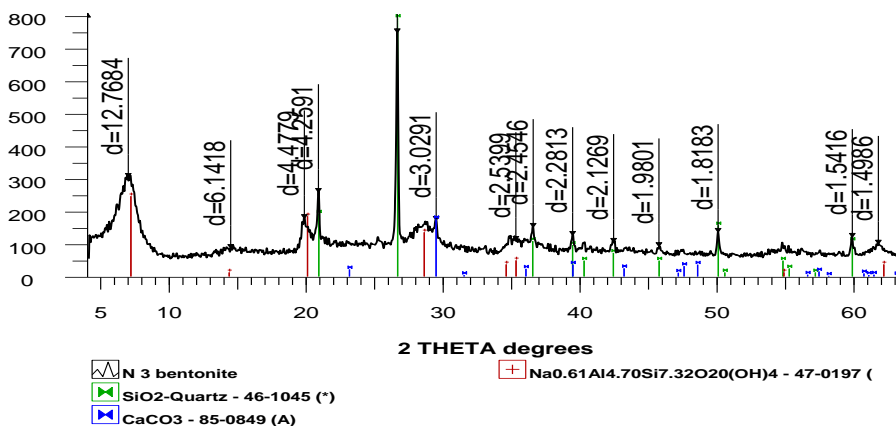
Сурет 2- Цеолиттің рентгенограммасы (Майтөбе кен орны)

Рентгенограмма талдауынан және кестеден көрініп тұрғандай, цеолит өзіндік сипаттамалары мен құрамы бар, табиғи минералдардың күрделі қоспасы болып табылады. Мысалы, ломонтит - сулы кальций алюмосиликаты негізіндегі цеолиттер тобына жатады. Моос шкаласы бойынша қаттылығы 3,5-4, тығыздығы $2,23-2,41 \text{ г/см}^3$, яғни өте нәзік минералға жатады. Гейландит минералы - цеолиттер тобынан, каркасты силикат. Альбит (лат. albus – ақ) – тау жыныстары түзетін, кең тараған минералдардың бірі, силикаттар класының магмалық текті, ақ түсті дала

шпаты, плагиоклаздар тобының алюмосиликаты. Авгит (грек тілінен αὐγή – «жарқырау») — клино-пироксендердің $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})[(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$ тобынан, жыныс түзетін минерал. Түсі жасылдан қараға дейін болады. Қаттылығы бойынша 5-6,5 тең. Ол андезит, базальт, диабаз және негізгі сипаттағы басқа магмалық тау жыныстарының құрамына кіреді. Гематит - кең таралған темір минералы (Fe_2O_3), ең маңызды темір рудаларының бірі. Синонимдер: қызыл темір рудасы, темір жылтыры, қаттылығы 5,5-6,5 тең. Тез сынғыш. Тығыздығы 4,9-5,3 тең. Вермикулит – гидрослюдалар тобындағы минерал, қаттылығы минералогиялық шкала бойынша 1-1,5, тығыздығы 2,4-2,7 г/см³ (кеңейтілген – 0,065-0,130 г/см³) тең.

Кесте 2 - Цеолиттің (Майтөбе кен орны) жартылай сандық талдау нәтижелері

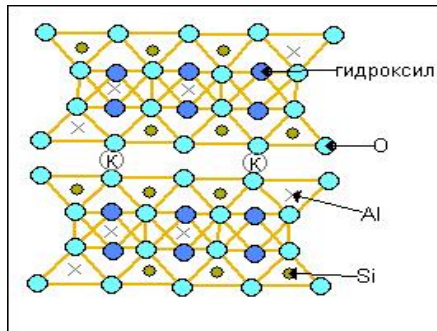
Formula	%
$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ -Laumontite	51.3
$\text{Ca}(\text{Si}_7\text{Al}_2)\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Heulandite-Ca	16.1
$(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$ - Albite	10.1
$\text{N}(\text{CaO} \cdot (\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ - Augite	7.6
SiO_2 - Quartz	6.6
CaCO_3 -Calcite	6.2
Fe_2O_3 - Haematite	1.9
$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ -Vermiculite	0.2



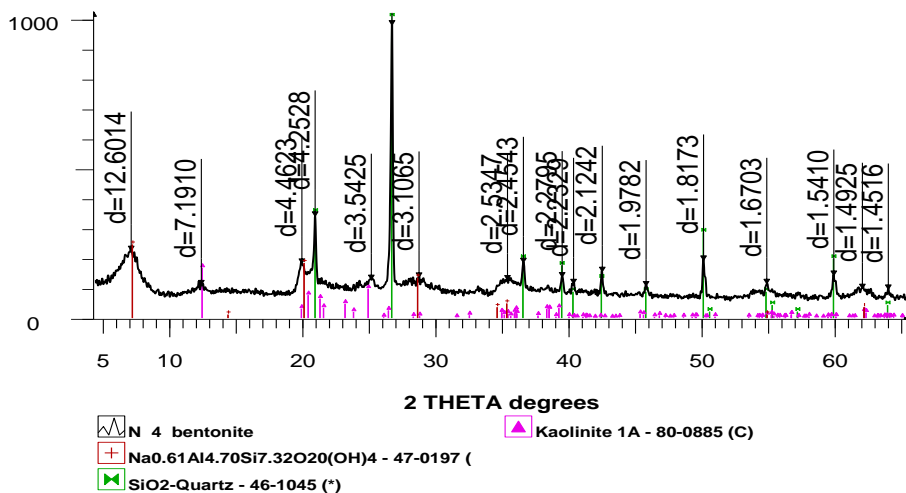
Сурет 3 - Бентонит-монтмориллонит үлгісінің рентгенограммасы (Средний Тентек кен орны)

Вермикулит биологиялық төзімді - ол микроорганизмдердің әсерінен ыдырауға және бұзылуға ұшырамайды, жәндіктер мен кеміргіштер үшін қолайлы орта емес, сонымен қатар химиялық инертті - сілтілер мен қышқылдардың әсеріне бейтарап. Жалпы алғанда, цеолиттің (Майтөбе кен орны) негізгі құрамында қаттылығы мен механикалық беріктілігі айтарлықтай жоғары минералдар бар екенін байқауға болады. Цеолиттердің маңызды қасиеті оның кристалдық құрылымына байланысты ион алмасу қабілеті болып табылады, ол $\text{SiO}_{2/4}$ және $\text{AlO}_{2/4}$ тетраэдрлік топтары арқылы түзілген, ортақ төбелермен үш өлшемді жақтауға біріктірілген, қуыстар мен каналдар арқылы өтеді, өлшемі 2-15 ангстрем [7-8] тең.

Осыған ұқсас рентгендік фазалық талдау екі бентонитке жүргізілді. Бірінші бентонит-монтмориллонит үшін рентгенограмма үлгісі 3-суретте көрсетілген. Бұл үлгінің кристалдану қасиеті төмен болғандықтан жартылай сандық талдау жүргізілмеді. Бентонит қатпарлы саздарға жатады, сондықтан оның құрылымында айқын кристалдар жоқ, бұл аморфты материал. Жалпы, зерттелетін бентониттің негізгі құрамдас бөлігі бейделлит, басқаша айтқанда монтмориллонит болып табылады. Бұл қатпарлы силикаттардың қосалқы класына жататын саз минерал. Бұл минералдың құрылымына байланысты ісіну қабілеті күшті және сорбциялық қасиеттері айқын (4-сурет).



Сурет 4 - Монтмориллониттің құрылымы



Сурет 5 - Қызыл бентониттің рентгенограммасы (Мукри кен орны)

Үш қабатты қаптама (2:1) төбелерімен бір-біріне қараған кремний-оттегі тетраэдрлерінің екі қабаты екі жағынан алюмогидроксил октаэдрлерінің қабатын жабады. Осыған байланысты, пакеттер арасындағы байланыс әлсіз, пакетаралық қашықтық үлкен, оған иондар мен су молекулалары түсе алады. Соған байланысты, минерал суланған кезде қатты ісінеді. Изоморфты алмастырулардың болуы, меншікті бетінің ауданы үлкен (600–800 м²/г дейін) және иондардың пакетаралық кеңістікке ену жеңілдігі маңызды катион алмасу қабілетімен (80–150 ммоль/100 г) анықтайды.

Төртінші үлгінің құрамы ұқсас, ол қызыл бентонит (Мукри кен орны) (5-сурет). Үлгіде алдыңғы минерал тәрізді құрамында бейделлит - монтмориллонит бар. Бірақ бұл минералда бейделлит - монтмориллонит мөлшері азырақ.

Осылайша, жүргізілген рентгендік фазалық талдау зерттеліп отырған минералдардың толық химиялық құрамын берді. Жалпы алғанда, минералдарының адсорбциялық қасиеттері, мысалы диатомит пен цеолитте, кеуектілігінің жоғары болуымен және бентониттер қабаттары арасындағы пакетаралық кеңістікке иондардың ене алуына байланысты болуы мүмкін.

4. Қорытынды

Өндірістік ағынды суларды тазартуды зерттеу бойынша табиғи адсорбенттер ретінде бентонит монтмориллонит (Средний Тентек кен орны), қызыл бентонит (Мукри кен орны), цеолит (Майтобе кен орны) және диатомит (Іле кен орны) алынды.

Зерттеу нәтижесінде диатомит минералының негізгі құрамы, формасы әртүрлі кремний оксидінен тұратыны, цеолит минералы Laumontite құрамы $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (51,3%) екені, бентониттер құрамында бейделлит -

монтмориллонит болатыны анықталды. Диатомит пен цеолиттің адсорбциялық қасиеті олардың кеуектілігінің жоғары болуына, бентониттер үшін минералдардың қабаттары арасындағы пакетаралық кеңістікке әртүрлі иондардың ене алуына байланысты екені анықталды. Зерттеу қорытындысы ретінде Алматы облысынан шыққан табиғи минералдардың бентонит монтмориллонит (Средний Тентек кен орны), қызыл бентонит (Мукры кен орны), цеолит (Майтобе кен орны) және диатомит (Іле кен орны), сорбциялық қасиеті жоғары, яғни өндірістік ағынды суларды сорбциялық тазалау үшін қолдануға болатыны анықталды. Қазіргі зерттеу жұмысы табиғи минералдарды өндірістік ағынды суларды тазарту процесіне ұтымды қолданып, жобалауға көмектесуі мүмкін.

Мүдделер қақтығысы: Авторлар бұл мақалада өзара мүдделер қақтығысының жоқтығын мәлімдейді.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

М.Г. Мурзагалиева¹, Н.С. Ашимхан^{1}, А.К. Таныбаева², А.А. Рысмагамбетова²*

¹Казахский национальный медицинский университет имени С.Д. Асфендиярова, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
e-mail: nazgul.ashimkhan@mail.ru

Резюме. *Введение.* С развитием промышленного сектора все чаще встает вопрос об очистке производственных сточных вод и утилизации отходов. Ухудшается экологическая ситуация, вследствие чего вынуждены ужесточать требования к сбросу отходов и сточных вод предприятий. Как известно, практически не одно предприятие не может работать без отходов и сточных вод. При проектировании производства еще несколько лет назад не особенно учитывали образование сточных вод, их дальнейшую утилизацию и очистку. Как правило, решалось все более простым способом, сточные воды отводились на ближайшую точку приема или на водоем. Последствия сброса сточных вод не рассчитывались. С появлением современных методов очистки сточных вод, задачи по очистке сбросов начали находить свои решения. Разнообразие состава стоков определяет широту выбора различных технологических схем и оборудования для их очистки. *Основной целью исследовательской работы* является изучение химического состава и строения природных адсорбентов для сорбционной очистки промышленных сточных вод от ионов токсичных металлов, а также адсорбционных свойств. *В качестве метода исследования* использовали - метод рентгенофазового анализа ДРОН-4-7, Со-анод, 25кV, 25mA, 20-5-80oC. *В качестве объектов исследования* были взяты бентонит - монтмориллонит (месторождение Средний Тентек), красный бентонит (месторождение Мукры), цеолит (месторождение Майтобе) и диатомит (месторождение Или), добываемые в Алматинской области. *В результате исследований установлено,* что основной состав диатомита состоит из оксида кремния различных форм, состав цеолита Laumontite $Ca_4Al_8Si_{16}O_{48} \cdot 14H_2O$ (51,3%), состав бентонитов входит бейделлит - монтмориллонит. Определено, что адсорбционное свойство диатомита и цеолита обусловлено их высокой пористостью, а для бентонитов проникновением различных ионов в межпакетное пространство между слоями минералов. *Вывод исследования* состоит в том, что природные минералы Алматинской области обладают высокими сорбционными свойствами, то есть их можно использовать при сорбционной очистке промышленных сточных вод. Эти природные минералы использовались при сорбционной очистке сточных вод производства «Кайнар-АКБ».

Ключевые слова: сточные воды, природный адсорбент, рентгенофазовый анализ, сорбционная очистка, природные минералы

<i>Мурзагалиева Манишук Гинаятовна</i>	<i>Кандидат химических наук</i>
<i>Ашимхан Назгуль Сеилханкызы</i>	<i>Кандидат химических наук</i>
<i>Таныбаева Айнур Кадрасуловна</i>	<i>Кандидат химических наук</i>
<i>Рысмагамбетова Айна Акановна</i>	<i>PhD</i>

Әдебиеттер тізімі

1. Везенцев, А.И. Адсорбционные свойства продуктов обогащения природных монтмориллонитсодержащих глин. Белгород: Белгородский государственный национальный исследовательский университет. **2011**, 103-108. http://dspace.bsu.edu.ru/bitstream/123456789/46447/1/Vezentsev_Adsorb.pdf
2. Івченко, В.Д. Очищення стічних вод від іонів амонію та феруму глинистими мінералами Сумської області: Автореф. канд. техн. наук: 21.06.01. Сумський національний аграрний університет. **2012**, 35 с. <http://www.disslib.org/ochyshchennja-stichnykh-i-poverkhnevykh-vod-vid-ioniv-amoniju-ta-ferumu-hlynystymy.html>
3. О.А. Трошина, Г.І. Ланець. Дослідження адсорбційних властивостей глин родовищ Донбасу. *Матеріали XXIV Всеукраїнської наукової конференції аспірантів і студентів*. Донецьк: ДонНТУ. **2014**, Т.1, 92 – 94. <https://masters.donntu.ru/2014/feht/lanets/library/article1.htm>
4. Gholikandi G.B., Baneshi M.M., Dehghanifard E., Salehi S., Yari A.R.. Natural zeolites application as sustainable adsorbent for heavy metals removal from drinking water. *Iranian J. of Toxicology*, **2010**, 3, No.3, 302-310. DOI: <http://ijt.arakmu.ac.ir/article-1-53-en.html>
5. Ju Okoli, Ibe Ezuma. Adsorption studies of heavy metals by low-cost adsorbents. *J. Appl. Sci. Environ. Manage.*, **2014**, 18, No.3, 443-448. DOI: <http://dx.doi.org/10.4314/jasem.v18i3.11>
6. Kafya M. Shareef S. Agricultural Wastes as Low Cost Adsorbents for Pb Removal: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics. *Intern. J of Chem.*, **2011**, 3, No.3, 19-32. DOI: <https://doi.org/10.5539/ijc.v3n3p103>
7. Khadhraoui M., Watanabe T., Kuroda M. The effect of the physical structure of a porous Ca-based sorbent on its phosphorus removal capacity. *Water Res.*, **2002**, 36, No.15, 3711–3718. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(02\)00096-9](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(02)00096-9)
8. Khraisheh M.A., Al-Ghouti M.A., Allen S.J., Ahmad M.A. The Effect of pH, Temperature, and Molecular Size on the Removal of Dyes from Textile Effluent Using Manganese Oxides-Modified Diatomite. *Water Environ. Res.*, **2004**, 76, No.7, 2655–2663. DOI: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16042113/>

References

1. Vezentsev, A.I. Adsorption properties of enrichment products of natural montmorillonite-containing clays. Belgorod: Belgorod State National Research University. **2011**, 103-108. (In Russ.) http://dspace.bsu.edu.ru/bitstream/123456789/46447/1/Vezentsev_Adsorb.pdf
2. Ivchenko, V.D. Purification of sewage waters from ammonium ions and ferum with clay minerals of the Summy region: Abstract of the thesis. cand. tech. Sciences: 21.06.01. Sumy National Agrarian University. **2012**, 35. <http://www.disslib.org/ochyshchennja-stichnykh-i-poverkhnevykh-vod-vid-ioniv-amoniju-ta-ferumu-hlynystymy.html>
3. Troshina O.A., Lanets G.I. Research on the adsorption power of clays from Donbas genera. Materials of XXIV All-Ukrainian scientific conference of graduate students and students. Donetsk: DonNTU. **2014**, V.1, 92 – 94. <https://masters.donntu.ru/2014/feht/lanets/library/article1.htm>
4. Gholikandi G.B., Baneshi M.M., Dehghanifard E., Salehi S., Yari A.R.. Natural zeolites application as sustainable adsorbent for heavy metals removal from drinking water. *Iranian J. of Toxicology*, **2010**, 3, No.3, 302-310. DOI: <http://ijt.arakmu.ac.ir/article-1-53-en.html>
5. Ju Okoli, Ibe Ezuma. Adsorption studies of heavy metals by low-cost adsorbents. *J. Appl. Sci. Environ. Manage.*, **2014**, 18, No.3, 443-448. DOI: <http://dx.doi.org/10.4314/jasem.v18i3.11>
6. Kafya M. Shareef S. Agricultural Wastes as Low Cost Adsorbents for Pb Removal: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics. *Intern. J of Chem.*, **2011**, 3, No.3, 19-32. DOI: <https://doi.org/10.5539/ijc.v3n3p103>

7. Khadhraoui M., Watanabe T., Kuroda M. The effect of the physical structure of a porous Ca-based sorbent on its phosphorus removal capacity. *Water Res.*, **2002**, 36, No.15, 3711–3718. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(02\)00096-9](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(02)00096-9)

8. Khraisheh M.A., Al-Ghouti M.A., Allen S.J., Ahmad M.A. The Effect of pH, Temperature, and Molecular Size on the Removal of Dyes from Textile Effluent Using Manganese Oxides-Modified Diatomite. *Water Environ. Res.*, **2004**, 76, No.7, 2655–2663. DOI: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16042113/>

OBTAINING AND STUDY OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF HYDROGEL OINTMENTS BASED ON THE COMPLEX OF POLY (2-ETHYL-2-OXAZOLINE) WITH IODINE AND CARBOPOL

S. Yestemes, D.N. Makhayeva, G.S. Irmukhametova

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
e-mail: galiya.irm@gmail.com

Abstract. *Introduction.* Iodine is a universal antimicrobial and antiseptic agent. Unlike antibiotics, which act on specific microbes, iodine has a broad spectrum of antimicrobial activity. The limited use of iodine is associated with irritation, staining and increased sensitivity of the skin, as well as its poor solubility in water. The ability of iodine to form the charge-transfer complexes with some polymers has made it possible not only to increase the solubility, but also to prolong its release and reduce the equilibrium concentration in the free form. *The goal* of this study is the creation of new hydrogel compositions based on poly-(2-ethyl-2-oxazoline) (POZ) iodophor for the treatment of wounded skin areas, and study their physicochemical properties. *Methodology* of the work has included the preparation of hydrogels, the study of the rheological properties, kinetics of iodine release and the study of the adhesive properties of hydrogels. *Results and discussion.* From the analysis of the rheological properties of the obtained hydrogel ointments, it follows that the viscosity characteristics of hydrogel ointments depend only on the concentration of the thickener - carbopol, and the presence of iodophor does not affect their rheological properties. The study of the release of iodine from the obtained hydrogels, using the Franz cell diffusion device has shown that the samples of hydrogel ointments based on carbopol-POZ 50 kDa - iodine/iodide release the smallest amount of iodine and show a prolonging effect. A possibility of using the obtained hydrogel ointments as the dosage forms for the treatment of skin diseases has been studied. *Conclusion.* Hydrogel ointments have been obtained based on POZ with the molecular weights of 50 and 500 k, diiodophores and carbopol of various concentrations. The study of the rheological properties of the obtained hydrogel ointments have shown that they have thixotropic properties. The kinetics of iodine release from the polymer matrix has been studied. It has been established that hydrogel ointments containing the POZ-iodine/iodide complexes release iodine for a long time as compared to pure iodine and carbopol-iodine. The experiment on flushing from the skin surface has shown that hydrogel ointments are able to stay on the surface for 40 minutes and wash out without staining the skin with iodine. The resulting hydrogels can be used as the antimicrobial dosage forms for the treatment of various skin diseases.

Key words: hydrogel ointments, carbopol, iodophores, poly(2-ethyl-2-oxazoline), antimicrobial systems

Citation: S. Yestemes, D.N. Makhayeva, G.S. Irmukhametova. Obtaining and study of the physicochemical properties of hydrogel ointments based on the complex of poly (2-ethyl-2-oxazoline) with iodine and carbopol. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 4(80), 26-36. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.91>

*Yestemes Sanzhar**Master`s student, junior researcher,
e-mail: sanzharpro1998@gmail.com**Makhayeva Danelya Nurlanovna**PhD student, researcher, e-mail: danelya.1993@gmail.com**Irmukhametova Galiya
Serikbayevna**Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor,
e-mail: galiya.irm@gmail.com***ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРОГЕЛЕВЫХ
МАЗЕЙ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА ПОЛИ (2-ЭТИЛ-2-ОКСАЗОЛИНА)
С ИОДОМ И КАРБОПОЛОМ 940***С. Естемес, Д.Н. Махаева, Г.С. Ирмухаметова**Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
E-mail: galiya.irm@gmail.com*

Резюме. *Введение.* Иод является универсальным антимикробным и антисептическим средством. В отличие от антибиотиков, которые действуют на определенные микробы, иод обладает широким спектром атимикробного действия. Ограниченность применения иода связана с раздражением, окрашиванием и слабой растворимостью в воде. Способность иода образовывать комплексы с переносом заряда с некоторыми полимерами позволило не только увеличить растворимость, но и пролонгировать его высвобождение и снизить равновесную концентрацию в свободном виде. *Целью* настоящего исследования является создание новых гидрогелевых композиций на основе иодофора поли-(2-этил-2-оксазолина) (ПОЗ) для обработки раневых участков кожи и изучение их физико-химических свойств. *Методология* работы включала получение гидрогелевых мазей, изучение реологических свойств, кинетики высвобождения иода из мазей и изучение адгезивных свойств гидрогелевых мазей. *Результаты и обсуждение:* Из анализа реологических свойств полученных гидрогелевых мазей следует, что вязкостные характеристики гидрогелевых мазей зависят лишь от концентрации загустителя - карбопола и присутствие иодофора не влияет на их реологические свойства. Исследование высвобождения иода из полученных гидрогелевых мазей с помощью диффузионной установки Frans cell показало, что образцы гидрогелевых мазей на основе карбопол-ПОЗ 50 кДа - иод/иодид выделяют наименьшее количество иода и показывают пролонгирующее действие. Изучена возможность применения полученных гидрогелевых мазей в качестве лекарственных форм для лечения кожных заболеваний. *Заключение.* Были получены гидрогелевые мази на основе ПОЗ 50 и 500 кДа с иодом и карбополом различной концентрации. Изучение реологических свойств полученных гидрогелевых мазей показало, что гидрогели обладают тиксотропными свойствами. Исследована кинетика высвобождения иода из полимерной матрицы. Установлено, что гидрогелевые мази, содержащие комплексы ПОЗ-иод/иодид пролонгированно выделяют иод по сравнению с чистым иодом и карбопол-иодом. Эксперимент на смыв с поверхности кожи показал, что гидрогелевые мази способны удерживаться в течении 40 минут на поверхности и вымываться без окрашивания кожи иодом. Полученные гидрогели могут быть использованы в качестве антимикробных лекарственных форм для лечения различных кожных заболеваний.

Ключевые слова: гидрогелевые мази, карбопол, иодофоры, поли(2-этил-2-оксазолин), антимикробные системы

*Естемес Санжар**магистрант, младший научный сотрудник**Махаева Данэля Нурлановна**PhD докторант, научный сотрудник**Ирмухаметова Галия Серикбаевна**к.х.н., ассоциированный профессор*

1. Введение

Антимикробные свойства иода были известны человечеству издавна [1]. Первым препаратом, который нашел практическое применение, является раствор Люголя [2]. Он использовался для обработки ран во время Гражданской войны в Америке и Первой Мировой войны для снижения случаев заболевания гангреной [3]. Основными недостатками первых иодных препаратов являлись раздражение, боль и окрашивание кожи. В середине XX века были разработаны иодофоры – комплексы иода с полимерами, которые делают иод менее токсичным и медленно высвобождают его из комплекса в течение длительного времени. Это позволяет свести к минимуму побочные эффекты использования свободного иода [4]. В мире известно около 400 наименований фармацевтических препаратов на основе иода и различных полимеров (иодофоров) [5], которые применяются для первичной обработки кожи, открытых ран, участков инфицирования и дезинфицирования приборов и участков организма перед хирургическими операциями.

Полиоксазолины – неионные, гидрофильные, биоразлагаемые полимеры, и менее токсичные, чем полиэтиленгликоль [6]. Полиалкилоксазолины используются как вспомогательные вещества при доставке лекарств и служат матрицей для улучшения профиля растворимости и диспергирования активного лекарственного вещества. Целью настоящего исследования является создание новых гидрофильных гелевых композиций на основе иодофора поли-(2-этил-2-оксазолина) для обработки раневых участков кожи и изучение их физико-химических свойств.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы

Карбопол 940 (Acros Organics), поли(2-этил-2-оксазолин) (ПОЗ) молекулярной массы 50 и 500 кДа («Sigma Aldrich», США), молекулярный иод («Sigma Aldrich», США) и иодид калия (KI).

2.2. Получение раствора иодофора

Для приготовления раствора I_2/KI смешивали 0.16 г кристаллического иода и 3.2 г KI в воде и после полного растворения доводили объем колбы до 1000 мл. Иодофоры на основе ПОЗ 50 и 500 кДа (ПОЗ- I_2/KI) готовили путем растворения 0.0622 г полимера в некотором объеме раствора I_2/KI и доводили объем колбы до 100 мл раствором I_2/KI . Мольное соотношение компонентов в полученном растворе $[ПОЗ]/[иод]= 1:1$. Все растворы хранились в темном месте, при комнатной температуре.

2.3. Получение гидрогелевых мазей на основе иодофора

Для получения мазей к 20 мл раствора иодофора с соответствующей молекулярной массой ПОЗ добавляли карбопол в качестве загустителя при рН 6.5 и постоянном перемешивании до однородной консистенции. рН

раствора иодофора регулировали добавлением NaOH. Концентрацию карбопола варьировали от 0.5 мас.% до 1.25 мас.%.

2.4. Реологические свойства гидрогелевых мазей

Изучение реологических свойств полученных образцов мазей проводили на Anton Paar Modular Compact Rheometer 102 (Anton Paar GmbH, Австрия) с применением вращающегося измерительного диска. Измерения проводились при температуре 25°C и 37°C. Прибор позволял измерить касательное напряжение сдвига геля при скорости сдвига 1.5 – 1312 с⁻¹.

2.5. Выделение иода из гидрогелевых мазей

Изучение высвобождения I₂ *in vitro* через диализную мембрану проводилось с помощью установки Franz Diffusion Cell, погруженной в термостатируемую баню (36–37°C). Эксперимент проводился в фосфатном буферном растворе (ФБР) (рН 6.0-6.5). Объем ФБР в акцепторной части установки составлял 37 мл, скорость перемешивания 100 об/мин при постоянной температуре. 0.35 г образца мази помещали в донорную часть установки на диализную мембрану. Через каждые 10 мин в течение 5 часов отбирались пробы объемом 1 мл из акцепторной части и измеряли на УФ-спектрофотометре Analytuc Jena Specord 200 при длине волн 286 и 350 нм. После каждого отбора пробы доливали 1 мл свежего ФБР в систему для поддержания объема. Процент высвобождения I₂ в каждый момент времени рассчитывали с использованием калибровочной кривой для I₂ (R²=0.99).

2.6. Изучение адгезивных свойств гидрогелевых мазей

Исследование проводилось для оценки степени удержания гидрогелевой мази на поверхности кожи свиных ушек при постоянном потоке воды с использованием методики, описанной в работе [7]. Свиные ушки были приобретены на рынке г. Алматы и разделены на квадратики размером 2*2 см. Разделанные образцы кожи хранили при 0 °С и использовали на следующий день. Каждый эксперимент был воспроизведен три раза с использованием разных образцов биологической ткани. Эксперимент проводили в инкубаторе при постоянной температуре 37 °С. На специальной подложке устанавливали образец кожи под наклоном 45°. Перед каждым экспериментом образец свиных ушей промывали 1 мл дистиллированной воды для удаления грязи и записывали изображения фона на оптическом микроскопе. После нанесения образца мази на кожу начинали его промывание дистиллированной водой шприцевым насосом со скоростью потока 1 мл/мин. Через каждые 5 минут фотографировали поверхность кожи с помощью оптического микроскопа. Полученные изображения анализировали с помощью программного обеспечения Image J.

3. Результаты и их обсуждение

Преимуществами использования карбопола в качестве трансдермальных средств являются отличные реологические свойства [8], хорошая альтернатива масляным мазевым препаратам, высокая вязкость и биоадгезивные свойства [9]. В отличие от антибиотиков, действующих на

определенные микробы, иод обладает широким спектром антимикробного действия [10]. Ранее в работе [11] было изучено комплексообразование иода с ПОЗ 50 и 500 кДа и было показано, что комплекс обладает улучшенными антимикробными свойствами против *Candida albicans* и *Staphylococcus aureus* по сравнению с чистым иодом.

Были получены гидрогелевые мази на основе карбопола и комплекса иода с ПОЗ (ПОЗ- I₂/KI), состав которых представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Состав исследуемых мазей на основе карбопола и ПОЗ-₂/KI

Обозначение	№1	№2	№3	№4
Карбопол	1.0 %	0.5 %	1 %	1.25 %
ПОЗ	0	0.311 %	0.311 %	0.311 %
Иод/иодид /вода	0	0.16 %	0.16 %	0.16 %
pH	6.0-6.5	6.0-6.5	6.0-6.5	6.0-6.5
цвет	бесцветный. прозрачный	темно- бордовый	темно- бордовый	темно-бордовый

Гидрогелевые мази обладают обратимой деформацией. Изменение основных переменных факторов, влияющих на систему, таких как напряжение сдвига, температура, градиент скорости сдвига и степень гомогенизации, влияет на величину вязкости гелей. С данной целью проведен ряд анализов по определению реологических свойств гидрогелевых мазей на основе ПОЗ- I₂/KI 50 и 500 кДа и карбополом различной концентрации.

По результатам экспериментальных данных полученные образцы мазей имеют свойства упругого тела благодаря наличию вогнутого участка кривых течения. Упругие тела по своей природе имеют обратимую деформацию. Во время приложения нагрузки, превышающей предельный показатель, мазь способна течь. На рисунках 1 и 2 изображены графики деформации при температурах 25 и 37 °С.

Исходя из полученных кривых течения, представленных на рисунках 1 и 2, можно говорить о том, что изменение температуры незначительно влияет на текучесть гидрогелей за исключением образца №1 (карбопол в отсутствии ПОЗ-иод/иодид). Для образца №1 наблюдается увеличение вязкоупругих свойств с ростом температуры. Рост концентрации карбопола также приводит к увеличению вязкоупругих свойств гелей. Наибольшими значениями и интервалом изменения напряжения сдвига закономерно обладают гели с концентрацией карбопола 1.2 % для ПОЗ 50- I₂/KI и ПОЗ 500- I₂/KI. При данной концентрации карбопола мази обладают большей устойчивостью к внешним факторам и при высоких скоростях сдвига гидрогелевый каркас не разрушается и переходит в пластичное состояние (участок «вогнутого сегмента»). Для гидрогеля ПОЗ 500-I₂/KI-карбопол-1.2 % значение напряжения сдвига увеличивается в три раза по сравнению с ПОЗ 50- I₂/KI. Вероятно, из-за влияния длины цепи макромолекулы ПОЗ

происходит укрепление трехмерной структуры карбопола более длинными цепями ПОЗ 500 кДа. Таким образом, мази на основе карбопола и ПОЗ- I₂/KI обладают тиксотропными свойствами.

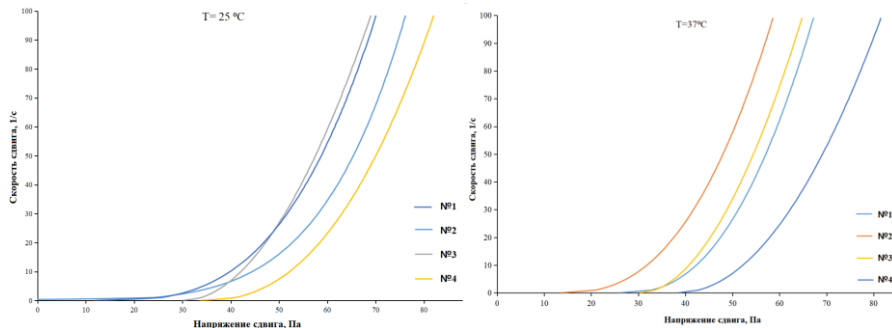


Рисунок 1 - Кривая течения (зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига) мазей на основе ПОЗ 50 - I₂/KI и карбопола различной концентрации и температурах 25 и 37 °C

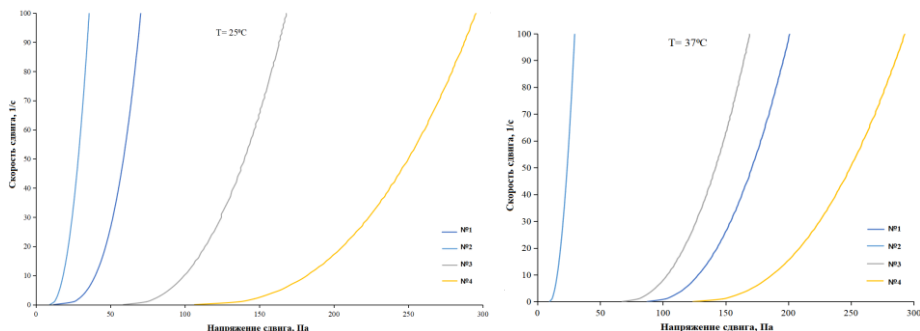


Рисунок 2 - Кривая течения (зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига) мазей на основе комплекса ПОЗ 500- I₂/KI и карбопола различной концентрации и температурах 25 и 37 °C

С ростом скорости сдвига (рис.3) вязкость образца уменьшается, из-за разрушения изначальной упаковки макромолекул, которая не успевает восстановиться, т.е. образец переходит в вязкотекучее состояние. При этом, макромолекулы ПОЗ ориентированы в сторону направления течения. Интервал изменения вязкости и величины скорости сдвига для на основе ПОЗ 500 кДа закономерно лежит в области более высоких значений, увеличиваясь с ростом концентрации карбопола. Значительного влияния присутствия комплекса ПОЗ-иод на вязкое течение гидрогелей не установлено.

Методом *in vitro* была изучена кинетика высвобождения иода из гидрогелевых мазей в буферную среду (ФБР с pH 6.0–6.5), через полупроницаемую целлюлозную мембрану. Водный раствор KI добавляется в систему иод-полимер для улучшения растворимости I₂, при этом может наблюдаться образование ионов I⁻, I₃⁻ и I₅⁻, участвующих в

комплексообразовании. Основной реакцией, протекающей в данной системе, является реакция комплексообразования с образованием трийодид-иона по следующей схеме:

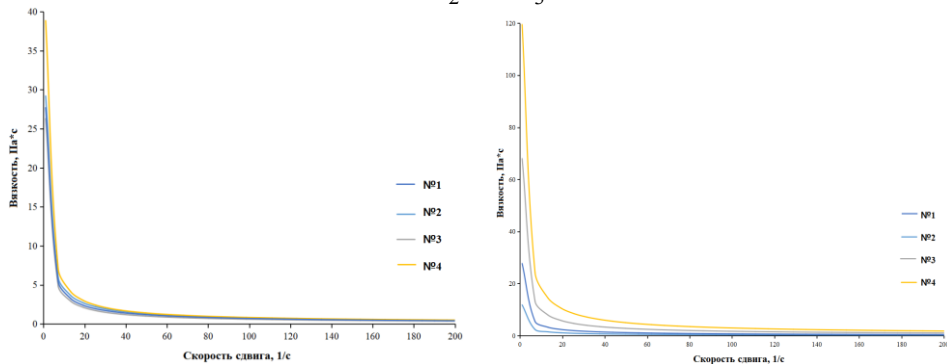
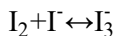


Рисунок 3 - Кривая изменения вязкости гидрогелевых мазей на основе комплексов ПОЗ- I_2/KI молекулярной массы 50 и 500 кДа и карбопола различной концентрации и температуре 25 °С

Измерения на УФ-спектрофотометре проводили при $\lambda=286-290$ нм, что принадлежит области поглощения трийодиду I_3^- [12]. Из кумулятивного профиля высвобождения иода, показанного на рис. 4, видно, что гидрогели, содержащие комплексы ПОЗ- I_2/KI (кривые 2 и 3) показывают меньшее количество высвобождения иода вследствие частичного его связывания с ПОЗ. При этом, образец с ПОЗ 500 кДа высвобождает больше иода по сравнению с ПОЗ 50 кДа. Ранее в работе [11] было показано отсутствие взаимодействия между полиакриловой кислотой и иодом, а также образование комплекса между молекулами ПОЗ и иодом. Чистый раствор иода (кривая 1) высвобождает иод с большей скоростью и большим количестве из-за отсутствия связывания с полимером. В результате, можно сделать вывод о пролонгированном выделении иода из гидрогелей благодаря присутствию ПОЗ.

В работе была изучена способность гидрогелевых мазей удерживаться на поверхности свиных ушей, которые используются в качестве аналога человеческой кожи при трансдермальных исследованиях. На поверхность биологических образцов подавалась дистиллированная вода с постоянной скоростью в течение 30 минут и каждые 5 минут делались фотографии поверхности кожи с нанесённой на нее гидрогелем с помощью оптического микроскопа. На рисунке 5 представлены результаты эксперимента для образцов, содержащих комплексы ПОЗ- I_2/KI 50 и 500 кДа. Установлено, что молекулярная масса ПОЗ на влияет на удерживающую способность гидрогелевой мази, при этом полный смыв с кожи наблюдается после 40 минут. Полученные в работе гидрогели смываются водой, не окрашивая кожу иодом.

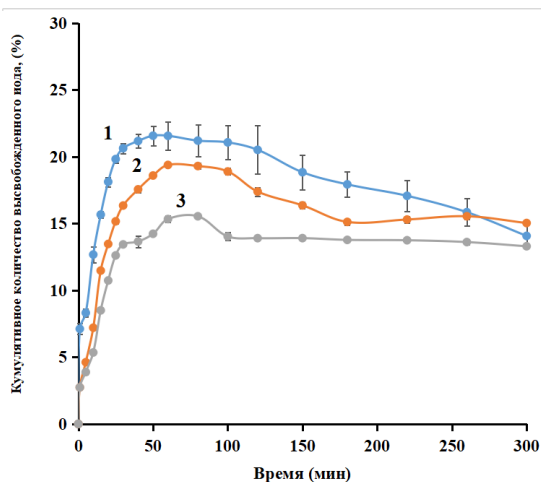


Рисунок 4 - Кумулятивные профили высвобождения иода: водный раствор I_2/KI (1); карбопол -ПОЗ 500- I_2/KI (2); карбопол -ПОЗ 50- I_2/KI (3)

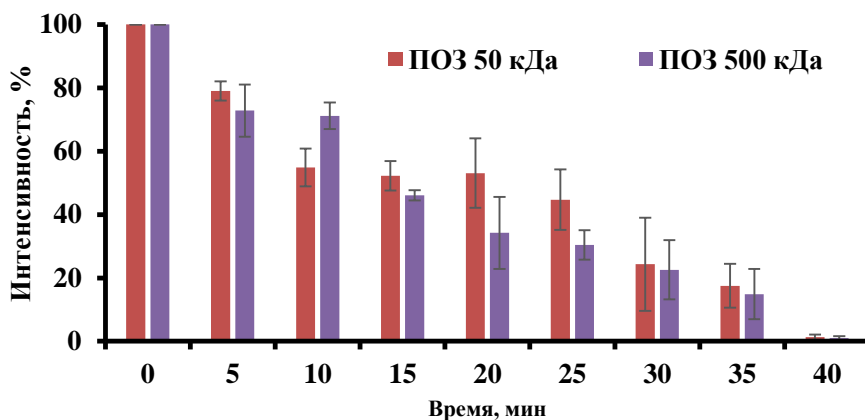


Рисунок 5 - Удерживающая способность гидрогелей карбопол-ПОЗ- I_2/KI 50 и 500 кДа

5. Заключение

Таким образом, были получены гидрогелевые мази на основе поли(2-этил-2-оксазолина) молекулярной массой 50 и 500 кДа с иодом и карбополом различной концентрации. Изучение реологических свойств полученных гидрогелевых мазей показало, что гидрогели обладают тиксотропными свойствами. Исследована кинетика высвобождения иода из полимерной матрицы. Установлено, что гидрогелевые мази, содержащие комплексы ПОЗ-иод/иодид пролонгированно выделяют иод по сравнению с чистым иодом и карбопол-иодом. Эксперимент на смыв с поверхности кожи показал, что гидрогелевые мази способны удерживаться в течении 40 минут на поверхности и вымываться без окрашивания кожи иодом. Полученные

гидрогели могут быть использованы в качестве антимикробных лекарственных форм для лечения различных кожных заболеваний.

Финансирование: Работа выполнена при поддержке проекта Министерства образования и науки Республики Казахстан AP08052780.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов между авторами, требующего раскрытия в данной статье.

ИОД ҚОСЫЛҒАН ПОЛИ (2-ЭТИЛ-2-ОКСАЗОЛИН) КЕШЕНІ ЖӘНЕ КАРБОПОЛ НЕГІЗІНДЕ ГИДРОГЕЛЬДІ ЖАҚПА МАЙЛАРЫН АЛУ ЖӘНЕ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

С. Естемес, Д.Н. Махаева, Г.С. Ирмухаметова

*әл - Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан
E-mail: galiya.irm@gmail.com*

Түйіндемесі: *Kіріспе.* Иод эмбебап микробқа қарсы және антисептикалық құрал болып табылады. Белгілі бір микробтарға әсер ететін антибиотиктерден айырмашылығы, иодтың микробқа қарсы әсері кең. Иодты қолданудың шектелуі терінің тітіркенуімен, боялуымен және сезімталдығының жоғарылауымен, сондай-ақ оның суда әлсіз ерігіштігімен байланысты. Иодтың кейбір полимерлермен зарядты тасымалдайтын кешендер түзу қабілеті ерігіштігін арттырып қана қоймай, оның шығарылуын ұзартуға және еркін түрде тепе-теңдік концентрациясын төмендетуге мүмкіндік берді. Бұл зерттеудің мақсаты терінің жараланған жерлерін өңдеу және олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу үшін поли-(2-этил-2-оксазолин) (ПОЗ) иодофоры негізінде жаңа гидрофильді гель композицияларын жасау болып табылады. *Жұмыс әдістемесі* гидрогельді жақпа алуды, реологиялық қасиеттерін, жақпадаг иодтың бөліну кинетикасын зерттеуді және гидрогельді жақпаның жабысқақ қасиеттерін зерттеуді қамтыды. *Нәтижелер және талқылау.* Гидрогельді жақпаларының тұтқырлық сипаттамалары тек қоюландырғыш - карбопол - концентрациясына тәуелді және полимерлі иодофор кешенінің болуы олардың реологиялық қасиеттеріне әсер етпейді екені алынған гидрогельді жақпаларының реологиялық қасиеттерін талдаудан белгілі болды. *Frans cell* диффузиялық қондырғысы арқылы алынған гидрогельді жақпалардан иодтың бөлінуін зерттеу карбопол -ПОЗ 50 қДа - иод/иодид негізіндегі гидрогельді жақпалардың үлгілері иодтың ең аз мөлшерін бөліп, ұзақ әсер ететінін көрсетті. Алынған гидрогельді жақпаларды тері ауруларын емдеуге арналған дәрілік формалар ретінде қолдану мүмкіндігі зерттелді. *Қорытынды.* Әр түрлі концентрациядағы иод пен карбополы бар ПОЗ 50 және 500 қДа молекулалық салмағы бар негізіндегі гидрогельді жақпа алынды. Алынған гидрогель жақпалардың реологиялық қасиеттерін зерттеу гидрогельдердің тиксотропты қасиеттерге ие екендігін көрсетті. Полимер матрицасынан иодтың бөліну кинетикасы зерттелді. Құрамында ПОЗ-иод/иодид кешендері бар гидрогельді жақпа таза иодпен және карбопол-иодпен салыстырғанда ұзақ уақыт бойы иод бөлетіні анықталды. Тері бетінен жуу эксперименті гидрогельді жақпа тері бетінде 40 минут ұстай алатынын және теріні иодпен боямай жууға болатындығын көрсетті. Алынған гидрогельдерді әртүрлі тері ауруларын емдеу үшін микробқа қарсы дәрілік формалар ретінде пайдалануға болады.

Түйінді сөздер: гидрогельді жақпа майлар, карбопол, йодофорлар, поли(2-этил-2-оксазолин), микробқа қарсы жүйелер

Естемес Санжар

магистрант

Махаева Данэля Нурлановна

докторант, ғылыми қызметкер

Ирмухаметова Галия Серикбаевна

х. г. к., қауымдастырылған профессор

Список литературы:

1. Selvaggi G, Monstrey S, Van Landuyt K, Hamdi M, Blondeel P. The role of iodine in antisepsis and wound management: a reappraisal. *Acta Chir Belg.*, 2003, No.103(3), 241-248. <https://doi.org/10.1080/00015458.2003.11679417>.
2. Hugo W.B. A brief history of heat and chemical preservation and disinfection. *J Appl Bacteriol.*, 1991, No. 71(1), 9-18.
3. Fleming A. The action of chemical and physiological antiseptics in a septic wound. *BJS*, No. 25(7), 1919, 99–129. <https://doi.org/10.1002/bjs.1800072508>.
4. Kaiho T. Iodine chemistry and applications // *Iodine Chemistry and Applications*. Wiley Blackwell, 2014. Vol. 9781118466. 1–636 p.
5. www.drugbank.ca [Электронный ресурс]
6. Hoogenboom R., Schlaad H. Bioinspired Poly(2-oxazoline)s. *Polymers*, 2011. No. 3(1), 467–488. <https://doi.org/10.3390/polym3010467>
7. Ta L.P., Bujna E., Kun S., Charalampopoulos D., Khutoryanskiy V. V. (2021) Electrospayed mucoadhesive alginate-chitosan microcapsules for gastrointestinal delivery of probiotics. *Int. J. Pharm.*, 2021, No. 597, 120342. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120342>.
8. Barry B.W., Meyer M.C. The rheological properties of carbopol gels II. Oscillatory properties of carbopol gels. *Int. J. Pharm.*, 1979, No. 2(1), 27–40.
9. Ruiz-Rubio L., Alonso M.L., Pérez-álvarez L., Alonso R.M., Vilas J.L., Khutoryanskiy V. V. Formulation of Carbopol®/poly(2-ethyl-2-oxazoline)s mucoadhesive tablets for buccal delivery of hydrocortisone. *Polymers*, 2018, No. 10(2), 175. <https://doi.org/10.3390/polym10020175>
10. Lundin J.G., McGann C.L., Weise N.K., Estrella L.A., Balow R.B., Streifel B.C., Wynne J.H. Iodine binding and release from antimicrobial hemostatic polymer foams. *React. Funct. Polym.*, No. 135, 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.12.009>
11. Makhayeva D.N., Filippov S.K., Yestemes S.S., Irmukhametova G.S., Khutoryanskiy V. V. Polymeric iodophors with poly(2-ethyl-2-oxazoline) and poly(N-vinylpyrrolidone): optical, hydrodynamic, thermodynamic, and antimicrobial properties. *Eur Polym J.*, 2022, No. 165, 111005. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111005>
12. Мохнач В.О. Иод и проблемы жизни. М.: Наука, 1974, 48 с.
13. Moustafine R.I., Viktorova A.S., Khutoryanskiy V. V. Interpolymer complexes of carbopol® 971 and poly(2-ethyl-2-oxazoline): Physicochemical studies of complexation and formulations for oral drug delivery. *Int. J. Pharm.*, 2019, No. 558, 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2019.01.002>.

References

1. Selvaggi G, Monstrey S, Van Landuyt K, Hamdi M, Blondeel P. The role of iodine in antisepsis and wound management: a reappraisal. *Acta Chir Belg.*, 2003, No.103(3), 241-248. <https://doi.org/10.1080/00015458.2003.11679417>.
2. Hugo W.B. A brief history of heat and chemical preservation and disinfection. *J Appl Bacteriol.*, 1991, No. 71(1), 9-18.
3. Fleming A. The action of chemical and physiological antiseptics in a septic wound. *BJS*, No. 25(7), 1919, 99–129. <https://doi.org/10.1002/bjs.1800072508>.
4. Kaiho T. Iodine chemistry and applications // *Iodine Chemistry and Applications*. Wiley Blackwell, 2014. Vol. 9781118466. 1–636 p.
5. www.drugbank.ca [Electronic resource]
6. Hoogenboom R., Schlaad H. Bioinspired Poly(2-oxazoline)s. *Polymers*, 2011. No. 3(1), 467–488. <https://doi.org/10.3390/polym3010467>
7. Ta L.P., Bujna E., Kun S., Charalampopoulos D., Khutoryanskiy V. V. (2021) Electrospayed mucoadhesive alginate-chitosan microcapsules for gastrointestinal delivery of probiotics. *Int. J. Pharm.*, 2021, No. 597, 120342. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120342>.
8. Barry B.W., Meyer M.C. The rheological properties of carbopol gels II. Oscillatory properties of carbopol gels. *Int. J. Pharm.*, 1979, No. 2(1), 27–40.
9. Ruiz-Rubio L., Alonso M.L., Pérez-álvarez L., Alonso R.M., Vilas J.L., Khutoryanskiy V. V. Formulation of Carbopol®/poly(2-ethyl-2-oxazoline)s mucoadhesive tablets for buccal delivery of hydrocortisone. *Polymers*, 2018, No. 10(2), 175. <https://doi.org/10.3390/polym10020175>
10. Lundin J.G., McGann C.L., Weise N.K., Estrella L.A., Balow R.B., Streifel B.C., Wynne J.H. Iodine binding and release from antimicrobial hemostatic polymer foams. *React. Funct. Polym.*, No. 135,

44–51. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.12.009>

11. Makhayeva D.N., Filippov S.K., Yestemes S.S., Irmukhametova G.S., Khutoryanskiy V. V. Polymeric iodophors with poly(2-ethyl-2-oxazoline) and poly(N-vinylpyrrolidone): optical, hydrodynamic, thermodynamic, and antimicrobial properties. *Eur Polym J.*, 2022, No. 165, 111005. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111005>

12. Mokhnach V.O. *Yod i problemy zhizni*. M.: Nauka, 1974. 48 p. [In Rus]

13. Moustafine R.I., Viktorova A.S., Khutoryanskiy V. V. Interpolymer complexes of carbopol® 971 and poly(2-ethyl-2-oxazoline): Physicochemical studies of complexation and formulations for oral drug delivery. *Int. J. Pharm.*, 2019, No. 558, 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2019.01.002>.

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYMER SURFACTANTS

A.N. Dyuryagina*, A.A. Lutsenko, T.V. Shirina, D.Yu. Kozik, G.B. Aubakirova

M. Kozybayev North Kazakhstan University, Petropavlovsk, Kazakhstan

E-mail: adyuryagina@inbox.ru

Abstract. *Introduction.* The rapid progress of water-dispersion paints and varnishes from the group of water-borne ones is due to a number of their advantages in comparison with the other paints and varnishes from the category of environmentally friendly ones. They provide a possibility of low-temperature drying up to the room temperature. *The goal* is to establish the electrical conductivity and degree of dissociation of the PAN and PES surfactants. *Methodology* of this work has included the determination of specific electrical conductivity (χ , mS/cm) and hydrogen index (pH) in the freshly prepared and aged (τ not less than 48 h) solutions with different content of additives ($C = 0\text{--}4 \text{ g/dm}^3$) at $T = 298 \text{ K}$. *Results and discussion.* The study of the specific electrical conductivity of the solutions with different contents of amphiphilic compounds indicates that the ability of molecules to dissociate in water prevails in the PAN composition. It has been found that at comparable concentrations in water (from 0.25 to 4 g/dm³), PAN is characterized by a greater range of changes in specific electrical conductivity (from 6.21 to 16.97 mSm) than PES (from 3.48 to 4.11 mSm). According to the experimental data, sodium polyacrylate is a polyelectrolyte dissociating in water to form polyacrylatemacroeons. *Conclusion.* The degree of dissociation of PAN in the dilute solutions (0.25 g / dm³) is maximum, and is 28 %. An increase in the concentration (from 0.25 g/dm³) is accompanied by a decrease in α down to the level of 8 % at $S_{\text{PAN}} = 4 \text{ g/dm}^3$. A polyethersiloxane copolymer, in turn, is a weaker electrolyte than PAN. The degree of dissociation of its macromolecules in the dilute solution (0.25 g/dm³) is 1.5 times less, and is 19%. In the region of the elevated concentrations ($C_{\text{PES}} = 4 \text{ g/dm}^3$), α does not exceed 2 %, that is, 4 times lower than in the PAN isoconcentration solution. The dissociation of the amphiphilic compounds is accompanied by the release of the slightly acidic functional groups, which provides a shift in the hydrogen index. With respect to bidistilled water (pH = 5.4), pH gradually decreases down to a minimum level of 4.26 in the PAN solutions and 4.64 in the PES solutions. As the duration of the exposure of the solution increases, the change in α and pH is due to the accumulation of hydrolysis products, after 48 hours in the isoconcentration solutions of PAN and PES, the values of the hydrogen index have changed by 0.1-0.8 and 0.1-0.4, respectively. The obtained results make it possible to use the studied polymer surfactants as modifiers for the water-dispersion paint compositions.

Key words: surfactant, hydrogen index, electrical conductivity, degree of dissociation, IR spectroscopy

Citation: A.N. Dyuryagina, A.A. Lutsenko, T.V. Shirina, D.Yu. Kozik, G.B. Aubakirova. Physico-chemical properties of aqueous solutions of polymer surfactants. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 4(80), 37-46. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.92>

<i>Dyuryagina Antonina Nikolaevna</i>	<i>candidate of chemical sciences, associate professor, Head of department of Chemistry and chemical technologies, e-mail: adyuryagina@inbox.ru</i>
<i>Lutsenko Aida Alexandrovna</i>	<i>master of Chemical Sciences, PhD student, e-mail: 1-a.13@mail.ru</i>
<i>Shirina Tatyana Valerievna</i>	<i>master student, e-mail: tshirina@internet.ru</i>
<i>Kozik Daria Yurievna</i>	<i>student, e-mail: daria.kozik@mail.ru</i>
<i>Aubakirova Gulsim Bagramovna</i>	<i>candidate of chemical sciences, professor, e-mail: aubakirova.60@mail.ru</i>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ ПАВ

*А.Н. Дюрягина**, *А.А. Луценко*, *Т.В. Ширина*, *Д.Ю. Козик*, *Г.Б. Аубакирова*

*Северо-Казахстанский Университет им. М.Козыбаева, Петропавловск, Казахстан
E-mail: adyuryagina@inbox.ru*

Резюме. *Введение.* Быстрый прогресс водно-дисперсионных лакокрасочных материалов из группы водо-разбавляемых обусловлен рядом их преимуществ в сравнении с другими лакокрасочными материалами из разряда экологически безопасных для окружающей среды. Они обеспечивают возможность низкотемпературной сушки вплоть до комнатной температуры. А при введении в состав водных дисперсий полимеров, используемых в качестве пенообразователей, их промышленный потенциал увеличивается в разы. *Цель* – установление электропроводности и степени диссоциации поверхностно-активных веществ (ПАВ) ПАН и ПЭС. *Методология* данной работы включала определение удельной электропроводности (χ , мСм/см) и водородного показателя (рН) в свежеприготовленных и выдержанных во времени (τ не менее 48 ч) растворах с различным содержанием аддитивов ($C = 0 \div 4$ г/дм³) при $T = 298$ К. *Результаты и обсуждение:* Исследование удельной электропроводности растворов с различным содержанием амфифильных соединений указывает на то, что способность молекул к диссоциации в воде превалирует в составе ПАН. При сопоставимых концентрациях в воде (от 0.25 до 4 г/дм³) ПАН характеризуется большим диапазоном изменений удельной электропроводности (от 6.21 до 16.97 мСм), чем ПЭС (от 3.48 до 4.11 мСм). Полиакрилат натрия является полиэлектролитом, диссоциирующим в воде с образованием макроанионов полиакрилата. *Заключение.* Полиэфирсилоксановый сополимер является более слабым электролитом, чем ПАН. Степень диссоциации его макромолекул в разбавленном растворе (0.25 г/дм³) в 1.5 раза меньше и составляет 19 %. Диссоциация амфифильных соединений сопровождается высвобождением слабокислых функциональных групп, что обеспечивает смещение водородного показателя. С увеличением продолжительности экспозиции раствора изменение α и рН обусловлено накоплением продуктов гидролиза, по истечении с момента приготовления 48 часов в изоконцентрационных растворах ПАН и ПЭС значения водородного показателя изменились на $0.1 \div 0.8$ и $0.1 \div 0.4$ соответственно. Полученные результаты позволяют применять исследованные полимерные ПАВ в качестве модификаторов для водно-дисперсионных лакокрасочных композиций.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, водородный показатель, электропроводность, степень диссоциации, ИК-спектроскопия

<i>Дюрягина Антонина Николаевна</i>	<i>кандидат химических наук, ассоциированный профессор</i>
<i>Луценко Аида Александровна</i>	<i>магистр химических наук, PhD докторант</i>
<i>Ширина Татьяна Валерьевна</i>	<i>магистрант</i>
<i>Козик Дарья Юрьевна</i>	<i>студент</i>
<i>Аубакирова Гульсим Баграмовна</i>	<i>кандидат химических наук, профессор</i>

1. Введение

Современное состояние мирового производства лакокрасочной продукции показывает, что традиционные органо-растворимые лакокрасочные материалы, оказывающие вредное воздействие на человека и загрязняющие атмосферу, все в большей степени заменяются на прогрессивные, не содержащие органических растворителей [1]. Быстрый прогресс водно-дисперсионных лакокрасочных материалов из группы водоразбавляемых обусловлен рядом их преимуществ в сравнении с другими лакокрасочными материалами из разряда экологически безопасных. Они обеспечивают возможность низкотемпературной сушки вплоть до комнатной температуры. Спектр технологических возможностей водных дисперсий полимеров, используемых в качестве пленкообразователей, значительно расширяется при использовании модифицирующих добавок [2].

Наибольшее распространение в качестве аддитивов при модифицировании водных дисперсий получили поверхностно-активные вещества (ПАВ). Они выполняют роль эмульгаторов, антивспенивателей, стабилизаторов суспензий, промоторов адгезии и ингибиторов коррозии, добавок, улучшающих декоративные свойства покрытий, смачивание подложки, растекание пленкообразователей, диспергирование пигментов [3].

Селективность их действия обеспечивается за счет подбора амфифильных по природе (сочетание полярных и неполярных групп) и, как следствие специфических по свойствам веществ. Следует подчеркнуть, что степень разветвления цепи, положение полярной группы и длина цепи являются важнейшими параметрами, определяющими физико-химические свойства ПАВ [4]. Полярная группа ПАВ может быть ионогенной или неионогенной. В первом случае молекула ПАВ содержит функциональную группу, способную к диссоциации. В случае неионогенных ПАВ молекула не имеет заряда при любых условиях, что в значительной степени определяет свойства поверхностно-активных веществ.

В этой связи целью наших исследований являлось определение физико-химических характеристик водных растворов двух разновидностей полимерных амфифильных соединений.

2. Экспериментальная часть

Комплекс физико-химических исследований включал определение удельной электропроводности (χ , мСм/см) и водородный показатель (рН) как в свежеприготовленных растворах, так и выдержанных во времени (τ не менее 48 ч) с различным содержанием аддитивов ($C = 0\text{--}4$ г/дм³) при $T = 298$ К.

В качестве амфифильных аддитивов использовали: полиэфирсилоксановый сополимер (ПЭС); полиакрилат натрия (ПАН).

Среднемолекулярную массу аддитивов определяли криоскопическим методом [5]. Значения M для полиэфирсилоксанового

сополимера и полиакрилата натрия составили соответственно 1120 и 1190.

Состав и структурные характеристики образцов устанавливали методами ИК-спектроскопии [6].

В ИК-спектрах ($KBr_{\nu_{max}, cm^{-1}}$) полиэфирсилоксанового сополимера наблюдались узкие полосы поглощения со следующими волновыми значениями: 1259 cm^{-1} , наличие силоксановых фрагментов $Si(CH_3)_2$ подтверждают полосы поглощения в области 1275–1260 cm^{-1} (Рисунок 1) [6]. Данное волновое колебание не расщепляется, что характерно для силоксановых групп $Si(CH_3)_2$.

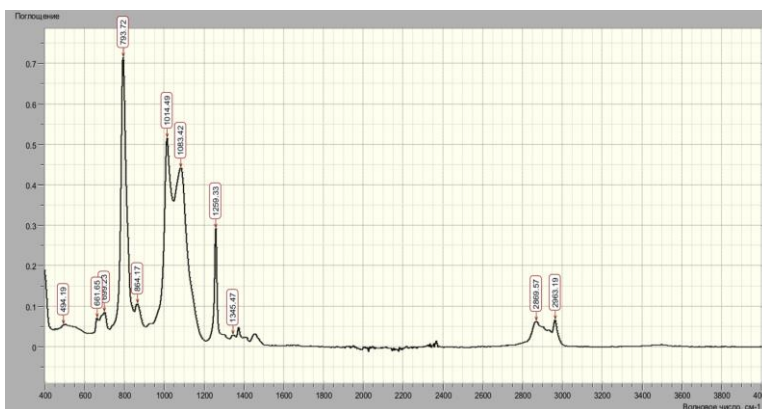
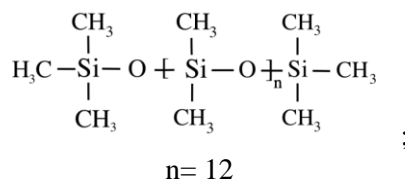


Рисунок 1 - ИК-спектры образцов полиэфирсилоксанового сополимера

Наличие полос в спектральной области 1090–1030 cm^{-1} , характерно для эфирных связей, осуществляемых через атомы кремния. В спектре исследуемого образца обнаружены колебания 1033–1014 cm^{-1} , что предполагает наличие кремниевых эфирных связей. Однако в области 1110–1000 cm^{-1} , характерных для связей $Si-O-C$, колебаний не обнаружено, что однозначно доказывает наличие лишь эфирной связи только через атомы кремния.

В области 1500–700 cm^{-1} так же есть деформационные колебания, доказывающие наличие силановых $Si(CH_3)$ связей. Так, полоса в области 864 cm^{-1} , характерна для фрагмента $Si(CH_3)_2$, а полоса в области 764 cm^{-1} характерна для связей $Si(CH_3)_3$. Наличие метильных и метиленовых фрагментов фиксируется в области 2869–2963 cm^{-1} .

В результате, можно сделать заключение, что для данного спектра будет приемлема следующая структура формула:



Для полиакрилата натрия обнаруживаются частоты в интервале 1800–1500 см^{-1} , где проявляются связанные карбонильные группы разной природы, принимающие участие как в межмолекулярных связях, так и в процессах взаимодействия с молекулами воды при набухании полимера (Рисунок 2). В ИК-спектре второго образца, карбонилы в составе карбоксила и карбоксилата поглощают при 1733 см^{-1} и 1633.39 см^{-1} соответственно. Причем интенсивность полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ карбоксила значительно выше чем карбоксилата, что говорит о частичной ионизации полимера.

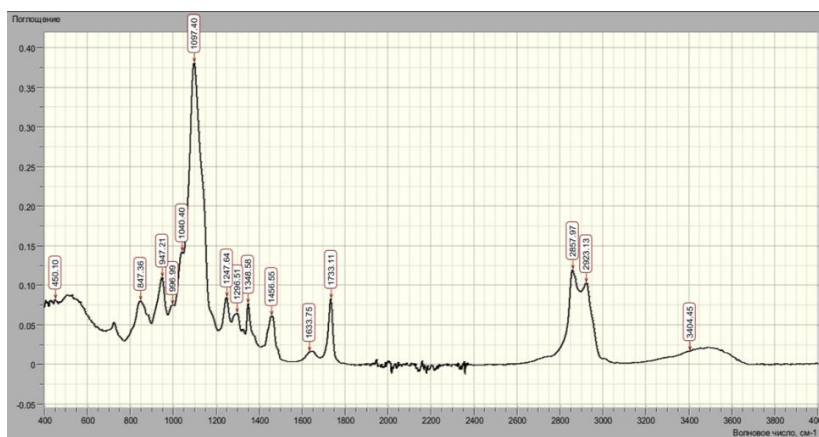


Рисунок 2 - ИК-спектры образцов полиакрилата натрия

Присутствие неионизированной формы доказывает наличие полос в области 847 см^{-1} , характерных для неионизированных форм (960 см^{-1} –880 см^{-1}).

Наличие колебаний в области 3404 см^{-1} , говорит о присутствии свободной карбоксильной группы не связанной водородными связями.

Наличие метиленовых и метиленовых фрагментов фиксируется в области 2857 см^{-1} , 2923 см^{-1} .

Данные ИК спектроскопии подтверждают наличие полиакрилата, как и полиакриловой кислоты:



3. Результаты и обсуждение

Анализ удельной электропроводности (Рисунок 1) растворов с различным содержанием амфифильных соединений свидетельствует, что способность молекул к диссоциации в воде преобладает в составе ПАН (Рисунок 1 а).

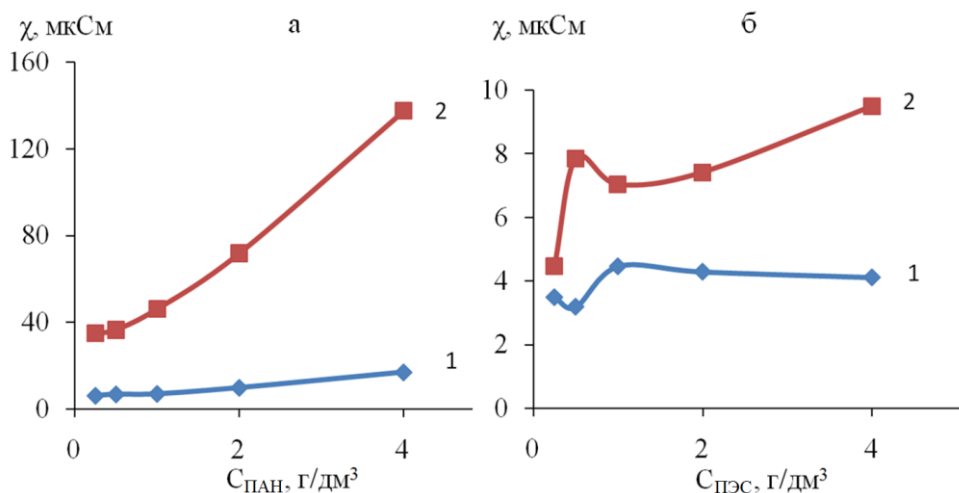


Рисунок 3 - Влияние концентрации ПАН (а) и ПЭС (б) на удельную электропроводность водных растворов: 1 – свежеприготовленные; 2 – выдержанные во времени (48 ч) растворы

Как показывают экспериментальные данные, в разбавленных изоконцентрационных (0.25 г/дм³) растворах ПАН и ПЭС удельная электропроводность составила соответственно 6.22 и 3.48 мкСм/см (Рисунок 3 а,б; кривые – 1). По мере дальнейшего увеличения концентрации показатели χ в присутствии ПЭС ($C \geq 1$ г/дм³) стабилизировались на уровне 4.11÷4.46 мкСм/см, в то время как растворы с ПАН демонстрировали неизменный рост удельной электропроводности ($\chi = 16.97$ мкСм/см, $C_{\text{ПАН}} = 4$ г/дм³).

Увеличение продолжительности экспозиции растворов (до 48 ч) еще больше усиливало разницу в значениях χ между ПАН и ПЭС (Рисунок 3 а,б; кривые – 2). В выдержанном во времени разбавленном (0.25 г/дм³) растворе ПАН удельная электропроводность возросла в 5.6 раза и составила 34.95 мкСм/см (Рисунок 3 а, кривая 2). Для раствора ПЭС (Рисунок 3 б, кривая 2) при аналогичных условиях ($\tau = 48$ ч; $C = 0.025$ г/дм³) изменение χ было менее значительным (от 3.48 до 4.48 мкСм/см). За пределами этого концентрационного участка ($C > 0.25$ г/дм³), судя по экспериментальным зависимостям, рост удельной электропроводности во времени наиболее сильно выражен также в растворах ПАН. Сопоставление значений χ через 48 ч выдержки и свежеприготовленных растворов (0.4 г/дм³) показывает, что удельная электропроводность в растворах ПАН увеличивается в 8.1 раза (от 16.97 до 137.44 мкСм/см), в растворах ПЭС только лишь в 2.3 раза (от 4.11 до 9.50 мкСм/см).

Установленное превалирование ионизированных форм, обеспечивающих более высокие показатели χ в растворах ПАН, объясняется с позиций изменения поляризуемости и энергетических характеристик процесса гидратации. Ион натрия в составе ПАН характеризуется большим

значением теплоты гидратации по сравнению с эфирной группой в составе ПЭС. Ион натрия, координируя вокруг себя диполи воды, вызывает поляризацию молекулы и последующий её распад с образованием макроанионов полиакрилата. Из-за меньшей гидратации полярных групп ПЭС степень диссоциации его молекул (α , %) значительно ниже (Таблица 1).

Таблица 1 - Физико-химические характеристики растворов

С, г/дм ³	См, моль/л	λ , См*м ² /моль		α , %	
		I	II	I	II
ПАН					
0.25	0.00019186	0.32398834	1.82148976	28.38196493	19.398187
0.5	0.00038373	0.1784224	0.95019972	24.44142411	10.1192728
1	0.00076746	0.09190059	0.59927576	12.58912192	6.38206347
2	0.00153492	0.06427569	0.46729489	8.80488863	4.9765164
4	0.00306984	0.05528629	0.4477108	7.573464384	4.76795314
ПЭС					
0.25	0.00024108	0.144458248	0.18572255	18.6794404	29.4161867
0.5	0.00048216	0.066040308	0.16288781	14.4825237	24.9387867
1	0.00096432	0.046235682	0.07297991	10.1394039	14.3097867
2	0.00192864	0.022229132	0.03849033	4.87480965	7.54712333
4	0.00385728	0.010653101	0.02462823	2.33620636	4.829065

I – свежеприготовленные; II – выдержанные во времени растворы (48 ч)

В разбавленных (0.25 г/дм³) растворе ПЭС на долю ионизированных форм приходится не менее 19 %, что в 1.5 раза ниже, чем в изоконцентрационном растворе ПАН. По мере увеличения концентрации раствора степень диссоциации уменьшается и не превышает 2 %, при С = 4 г/дм³, что в 4 раза меньше, чем в растворе ПАН (Таблица 1).

Высвободившиеся при диссоциации слабокислые функциональные группы (Рисунок 4 а, б, кривые 1) обеспечивают уменьшение водородного показателя от 5.98 до 4.26 в растворах ПАН и от 5.40 до 4.64 в растворах ПЭС по мере увеличения их концентрации в воде от 0.25 до 4 г/дм³

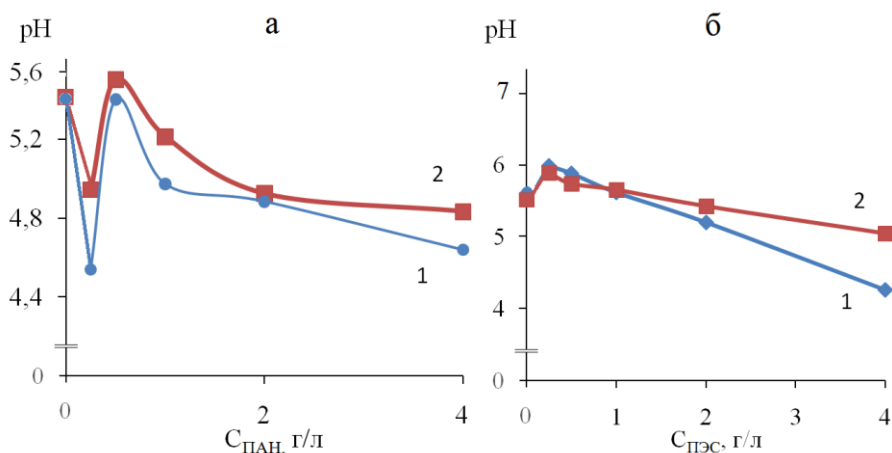


Рисунок 4 - Влияние концентрации ПАН (а) и ПЭС (б) на водородный показатель водных растворов: 1 – свежеприготовленные; 2 – выдержанные во времени (48 ч) растворы

При увеличении продолжительности экспозиции растворов (Рисунок 4 а,б, кривые 2) изменение рН обусловлено накоплением продуктов гидролиза. Так, по истечении 48 часов (с момента приготовления) в изоконцентрационных растворах ПАН и ПЭС значения водородного показателя изменились на $0.1 \div 0.8$ и $0.1 \div 0.4$ соответственно.

4. Заключение

1. При сопоставимых концентрациях в воде (от 0.25 до 4 г/дм³) ПАН характеризуется большим диапазоном изменений удельной электропроводности (от 6.21 до 16.97 мСм), чем ПЭС (от 3.48 до 4.11 мСм). Превалирование ионизированных форм, обеспечивающих более высокие показатели χ в растворах ПАН, обусловлено большей способностью к гидратации полярных групп (натрий) его макромолекул, по сравнению с эфирной группой в составе ПЭС.

2. Полиакрилат натрия является полиэлектролитом, диссоциирующим в воде с образованием макроанионов полиакрилата. Степень диссоциации ПАН в разбавленных растворах (0.25 г/дм³) максимально и составляет 28 %. Повышение концентрации ($C > 0.25$ г/дм³) сопровождается уменьшением α до уровня 8 % при $C_{\text{ПАН}} = 4$ г/дм³.

3. Полиэфирсилоксановый сополимер является более слабым электролитом, чем ПАН. Степень диссоциации его макромолекул в разбавленном растворе (0.25 г/дм³) в 1.5 раза меньше и составляет 19 %). В области повышенных содержаний ($C_{\text{ПЭС}} = 4$ г/дм³) α не превышает 2 %, то есть в 4 раза ниже, чем в изоконцентрационном растворе ПАН.

4. Диссоциация амфифильных соединений сопровождается высвобождением слабокислых функциональных групп, что обеспечивает смещение водородного показателя. Относительно бидистиллированной воды (рН=5.4) происходит постепенное уменьшение рН до минимального уровня 4.26 в растворах ПАН и 4.64 в растворах ПЭС.

5. С увеличением продолжительности экспозиции раствора изменение α и pH обусловлено накоплением продуктов гидролиза, по истечении с момента приготовления 48 часов в изоконцентрационных растворах ПАН и ПЭС значения водородного показателя изменились на $0.1 \div 0.8$ и $0.1 \div 0.4$ соответственно.

Финансирование: Работа выполнена при поддержке проекта Министерства образования и науки Республики Казахстан AP08856284.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов между авторами, требующего раскрытия в данной статье.

ПОЛИМЕРЛІ ББЗ СУ ЕРІТІНДІЛЕРІНІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

*А.Н. Дюрягина**, *А.А. Луценко*, *Т.В. Ширина*, *Д.Ю. Козик*, *Г.Б. Аубакирова*

Манап Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті, Петропавл, Қазақстан

E-mail: adyuryagina@inbox.ru

Түйіндеме. *Кіріспе.* Лак-бояу өнімдерінің әлемдік өндірісінің қазіргі жағдайы адамға зиянды әсер ететін және атмосфераны ластайтын дәстүрлі органикалық-ерітін лак-бояу материалдары барған сайын прогрессивті, құрамында органикалық еріткіштер жоқ болып ауыстырылатынын көрсетеді. Су дисперсті бояулар мен лак-бояу материалдарының су-дисперсті бояулар тобындағы жылдам ілгерілеуі олардың экологиялық таза санаттағы басқа бояулармен және лактармен салыстырғандағы бірқатар артықшылықтарымен түсіндіріледі. Олар бөлме температурасына дейін төмен температурада кептіруге мүмкіндік береді. Су дисперсияларын өзгерту кезінде аддитивтер ретінде ең көп таралған беттік белсенді заттар (ББЗ) болды. *Жұмыс мақсаты* – ПАН және ПЭС ББЗ электрөткізгіштігін және диссоциациялану дәрежесін белгілеу. Бұл *жұмыстың әдістемесі* жаңадан дайындалған және ескірген (τ кемінде 48 сағ) әр түрлі қоспалары бар ($C = 0 \div 4$) ерітінділердегі меншікті электр өткізгіштігін (χ , мС/см) және сутегі индексі (рН) анықтауды қамтиды. $1/\text{дм}^3$) $T = 298$ К кезінде. *Нәтижелер мен талқылау:* Құрамында әртүрлі амфифильді қосылыстары бар ерітінділердің меншікті электр өткізгіштігін зерттеу ПАН құрамында молекулалардың суда диссоциациялану қабілетінің басым екендігін көрсетеді. Салыстырмалы концентрацияларда су (0.25-тен 4 г/дм³-ке дейін) ПАН электр өткізгіштігінің өзгеруінің үлкен диапазонымен сипатталады (6.21-ден 16.97 мСм-ге дейін) ПЭС (3.48-ден 4.11 мСм-ге дейін). Натрий полиакрилаты-полиэлектрлит, суда диссоциацияланып, полиакрилат макроиондарын түзеді. *Тұжырым.* Полиэфирсилоксан сополимері ПАН-ға қарағанда әлсіз электрлит болып табылады. Сұйылтылған ерітіндідегі оның макромолекулаларының диссоциациялану дәрежесі (0.25 г/дм^3) 1.5 есе аз және 19% құрайды. Амфифилді диссоциация қосылыс сутегі индексінің сысуын қамтамасыз ететін аздап қышқыл функционалды топтардың бөлінуімен бірге жүреді. Ерітіндінің экспозиция ұзақтығының ұлғаюымен α және pH өзгеруі гидролиз өнімдерінің жинақталуына байланысты, ПАН және ПЭС изоконцентрлік ерітінділерінде 48 сағат дайындалғаннан кейін сутегі көрсеткішінің мәндері сәйкесінше $0.1 \div 0.8$ және $0.1 \div 0.4$ -ке өзгерді. Алынған нәтижелер зерттелген полимерлі ББЗ-ны сулы-дисперсиялық лак-бояу композициялары үшін модификатор ретінде қолдануға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: беттік-белсенді зат, сутектік көрсеткіш, электрөткізгіштік, диссоциация дәрежесі, ИҚ-спектроскопия

<i>Дюрягина Антонина Николаевна</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты, доцент</i>
<i>Луценко Аида Александровна</i>	<i>химия ғылымдарының магистрі, PhD докторант</i>
<i>Ширина Татьяна Валерьевна</i>	<i>магистрант</i>
<i>Козик Дарья Юрьевна</i>	<i>студент</i>
<i>Аубакирова Гульсим Багратовна</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты, доцент</i>

Список литературы

- 1.Верхолавец В.В. *Водные краски на основе промышленных полимеров*. Ленинград, Химия, **1968**, 268 с.
2. Кузьмина Т.М., Цейтлин Г.М. *Алкидно-акриловые композиции*. Успехи в химии и химической технологии, **2008**, Т. XXII. - №5(85), С. 27-30.
3. Durygina A.N. *Modification of composites by surfactants*. Petropavlovsk: M. Kozybayev NKZU, **2019**, 183 p.
4. Холмберг К. *Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах*, Москва, Лаборатория знаний, **2020**, 531 с.
5. Сметанина Е.И. *Лабораторный практикум по физической химии: учебное пособие*, Томск, Изд-во Томского политехнического университета, **2012**, 272 с.
6. Казицына Л.Л., Куплетская Н.Б. *Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии*, Москва, **1979**, 240 с.
7. Koji Arai, Tsutomu Mizutani, Yoshiharu Kimura, Masatoshi Miyamoto. *Unique structure and properties of inorganic–organic hybrid films prepared from acryl. Silica nano–composite emulsions*. Progress in Organic Coatings, **2016**, 109 <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.12.002>
8. Guo Qiang Zhou, Yuan You Wang. *Preparation and application of modified hydroxyl acrylic dispersion without solvent by a four step synthetic approach*. Progress in Organic Coatings, **2019**, 93–98, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.049>
9. Jia Chyi Wong, Kuan Hoon Ngoi, Chin Hua Chia, Taeyeol Jeon, Heesoo Kim, Hyun-Joong Kim, Hong-Chul Kim, Moonhor Ree. *Surface hardness and abrasion resistance natures of thermoplastic polymer covers and windows and their enhancements with curable tetraacrylate coating*. Polymer, **2022**, 124419, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124419>
10. Miguel F. Silva, María Teresa Doménech–Carbó, Laura Osete–Cortina. *Characterization of additives of PVAc and acrylic waterborne dispersions and paints by analytical pyrolysis–GC–MS and pyrolysis–silylation–GC–MS*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2015**, 606–620. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.04.011>

References

1. Verkhovlavtseva V.V. *Water-based paints based on industrial polymers*. Leningrad, Chemistry, **1968**, 268 p. (In Russ.).
2. Kuzmina T.M., Zeitlin G.M. *Alkyd-acrylic compositions*. Advances in Chemistry and Chemical Technology, **2008**, Т. XXII. - No. 5 (85), P. 27-30. (In Russ.).
3. Durygina A.N. *Modification of composites by surfactants*. Petropavlovsk: M. Kozybayev NKZU, **2019**, 183 p.
4. Kholmberg K. *Surfactants and polymers in aqueous solutions*, Moscow, Knowledge Laboratory, **2020**, 531 p. (In Russ.).
5. Smetanina E.I. *Laboratory workshop on physical chemistry: textbook*, Tomsk, Publishing House of Tomsk Polytechnic University, **2012**, 272 p. (In Russ.).
6. Kazitsyna L.L., Kupletskaya N.B. *Application of UV, IR, NMR and mass spectroscopy in organic chemistry*, Moscow, **1979**, 240 p. (In Russ.).
7. Koji Arai, Tsutomu Mizutani, Yoshiharu Kimura, Masatoshi Miyamoto. *Unique structure and properties of inorganic–organic hybrid films prepared from acryl. Silica nano–composite emulsions*. Progress in Organic Coatings, **2016**, 109 <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.12.002>
8. Guo Qiang Zhou, Yuan You Wang. *Preparation and application of modified hydroxyl acrylic dispersion without solvent by a four step synthetic approach*. Progress in Organic Coatings, **2019**, 93–98, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.049>
9. Jia Chyi Wong, Kuan Hoon Ngoi, Chin Hua Chia, Taeyeol Jeon, Heesoo Kim, Hyun-Joong Kim, Hong-Chul Kim, Moonhor Ree. *Surface hardness and abrasion resistance natures of thermoplastic polymer covers and windows and their enhancements with curable tetraacrylate coating*. Polymer, **2022**, 124419
10. Miguel F. Silva, María Teresa Doménech–Carbó, Laura Osete–Cortina. *Characterization of additives of PVAc and acrylic waterborne dispersions and paints by analytical pyrolysis–GC–MS and pyrolysis–silylation–GC–MS*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2015**, 606–620. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.04.011>

STUDY OF THE THEORETICAL FOUNDATIONS FOR OBTAINING A STABLE FORMULATION OF A SUSPENDED FUNGICIDAL COMPOSITION AND ITS EFFECT ON THE YIELD OF COTTON, THE DEGREE OF CO₂ RELEASE FROM THE SOIL

N.N. Yesserkeyeva^{1*}, S. Usmanov¹, D.E. Fischer¹, Ye.N. Ramazonova¹, B. Tolkin¹,
A.E. Trenova², O.V. Myachina³, B.S. Zakirov³

¹A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Kazakhstan

²K. Zhubanov Aktobe Regional University, Aktobe, Kazakhstan

³Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences, Tashkent, Uzbekistan

E-mail: nazka_0791@mail.ru

Abstract. *Introduction.* The used seed disinfectants of the agricultural crops, and in particular cotton, do not provide plants with additional nutrient nitrogen and do not contribute to a high yield of raw cotton. In this work, the task is to create an active substance and, on its basis, a preparative form of a composition of a multifunctional action, which simultaneously makes it possible to reduce diseases of cotton plants, increase the accumulation of easily hydrolysable nitrogen in the soil and obtain a high yield of raw cotton. *The goal.* Synthesis and study of the theoretical foundations for obtaining an active substance and the formulation of the composition for dressing the cotton seeds based on methylolureas and molybdenum phytocompounds. *Results.* The mechanism of the effect of the pH of the medium, temperature and storage time on the stability of the preparative form, which ensures a high biological efficiency, is substantiated. The mechanism of the influence of the preparative form of a double compound based on monomethylol urea and molybdenum phytocompound on the yield of cotton and the greenhouse effect has been established. It has been revealed that during the growing season the composition provides the accumulation in the soil of an additional content of easily hydrolysable nitrogen and mobile forms of phosphorus pentoxide, reduces the release of carbon dioxide into the gas phase and increases the yield of raw cotton. *Conclusion.* The optimal storage parameters of the composition have been determined to ensure a high biological efficiency: pH 6.5-7.5, temperature 20°C and 35°C, and storage time 3-6 months. A decrease in the release of carbon dioxide in the soil by 22 - 32 mg/m² per hour and an increase in the yield of cotton by 20.58% - 37.51% have been established.

Key words: monomethylol urea, molybdenum phytocompound, carbon dioxide, readily hydrolysable nitrogen, mobile forms of phosphorus pentoxide, cotton, raw cotton

Yesserkeyeva N.N.

Junior researcher, e-mail: nazka_0791@mail.ru

Usmanov S.

Doctor of Engineering Professor; e-mail: usmanov_su@mail.ru

Fischer D.E.

Candidate in Engineering sciences; e-mail: d.fischer@ihn.kz

Citation: N.N. Yesserkeyeva, S. Usmanov, D.E. Fischer, E.N. Ramazonova, T. Balgyn, A.E. Trenova. Study of the theoretical foundations for obtaining a stable formulation of a suspended fungicidal composition and its effect on the yield of cotton, the degree of CO₂ release from the soil. *Chem. J. Kaz.*, 2022,4(80), 47-57. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.93>

<i>Ramazanova E.N.</i>	<i>researcher, e-mail: elzira82@mail.ru</i>
<i>Tolkyn B.</i>	<i>junior researcher, e-mail: balgn-888@mail.ru</i>
<i>Trenova A.E.</i>	<i>PhD student, e-mail: trenova_arai@mail.ru</i>
<i>Myachina O.V</i>	<i>Senior Researcher, doctor of Biological Sciences, e-mail:myachina.ov@gmail.com</i>
<i>Zakirov B.S.</i>	<i>doctor of Chemical Sciences, e-mail: ionxanruz@mail.ru</i>

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛЬНОЙ ПРЕПАРАТИВНОЙ ФОРМЫ СУСПЕНЗИРОВАННОЙ ФУНГИЦИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ И ВЛИЯНИЕ ЕЕ НА УРОЖАЙНОСТЬ ХЛОПЧАТНИКА, СТЕПЕНЬ ВЫДЕЛЕНИЯ CO₂ ИЗ ПОЧВЫ

Н.Н. Есеркеева^{1}, С. Усманов¹, Д.Е. Фишер¹, Э.Н. Рамазанова¹, Т. Балгын¹,
А.Е. Тренова², О.В. Мячина³, Б.С. Закиров³*

¹АО Институт химических наук имени А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан

²Актобинский региональный университет имени К. Жубанова, Актобе, Казахстан

³Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан

E-mail: nazka_0791@mail.ru

Резюме: *Введение.* На посевах хлопчатника против корневой гнили и гоммоза используют протравители семян. Используемые протравители семян хлопчатника имеют высокую токсичность, которые негативно влияли на полезную микрофлору почв. Используемые протравители семян сельскохозяйственных культур, и в частности хлопчатника, не обеспечивают растения дополнительным питательным азотом и получением высокого урожая хлопка-сырца. Недостатком проведенных работ так же является отсутствие в них исследований по парниковому эффекту. Необходимы новые решения получения высоких качественных урожаев сельскохозяйственных культур, в частности хлопчатника при дефиците минеральных удобрений и сохранения почвенного плодородия путем снижения парникового эффекта. В данной работе ставится задача по созданию действующего вещества и на его основе препаративной формы композиции полифункционального действия, позволяющая одновременно, снизить болезни растений хлопчатника, увеличить накопление в почве легкогидролизуемого азота и получить высокого урожая хлопка-сырца. *Цель.* Синтез и исследование теоретических основ получения действующего вещества и препаративной формы композиции для протравливания семян хлопчатника на основе метилолмочевин и фитосоединений молибдена. *Результаты.* Обоснован механизм влияния pH среды, температуры и время хранения на стабильность препаративной формы, обеспечивающую высокую биологическую эффективность. Установлен механизм влияния препаративной формы двойного соединения на основе монометилолмочевины и фитосоединения молибдена на урожайность хлопчатника и парниковый эффект. Выявлено, что в период вегетации композиция обеспечивает накопление в почве дополнительного содержания легкогидролизуемого азота и подвижных форм пентаоксида фосфора, снижает выделение в газовую фазу углекислоты и повышает урожай хлопка-сырца. *Заключение.* Определены оптимальные параметры хранения композиции, обеспечивающие высокую биологическую эффективность: pH 6.5-7.5, температура 20 °C и 35 °C и время хранения 3 – 6 месяцев. Установлено снижение выделения углекислоты в почве на 22 – 32 мг/м² в час и повышение урожайности хлопчатника на 20.58 % - 37.51 %.

Ключевые слова: монометилолмочевина, фитосоединение молибдена, углекислый газ, легкогидролизуемый азот, подвижные формы пентаоксида фосфора, хлопчатник, хлопок-сырец

<i>Есеркеева Назгуль Нуркасымовна</i>	<i>младший научный сотрудник</i>
<i>Усманов Султан</i>	<i>профессор, доктор технических наук</i>
<i>Фишер Даметкен Едиловна</i>	<i>кандидат химических наук</i>
<i>Рамазанова Эльзира Нурадиловна</i>	<i>научный сотрудник</i>

<i>Толкын Балгын</i>	<i>младший научный сотрудник</i>
<i>Тренова Арайлым Егизгереевна</i>	<i>доктор PhD</i>
<i>Мячина Ольга Владимировна</i>	<i>старший научный сотрудник, доктор биологических наук</i>
<i>Закиров Бахтияр Сабиржанович</i>	<i>профессор, доктор химических наук</i>

1. Введение

На посевах хлопчатника против корневой гнили и гоммоза используют протравители семян. Используемые протравители семян хлопчатника имеют высокую токсичность, которые негативно влияли на полезную микрофлору почв [1]. Разработанные в начале 2000 годов малотоксичные протравители семян не отвечают требованиям практики.

Для решения недостатков применяемых на посевах хлопчатника протравители семян в АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова» были проведены исследования теоретических основ синтеза действующих веществ и препаративной формы композиции полифункционального действия на основе моно-, диметилломочевины и фитосоединений меди, цинка и кобальта [2-7].

При высокой эффективности разработанных действующих веществ и на их основе препаративной формы композиций полифункционального действия в случае дефицита азотного питания не наблюдалось должного повышения урожая хлопка-сырца [8]. Недостатком проведенных работ так же является отсутствие в них исследований по парниковому эффекту. По данным Лауреатов Нобелевской премии за 2007 год основным источником деградаций земель, путем разложения гумуса почв и выделения в газовую фазу углекислого газа является минеральное удобрение [9].

Необходимы новые решения получения высоких качественных урожаев сельскохозяйственных культур, в частности хлопчатника при дефиците минеральных удобрений и сохранения почвенного плодородия путем снижения парникового эффекта.

2. Экспериментальная часть

2.1 Исследование теоретических основ получения стабильной препаративной формы суспензированной фунгицидной композиции на основе двойного соединения – действующего вещества монометилломочевины (МММ) и фитосоединений молибдена (ФСМо).

Для исследования теоретических основ получения стабильной препаративной формы суспензированной фунгицидной композиции входными параметрами были обозначены следующие:

- концентрация раствора 2.5%;
- рН раствора 5.4; 6.4 и 7.7;
- температура 20 °С и 35 °С;
- время хранения 3 и 6 месяцев.

Обоснование входных параметров:

1 Концентрация раствора 2.5% обусловлена растворимостью, стабильностью композиции и затратами, связанными с объемом тары, хранением, перевозкой и применением.

2 Значение рН раствора определяет степень и время конденсации МММ при хранении с образованием и выпадением в осадок метилолметиленовых производных, что резко снижает биологическую, микробиологическую, агрохимическую эффективность препаратов. Значение рН семян и растений составляет 5.4 - 5.7, применение препарата с значением рН близкой рН растений не приводит их стрессу.

3 Температура 20 °С определена средней температурой в складских помещениях в осенне-весенних погодных условиях, а 35 °С в летних.

4 Сроки хранения 3 и 6 месяцев связаны со временем приготовления препаратов в осенние, зимние и весенние периоды и его использованием для обработки семенного материала.

Выходными параметрами исследований были определены:

- вязкость, мПа·с;
- плотность, г/см³;
- наличие в растворе метиленовых групп;
- биологическая эффективность против корневой гнили и гоммоза не ниже 85 %.

2.2 Изучение влияния композиции на урожайность хлопчатника и степень выделения CO₂ из почвы.

При использовании минеральных удобрений увеличивается численность олиготрофов и денитрификаторов разлагающих гумус и нитратный азот почвы, вследствие чего в газовую фазу выделяется углекислый газ и нитриты азота. Парниковый эффект в атмосфере за счет минеральных удобрений составляет 20-22%. Нитраты и нитриты азота загрязняют водоемы, атмосферу и качество продуктов питания.

Нами, на вегетационных сосудах на посевах хлопчатника, изучено влияние препаративной формы суспензированной фунгицидной композиции на основе двойного соединения – действующего вещества МММ·ФСМо при полной норме и снижений нормы минеральных удобрений в 2 раза на содержание легкогидролизуемого азота и подвижных форм пентаоксида фосфора, выделение в газовую фазу углекислого газа в фазу цветения и урожая хлопка сырца. Варианты в опытах с трехкратной повторностью.

В таблицах 3 и 4 представлены входные параметры по нормам и срокам применения минеральных удобрений и стабильной препаративной формы суспензированной фунгицидной композиции МММ·ФСМо. В качестве азотного удобрения использовали аммиачную селитру, фосфорного-аммофос, калийного – хлорид калия. Аммофос и хлорид калия вносили в почву при набивке сосудов. Аммиачная селитра вносилось при набивке сосудов в фазу 3-4 настоящих листьев, бутонизации и цветения. В вариантах 1, 2 растения получали полную норму минеральных удобрений (100%). В варианте 3 растения получали питательные элементы на 50%.

Годовая норма азота, необходимого для растения в вариантах 1 и 2, составляет 7 г/сосуд, пентаоксида фосфора – 5 г/сосуд, диоксида калия – 3.5 г/сосуд, а в варианте 3 азота – 3.5 г/сосуд, пентаоксида фосфора – 2.5 г/сосуд, диоксида калия - 1.75 г/сосуд. Всю годовую норму пентаоксида фосфора и диоксида калия вносили в 1 срок при набивке сосудов. Количество азота при набивке сосудов в вариантах 1 и 2 составляло 2 г/сосуд, 3 - 4 настоящих листьев - 2 г/сосуд, в фазу бутанизации – 2 г/сосуд и цветения 1 г/сосуд. В варианте 3 количество азота при набивке сосуда составляло 1 г/сосуд, в фазу 3 - 4 настоящих листьев – 1 г/сосуд, в фазу бутанизации – 1 г/сосуд и цветения 0.5 г/сосуд.

Таблица 1 - Нормы и сроки применения минеральных удобрений в вегетационном опыте

№	Все варианты опыта	Годовая норма удобрений, г/сосуд			При посеве, г/сосуд			Фаза 3-4 настоящих листьев, г/сосуд	Фаза бутонизации, г/сосуд	Фаза цветения, г/сосуд
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O			
1	N ₂₀₀ P ₂ O ₅ 140 K ₂ O 60 кг/га	7	5	3.5	2	5	3.5	2	2	1
2	N ₂₀₀ P ₂ O ₅ 140 K ₂ O 60 кг/га	7	5	3.5	2	5	3.5	2	2	1
3	N ₁₀₀ P ₂ O ₅ 70 K ₂ O 30 кг/га	3.5	2.5	1.75	1	2.5	1.75	1	1	0.5

Таблица 2 - Схема применения препарата МММ·ФСМо в вегетационном опыте

№	Годовая норма питательных элементов, кг/га	Количество препарата МММ·ФСМо, л/га			
		Обработка семян	Обработка растений		
			3-4 листьев	бутонизация	цветение
1	N – 200; P ₂ O ₅ - 140; K ₂ O ₅ - 100. МММ·ФСК	-	-	-	-
2	N – 200; P ₂ O ₅ - 140; K ₂ O ₅ - 100. МММ · ФСМо	0.1	0.4	0.7	1.0
3	N – 100; P ₂ O ₅ - 70; K ₂ O ₅ - 50.МММ · ФСМо	0.1	0.4	0.7	1.0

Препаративная форма фунгицидных композиции в вариантах 2 и 3 при обработке семян применяли в количестве 0,1 л/га в фазу 5-7 листьев 0.4 л/га, в бутонизации 0.7 л/га, в цветения 1.0 л/га.

Весь период вегетации хлопчатника осуществлялся тщательный постоянный уход за растениями: полив в заданном количестве, рыхление почвы, прореживание, подкормка, проводились фенологические наблюдения и биометрические измерения.

3. Результаты исследований:

Результаты проведенных исследований представлены в таблицах 1, 2.

Анализ полученных результатов исследования препаративной формы двойного соединения МММ·ФСМо показал, что при 3-х месячном хранении, при температуре 20 °С и 35 °С и исходном рН 5.4, все композиции имеют малое снижение рН 5.3-5.4, незначительное количество метиленовых групп (0.7% - 2.8%), хорошие реологические характеристики и, соответственно, высокую биологическую эффективность против корневой гнили (95.7% и 97.2 %) и гоммоза (96.1% и 97.5%). Однако при 6-ти месячном сроке хранения значение рН снизилось до 4.3 и 3.8, количество образовавшихся метиленовых групп составляет 47% и 65%, вязкость 99.7 мПа·с и 124.5 мПа·с, плотность 1.350 г/см³ и 1.440 г/см³, при которых биологическая эффективность против корневой гнили составляет 62,3% и 45,2% и гоммоза – 62.7% и 45.7%, что не соответствует требованию биологической эффективности препаратов.

Таблица 3 – Влияние условий и сроков хранения на изменения значения рН, количество нерастворимых метиленовых групп и реологические характеристики суспензий

рН	Температура, °С	Сроки хранения, мес.	рН раствора при хранении	Количество нераствор. метилен. групп, %	Реологические характеристики	
					вязкость, мПа·с	плотность, г/см ³
5.4	20	3	5.4	0.7	40.5	1.232
		6	4.3	47	99.7	1.350
	35	3	5.3	2.8	48.1	1.246
		6	3.8	65	124.5	1.440
6.4	20	3	6.4	-	39.3	1.218
		6	5.3	7.8	106.8	1.371
	35	3	6.3	0.4	39.7	1.213
		6	4.4	51	115.1	1.408
7.7	20	3	7.5	-	39.2	1.218
		6	6.3	0.2	40.0	1.228
	35	3	7.3	-	39.8	1.221
		6	5.8	1.31	44.1	1.240

Установлено, что при исходном рН 6.4 при температуре 20 °С 3-х месячном хранении и при 35 °С количество нерастворимых метиленовых групп составляет 0 и 0.4%, соответственно суспензия обладает хорошими

реологическими характеристиками - вязкость 39.3 и 39.7 мПа·с, плотность 1.218 и 1.213 г/см³. Имеют высокую биологическую эффективность против корневой гнили (98.2% и 95.9%) и гоммоза (98.5% и 96.0%). При температуре 20 °С и при 6-ти месячном сроке хранения количество метиленовых групп составляет 7.8%, вязкость и плотность при этом имеет значения 106.8 мПа·с 1.371 г/см³. В этих условиях так же обеспечено высокая биологическая эффективность против корневой гнили 83.4% и гоммоза 84.1%. Однако при температуре 35 °С в осадок выпадает 51% метиленовых групп, вязкость 115.1 мПа·с, плотность 1.408 г/см³, при которых биологическая эффективность против корневой гнили составляет 62.0% и гоммоза – 63.2%, что не соответствует требованию биологической эффективности препаратов.

Показано, что при исходном рН 7.7 как при 20 °С так и 35 °С 3-х и 6-ти месячном хранении количество нерастворимых метиленовых групп незначительны, суспензия обладает хорошими реологическими характеристиками, имеют высокую биологическую эффективность (более 90 %) против корневой гнили и гоммоза. Так при 20 °С, 3-х и 6-ти месячном хранении, значение рН 7.5-6.3, количество нерастворимых метиленовых групп составляет 0 и 0.2%, вязкость 39.2 и 40.0 мПа·с, плотность 1,218 и 1,228 г/см³, корневая гниль 98.5 и 96.6 %, гоммоза 98.7 и 96.7%. При 35 °С, 3-х и 6-ти месячном хранении, значение рН 7.3-5.8, количество нерастворимых метиленовых групп составляет 0 и 1.31%, вязкость 39.8 и 44.1 мПа·с, плотность 1.221 и 1.240 г/см³, корневая гниль 98.2 и 96.4 %, гоммоза 98.4 и 98.3%.

Таблица 4 – Влияние условий и сроков хранения на биологическую эффективность препаративной формы композиций

рН	Температура, °С	Сроки хранения, мес.	Количество не раствор. метилен. групп., %	Биологическая эффективность, %	
				корневая гниль, %	гоммоз, %
5.4	20	3	0.7	97.0	97.5
		6	47	62.3	62.7
	35	3	2.8	95.7	98.1
		6	65	45.2	45.7
6.4	20	3	-	98.2	98.5
		6	7.8	83.4	84.1
	35	3	0.4	95.9	96.0
		6	51	62.0	63.2
7.7	20	3	-	98.5	98.7
		6	0.2	96.6	96.7
	35	3	-	98.2	98.4
		6	1.31	96.4	96.3

Полученные результаты являются научной основой получения высокоэффективных суспензированных фунгицидных композиций, обеспечивающих их высокую биологическую эффективность при длительном хранении.

Определены следующие оптимальные сроки хранения препаративных форм композиций в зависимости от значений рН и температуры, при которых они имеют высокую биологическую, агрохимическую, и экологическую эффективность:

- рН 5.4, температура 20 °С, срок 3 месяца;
- рН 6.5, температура 20°С, срок 3 месяца, при температуре 35 °С - 6 месяцев;
- рН 7.5, температура 20°С, срок 3 месяца, при температуре 35 °С - 6 месяцев.

В таблице 5 представлены данные по влиянию композиции на выделение углекислоты в фазу цветения и урожая хлопка сырца. Из полученных данных следует, что композиция способствует снижению выделения углекислоты из почвы, повышает урожайность хлопчатника. Так, при полной норме минеральных удобрений композиция способствует снижению выделения в газовую фазу углекислоты 22 мг/м² в час и получению прибавки веса хлопка-сырца 31.7 г/сосуд. При снижении нормы минеральных удобрений в два раза достигнуто снижение выделения в газовую фазу углекислоты 32 мг/м² в час и получение прибавки веса хлопка-сырца – сырца 21.9 ц/га.

Таблица 5 - Влияние суспензированной композиции на выделение в газовую фазу CO₂ и урожая хлопка-сырца

Номер варианта	Годовая норма минеральных удобрений, кг/га			Выделение CO ₂ в фазе цветения мг/м ² в час	Вес хлопка-сырца г/сосуд	Прибавка веса хлопка - сырца	
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O ₅			г/сосуд	%
1	200	140	100	128	84.5	-	-
2	200	140	100	106	116.2	31.7	37.51
3	100	70	50	96	106.4	21.9	20.58

4. Заключение

В условиях вегетационных сосудов установлено, что препаративная форма фунгицидной композиции на основе МММ·ФСМо в сравнении с композицией, содержащей МММ·ФССо в фазах 3-4 настоящих листьев бутонизации и цветения при полной норме и снижении нормы минеральных удобрений обеспечивают дополнительное содержание легкогидролизуемого азота на 0.65 – 4.2 мг/кг почв и подвижных форм пентаоксида фосфора 0.31 – 2.18 мг/кг почв.

В фазу максимальное использование питательных элементов в опытном варианте (МММ·ФСМо) в сравнении с эталоном (МММ·ФССо) наблюдается снижение выделения в газовую фазу углекислоты 22 – 32 мг/м²

в час, что является основной сохранения почвенного плодородия и снижение парникового эффекта.

Фунгицидная композиция на основе МММ·ФСМо, в сравнении с эталоном при полной норме минеральных удобрений способствует получению прибавки веса хлопка-сырца 31.7 г/сосуд (37.51 %), а при снижений нормы минеральных удобрений в два раза 21.9 ц/га (20.58%). Полученные данные убедительно доказывают, что фунгицидная композиция на основе МММ·ФСМо повышает КПД минеральных удобрений и мобилизуют почвенные ресурсы.

Финансирование: Работа выполнена в Институте химических наук имени А.Б. Бектурова по программе целевого финансирования научных исследований на 2021-2023 годы, осуществляемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан, по проектам BR10965255.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов между авторами, требующего раскрытия в данной статье.

СУСПЕНЗИЯЛАНҒАН ФУНГИЦИДТІК КОМПОЗИЦИЯНЫҢ ТҰРАҚТЫ ПРЕПАРАТТЫҚ ТҮРІН АЛУДЫҢ ТЕОРИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІН ЖӘНЕ ОНЫҢ МАҚТА ӨНІМДІЛІГІНЕ, ТОПЫРАҚТАН СО₂ БӨЛІНУ ДӘРЕЖЕСІНЕ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

Н.Н. Есеркеева^{1}, С. Усманов¹, Д.Е. Фишер¹, Э.Н. Рамазанова¹, Т. Балғын¹,
А.Е. Тренова², О.В. Мячина³, Б.С. Закиров³*

¹Ә.Б.Бектұров атындағы химия ғылымдары институты АҚ, Алматы, Қазақстан

²Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан

³Жалпы және анорганیک химия институты Өзбекстан ғылымдар академиясы,
Ташкент, Өзбекстан

E-mail: nazka_0791@mail.ru

Түйіндеме. *Кіріспе.* Мақта дақылдарында тамыр шірігі мен гоммозға қарсы тұқым улағыш заттар қолданылып келеді. Қолданылған мақта тұқымын уландырғыш заттар топыраққа пайда әкелетін микрофлорасына теріс әсер ететін жоғары уыттылыққа ие. Ауыл шаруашылығында пайдаланатын дақылдарының, соның ішінде мақта тұқымдарының пайдаланылатын уландырғыштары өсімдіктерді қосымша қоректік азотпен және шикі мақтаның жоғары өнімін алумен қамтамасыз ете алмайды. Жүргізілген жұмыстардың кемшілігі – оларда парниктік эффект бойынша зерттеулердің болмауы. Парниктік әсерді төмендету арқылы минералды тыңайтқыштардың жетіспеушілігі және топырақ құнарлылығын сақтау кезінде жоғары сапалы дақылдардан, атап айтқанда мақтадан жоғары сапалы өнім алудың жаңа шешімдері қажет. Бұл берілген жұмыста белсенді затты құру және оның негізінде мақта өсімдіктерінің ауруларын азайтуға, топырақта жеңіл гидролизденетін азоттың жиналуын арттыруға және шикі мақтадан жоғары өнім алуға мүмкіндік беретін полифункционалды композицияның дайындық формасын құру міндеті қойылады. *Мақсаты.* Метилломочевина және молибден фитокосылыстары негізінде мақта тұқымын маринадтауға арналған белсенді зат пен композицияның дайындық формасын алудың теориялық негіздерін синтездеу және зерттеу. *Нәтижелері.* Қоршаған ортаның, температураның және сақтау уақытының РН-ның жоғары биологиялық тиімділікті қамтамасыз ететін препарат түрінің тұрақтылығына әсер ету механизмі негізделген. Монометилломочевина және молибден фитокосылысы негізіндегі қос қосылыстың препараттық түрінің мақта өнімділігі мен парниктік әсерге әсер ету механизмі орнатылған. Вегетациялық кезеңде композиция топырақта жеңіл гидролизденетін азоттың және фосфор пентаоксидінің жылжымалы түрлерінің қосымша құрамының жиналуын қамтамасыз етеді, газ фазасына көмірқышқыл газының бөлінуін азайтады және шикі мақтаның өнімділігін арттырады. *Қорытынды.* Жоғары биологиялық тиімділікті қамтамасыз ететін композицияны сақтаудың оңтайлы параметрлері анықталды: Рн 6.5-7.5,

температура 20 °C және 35 °C және сақтау уақыты 3 – 6 ай. Топырақта көмірқышқыл газының бөлінуінің сағатына 22 – 32 мг/м² төмендеуі және мақта өнімділігінің 20.58% - 37.51% - ға артуы анықталды.

Түйін сөздер: монометилломочевина, молибден фитоқосылысы, көмірқышқыл газы, жеңіл гидролизденетін азот, фосфор пентаоксидінің жылжымалы түрлері, мақта, шикі мақта

<i>Есеркеева Назгул Нуркасымовна</i>	<i>кіші ғылыми қызметкер</i>
<i>Усманов Султан</i>	<i>техника ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Фишер Даметкен Еділовна</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Рамазанова Эльзира Нурадиловна</i>	<i>ғылыми қызметкер</i>
<i>Толқын Балғын</i>	<i>кіші ғылыми қызметкер</i>
<i>Тренова Арайлым Егизгереевна</i>	<i>PhD докторы</i>
<i>Мячина Ольга Владимировна</i>	<i>биология ғылымдарының докторы</i>
<i>Закиров Бахтиер Сабиржанович</i>	<i>химия ғылымдарының докторы</i>

Список литературы

1. Ибрагимов Б.О. Факторы, влияющие на рост и развитие хлопчатника // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. **2020**. № 8(77). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/10604>
2. Усманов С., Омарова Г.Т., Рамазанова Э.Н., Байбацаева Ш., Толкын Б., Махмудов Р.У., Усманов Х.С. Исследование получения действующего вещества и его микробиологической эффективности для протравливания семян хлопчатника на основе монометилломочевины и фитосоединения кобальта // Химический журнал Казахстана. – **2019**. – № 1. – С. 85-94. <https://chemjournal.kz/index.php/journal/article/view/151>
3. Патент РК 2920. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Омарова Г.Т., Рамазанова Э.Н., Толкын Б., **2018**.
4. Патент РК 2919. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Омарова Г.Т., Кабылбек К., Усманов Х.С., **2018**.
5. Патент РК 3598. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Омарова Г.Т., Рамазанова Э.Н., Толкын Б., Зулпанова Г.К., Усманов А.С., **2019**.
6. Патент РК 3597. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Омарова Г.Т., Ш. Байбацаева, Х.У. Усманов, Р.У. Махмудов., **2019**.
7. Патент РК 4824. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Омарова Г.Т., Байбацаева Ш., Махмудов Р.У., Зулпанова Г.К., Усманов Х.С., **2019**.
8. Кулиев Курбангельды. Влияние удобрений на питательный режим почвы и урожайность хлопчатника // Технические науки в России и за рубежом : материалы VI Междунар. науч. конф. (г. Москва, ноябрь **2016** г.). — Москва : Буки-Веди, 2016. — С. 78-80. URL: <https://moluch.ru/conf/tech/archive/228/11004/>
9. Усманов С., Идрисов Д.А., Елешев Р.Е., Махмудов Р.У., Калкабаева А.М. Восстановление плодородия почв, защита и питание растений. Стратегическая политика ТОО Агропромышленный концерн «Сункар» в решении проблем. – Алматы: ТОО РПИК «Даур», **2003**. - 404 с.

References

1. Beqzod Od. Ibragimov. FACTORS INFLUENCING THE GROWTH AND DEVELOPMENT OF COTTON. Universe: technical sciences: electron. scientific magazine **2020**. No. 8(77). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/10604> (In Russ.).
2. Usmanov S., Omarova G. T., Ramazanov E. N., Baibachshayeva Sh., Tolkyin B., Mahmudov R. U., Usmanov H. S. The study receiving the active substance and its microbiological effectiveness for seed treatment of cotton on the basis of monometilol urea and cobalt phytocompound // Chemical journal of Kazakhstan. - **2019**. – № 1. – P. 85-94. <https://chemjournal.kz/index.php/journal/article/view/151> (in Russ)
3. Patent RK2920. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Omarova G.T., Ramazanov E.N., Tolkyin B., **2018**.

4. Patent RK2919. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Omarova G.T., Kabyzbek K., Usmanov H.S., **2018**.
5. Patent RK3598. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Omarova G.T., Ramazanova E.N., Tolkyun B., Zulpanova G.K., Usmanov A.S., **2019**.
6. Patent RK3597. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Omarova G.T., Baibashchaeva Sh., Usmanov H.U., Makhmudov R.U., **2019**.
7. Patent RK4824. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Omarova G.T., Baibashchaeva Sh., Makhmudov R.U., Zulpanova G.K., Usmanov H.S., **2019**.
8. Kuliyeu K. Influence of fertilizers on the nutritious mode of soil and productivity of the cotton Technical Sciences in Russia and abroad : materials of the VI International Scientific Conference (Moscow, November 2016). — Moscow : Buki-Vedi, **2016**. — pp. 78-80. URL: <https://moluch.ru/conf/tech/archive/228/11004/> (in Russ)
9. Usmanov S., Idrisov D.A., Eleshev R.E., Makhmudov R.U., Kalkabaeva A.M. Restoration of soil fertility, protection and nutrition of plants. Strategic policy of LLP Agro-industrial concern "Sunkar" in solving problems. - Almaty: LLP RPIK "Daur", **2003**. - 404 p. (in Russ)

SYNTHESIS AND LUMINESCENCE OF CERIUM DOPED $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$

Y.A. Zholdas^{1*}, A.K. Bolatov¹, A.B. Kuznetsov², K.A. Kokh^{2,3},
B.M. Uralbekov^{1,4}, A.E. Kokh²

¹Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis,
Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Novosibirsk, Russia

³Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

⁴EcoRadSM LLP, Almaty, Kazakhstan

E-mail: yerassylzholdas1996@gmail.com

Abstract. *Introduction.* The rare-earth borate compounds are widely used in various fields of science and technology as solid-state lasers, LEDs, and plasma panels. Development of blue emitting phosphors typically involves doping with cerium ions various matrices, exhibiting high photoluminescence quantum yields for LEDs. However, the main problem of such compounds, in addition to the concentration quenching, is the presence in the matrix of both the trivalent Ce^{3+} and tetravalent Ce^{4+} states of cerium ions. *The goal.* Study of the luminescent properties of the new $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ compound. *Experimental.* New phosphors based on complex borate $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ doped with cerium ions have been obtained by the solid-phase synthesis. The mixture of the starting materials after grinding in an agate mortar has been calcined at 700°C in a platinum crucible for 12 hours. The calcination temperature has been increased in steps of 50°C with re-ground of the mixture at each stage. The $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ sample has been annealed in hydrogen at 900°C for 8 hours. *Results and discussion.* The X-ray phase analysis has shown that the new compound crystallizes in the monoclinic space group $\text{P2}_1/\text{m}$. The calculated unit cell parameters for $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ are: $a = 9.2861(23) \text{ \AA}$, $b = 5.3654(6) \text{ \AA}$, $c = 6.5854(14) \text{ \AA}$, $V = 289.7(1) \text{ \AA}^3$. In the crystal structure of $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$, each B atom is connected to three O atoms, forming a BO_3 triangle. The planar groups $(\text{BO}_3)_3$ are distributed layer by layer in the plane. The Y atoms are surrounded by six oxygen atoms, forming an octahedral structure and occupying interlayer positions. Ce^{3+} ions in the crystal lattice mainly replace the Y^{+3} positions based on the similarity of the ionic radius and valency of Y^{+3} ($r = 0.90 \text{ \AA}$, CN = VI), Ce^{3+} ($r = 1.01 \text{ \AA}$, CN = VI). *Conclusion.* At a wavelength of 440 nm, the excitation spectrum exhibits one absorption band with the $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^5\text{D}_1$ energy transition, which corresponds to the excitation of the cerium ion from the ground state to the excited state. A decrease in the luminescence intensity of the $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ sample has been found for 3 hours after its annealing.

Key words: borates, $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$, crystal structure, doping, luminescent material

Citation: Y.A. Zholdas, A.K. Bolatov, A.B. Kuznetsov, K.A. Kokh, B.M. Uralbekov, A.E. Kokh. Synthesis and luminescence of cerium doped $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$. *Chem. J. Kaz.*, 2022,4(80), 58-68. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.94>

<i>Zholdas Yerassyl Aidosuly</i>	<i>3rd year PhD student, E-mail: yerassylzholdas1996@gmail.com</i>
<i>Bolatov Asset Kuanyshevich</i>	<i>PhD, E-mail: assetbolatov@gmail.com</i>
<i>Kuznetsov Artem Borisovich</i>	<i>Research Scientist, E-mail: ku.artemy@igm.nsc.ru</i>
<i>Kokh Konstantin Aleksandrovich</i>	<i>Candidate of Geologo-Mineralogical Sciences, Senior Lecturer, E-mail: k.kokh@g.nsu.ru</i>
<i>Uralbekov Bolat Muratovich</i>	<i>Professor, E-mail: Bolat.Uralbekov@kaznu.kz</i>
<i>Kokh Aleksandr Egorovich</i>	<i>Doctor of Technical Sciences, E-mail: a.e.kokh@gmail.com</i>

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦЕРИЯ $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$

Е.А. Жолдас^{1}, А.К. Болатов¹, А.Б. Кузнецов², К.А. Кох^{2,3}, Б.М. Уралбеков^{1,4}, А.Е. Кох²*

¹*Центр физико-химических методов исследования и анализа,*

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²*Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева, Новосибирск, Россия*

³*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

⁴*ТОО “ЕcoRadSM”, Алматы, Казахстан*

E-mail: yerassylzholdas1996@gmail.com

Резюме. *Введение.* Соединения редкоземельных боратов широко используются в различных сферах науки и техники в качестве твердотельных лазеров, светодиодов и плазменных панелей. Разработка люминофоров с излучением синего цвета, как правило, включает легирование ионами церия различных матриц, демонстрирующих высокие квантовые выходы фотолюминесценции для светодиодов. Однако главной проблемой таких соединений, помимо концентрационного тушения, является присутствие в матрице одновременно трехвалентного Ce^{3+} и четырехвалентного Ce^{4+} состояний ионов церия. *Цель.* Изучение люминесцентных свойств нового соединения $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$. *Методология.* Методом твердофазного синтеза получены новые люминофоры на основе сложного бората $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$, легированные ионами церия. Смесь исходных материалов после измельчения в агатовой ступке прокаливалась при 700°C в платиновом тигле в течение 12 часов. Температура прокаливания повышалась с шагом 50°C с перешихтовкой смеси на каждом этапе. Образец $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ отжигали в среде водорода при 900°C в течение 8 часов. *Результаты и обсуждения.* Методом рентгенофазового анализа показано, что новое соединение кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $\text{P2}_1/\text{m}$. Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки для $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ составляют: $a = 9.2861(23) \text{ \AA}$, $b = 5.3654(6) \text{ \AA}$, $c = 6.5854(14) \text{ \AA}$, $V = 289.7(1) \text{ \AA}^3$. В кристаллической структуре $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ каждый атом В соединен с тремя атомами О, образуя треугольник BO_3 . Плоские группы $(\text{BO}_3)_3$ распределены послойно в плоскости. Атомы Y окружены шестью атомами кислорода, образуя октаэдрическую структуру и занимая межслоевые позиции. Ионы Ce^{3+} в кристаллической решетке преимущественно замещают позиции Y^{+3} на основе сходности ионного радиуса и валентности Y^{3+} ($r = 0.90 \text{ \AA}$, CN = VI), Ce^{3+} ($r = 1.01 \text{ \AA}$, CN = VI). *Заключение.* При длине волны 440 nm в спектре возбуждения наблюдается одна полоса поглощения с энергетическим переходом ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^5\text{D}_1$, отвечающей возбуждению иона церия из основного состояния в возбужденное состояние. Обнаружено уменьшение интенсивности люминесценции образца $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ в течение 3 часов после его отжига.

Ключевые слова: бораты; $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$; кристаллическая структура; легирование; люминесцентный материал

<i>Жолдас Ерасыл Айдосұлы</i>	<i>докторант 3-курса</i>
<i>Болатов Асет Куанышевич</i>	<i>PhD</i>
<i>Кузнецов Артем Борисович</i>	<i>научный сотрудник</i>
<i>Кох Константин Александрович</i>	<i>кандидат геолого-минералогических наук, старший преподаватель</i>

*Уралбеков Болат Муратович**профессор*

*Кох Александр Егорович**доктор технических наук*

1. Введение

Соединения редкоземельных боратов широко используются в различных сферах науки и техники в качестве твердотельных лазеров, кристаллов нелинейной оптики, светодиодов и плазменных панелей [1–3]. Разработка люминофоров с излучением синего цвета, как правило, включает легирование ионами церия различных матриц, ($Y_3Al_5O_{12}:Ce$, $CsBaYb_6O_{12}:Ce$, $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce$ и $Sr_3Y_2Ge_3O_{12}:Ce$), демонстрирующих высокие квантовые выходы фотолюминесценции для светодиодов [4–7]. Однако главной проблемой таких соединений, помимо концентрационного тушения, является присутствие в матрице одновременно трехвалентного Ce^{3+} и четырехвалентного Ce^{4+} состояний ионов церия [8–9]. Такой переход может происходить как во время синтеза, так и в процессе работы люминофора, что обуславливает необходимость использования восстановительной атмосферы при синтезе и церий содержащих люминофоров [10–11]. Таким образом, изучение люминесцентных свойств церий содержащих люминесцентных соединений представляется актуальной задачей ввиду необходимости стабилизации его в трехвалентном состоянии в различных структурах, в том числе боратных [12].

Среди перспективных кандидатов для таких соединений могут выступать бораты, которые, в зависимости от катионов металлов, расположения и плотности анионных групп В-О, способны образовывать большое количество разнообразных структур. Так, например, в системе $R_2O_3-MeO-M_2O-B_2O_3$ (где М – щелочной металл, Ме – щелочноземельный металл, R – редкоземельный металл) существует ряд боратных соединений, характеризующихся структурными и оптическими особенностями, позволяющими предполагать их успешное применение в качестве люминофоров. Варьирование матриц в этой системе позволяет контролировать интенсивность пиков излучения и их положение, что предполагает огромный потенциал материалов с общей формулой $MMeR(BO_3)_2$, например, $NaBaR(BO_3)_2$, $KCaR(BO_3)_2$, $KSrR(BO_3)_2$. Для всех этих ортоборатов можно отметить наличие слоистой кристаллической структуры, которая обеспечивает оптимальные расстояния между люминесцентными центрами. Кроме того, относительно низкая температура синтеза, а также физическая и химическая стабильность делают эти бораты перспективными кандидатами для новых люминесцентных материалов при изготовлении светодиодов и плазменных панелей [13–15].

В связи с этим, целью данного исследования являлись высокотемпературный твердофазный синтез нового сложного бората $KSrY(BO_3)_2$ легированного ионами церия Ce^{3+} , а также изучение влияния соотношения Ce^{3+}/Ce^{4+} на фотолюминесцентные свойства.

2. Эксперимент

2.1 Подготовка образцов

Соединения $\text{KSrY}_{1-x}(\text{BO}_3)_2 \cdot x\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0.02, 0.05, 0.07$) были синтезированы двухстадийной высокотемпературной твердофазной реакцией. Стехиометрические количества исходных материалов K_2CO_3 (99.9 %), SrCO_3 (99.9 %), Y_2O_3 (99.9 %) H_3BO_3 (99.5 %) и CeO_2 (99.9 %) (все реагенты ХимКрафт, Россия) были взвешены на аналитических весах, перемешаны и тщательно измельчены в агатовой ступке. После смесь в платиновом тигеле прокаливалась при 700°C в течение 12 ч, далее, температура прокалывания повышалась с шагом 50°C с перешихтовкой смеси на каждом этапе.

Образец состава $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2 \cdot 0.05\text{Ce}^{3+}$ помещали в проточный кварцевый реактор с наружным (24 мм) и внутренним (19 мм) диаметрами, в котором в качестве источника газа водорода служил генератор водорода. Скорость потока водорода в кварцевом реакторе составляла 15 л/ч. Нагревание проводили в центре кварцевого реактора при температуре 900°C в течение 8 часов. Контроль температуры образца осуществляли с помощью термопары типа S, введенной непосредственно в объем реактора.

2.2 Исследование и описание образцов

Фазовый анализ полученных соединений был определен методом рентгеновской дифракции на порошке с использованием дифрактометра Miniflex 600 (Япония) с $\text{CuK}\alpha$ излучением, с диапазоном сканирования от 3° до 90° , шаг сканирования $0.02^\circ/\text{шаг}$. Уточнение по методу Le Bail проводили для получения параметров элементарной ячейки с использованием пакета программ GSAS-II [16]. Спектры фотолюминесценции (PL) и возбуждения (PLE) были получены с использованием спектрофлуориметра с ксеноновой лампой SOLAR CM 2203 (Беларусь). Пределы $\Delta\lambda$ допускаемой абсолютной погрешности спектрофлуориметра заданной длины монохроматоров возбуждения и люминесценции – ± 1.0 нм.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Кристаллическая структура

Рентгеновские дифрактограммы (рисунок 1) полученных образцов сравнивали с расчетной дифрактограммой $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ [17]. Согласно полученным данным, полученные смеси изоструктурны $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ и кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой $\text{P2}_1/\text{m}$. Результаты показывают, что ионы Ce^{3+} с концентрациями 0.02 и 0.05 успешно внедряются в решетку $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$, кристаллическая структура существенно не изменяется. Наиболее заметный сдвиг отмечается для дифракционных пиков в диапазоне $2\theta = 19.5 - 20.5^\circ$, которые постепенно смещаются в сторону меньших углов по мере увеличения концентрации ионов Ce^{3+} . При внедрении ионов Ce^{3+} объем элементарной ячейки увеличивается, указывая на то, что ионы Ce^{3+} занимают меньшие катионные позиции в решетке. Ионы Ce^{3+} в кристаллической решетке

преимущественно замещают позиции Y^{3+} на основе сходности ионного радиуса и валентности Y^{3+} ($r = 0.90 \text{ \AA}$, CN = VI), Ce^{3+} ($r = 1.01 \text{ \AA}$, CN = VI), K^+ ($r = 1.38 \text{ \AA}$, CN = VI) и Sr^{2+} ($r = 1.18 \text{ \AA}$, CN = VI). [18]. При легировании боратной матрицы ионами церия в концентрации 0.07, на рентгеновской дифрактограмме можно заметить появление незначительных пиков в интервале $2\theta = 34 - 35^\circ$, что связано с образованием примесной фазы $KSr_4(BO_3)_3$. Рентгенограммы $KSrY(BO_3)_2:0.05Ce^{3+}$, уточнённые с помощью программы GSAS-II представлены на рисунке 2. Видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетной рентгенограммой, что также подтверждает изоструктурность с $KSrY(BO_3)_2$.

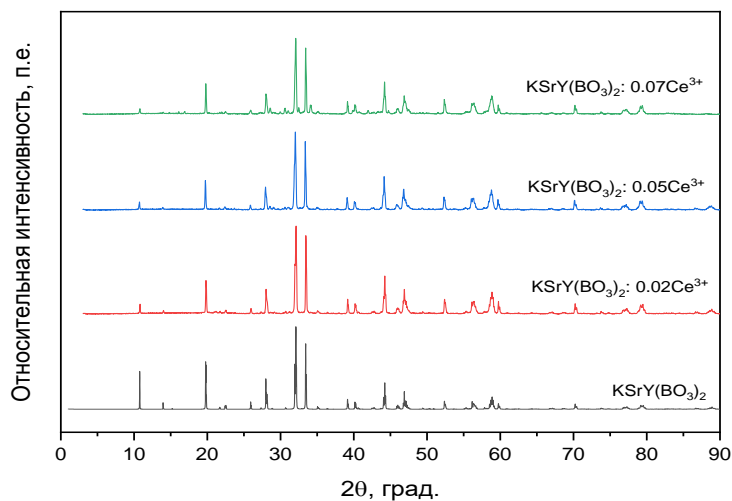


Рисунок 1 – Рентгенограммы порошков: $KSrY(BO_3)_2$, $KSrY(BO_3)_2:0.02Ce^{3+}$, $KSrY(BO_3)_2:0.05Ce^{3+}$ и $KSrY(BO_3)_2:0.07Ce^{3+}$

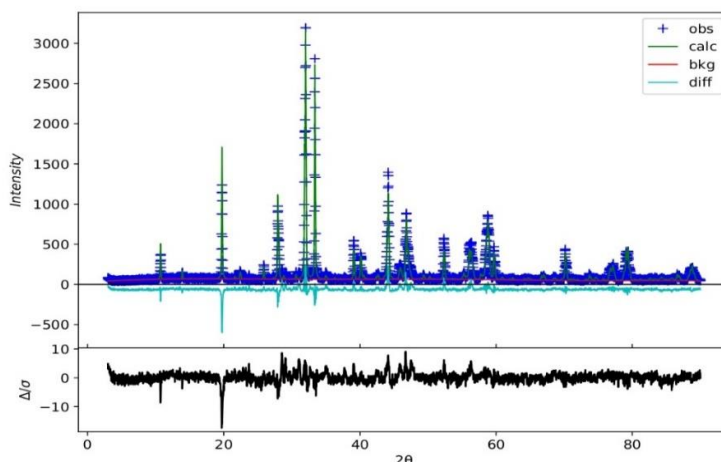


Рисунок 2 – Экспериментальная (синяя) и рассчитанная (зеленая) рентгенограммы и их разностный профиль (голубой) для рентгенограммы $KSrY(BO_3)_2:0.05Ce^{3+}$ по методу Le Bail с использованием программы GSAS-II

В кристаллической структуре $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ каждый атом В соединен с тремя атомами О, образуя треугольник BO_3 . Плоские группы $(\text{BO}_3)_3$ распределены послойно в плоскости. Атомы Y окружены шестью атомами кислорода, образуя октаэдрическую структуру и занимая межслоевые позиции. Рядом с боратным слоем внедряются один слой атомов К и один слой атомов Sr. Рассчитанные параметры элементарной ячейки образца $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$, с уточнением по Le Bail, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$

	$\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$	$\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$
Кристаллическая система	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/m$	$P2_1/m$
Параметры ячейки, Å	$a = 9.2743(3)$ $b = 5.35919(12)$ $c = 6.5749(2)$	$a = 9.2861(23)$ $b = 5.3654(6)$ $c = 6.5854(14)$
Объем ячейки $V, \text{Å}^3$	289.386(14)	289.7(1)

3.2 Люминесцентные свойства

Для изучения люминесцентных свойств была выбрана промежуточная концентрация церия 0.05 ввиду отсутствия побочных фаз согласно результатам рентгенофазового анализа. На спектре возбуждения соединения $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ при длине волны 440 нм. наблюдается широкая полоса поглощения при 342 нм, отвечающей возбуждению иона церия из основного состояния $^2F_{7/2}$ в возбужденное состояние 5D_1 .

На рисунке 3 представлен спектр люминесценции $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ при длине волны 342 нм, который обусловлен электронными переходами от возбужденного состояния 5D_1 в основное состояние $^2F_{7/2}$, что также отвечает испусканию синего цвета. В спектре люминесценции наблюдается одна широкая полоса с максимумом при 440 нм. Люминесцентное поведение соединения $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ после восстановления регистрировали в течение 360 мин для оценки стабильности степени окисления церия (+3). Как показано на рисунке 5, интенсивность люминесценции снижается с течением времени.

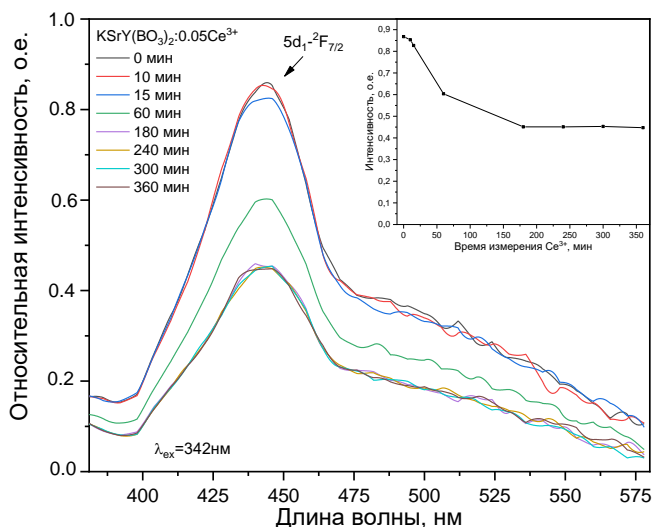


Рисунок 3 – Зависимость люминесценции от времени при длине волны 342 нм для $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$. На вставке показана зависимость интенсивности люминесценции Ce^{3+} от времени измерения

Представлен результат кинетики окисления ионов церия (вставка, рисунок 3). Видно, что в течение первых 3 часов наблюдается сильное уменьшение интенсивности люминесценции ионов Ce^{3+} . После 3 часов уменьшение интенсивности люминесцентного испускания не наблюдалось, таким образом можно оценить долю (~50 %) окислённого иона церия как отношение значений начальной и конечной интенсивности пика, отнесенного к энергетическому переходу $5D_1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$. Возможное уменьшение интенсивности люминесцентного свечения связано с окислением церия в приповерхностных слоях порошка и/или с наличием разных кристаллографических позиций церия и возможностью окисления ионов в одной из них.

4. Заключение

Методом твердофазного анализа были успешно синтезированы новые люминесцентные материалы $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$, легированные ионами церия:

– Рассчитаны параметры кристаллической решетки для соединения $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$, которое кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/m$.

– Изучение люминесцентных свойств соединения $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ показало наличие широкой полосы возбуждения от 300 до 390 нм в спектре возбуждения.

– Наличие пиков характерных для иона церия от 400 до 575 нм в спектре люминесценции подтверждает внедрение ионов церия в структуру $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$.

Финансирование: Работа была выполнена за счет грантового финансирования научных исследований Министерства образования и науки Республики Казахстан по теме: ИРН АР08855427 Кристаллохимический дизайн новых люминофоров на основе боратов щелочно-редкоземельных элементов и государственного задания ИГМ СО РАН.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов между авторами, требующего раскрытия в данной статье.

ЦЕРИЙ ИОНДАРЫМЕН ЛЕГИРЛЕНГЕН $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ СИНТЕЗИ ЖӘНЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯСЫ

Е.А. Жолдас^{1*}, А.К. Болатов¹, А.Б. Кузнецов², К.А. Кох^{2,3}, Б.М. Уралбеков^{1,4}, А.Е. Кох²

¹Физика-химиялық талдау және зерттеу орталығы, әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

²В.С. Соболев атындағы геология және минералогия институты, Новосибирск, Ресей

³Новосибирск мемлекеттік университеті, Новосибирск, Ресей

⁴“EcoRadSM” ЖШС, Алматы, Қазақстан

E-mail: yerassylzholdas1996@gmail.com

Түйіндеме. *Кіріспе.* сирек жер бораттар ғылым мен техниканың әртүрлі салаларында қатты денелі лазерлер, жарықдиодтар және плазмалық панельдер ретінде кеңінен қолданылады. Көк түс шығаратын люминофорлардың дамуы, әдетте, жарықдиодты шамдар үшін жоғары фотолюминесценция кванттық шығымдылығын көрсететін әртүрлі матрицаларды церий иондарымен легирлеуді қамтиды. Алайда, мұндай қосылыстардың негізгі мәселесі, концентрациялық сөну эффектісінен басқа, матрицада церий иондарының үш валентті Ce^{3+} және төрт валентті Ce^{4+} күйлерінің болуы болып табылады. *Жұмыс мақсаты.* Жаңа $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ қосылысының люминесценттік қасиеттерін зерттеу. *Әдістер.* Церий иондарымен легирленген $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ борат негізіндегі жаңа люминофорлар қаттыфазалы синтез арқылы алынды. Бастапқы материалдардың қоспасы ағат ерітіндісінде ұнтақталғаннан кейін 12 сағат ішінде платина тигелінде 700°C температурада қыздырылды. Әр кезеңде температураны 50°C -қа дейін көтеру арқылы қоспа қайта үгітілді. $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ қосылысы сутегі атмосферасында 900°C кезінде 8 сағат бойы ұсталды. *Нәтижелер мен талқылау.* Рентгенфазалық талдау кезінде жаңа қосылыс моноклинді $P2_1/m$ кеңістік тобында кристалданатынын көрсетті. $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ үшін бірлік ұяшық параметрлерінің есептелген мәндері: $a = 9.2861(23) \text{ \AA}$, $b = 5.3654(6) \text{ \AA}$, $c = 6.5854(14) \text{ \AA}$, $V = 289.7(1) \text{ \AA}^3$. $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ кристалдық құрылымында әрбір В атомы үш О атомымен байланысып, BO_3 үшбұрышын құрайды. Жазық топтар $(\text{BO}_3)_3$ жазықтықта қабат-қабат тарала орналасқан. Y атомдары алты оттегі атомымен қоршалған, октаэдрлік құрылымды құрайды және қабат аралық позицияларды алады. Кристалдық тордағы Ce^{3+} иондары Y^{3+} ($r = 0.90 \text{ \AA}$, CN = VI), Ce^{3+} ($r = 1.01 \text{ \AA}$, CN = VI) иондық радиусы мен валенттілігінің ұқсастығы негізінде Y^{3+} позицияларын алмастырады. *Қорытынды.* Толқын ұзындығы 440 нм кезінде козу спектрінде церий ионының негізгі күйден қозған күйге өтуіне жауап беретін ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^3\text{D}_1$ энергетикалық ауысуымен бір жұтылу жолағы байқалады. Сутегі атмосферасында қыздырылған $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ үлгісінің 3 сағаттан кейін люминесценция қарқындылығының төмендеуі анықталды.

Түйін сөздер: бораттар, $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$, кристалдық құрылым, легирлеу, люминесцентті материал

Жолдас Ерасыл Айдосұлы	3-курс докторанты
Болатов Асет Куанышев	PhD
Кузнецов Артем Борисович	ғылыми қызметкер
Кох Константин Александрович	геология-минералогия ғылымдар кандидаты, аға оқытушы
Уралбеков Болат Муратович	профессор
Кох Александр Егорович	техникалық ғылымдар докторы

Список литературы

- Xia Z., Zhuang J., Liao L. Novel red-emitting $\text{Ba}_2\text{Tb}(\text{BO}_3)_2\text{Cl}:\text{Eu}$ phosphor with efficient energy transfer for potential application in white light-emitting diodes. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, No.13, 7202–7209. <https://doi.org/10.1021/ic300401z>.
- Wang D.Y., Chen T.M., Cheng B.M. Host sensitization of Tb^{3+} ions in tribarium lanthanide borates $\text{Ba}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$ (Ln = Lu and Gd). *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, No.5, 2961–2965. <https://doi.org/10.1021/ic202241h>.
- Wu Y., Ding D., Pan S., Yang F., Ren G. Luminescence characteristics of Ce^{3+} -doped $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{BO}_3$ solid solution single crystals grown by Czochralski method. *Opt. Mater.*, **2011**, *33*, No.4, 655–659. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.11.024>.
- George N.C., Denault K.A., Seshadri R. Phosphors for solid-state white lighting. *Annu. Rev. Mater.*, **2013**, *43*, No.-, 481–501. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-073012-125702>.
- Bachmann V., Ronda C., Meijerink A. Temperature quenching of yellow Ce^{3+} luminescence in YAG:Ce. *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, No.10, 2077–2084. <https://doi.org/10.1021/cm8030768>.
- Sharma S.K., Lin Y.C., Carrasco I., Tingberg T., Bettinelli M., Karlsson M. Weak thermal quenching of the luminescence in the $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ garnet phosphor. *J. Mater. Chem.*, **2018**, *6*, No.33, 8923–8933. <https://doi.org/10.1039/c8tc02907e>.
- Yuanhong L., Weidong Z., Yunsheng H., Wengui G., Improved photoluminescence of green-emitting phosphor $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ for white light emitting diodes. *J. Rare Earths.*, **2010**, *28*, No.2, 181–184. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60076-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60076-4).
- Gökçe M., Burgaz G., Gökçe A.G. Cerium doped glasses containing reducing agent for enhanced luminescence. *J. Lumin.*, **2020**, *222*, No.-, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117175>.
- Eagleman Y., Weber M., Chaudhry A., Derenzo S. Luminescence study of cerium-doped $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$: Effects due to trivalent and tetravalent cerium and oxygen vacancies. *J. Lumin.*, **2012**, *132*, No.11, 2889–2896. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.06.002>.
- Wang L., Zhuang L., Xin H., Huang Y., Wang D. Semi-Quantitative Estimation of $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ Ratio in YAG:Ce³⁺ Phosphor under Different Sintering Atmosphere. *Open J. Inorg. Chem.*, **2015**, *05*, No.1, 12–18. <https://doi.org/10.4236/ojic.2015.51003>.
- Li T., Li P., Wang Z., Xu S., Bai Q., Yang Z. Coexistence phenomenon of Ce^{3+} - Ce^{4+} and Eu^{2+} - Eu^{3+} in Ce/Eu co-doped $\text{LiBaB}_9\text{O}_{15}$ phosphor: Luminescence and energy transfer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, No.5, 4131–4138. <https://doi.org/10.1039/c6cp07494d>.
- Génois R., Jobic S., Ouvrard G., Massuyeau F., Gautier R. The crucial impact of cerium reduction on photoluminescence. *Appl. Mater. Today.*, **2020**, *20*, No.3, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100643>.
- Chen X., Zhang F., Shi Y., Sun Y., Yang Z., Pan S. $\text{MBaYB}_6\text{O}_{12}$ (M = Rb, Cs): Two new rare-earth borates with large birefringence and short ultraviolet cutoff edges. *Dalt. Trans.*, **2018**, *47*, No.3, 750–757. <https://doi.org/10.1039/c7dt04223j>.
- Kuznetsov A.B., Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Kaneva V., Uralbekov B., Svetlichnyi V.A., Kokh A.E. Synthesis and growth of new rare earth borates $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ (R = La, Pr and Nd). *J. Solid State Chem.*, **2020**, *282*, No.-, 121091. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121091>.
- Uralbekov B., Shevchenko V., Kuznetsov A., Kokh A., Kononova N., Bolatov A., Kokh K. Novel compounds in the $\text{MMeR}(\text{BO}_3)_2$ borate family (M = alkali metal, Me = alkaline earth metal, R = rare-earth element): Syntheses, crystal structures and luminescent properties. *J. Lumin.*, **2019**, *216*, No.116712, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116712>.
- Toby B.H., Von Dreele R.B., GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *J. Appl. Crystallogr.*, **2013**, *46*, 544–549.

<https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>.

17. Kokh A.E., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Seryotkin Y. V., Bolatov A.K., Abdullin K.A., Uralbekov B.M., Burkitbayev M. Syntheses, crystal structure and luminescence properties of the novel isostructural $\text{KSR}(\text{BO}_3)_2$ with $\text{R} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Tb}$. *J. Alloys Compd.*, **2017**, 711, 440–445. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.322>.

18. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A.*, **1976**, 32, 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.

References

1. Xia Z., Zhuang J., Liao L. Novel red-emitting $\text{Ba}_2\text{Tb}(\text{BO}_3)_2\text{Cl}:\text{Eu}$ phosphor with efficient energy transfer for potential application in white light-emitting diodes. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, No.13, 7202–7209. <https://doi.org/10.1021/ic300401z>.
2. Wang D.Y., Chen T.M., Cheng B.M. Host sensitization of Tb^{3+} ions in tribarium lanthanide borates $\text{Ba}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Lu}$ and Gd). *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, No.5, 2961–2965. <https://doi.org/10.1021/ic202241h>.
3. Wu Y., Ding D., Pan S., Yang F., Ren G. Luminescence characteristics of Ce^{3+} -doped $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{BO}_3$ solid solution single crystals grown by Czochralski method. *Opt. Mater.*, **2011**, 33, No.4, 655–659. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.11.024>.
4. George N.C., Denault K.A., Seshadri R. Phosphors for solid-state white lighting, *Annu. Rev. Mater.*, **2013**, 43, No.-, 481–501. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-073012-125702>.
5. Bachmann V., Ronda C., Meijerink A. Temperature quenching of yellow Ce^{3+} luminescence in $\text{YAG}:\text{Ce}$. *Chem. Mater.*, **2009**, 21, No.10, 2077–2084. <https://doi.org/10.1021/cm8030768>.
6. Sharma S.K., Lin Y.C., Carrasco I., Tingberg T., Bettinelli M., Karlsson M. Weak thermal quenching of the luminescence in the $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ garnet phosphor. *J. Mater. Chem.*, **2018**, 6, No.33, 8923–8933. <https://doi.org/10.1039/c8tc02907e>.
7. Yuanhong L., Weidong Z., Yunsheng H., Wengui G., Improved photoluminescence of green-emitting phosphor $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ for white light emitting diodes. *J. Rare Earths.*, **2010**, 28, No.2, 181–184. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60076-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60076-4).
8. Gökçe M., Burgaz G., Gökçe A.G. Cerium doped glasses containing reducing agent for enhanced luminescence. *J. Lumin.*, **2020**, 222, No.-, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117175>.
9. Eagleman Y., Weber M., Chaudhry A., Derenzo S. Luminescence study of cerium-doped $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$: Effects due to trivalent and tetravalent cerium and oxygen vacancies. *J. Lumin.*, **2012**, 132, No.11, 2889–2896. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.06.002>.
10. Wang L., Zhuang L., Xin H., Huang Y., Wang D. Semi-Quantitative Estimation of $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ Ratio in $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ Phosphor under Different Sintering Atmosphere. *Open J. Inorg. Chem.*, **2015**, 05, No.1, 12–18. <https://doi.org/10.4236/ojic.2015.51003>.
11. Li T., Li P., Wang Z., Xu S., Bai Q., Yang Z. Coexistence phenomenon of Ce^{3+} - Ce^{4+} and Eu^{2+} - Eu^{3+} in Ce/Eu co-doped $\text{LiBaB}_9\text{O}_{15}$ phosphor: Luminescence and energy transfer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, No.5, 4131–4138. <https://doi.org/10.1039/c6cp07494d>.
12. Génois R., Jobic S., Ouvrard G., Massuyeau F., Gautier R. The crucial impact of cerium reduction on photoluminescence. *Appl. Mater. Today.*, **2020**, 20, No.3, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100643>.
13. Chen X., Zhang F., Shi Y., Sun Y., Yang Z., Pan S. $\text{MBaYB}_6\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$): Two new rare-earth borates with large birefringence and short ultraviolet cutoff edges. *Dalt. Trans.*, **2018**, 47, No.3, 750–757. <https://doi.org/10.1039/c7dt04223j>.
14. Kuznetsov A.B., Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Kaneva V., Uralbekov B., Svetlichnyi V.A., Kokh A.E. Synthesis and growth of new rare earth borates $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$ and Nd). *J. Solid State Chem.*, **2020**, 282, No.-, 121091. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121091>.
15. Uralbekov B., Shevchenko V., Kuznetsov A., Kokh A., Kononova N., Bolatov A., Kokh K. Novel compounds in the $\text{MMeR}(\text{BO}_3)_2$ borate family ($\text{M} = \text{alkali metal}, \text{Me} = \text{alkaline earth metal}, \text{R} = \text{rare-earth element}$): Syntheses, crystal structures and luminescent properties. *J. Lumin.*, **2019**, 216, No.116712, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116712>.
16. Toby B.H., Von Dreele R.B., GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *J. Appl. Crystallogr.*, **2013**, 46, 544–549.

<https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>.

17. Kokh A.E., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Seryotkin Y. V., Bolatov A.K., Abdullin K.A., Uralbekov B.M., Burkitbayev M. Syntheses, crystal structure and luminescence properties of the novel isostructural $\text{KSrR}(\text{BO}_3)_2$ with $\text{R} = \text{Y, Yb, Tb}$. *J. Alloys Compd.*, **2017**, 711, 440–445. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.322>.

18. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A.*, **1976**, 32, 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.

STUDY OF THE INHIBITORY PROPERTIES OF SODIUM TRIPOLYPHOSPHATE IN THE “OIMASH SALT-H₂O-NaTPP” SYSTEM

*R.A. Kaiynbayeva**, *G.Sh. Sultanbayeva*, *N.N. Kozhabekova*, *A.K. Shakirova*,
R.M. Chernyakova, *U.Zh. Dzhussipbekov*

A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Kazakhstan
E-mail: raushan_1972@mail.ru

Abstract. *Introduction.* Water inhibitors should be used to prevent corrosion of the pipelines and heat exchangers. The phosphorus containing compounds include phosphates, polyphosphate, thiophosphates, pyrophosphates, phosphonates, etc., as the corrosion inhibitors. They are anode inhibitors and, when used on a metal surface, form soluble compounds of oxides, hydroxides and salts, which slow corrosion. *The goal of the work.* Study the influence of sodium tripolyphosphate concentration on the corrosive aggressiveness in the “Oimash salt – H₂O –NaTPP” system, depending on the type of waters used. *Methods.* The studies have been carried out by the gravimetric method at the room temperature. *Results and discussion:* It follows from the obtained results that in the marine water with the addition of NaTPP in concentrations from 20 to 100 mg/l within each of the studied concentrations of the Oimash salt, the corrosion rate V_{corr} decreases as compared with the control experiment ($V_{\text{corr}} = 0.762$ mm/year). The results have shown that an increase in the Oimash salt concentration up to 30% in the “Oimash–H₂O–NaTPP” salt system leads to an increase in the solution density from 1.090 g/cm³ up to 1.165 g/cm³, and the corrosion rate of steel is reduced intensively. At sodium tripolyphosphate concentrations of up to 250 mg/l, V_{corr} decreases down to 125 mm/a and at specified C_{NaTPP} the protection level is 83.58%. The addition of NaTPP to the “Oimash Salt – Waste H₂O” system increases the corrosion rate of steel, while the corrosion rate of steel relative to the test experience decreases 0.118–0.165 mm/year. The highest protection (50.6%) is achieved at $C_{\text{NaTPP}} = 20$ mg/l. *Conclusions:* In the composite systems a high degree of protection is found in marine (83.58%) water. The marine water with the additives of Oimash salt and NaTPP can be used for the preparation of the composite fluids jamming.

Key words: Oimash salt, sea water, waste water, killing liquid, sodium tripolyphosphate, corrosion rate.

<i>Kaiynbayeva Raushan Alibekovna</i>	<i>Candidate of Tech. Sciences, e-mail: raushan_1972@mail.ru</i>
<i>Sultanbayeva GitaShamilyevna</i>	<i>Candidate of Tech. Sciences, e-mail: sultanbaeva@mail.ru</i>
<i>Kozhabekova Nazym Nurgudyrovna</i>	<i>Candidate of Chem. Sciences, e-mail: kojabekova@mail.ru</i>
<i>Shakirova Ainur Kyzymbekovna</i>	<i>Candidate of Chem. Sciences, e-mail: sh_ainura1029@mail.ru</i>

Citation: R.A. Kaiynbayeva, G.Sh. Sultanbayeva, N.N. Kozhabekova, A.K. Shakirova, R.M. Chernyakova, U.Zh. Dzhussipbekov. Study of the inhibitory properties of sodium tripolyphosphate in the “Oimash salt-H₂O- TPPN” system. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 4(80), 69-78. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.95>

<i>Chernyakova Raissa Michailovna</i>	<i>Doctor of Tech. Sciences, Professor, e-mail: chernyakova1947@mail.ru</i>
<i>Dzhussipbekov Umirzak Zhumassilovich</i>	<i>Corr. Member of the NAS of the RK, Professor, Doctor of Tech. Sciences, e-mail: jussipbekov@mail.ru</i>

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИПОЛИФОСФАТА НАТРИЯ В СИСТЕМЕ «СОЛЬ ОЙМАША - H₂O - ТПФН»

Р.А. Кайынбаева^{}, Г.Ш. Султанбаева, Н.Н. Кожабекова, А.К. Шакирова,
Р.М. Чернякова, У.Ж. Джусипбеков*

*АО Институт химических наук имени А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан
E-mail: raushan_1972@mail.ru*

Резюме. *Введение.* Технологические жидкости на основе концентрированных растворов неорганических солей, не содержащие твердых фаз, позволяют максимально снизить себестоимость и сохранить коллекторские свойства продуктивных пластов и оборудования. Изучение влияния различных факторов на выбор типа технологической жидкости без твердой фазы позволяет создать отечественное производство технологических жидкостей. Очень важным параметром при выборе жидкостей для промывки и ремонта скважины является коррозионная активность, для предотвращения которой следует применять обработку воды ингибиторами. Из фосфорсодержащих соединений в качестве ингибиторов коррозии используются фосфаты, полифосфаты, тиофосфаты, пиррофосфаты, фосфонаты и др. Которые относятся к анодным ингибиторам и при использовании на поверхности металла образуют труднорастворимые соединения оксидов, гидроксидов и солей, замедляющих коррозию. *Цель.* Изучить влияние концентрации триполифосфата натрия на коррозионную агрессивность в системе «Соль Оймаша – H₂O – ТПФНа» в зависимости от типа применяемых вод. *Методы.* Исследования проводились гравиметрическим методом при комнатной температуре. *Результаты и обсуждение:* Полученные результаты показали, что при увеличении концентрации соли Оймаша до 30% и ТПФНа в системе «Соль Оймаша – H₂O – ТПФНа» приводит к повышению плотности растворов от 1.090г/см³ до 1.165 г/см³ и интенсивно уменьшает скорость коррозии стали. При концентрациях триполифосфата натрия до 250 мг/л снижается V_{корр} до 125 мм/год и при указанных C_{соли} и C_{ТПФН} степень защиты Z равна 83.58%. Добавка ТПФНа в систему «Соль Оймаша – сточная H₂O» повышает скорость коррозии стали, при этом скорость коррозии стали относительно контрольного опыта уменьшается 0.118 - 0.165 мм/год. Наибольшая степень защиты (50.6 %) достигается при концентрации C_{ТПФН} = 20 мг/л. *Выводы:* Найдено, что в композиционных системах высокая степень защиты достигается в морской (83.58 %) воде. Морская вода с добавками соли Оймаша и ТПФНа может применяться для приготовления композиционных жидкостей глушения.

Ключевые слова: соль Оймаша, морская вода, сточная вода, смешанная вода, жидкость глушения, триполифосфат натрия, скорость коррозии

<i>Кайынбаева Раушан Алибековна</i>	<i>Канд.техн. наук, ведущий научный сотрудник</i>
<i>Султанбаева Гита Шамильевна</i>	<i>Канд.техн. наук; ведущий научный сотрудник</i>
<i>Кожабекова Назым Нурғұдыровна</i>	<i>Канд. хим. наук, научный сотрудник</i>
<i>Шакирова Айнуր Кызырбековна</i>	<i>Канд.хим. наук, ведущий научный сотрудник</i>
<i>Чернякова Раиса Михайловна</i>	<i>Доктор техн. наук, профессор</i>
<i>Джусипбеков Умирзак Жумасилович</i>	<i>член корр НАН РК, профессор, доктор техн.наук</i>

1. Введение

На современном этапе эксплуатации нефтяных месторождений возросло использование жидкостей глушения, применяемых при строительстве и ремонте скважин. В настоящее время наибольшее распространение в виде технологических жидкостей получили растворы кальция, натрия и калия. Технологические жидкости на основе концентрированных растворов неорганических солей, не содержащие твердых фаз, позволяют максимально снизить себестоимость и сохранить коллекторские свойства продуктивных пластов и оборудования. Изучение влияния различных факторов на выбор типа технологической жидкости без твердой фазы позволяет создать отечественное производство технологических жидкостей плотностью 1100-1200 кг/м³. При этом очень важным параметром при выборе жидкостей для промывки и ремонта скважины является коррозионная активность. Низкая коррозионная активность жидкостей для бурения и ремонта скважин позволяет избежать коррозии наземного и внутрискважинного оборудования. Коррозия, вызванная рассолом, возникает в результате электрохимических реакций, которые способствуют проводимости растворов.

В настоящее время в качестве реагента для приготовления жидкостей глушения широко используется раствор хлорида натрия (NaCl), применение которого обусловлено ее дешевизной и хорошей растворимостью в воде. Однако применение только растворов на основе хлорида натрия может привести к усилению коррозионных процессов.

Для предотвращения коррозии трубопроводов и теплообменных аппаратов следует применять обработку воды ингибиторами. Из фосфорсодержащих соединений в качестве ингибиторов коррозии используются тиофосфаты, пирофосфаты, фосфорамиды, фосфоновые кислоты, фосфонаты, диалкил- и диарилфосфаты. Фосфаты и полифосфаты также находят применение в качестве замедлителей коррозии стали в воде и рассолах. В качестве ингибиторов следует применять триполифосфат натрия, гексаметафосфат натрия, трехкомпонентную композицию (гексаметафосфат или триполифосфат натрия, сульфат цинка и бихромат калия), силикат натрия и др. [1]. Все фосфаты относятся к анодным ингибиторам – пленкообразователям, которые при использовании на поверхности металла образуют труднорастворимые соединения оксидов, гидроксидов и солей, замедляющих коррозию [2].

При использовании ингибиторов и защитных покрытий в системах оборотного водоснабжения следует предусматривать тщательную очистку теплообменных аппаратов и трубопроводов от отложений и обрастаний. В качестве ингибиторов следует применять триполифосфат натрия, гексаметафосфат натрия, трехкомпонентную композицию (гексаметафосфат или триполифосфат натрия, сульфат цинка и бихромат калия), силикат натрия и др. При использовании триполифосфата и гексаметафосфата натрия для создания защитной фосфатной пленки концентрация

ингибиторов в воде оборотной системы в течение 2-3 сут. должна приниматься 100 мг/л (в расчете на P_2O_5) в добавочной воде для поддержания фосфатной пленки - 7-15 мг/л по P_2O_5 . При этом скорость движения воды в теплообменных аппаратах должна быть не менее 0.3 м/с [3].

В работе [4] для ингибирования внутренней коррозии и солеобразования в оборотных системах использован состав, содержащий 90 – 100 (мг/л) триполифосфата натрия и 0.9 – 1.2 (мг/л) сульфата цинка. Авторами работ синтезированы полифосфаты натрия, модифицированные оксидом цинка и в лабораторных условиях показано, что в водах с повышенным содержанием сульфат-ионов (1000 мг/л) полифосфаты натрия-цинка ингибируют скорость коррозии латуни в диапазоне концентраций 5-40 мг P_2O_5 [5].

Известно, что большинство нефтепромыслов Казахстана испытывает дефицит пресной воды, в результате чего в технологических целях для приготовления жидкостей глушения используют пластовую и морскую воду, а также смесь морской и пластовой воды в соотношениях 2:1. Для пластовых и морских вод нефтяных месторождений характерна повышенная минерализация. В их состав входят: хлориды, кальция или гидрокарбоната натрия, незначительное количество сульфатов и др.

Связи с этим в работе было изучено совместное влияние различных типов воды и добавки триполифосфата натрия в качестве ингибиторов коррозии металлов в системе «Соль Оймаша – H_2O ».

2. Экспериментальная часть

Исследование коррозионной активности жидкостей глушения и методика оценки ингибирующих свойств растворов проведено гравиметрическим методом [6]. В качестве образцов использовали стальные пластинки (Ст3) размерами 28x48x1мм. Исследование проводили при комнатной температуре.

Ранее проведенные работ по выбору рабочих концентраций добавляемой технической соли Оймаша (месторождения Мангыстауский обл.) при приготовление жидкостей глушения, показали, что при добавке соли от 1 до 30% увеличивает скорость коррозии металла и повышает плотность раствора жидкостей глушения. Исходя из полученных результатов, в качестве рабочей концентрации соли Оймаша, при которой проводили дальнейшие испытания, была выбрана концентрация 30% (ρ -1.160 г/см³, $V_{кор}$ -0.198 мм/год).

3. Результаты и обсуждение

Полученные результаты исследований влияния концентрации солей ТПФNa на скорость коррозии стали в системе «Соль Оймаша – морская H_2O » с различными содержаниями соли Оймаша представлены рисунке 1.

Из полученных результатов следует, что в морской воде при добавке ТПФNa в концентрациях от 20 до 100 мг/л в пределах каждой из исследуемых концентраций соли Оймаша (рисунок 1, кривые а, б) снижается скорость коррозии $V_{\text{корр}}$ по сравнению с контрольным опытом ($V_{\text{корр}}=0.762\text{мм/год}$). Выявлено, что добавка раствора ТПФNa в коррозионную среду, содержащую 25 % соли Оймаша уменьшает $V_{\text{корр}}$ относительно контрольного опыта на 0112-0,344 мм/год. Для каждой из исследуемых концентраций соли повышение содержания ТПФNa а также уменьшает $V_{\text{корр}}$ и увеличивает степень защитного действия Z (от 14.48-46.27%).

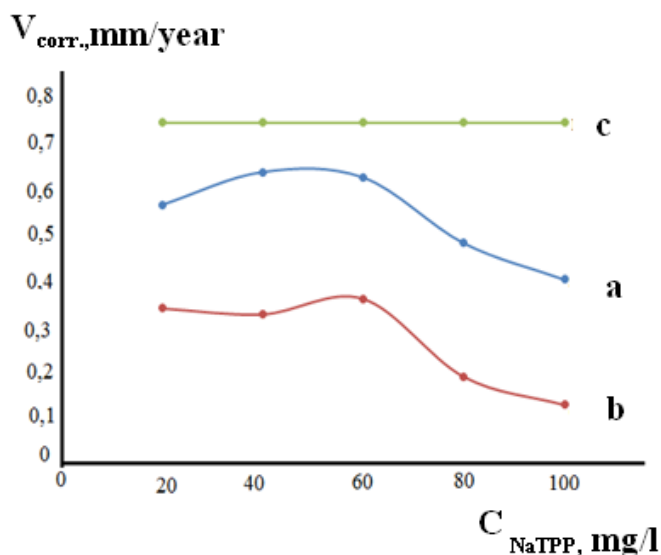


Рисунок 1 - Зависимость скорости коррозии от концентрации ТПФNa в морской воде:
 (а) – с добавкой 25 % соли Оймаша, (б) – с добавкой 30 % соли Оймаша,
 в - контроль без добавки ТПФNa

Положительный эффект достигается при увеличении концентрации соли Оймаша до 30% и концентрации $C_{\text{ТПФNa}}$ до 250 мг/л. Одновременное повышение концентрации соли Оймаша и ТПФNa повышает плотность растворов от 1.090г/см^3 до 1.165г/см^3 в системах и интенсивно уменьшает скорость коррозии стали. При концентрациях триполифосфата натрия до 250 мг/л $V_{\text{корр}}$ снижается до 0.125мм/год . $V_{\text{корр}}$ относительно контрольного опыта в 6,1 раза и повышает степень защиты Z при указанных $C_{\text{соли}}$ и $C_{\text{ТПФNa}}$ равна 83.58%. При этом система «соль Оймаша – $\text{H}_2\text{O}_{\text{морская}}$ – ТПФNa» характеризуется как малоагрессивная.

Влияние концентрации ТПФNa на скорость коррозии в системе «Соль Оймаша – сточная H_2O » с концентрацией соли Оймаша 25% показало, что добавка ТПФNa в диапазоне концентраций от 20 до 100мг/л в исследуемых

пределах повышает скорость коррозии стали, но значения скорости коррозии ниже чем в контрольном опыте без добавки ингибитора ($V_{\text{корр}}=0.282\text{мм/год}$) (рисунок 2). При этом скорость коррозии стали относительно контрольного опыта уменьшается 00,118-0,165 мм/год. Наибольшая степень защиты (50.6 %) достигается при концентрации $C_{\text{ТПФН}}=20\text{ мг/л}$. В сточной воде триполифосфат работает в области его низких концентраций.

В сточной воде значение плотности растворов повышается от 1.084 до 1.091 г/см³. Таким образом, введение ТПФНа независимо от его концентрации заметно уменьшает $V_{\text{корр}}$.

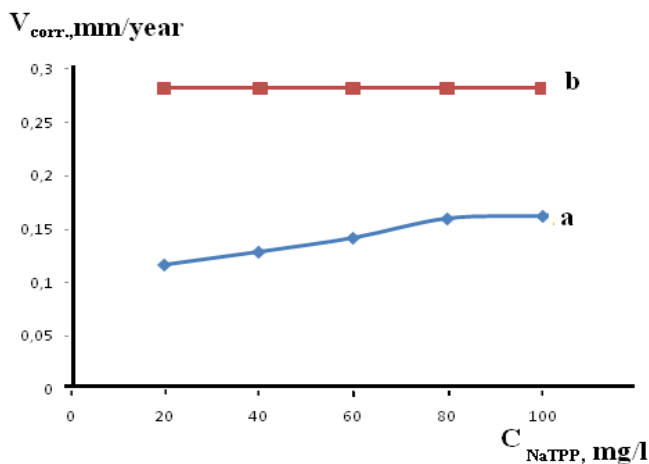


Рисунок 2 - Зависимость скорости коррозии от концентрации ТПФНа в сточной воде(а), в контрольном опыте без добавки ТПФНа(б)

Согласно данным рисунка 3 в смешанной воде ($C_{\text{соли}}=25\%$) плотность растворов для всех исследуемых концентраций ТПФНа меняется незначительно (1.180-1.182 г/см³) и близка к контрольному опыту (1.180 г/см³). Изменение скорости коррозии в зависимости от концентрации ТПФНа носит волнообразный характер, достигая минимума (0.117 и 0.112 мм/год) при $C_{\text{ТПФН}}$ равной 80 и 100 мг/л. При указанных концентрациях степень защиты составляет 70.36 и 71.74 %. Скорость коррозии при добавке 80 и 100 мг/л ТПФНа соответственно меньше на 0.278 и 0.283 мм/год, чем в контрольном опыте (0.395 мм/год).

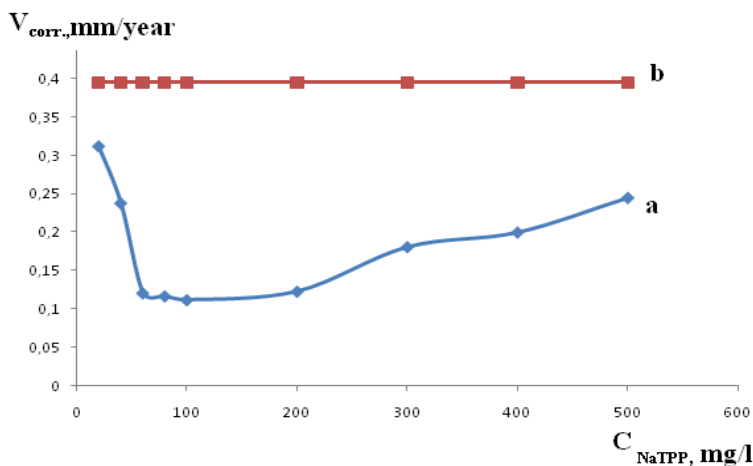


Рисунок 3 - Зависимость скорости коррозии от концентрации ТПФNa в системе «Соль Оймаша – смешанной H_2O – ТПФNa» (а), контроль в системе «Соль Оймаша – смешанная H_2O » (б)

Водно-солевая система характеризуется как слабоагрессивная ($V_{корр}$ в пределах 0,01-0,1мм/год). Следует отметить, что добавка ТПФNa в смешанную соледержащую воду снижает $V_{корр}$ в 1,3-3,5 раза по сравнению со $V_{корр}$ контрольного опыта (без ТПФNa).

Таблица – Оптимальные концентрации соли Оймаша и ТПФNa

Тип воды	$C_{соль}, \%$	$C_{ГМФNa}, \%$	Потеря массы, $\Delta m, \text{г}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$V_{корр}, \text{г/см}^2\text{-сут}$	$V_{корр}, \text{мм/год}$	Z, %
морская вода	30	250	0,0160	1,165	0,113	0,125	83,58
смешанная вода	25	100	0,0143	1,181	0,101	0,112	71,74
сточная вода	25	20	0,0238	1,084	0,106	0,117	50,60

Таким образом, установлено, что в исследуемых системах с оптимальными концентрациями соли Оймаша и ТПФNa высокая степень защиты достигается в морской (83,58 %) воде. ТПФNa оказывает защитное действие за счет образования на поверхности железа кристаллической фосфатной защитной пленки, состоящая из гидроксида железа, уплотненного фосфатом железа (фосфатирование металла). Эффективность ТПФNa в морской соледержащей системе обусловлена высоким pH (>7), что обеспечивает его слабый гидролиз и, как следствие, образование малорастворимых фосфатов и подкисление электролита на границе раздела фаз [7], [8].

4. Заключение

Получены результаты влияния концентрации ТПФNa на коррозионную агрессивность стали в системе «Соль Оймаша – H₂Oморская –ТПФNa» показали что одновременное повышение концентрации соли Оймаша и ТПФNa повышает плотность растворов от 1.090г/см³ до 1.165 г/см³ и интенсивно уменьшает скорость коррозии стали. При концентрациях триполифосфата натрия до 250 мг/л снижается V_{корр} до 125мм/год и при указанных C_{соли} и C_{ТПФNa} степень защиты Z равна 8.58%. В системе «Соль Оймаша – сточная H₂O –ТПФNa» скорость коррозии стали относительно контрольного опыта уменьшается 0.118-0.165 мм/год, при этом степень защиты (50.6 %) достигается при концентрации C_{ТПФNa}=20 мг/л. В системе «Соль Оймаша –H₂O смешанная –ТПФNa» снижается V_{корр} в 1.3-3.5 раза по сравнению с V_{корр} контрольным опытом.

Финансирование: Работа выполнена в Институте химических наук имени А.Б. Бектурова по программе целевого финансирования научных исследований на 2021-2023 годы, осуществляемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан, по проектам BR10965255.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов между авторами, требующего раскрытия в данной статье.

«ОЙМАШ ТҰЗЫ - H₂O - ТПФNa» ЖҮЙЕСІНДЕГІ НАТРИЙ ТРИПОЛИФОСФАТЫНЫҢ ИНГИБИТОРЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Р.Ә. Қайыңбаева, Г.Ш. Сұлтанбаева, Н.Н. Қожабекова, А.Қ. Шәкірова,
Р.М. Чернякова, Ө.Ж. Жүсіпбеков*

*АҚ Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты, Алматы, Қазақстан
E-mail: raushan_1972@mail.ru*

Түйіндеме. *Кіріспе.* Құрамында қатты фазалары жоқ бейорганикалық тұздардың концентрлі ерітінділеріне негізделген технологиялық сұйықтықтар шығынды барынша азайтуға және өнімді қабаттар мен жабдықтардың коллекторлық қасиеттерін сақтауға мүмкіндік береді. Қатты фазасыз технологиялық сұйықтықтың түрін таңдауға әртүрлі факторлардың әсерін зерттеу технологиялық сұйықтықтардың отандық өндірісін құруға мүмкіндік береді. Ұңғыманы жуу және жөндеу үшін сұйықтықтарды таңдау кезінде өте маңызды параметр коррозиялық белсенділік болып табылады, оның алдын алу үшін ингибиторлармен суды өңдеуді қолдану керек. Құрамында фосфоры бар қосылыстардың ішінен коррозия ингибиторлары ретінде фосфаттар, полифосфаттар, тиофосфаттар, пирофосфаттар, фосфонаттар және т.б., олар анодты ингибиторларға жатады және металл бетінде қолданғанда оксидтердің, гидроксидтердің және тұздардың аз еритін қосылыстарын түзеді. коррозияны бәсеңдетеді. *Жұмыс мақсаты.* Қолданылатын су түріне байланысты «Оймаш тұзы – H₂O – NaTPF» жүйесіндегі натрий триполифосфатының концентрациясының коррозияға әсерін зерттеу. *Әдістері.* Зерттеулер бөлме температурасында гравиметриялық әдіспен жүргізілді. *Нәтижелер және талқылау.* Алынған нәтижелерден Оймаш тұзының зерттелген концентрацияларының әрқайсысының шегінде 20-дан 100 мг/л-ге дейінгі концентрацияларда NaTPF қосылған теңіз суында коррозия жылдамдығы V_{корр}-мен бақылау экспериментімен (V_{корр} – 0,762 мм/жыл) салыстырғанда төмендейтіні байқалды. Ал «Оймаш тұзы – H₂O – NaTPF» жүйесінде Оймаш тұзының және NaTPF концентрациясының 30%-ға дейін жоғарылауы ерітінділердің тығыздығының 1,090 г/см³ ден 1,165 г/см³-ке дейін жоғарылауына әкелетінін және болат коррозиясының жылдамдығын қарқынды түрде төмендететінін көрсетті. Натрий триполифосфатының 250 мг/л дейін концентрациясында V_{корр} 125 мм/жылға дейін төмендейді, ал көрсетілген C_{тұз} және NaTPF кезінде Z қорғау дәрежесі 83,58% құрайды. «Оймаш

тұзы – H₂O» жүйесіне NaTPФ қосу болаттың коррозия жылдамдығын арттырады, ал болат коррозиясының жылдамдығы бақылау тәжірибесіне қатысты 0,118-0,165 мм/жылға төмендейді. *Тұжырым.* Композиттік жүйелерде теңізде (83,58%) суда қорғаныстың жоғары дәрежесіне қол жеткізілетіні анықталды. Композиттік сөндіру сұйықтықтарды дайындау үшін Оймаш тұзы мен NaTPФ қосылған теңіз суын пайдалануға болады.

Түйінді сөздер: Оймаш тұзы, теңіз суы, ағынды су, аралас су, өшіру сұйықтығы, натрий триполифосфаты, коррозия жылдамдығы

<i>Кайынбаева Раушан Алибековна</i>	<i>Техника ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Сұлтанбаева Гита Шамильевна</i>	<i>Техника ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Қожабекова Назым Нурғудыровна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Шакирова Айнур Қызырбековна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Чернякова Раиса Михайловна</i>	<i>Техника ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Джусипбеков Умирзак Жумасилович</i>	<i>ҚР ҰҒА корреспондент мүшесі, профессор, Техника ғылымдарының докторы</i>

Список литературы

1. Электронный ресурс: <https://neftegaz.ru/tech-library/transportirovka-i-khranenie/141609-ingibitornaya-zashchita-truboprovodov/> (дата обращения 25.05.2022). [Electronic resource: <https://neftegaz.ru/tech-library/transportirovka-i-khranenie/141609-ingibitornaya-zashchita-truboprovodov/> (Accessed 25.05.2022)].
2. Даниловская Л.П. Крымская методическая указания. Ингибиторы коррозии металлов С-П2017 с.343. <https://www.smtu.ru/file/department/46/MU%20Ingibitory%20korrozii%20metallov.pdf>
3. Электронный ресурс: https://www.plasma.com.ua/chemistry/chemistry/sodium_tripolyphosphate.html (дата обращения 25.05.2022).
4. Заявка 97101532/25. Россия. Способ ингибирования коррозии и отложения в водооборотных системах [Method for inhibiting corrosion and deposits in water circulation systems] Смирнова О.И., Савельев В.С., Гулиянц С.Т. и др. ОАО «Тобольский нефтехим. комбинат»; опубл. 20.02.99.
5. Наренова С.М., Фишбейн О.Ю., Джусипбеков У.Ж., Жакитова Г.У., Кайынбаева Р.А. Ингибирующие композиции на основе полимерных фосфатов натрия, модифицированных оксидами цинка [Inhibiting compositions based on polymeric sodium phosphates modified with zinc oxides] Вестник КазНУ, Сер. хим. 2003. № 2. С.74-77. https://nauka.kz/page.php?page_id=964&lang=1&page=337
6. ГОСТ 39-099-79. «Ингибиторы коррозии. Метод оценки эффективности защитного действия ингибиторов коррозии в нефтепромысловых сточных водах», Москва, 1983. с.10 <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293822/4293822809.pdf>
7. Насыбуллина О.А. Ингибиторная защита от коррозии в нефтяной промышленности. Нефтегазовое дело. 2019. Т.17, N 1. С.120-123. DOI: 10.17122/ngdelo-2019-1-120-123. <http://ngdelo.ru/files/ngdelo/2019/1/ngdelo-1-2019-p120-123.pdf>
8. Фосфаты как ингибиторы коррозии [Phosphates as Corrosion Inhibitors - Chemist's Handbook] Справочник химика 21. <https://chem21.info/info/1271755/>

References

1. Electronic resource: <https://neftegaz.ru/tech-library/transportirovka-i-khranenie/141609-ingibitornaya-zashchita-truboprovodov/> (accessed 25.05.2022). [Electronic resource: <https://neftegaz.ru/tech-library/transportirovka-i-khranenie/141609-ingibitornaya-zashchita-truboprovodov/> (Accessed 05/25/2022)].
2. Danilovskaya L.P. Crimean methodical instructions. Metal corrosion inhibitors S-P2017 p.343. <https://www.smtu.ru/file/department/46/MU%20Ingibitory%20korrozii%20metallov.pdf>

3. Electronic resource:
https://www.plasma.com.ua/chemistry/chemistry/sodium_tripolyphosphate.html (accessed 25.05.2022).
4. Application 97101532/25. Russia. Method for inhibiting corrosion and deposits in water circulation systems [Method for inhibiting corrosion and deposits in water circulation systems] Smirnova O.I., Savelyev V.S., Guliyants S.T. and others. JSC "Tobolskpetrochem. plant"; publ. 02/20/99.
5. Narenova S.M., Fishbein O.Yu., Dzhusipbekov U.Zh., Zhakitova G.U., Kaiynbaeva R.A. Inhibiting composition based on polymeric sodium phosphates modified with zinc oxides [Inhibiting composition based on polymeric sodium phosphates modified with zinc oxides] NewsKazNU, Ser. chem. 2003. No. 2. P.74-77. https://nauka.kz/page.php?page_id=964&lang=1&page=337
6. GOST 39-099-79. "Corrosion Inhibitors. Method for evaluating the effectiveness of the protective action of corrosion inhibitors in oilfield wastewater, Moscow, 1983, p.10 <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293822/4293822809.pdf>
7. Nasibullina O.A. Inhibitory protection against corrosion in the oil industry. Oil and gas business. 2019. V.17, N 1. P.120-123. DOI: 10.17122/ngdelo-2019-1-120-123. <http://ngdelo.ru/files/ngdelo/2019/1/ngdelo-1-2019-p120-123.pdf>
8. Phosphates as corrosion inhibitors [Phosphates as Corrosion Inhibitors - Chemist's Hand book] Chemist's Handbook 21. <https://chem21.info/info/1271755/>

DETERMINATION OF THE METAL IONS CONCENTRATION IN THE SOLUTIONS, USING A VOLTAMMETRIC ANALYZER

B.Ye. Begenova¹, K.Kh. Khakimbolatova², N.V. Ostafeychuk^{1}*

¹*M. Kozybayev North Kazakhstan University NLP, Petropavl, Kazakhstan*

²*A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Kazakhstan*

E-mail: nataly-2708@mail.ru

Abstract. *Introduction.* Ion exchange materials are successfully used for solving a number of practical problems, such as the creation of the waste-free technology-based production processes, industrial wastewater treatment, rational natural resources and environmental protection use. The study of the physicochemical and sorption characteristics is required for the determination of the promising areas of application of ion exchangers. However, chemical research methods are laborious, and atomic absorption spectroscopy is not always available. *The goal* of this work is to find and use available methods, which do not require complex technological equipment for the determination of metal ions concentration in the solutions, finding the actual areas of practical application of the voltammetric analyzer “Ecotest BA”. *Methodology.* Stripping voltammetric determination of metal ions by the addition method has been used to determine the equilibrium concentrations of metal ions in the analyzed solutions, which participate in the reversible chemical exchange reaction until a state of dynamic equilibrium is reached. The main point of this method is that first, a polarogram of the background solution is taken, hereafter referred to as the test solution, a certain amount of the standard solution with the known concentration of the determined ion is added, and the polarogram is taken again. By determining the wave heights of the initial and final solution, the concentration of the metal ion after the sorption is calculated, using the formula. *Results and discussion.* The methods of determining the concentration of non-ferrous metal ions have been developed and used on the voltammetric analyzer “Ecotest BA”, which is a real economical alternative to the expensive methods of analysis. Stripping voltammograms of samples, which contain cadmium and copper, zinc, lead cations; vanadate ion, molybdate ion have been constructed. The ions concentrations in the equilibrium solutions after the sorption are calculated under the static conditions, polyfunctional anion exchangers in the OH form based on reactive epoxy compounds and some amines. *Conclusion.* The stripping voltammetric method is convenient for studying the complexing properties of the sorption and ion-exchange materials; it also allows one to determine several metals without their preliminary separation resorting.

Key words: voltammetric analyzer, voltammogram, electrode, background solution, addition method, metal ions concentration

Citation: B.Ye. Begenova, K.Kh. Khakimbolatova, N.V. Ostafeychuk. Determination of the metal ions concentration in the solutions, using a voltammetric analyzer. *Chem. J. Kaz.*, 2022, 4(80), 79-88. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.96>

<i>Begenova Bakhyt Yestekenovna</i>	<i>Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, e-mail: bbegenova@mail.ru</i>
<i>Khakimbolatova Kamila Khakimbolatovna</i>	<i>PhD in Chemistry, associate professor, e-mail: ics_kamila@mail.ru</i>
<i>Ostafeychuk Natalya Vladimirovna</i>	<i>Master Degree in Chemistry, e-mail: nataly-2708@mail.ru</i>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Б.Е. Бегенова¹, К.Х. Хакимболатова², Н.В. Остафейчук^{1}*

¹НАО Северо-Казахстанский университет имени М.Козыбаева, Петропавловск, Казахстан

²АО Институт химических наук имени А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан

E-mail: nataly-2708@mail.ru

Резюме: *Введение.* Для решения актуальных практических задач создания безотходной технологии производственных процессов, очистки промышленных сточных вод, рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды успешно применяются ионообменные материалы. Для определения перспективных областей использования ионитов требуется исследование их физико-химических и сорбционных характеристик, однако химические методы исследования весьма трудоемки, а атомно-абсорбционная спектроскопия не всегда доступна. *Цель.* Поиск и использование доступных, не требующих сложного технологического оборудования, экономических методов определения концентрации ионов металлов в растворах, отличающихся быстротой аналитического контроля и высокой чувствительностью, позволяющей исследовать микродозы веществ. Нахождение актуальных областей практического применения вольтамперометрического анализатора «Экотест ВА». *Методы.* Для определения равновесных концентраций ионов металлов в анализируемых растворах, то есть участвующих в обратимой химической реакции обмена до достижения состояния динамического равновесия, использовали инверсионно-вольтамперометрическое определение ионов металлов методом добавок. Суть данного метода заключается в том, что сначала снимают полярограмму фонового раствора, далее – исследуемого раствора, затем добавляют определенное количество стандартного раствора с известной концентрацией определяемого иона и вновь снимают полярограмму. Определяя высоты волн первоначального и конечного раствора, по формуле рассчитывают концентрацию иона металла после сорбции. *Результаты и обсуждение.* Оработана и использована методика определения концентрации ионов цветных металлов на анализаторе вольтамперометрическом (полярограф) «Экотест ВА», который является реальной экономичной альтернативой дорогостоящим методам анализа. Построены инверсионные вольтамперограммы модельных растворов, содержащих катионы кадмия и меди; цинка, кадмия, свинца; ванадат-ион; молибдат-ион. Рассчитаны концентрации ионов в равновесных растворах после сорбции в статических условиях полифункциональными анионитами в ОН-форме на основе реакционноспособных эпоксидных соединений и некоторых аминов. *Заключение.* Инверсионно-вольтамперометрический метод удобен при исследовании сорбционных и комплексообразующих свойств ионообменных материалов, позволяет определять концентрации ионов нескольких металлов, не прибегая к предварительному их разделению.

Ключевые слова: вольтамперометрический анализатор, вольтамперограмма, электрод, фоновый раствор, метод добавок, концентрация ионов металлов.

<i>Бегенова Бахыт Естекеновна</i>	<i>доктор химических наук, доцент</i>
<i>Хахимболатова Камила Хахимболатовна</i>	<i>кандидат химических наук, ассоциированный профессор</i>
<i>Остафейчук Наталья Владимировна</i>	<i>магистр химии</i>

1. Введение

В решении актуальных экологических проблем необходимо контролировать содержание тяжелых металлов и других вредных для здоровья соединений в объектах окружающей среды, продуктах питания и кормах. Для осуществления этих задач удобен инверсионно-вольтамперометрический метод с применением универсального анализатора «Экотест-ВА», который позволяет проводить измерения без использования жидкой ртути. Достоинством данного измерительного прибора является возможность проводить большое число измерений одновременно, обнаруживать незначительное содержание веществ (Cd , Pb – $0,05 \text{ мкг/дм}^3$), проводить анализ смеси без разделения на отдельные компоненты, отсутствие сложного технологического оборудования.

2. Экспериментальная часть [1-5]

В работе использовали угольный, хлорсеребряный и вспомогательный – платиновый электроды.

В работе используются растворы:

Фоновые растворы: $0,1 \text{ M NaNO}_3$; $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

Исходные растворы

1 Растворы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией Cu $1,5 \text{ г/л}$ и CdCl_2 с концентрацией Cd 1 г/л

2 Растворы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией Zn 1 г/л , CdCl_2 с концентрацией Cd 1 г/л и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией Pb $1,5 \text{ г/л}$.

3 Раствор метаванадата аммония (NH_4VO_3) с концентрацией V 3 г/л .

4 Раствор молибдата натрия (Na_2MoO_4) с концентрацией Mo 3 г/л

Ход определения. В работе использовали полифункциональные аниониты в ОН-форме, синтезированные на основе эпоксидных соединений и некоторых аминов. Содержание определяемых элементов в исследуемых образцах измеряли методом добавок. В полярографическую ячейку вносим 20 мл фонового раствора и снимаем вольтамперограмму фона. Далее снимаем вольтамперограмму исходного раствора с известной концентрацией. Затем снимаем вольтамперограмму раствора неизвестной концентрации после сорбции.

Концентрацию ионов после сорбции рассчитываем по формуле:

$$C = \frac{I_{x+\text{доб}} \cdot V_{\text{доб}} \cdot C_{\text{доб}}}{I_x \cdot V_{\text{доб}} + (I_x - I_{x+\text{доб}}) \cdot V} \quad (2.1)$$

I_x – высота волны (пика) на вольтамперограмме исходного раствора, мкА;

$I_{x+\text{доб}}$ – высота волны (пика) на вольтамперограмме после добавки, мкА;

$V_{\text{доб}}$ – объем добавленного раствора определяемого компонента, мл;

V – объем анализируемого раствора, включая объем фонового раствора, мл;

$C_{\text{доб}}$ – концентрация исходного раствора, г/ л.

Можно использовать упрощенный вид формулы для определения концентрации:

$$C = \frac{I_{x+\text{доб}} \cdot C_{\text{доб}}}{I_x} - C_{\text{доб}} \quad (2.2)$$

При соблюдении требований по квалификации реактивов и использовании чистой посуды и электродов в фоновом растворе должны отсутствовать пики (рисунок 1, кривые 1 и 2). Сначала снимают вольтамперограмму фона, которая не должна содержать пики. Для этого используемые растворы и химическая посуда должны быть идеально чистыми. В последующем при исследовании образцов кривая фона вычитается автоматически.

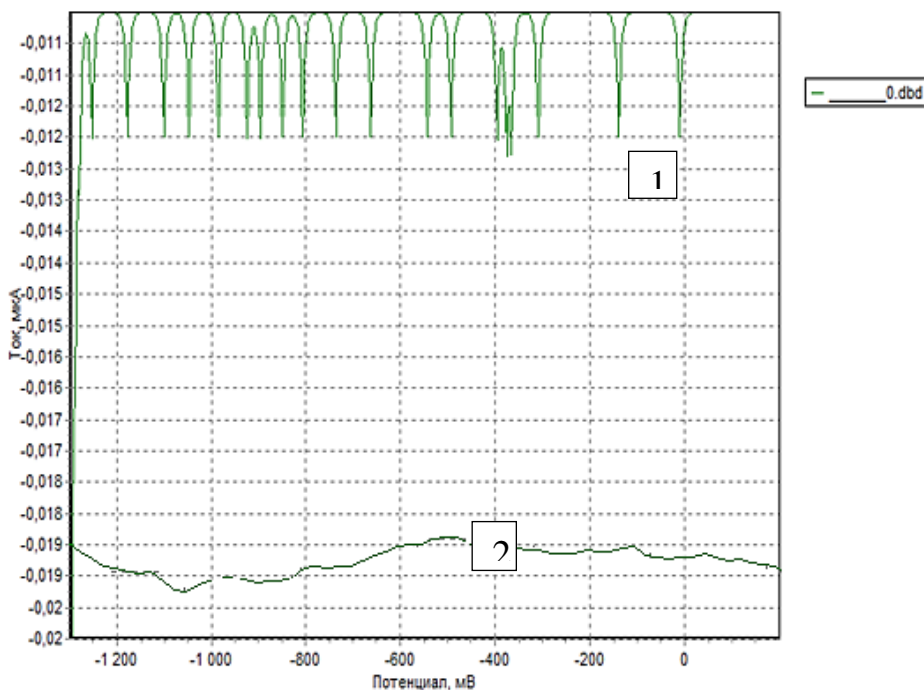


Рисунок 1 – Вольтамперограммы с неподготовленной (1) и подготовленной (2) поверхностью электрода

3. Результаты и обсуждение

Для определения концентрации цветных металлов в образцах использовали метод добавок [6]. Для этого сначала регистрируют вольтамперограмму анализируемого раствора, затем делают добавку

стандартного раствора определяемого иона с точно известной концентрацией и снимают вольтамперограмму при той же чувствительности полярографа. Определяя высоты волн первоначального и конечного растворов, легко рассчитать концентрацию исследуемого раствора, используя формулу (2.1)

А) Раствор, содержащий катионы меди и кадмия (таблица 1, рисунок 2):

$$C(Cd^{2+}) = \frac{6.39 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/л}}{9.04 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} + (9.04 \text{ мкА} - 6.39 \text{ мкА}) \cdot 21 \text{ мл}} = 0.099 \text{ г/л}$$

$$C(Cu^{2+}) = \frac{9.25 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} \cdot 1.5 \text{ г/л}}{10.85 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} + (10.85 \text{ мкА} - 9.25 \text{ мкА}) \cdot 21 \text{ мл}} = 0.312 \text{ г/л}$$

Таблица 1 – Концентрация металла (г/л) в растворе, содержащем Cd²⁺ и Cu²⁺

Растворы	CdCl ₂	Cu(NO ₃) ₂
Исходный раствор, г/л	1.000	1.500
Раствор после сорбции, г/л	0.099	0.312

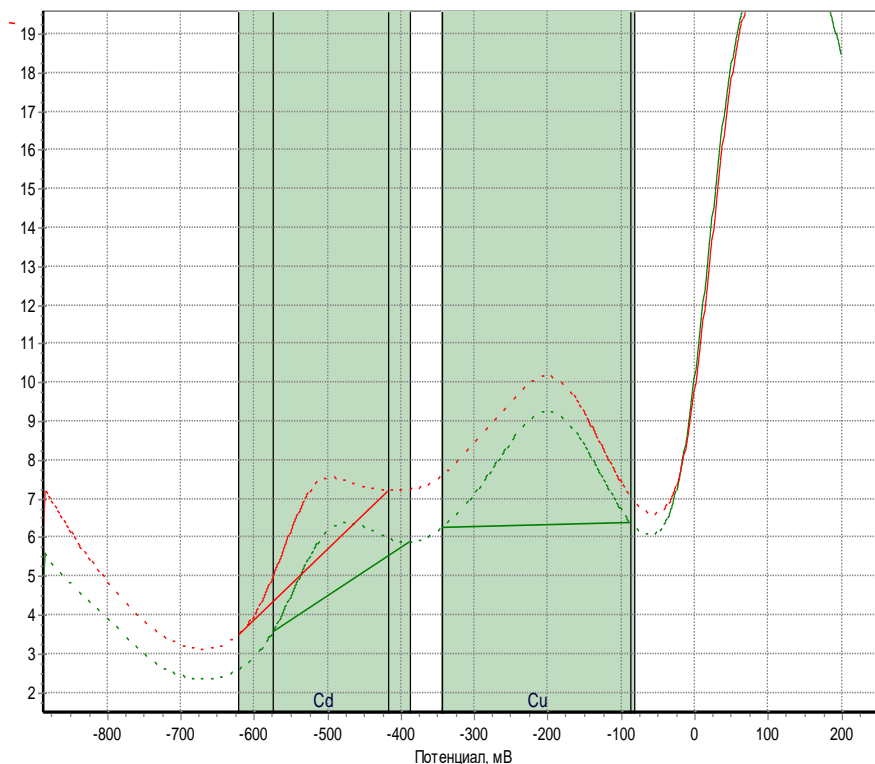


Рисунок 2 - Анодная инверсионная вольтамперограмма образца, содержащего катионы Cd²⁺ и Cu²⁺

Б) Раствор, содержащий катионы цинка, кадмия и свинца:

$$C(\text{Zn}^{2+}) = \frac{11.39 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/л}}{16.21 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} + (16.21 \text{ мкА} - 11.39 \text{ мкА}) \cdot 21 \text{ мл}} = 0.097 \text{ г/л}$$

$$C(\text{Cd}^{2+}) = \frac{10.55 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/л}}{11.16 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} + (11.16 \text{ мкА} - 10.55 \text{ мкА}) \cdot 21 \text{ мл}} = 0.440 \text{ г/л}$$

$$C(\text{Pb}^{2+}) = \frac{15.53 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} \cdot 1.5 \text{ г/л}}{16.59 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} + (16.59 \text{ мкА} - 15.53 \text{ мкА}) \cdot 21 \text{ мл}} = 0.599 \text{ г/л}$$

Таблица 2 – Концентрация металла (г/л) в растворе, содержащем Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}

Растворы	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	CdCl_2	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
Исходный раствор, г/л	1.000	1.000	1.500
Раствор после сорбции, г/л	0.097	0.440	0.599

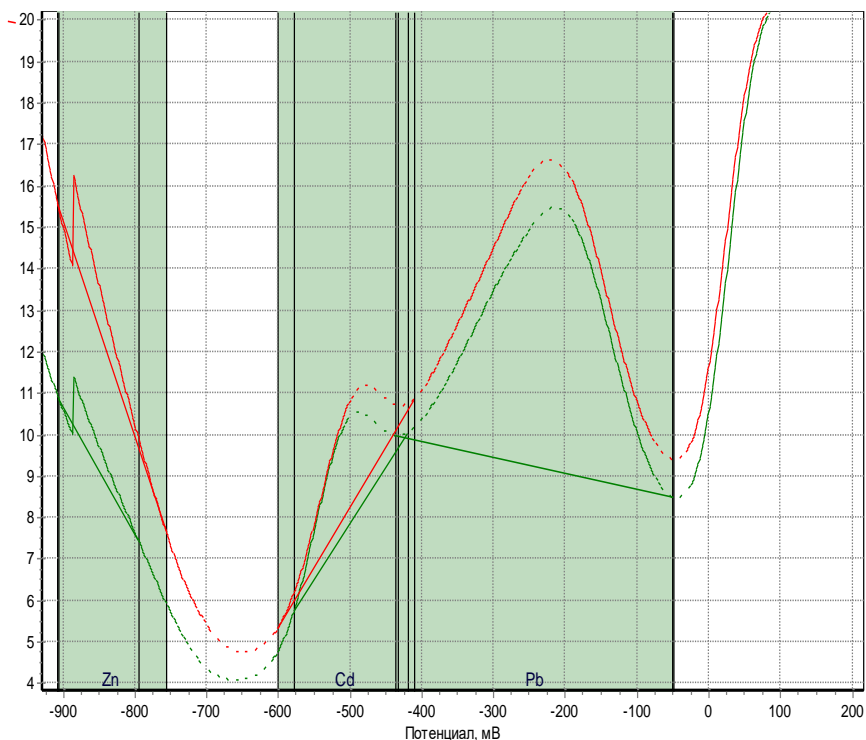


Рисунок 3 - Анодная инверсионная вольтамперограмма образца, содержащего катионы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}

В) Раствор, содержащий ванадат – ионы:

$$C(V) = \frac{0.72 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} \cdot 3 \text{ г/л}}{0.74 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} + (0.74 \text{ мкА} - 0.72 \text{ мкА}) \cdot 21 \text{ мл}} = 1.862 \text{ г/л}$$

Таблица 3 – Концентрация металла в растворе, содержащем VO_3^-

NH_4VO_3	V, г/л
Исходный раствор, г/л	3.000
Раствор после сорбции, г/л	1.862

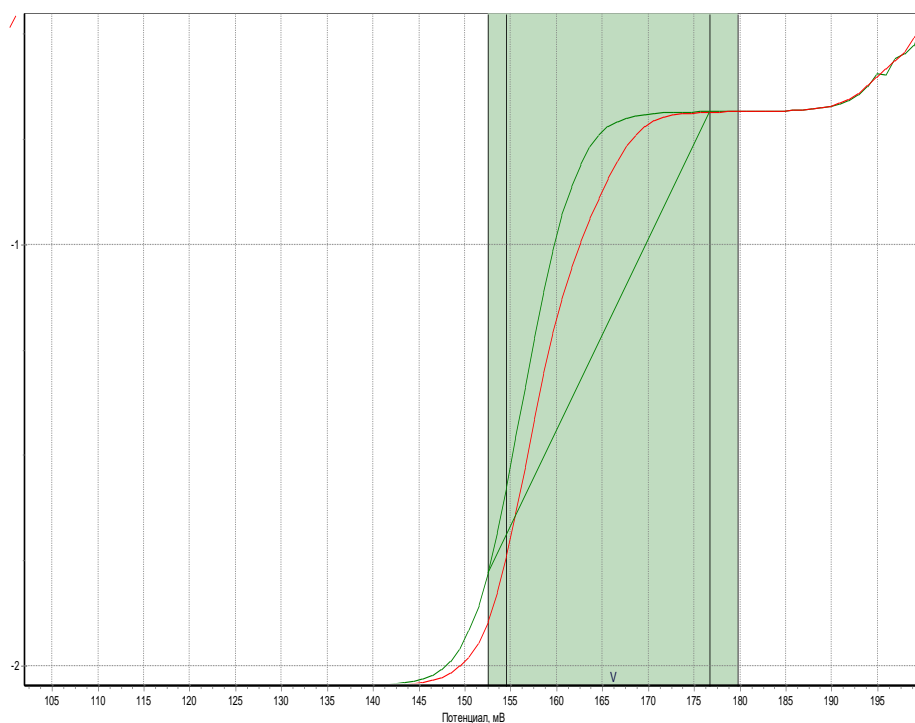


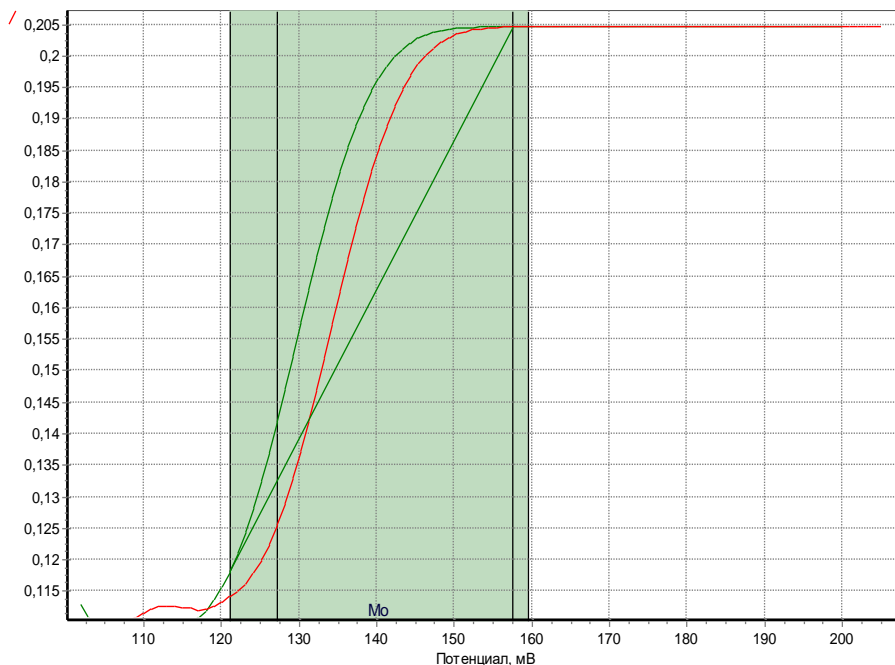
Рисунок 4 - Анодная инверсионная вольтамперограмма образца, содержащего анионы VO_3^-

Г) Раствор, содержащий молибдат – ионы:

$$C(\text{Mo}) = \frac{0.19 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} \cdot 3 \text{ г/л}}{0.20 \text{ мкА} \cdot 1 \text{ мл} + (0.20 \text{ мкА} - 0.19 \text{ мкА}) \cdot 21 \text{ мл}} = 1.390 \text{ г/л}$$

Таблица 4 – Концентрация металла в растворе, содержащем MoO_4^{2-}

Na_2MoO_4	Mo, г/л
Исходный раствор, г/л	3.000
Раствор после сорбции, г/л	1.390

Рисунок 5 - Анодная инверсионная вольтамперограмма образца, содержащего анионы MoO_4^{2-}

4. Заключение

Таким образом, для определения равновесных концентраций ионов металлов в растворах использован полярографический метод анализа [2], отличающийся быстротой и точностью, не требующий сложного технологического оборудования. Данный метод удобен при исследовании сорбционных и комплексообразующих свойств ионообменных материалов, т.к. отличается быстротой аналитического определения и высокой чувствительностью, позволяющей определять малые количества исследуемых веществ. Достоинством метода инверсионной вольтамперометрии является также возможность одновременно вести определение нескольких металлов, не прибегая к предварительному их разделению [2].

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов между авторами, требующего раскрытия в данной статье.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯЛЫҚ АНАЛИЗАТОР ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕН МЕТАЛЛ ИОНДАРЫ КОНЦЕНТРАЦИЯЛАРЫН АНЫҚТАУ

Б.Е. Бегенова¹, К.Х. Хақимболатова², Н.В. Остафейчук^{1*}

¹М. Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті КеАҚ, Петропавл, Қазақстан

²А.Б.Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты АҚ, Алматы, Қазақстан

E-mail: nataly-2708@mail.ru

Түйіндемe. *Кіріспе.* Ионалмастырғыш материалдар өндірістік процестердің қалдықсыз технологиясын құру, өнеркәсіптік ағынды суларды тазарту, табиғи ресурстарды ұтымды пайдалану және қоршаған ортаны қорғау сияқты бірқатар өзекті практикалық мәселелерді шешу үшін табысты қолданылады. Ионалмастырғыштарды қолданудың перспективті бағыттарын анықтау үшін олардың физика-химиялық және сорбциялық сипаттамаларын зерттеу қажет, алайда химиялық зерттеу әдістері көп еңбекті қажет етеді, ал атомдық-абсорбциялық спектроскопия әрқашан қол жетімді емес. *Мақсаты.* Ерітінділердегі металл иондарының концентрациясын анықтаудың қолжетімді, күрделі технологиялық жабдықты қажет етпейтін, үнемді, аналитикалық бақылау жылдамдығымен және заттардың микродозаларын зерттеуге мүмкіндік беретін жоғары сезімталдығымен ерекшеленетін әдістерін іздеу және пайдалану. «Экотест ВА» вольтамперометриялық анализаторын практикалық қолданудың өзекті салаларын табу. *Әдістер.* Талданатын ерітінділердегі, яғни динамикалық тепе-теңдік күйіне жеткенше қайтымды химиялық алмасу реакциясына қатысатын, металдар иондарының тепе-теңдік концентрацияларын анықтау үшін қосу әдісімен инверсиялық-вольтамперометриялық анықтау қолданылды. Бұл әдістің мәні мынада: алдымен фон ерітіндісінің, содан кейін зерттелетін ерітіндінің полярограммасы алынады, содан кейін анықталатын ионның белгілі концентрациясы бар стандартты ерітіндінің белгілі бір мөлшері қосылады және қайтадан полярограмма алынады. Бастапқы және соңғы ерітіндінің толқын биіктіктерін анықтау арқылы сорбциядан кейінгі металл ионының концентрациясы формула бойынша есептеледі. *Нәтижелері мен талқылау.* «Экотест ВА» вольтамперометриялық анализаторда (полярограф) түсті металл иондарының концентрациясын анықтау әдістемесі әзірленді және пайдаланылды, ол қымбат талдау әдістеріне нақты үнемді балама болып табылады. Құрамында кадмий және мыс катиондары; мырыш, кадмий, қорғасын; ванадат-ионы; молибдат ионы бар үлгілердің инверсиялық вольтамперограммалары құрастырылды. Тепе-теңдік ерітінділеріндегі иондардың концентрациясы реакция қабілетті эпоксидті қосылыстар мен кейбір аминдер негізіндегі ОН-түріндегі полифункционалды анионалмастырғыштармен статикалық жағдайда сорбциядан кейін есептелінді. *Қорытынды.* Инверсиялық-вольтамперометриялық әдіс ионалмастырғыш материалдардың сорбциялық және кешентүзу қасиеттерін зерттеуде ынғайлы, сонымен қатар бірнеше металдарды алдын ала бөлмей-ақ анықтауға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: вольтамперометриялық анализатор, вольтамперограмма, электрод, фондық ерітінді, қосу әдістері, металл иондары концентрациялары

Бегенова Бахыт Естекенқызы	химия ғылымдарының докторы, доцент
Хақимболатова Камила Хақимболатқызы	химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор
Остафейчук Наталья Владимировна	химия магистрі

Список литературы:

1. Будников Г. К., Майстренко В.Н., Вяселев М. Р. Электрохимические методы анализа. - М.: Бином, 2003. С. 370–378. <https://bik.sfu-kras.ru/elib/view?id=BOOK1-54/Б%2090-567979>
2. Выдра Ф.И., Штулик К.П., Юлакова Э.А. Инверсионная вольтамперометрия. - М.: Мир, 2000. – 265 с. <https://search.rsl.ru/ru/record/01001007945>
3. Crow D. R. Principles and Applications of Electrochemistry // *S. Acad. Prof.* – 2004. 4th. - P. 124 – 129. <https://doi.org/10.1201/9780203742211>
4. Wang, B. Zhang, J. Cheng, G. Dong. Amperometric enzyme electrode for the determination of hydrogen peroxide based on sol-gel/hydrogel composite film // *S. Anal. Chim. Acta.* - 2000. - Vol. 407. - P. 111-118. DOI: 10.1016/S0003-2670(99)00778-3
5. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика - 2-е изд. - М.: БИНОМ., 2014.- 398 с.
<https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785001015093.html>
6. Ярышев Н.Г., Панкратов Д.А., Токарев М.И., Камкин Н.Н., Родякина С.Н. Физические методы исследования и их практическое применение в химическом анализе. - М.: Прометей, 2012.- 420 с. <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785990613461.html>

References

1. Budnikov G. K., Maystrenko V.N., Vyaselev M.R. Electrochemical methods of analysis, *Binom*, 2003, 370–378, (in Russ) <https://bik.sfu-kras.ru/elib/view?id=BOOK1-54/Б%2090-567979>
2. Vydra F.I., Shtulik K.P., Yulakova E.A. stripping voltammetry. - М.: Mir, 2000. - 265, (in Russ) <https://search.rsl.ru/ru/record/01001007945>
3. Crow D. R. Principles and Applications of Electrochemistry // *S. Acad. Prof.* – 2004. 4th., 24 – 129, (in Eng) <https://doi.org/10.1201/9780203742211>
4. Wang, B. Zhang, J. Cheng, G. Dong. Amperometric enzyme electrode for the determination of hydrogen peroxide based on sol-gel/hydrogel composite film // *S. Anal. Chim. Acta.* - 2000. - Vol. 407., 111-118, (in Eng.) DOI: 10.1016/S0003-2670(99)00778-3
5. Henze G. Polarography and voltammetry. Theoretical foundations and analytical practice. 2nd ed. М.: *Binom*, 2014. 398, (in Russ) <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785001015093.html>
6. Yaryshev N.G., Pankratov D.A., Tokarev M.I., Kamkin N.N., Rodyakina S.N. Physical research methods and their practical application in chemical analysis. - М.: *Prometheus*, 2012.- 420, (in Russ) <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785990613461.html>

INVESTIGATING COMPUTATIONALLY THE FORMATION MECHANISM OF METHYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM BROMIDE AND ETHYLENE GLYCOL - BASED NATURAL DEEP EUTECTIC SOLVENT AND ITS APPLICATIONS IN THE PURIFICATION OF BIOFUEL

Zh.A. Sailau^{1*}, N.Zh. Almas², K. Toshtai¹, A.A. Aldongarov³, Y.A. Aubakirov¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Astana IT University, Astana, Kazakhstan

³L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

E-mail: sailau.online@gmail.com

Abstract. *Introduction.* Biodiesel is a new replacement for various types of traditional fuels. There are many advantages of biofuel, including renewable ones, of less-flammability, and cheaper as compared with the traditional fuel, reducing the greenhouse gas emissions, and others. However, the primary challenge of the biofuel production in the large-scale production is related to the purification of its undesirable impurities such as glycerol, water, methanol, soap/catalyst, free fatty acids, glycerides and others. Herein, glycerol is an undesired impurity of biofuel, which leads to the problems including i) deposition in the bottom of the fuel tank, ii) decantation, iii) engine durability problems, iv) setting problems, v) injector fouling, vi) storage problem, and others. Consequently, there are many ways to remove glycerol, and herein, the one alternative is the extraction of glycerol from biodiesel via the Natural Deep Eutectic Solvents. *The goal of this work.* The mixture of a methyltriphenylphosphonium bromide and ethylene glycol, as a the Natural Deep Eutectic Solvent is effective in removing glycerol from biofuel. *Methodology.* We have investigated the formation mechanism of methyltriphenylphosphonium bromide and ethylene glycol, as the Natural Deep Eutectic Solvents, and the extraction of glycerol from biofuel via the Natural Deep Eutectic Solvents via implementing the Quantum Chemical Calculations, using the HyperChem software. *Results.* The results imply that there are strong ionic and covalent interactions between bromine, methyltriphenylphosphonium and ethylene glycol according to the optimized structures, bond length, energies, and others. *Conclusion.* The extraction of glycerol from biofuel is mainly achieved via bromine ion of the Natural Deep Eutectic Solvent, and the structure of the Natural Deep Eutectic Solvent is remaining unchanged after this process, meaning its stability, and can be reused.

Keywords: methyltriphenylphosphonium bromide, ethylene glycol, glycerol, biofuel, extraction

Citation: Zh.A. Sailau, N.Zh. Almas, K. Toshtai, A.A. Aldongarov, Y.A. Aubakirov. Investigating computationally the formation mechanism of methyltriphenylphosphonium bromide and ethylene glycol - based natural deep eutectic solvent and its applications in the purification of biofuel. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 4(80), 89-99. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.97>

<i>Sailau Zhassulan Askhatuly</i>	<i>3rd year PhD student, e-mail: sailau.online@gmail.com</i>
<i>Almas Nurlan Zhumabekuly</i>	<i>1st year postdoctoral attendee, e-mail: n.almas@astanait.edu.kz</i>
<i>Tostai Kainaubek</i>	<i>PhD, Senior Lecturer, e-mail: kainaubek.toshtay@gmail.com</i>
<i>Aldongarov Anuar Akykhanovich</i>	<i>PhD, Associated Professor, e-mail: enu-2010@yandex.kz</i>
<i>Aubakirov Yermek Aitkazynovich</i>	<i>Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, e-mail: miral.64@mail.ru</i>

1. Introduction

There has been a requirement of the new world demand for the replacement of the energy sources, based on the traditional petroleum-based fuel, due to the security issue caused by crude oil, continuously burning of petroleum-based fuels, climate change, and others [1-3]. At this stage, the biofuel is one of the important biodegradable fuels, which can replace traditional petroleum-based fuels, including natural gas, coal, and oil. In this regard, biodiesel is an oil-based fuel, containing alkyl ester long chains, and is mainly produced via the reaction of lipids with an alcohol to obtain fatty acid monoesters. Biodiesel could be easily prepared from animal fats, vegetable oils, oleaginous microbial biomass, pine trees, soybean and others [2-5]. Herein, there are many advantages of biofuel including renewable, less-flammability, and cheaper fuels as compared with the traditional fuel, reducing greenhouse gas emissions, and others. Although, the major challenge of biofuel production in the large scale is connected with the purification of its undesired impurities, including glycerides, glycerol, water, methanol, soap/catalyst, free fatty acids, and others [3-6]. Due to this, it is highly important to remove glycerol from the biofuels content. Glycerol causes many problems in the biofuel content including i) storage problems, ii) setting problems, iii) injector fouling, iv) engine durability, v) deposition in the bottom of the fuel tank, vi) decantation and others [6-10]. At this stage, there are many ways to remove glycerol from biofuel, and one of the important ways is related to the extraction of glycerol from biofuel by the Natural Deep Eutectic Solvents.

In the modern society, the Natural Deep Eutectic Solvents are new types of Deep Eutectic Solvents, Ionic Liquids, and traditional solvents. Hence, the Natural Deep Eutectic Solvents have attracted great attention of the scientists, because of their many advantages, including the formation from the natural compounds, high stabilization and extraction potential, bio-degradable, simple preparation technique, low cost, sustainability, low volatility and others [10-13]. Sequentially, there are many applications of the Natural Deep Eutectic Solvents, including i) stabilization, enzyme reactions, iii) extraction, iv) biotransformation, v) bioactivity enhancement, vi) purification of biofuels and others [13-15]. Interestingly, some Natural Deep Eutectic Solvents have been explored, which can extract glycerol from biofuel [13-17]. For example, 1:1 mixture of glycerol

and quaternary ammonium salt has been implemented to remove glycerol from biofuel, and consequently, it has been found that choline chloride and glycerol - based Natural Deep Eutectic Solvent has been effective in removal of glycerol from the biofuel content [18]. For instance, 51 wt% of glycerol has been extracted from biofuel via choline chloride and glycerol - based Natural Deep Eutectic Solvent at the ratio of 1:1 [18]. Moreover, choline chloride/trifluoroacetamide, and choline chloride/ethylene glycol - based Natural Deep Eutectic Solvents have been shown also as an effective for the extraction of glycerol from palm oil derived biofuel [19]. In addition, Shahbaz et al. reveal that the Natural Deep Eutectic Solvents formed from methyltriphenylphosphonium bromide and ethylene glycol are highly effective for the removal of the glycerols, diglycerides, and monoglycerides from the biofuels content [20]. In this line, a comprehensive investigation of the formation mechanism of methyltriphenylphosphonium bromide and ethylene glycol - based Natural Deep Eutectic Solvents and their application in the extraction of glycerol from biofuel via Natural Deep Eutectic Solvents are important at the molecular level [17-25].

Herein, we are going to study the intermolecular formation of the trimethylphosphonium bromide and ethylene glycol - based Natural Deep Eutectic Solvents and their extraction ability of glycerol from biofuel, using the quantum chemical calculation. We had implemented the PM3 method of the HyperChem software for quantum chemical calculations. Basically, we have studied the optimized structures, energies, molecular electrostatic maps, and molecular orbitals for the formation of the Natural Deep Eutectic Solvents and extraction of glycerol from biofuel via the Natural Deep Eutectic Solvents.

2. Methods and materials

The HyperChem with the PM3 method have been implemented for quantum chemical calculations in order to get optimized structures, calculate molecular electrostatic potentials, molecular orbitals, bond distances, and energies[25]. Herein, we have selected methyltriphenylphosphonium bromide (MTPPBr), ethylene glycol as a computational model of the Natural Deep Eutectic Solvents (NADES), and glycerol with methyl linoleate as a model of biofuel.

The designed simulation systems are presented in Table 1. As can be seen in Table 1, initially we have performed quantum chemical calculations for pure methyltriphenylphosphonium bromide (MTPPBr), ethylene glycol, and then the mixture of methyltriphenylphosphonium bromide (MTPPBr) and ethylene glycol as a Natural Deep Eutectic Solvent. After that, we have simulated a pure modeled biofuel, which consists of glycerol and methyl linoleate as a mixture and as a separate form. Finally, we have performed the quantum chemical calculations for the process of extraction of glycerol from biofuel via methyltriphenylphosphonium bromide and ethylene glycol - based Natural Deep Eutectic Solvents.

Table 1 – The designed simulation system for the study of the Natural Deep Eutectic Solvent Its formation and application in the extraction of glycerol from biofuel

MTPPBr	EthyleneGlycol	Glycerol	MethylLinoleate	IntendedPurpose
1	-	-	-	PureMTPPBr
-	1	-	-	PureEthyleneGlycol
1	1	-	-	NADES
-	-	1	-	PureGlycerol
-	-	-	1	PureBiofuel
-	-	1	1	Biofuel
1	1	1	1	Extraction

$$E_{\text{binding}} = E_{\text{AB}} - (E_{\text{A}} - E_{\text{B}}) \quad (1)$$

The calculation formula for binding energy is shown in equation 1. By the analytical calculations of the second derivatives of energy, stationary points have been confirmed to be the minima for their potential energy surfaces, respectively.

3. Results

The formation mechanism of methyltriphenylphosphonium bromide and ethylene glycol - based Natural Deep Eutectic Solvents. The 2D structures of methyltriphenylphosphonium bromide, ethylene glycol, glycerol, and methyl linoleate are presented in Figure 1. Firstly, to study the intermolecular interactions for the formation of the Natural Deep Eutectic Solvents, we have studied the methyltriphenylphosphonium bromide and ethylene glycol - based Natural Deep Eutectic Solvents in terms of the optimized structures, molecular electrostatic maps, molecular orbitals and energies. We have begun our quantum chemical calculations analysis on methyltriphenylphosphonium bromide and ethylene glycol - based Natural Deep Eutectic Solvents as can be seen in Figure 2, 3, 4 and in Table 2.

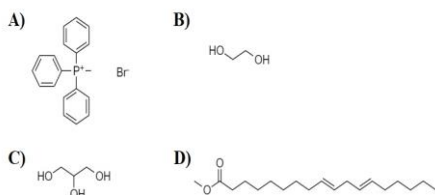


Figure 1 -The 2D chemical structures of A) methyltriphenylphosphonium bromide, B) ethylene glycol, C) glycerol, and D) methyl linoleate.

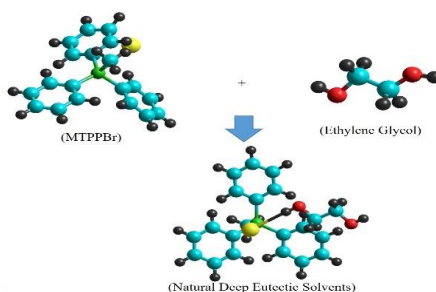


Figure 2 – The quantum chemical calculation - based optimized structures of methyltriphenylphosphonium bromide, ethylene glycol, and the Natural Deep Eutectic Solvents. The key colors: black: hydrogen; grey: carbon; green: phosphorus; red: oxygen; yellow: bromide.

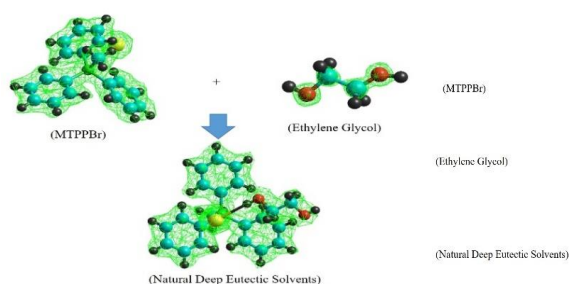


Figure 3 – The quantum chemical calculation - based molecular electrostatic maps of methyltriphenylphosphonium bromide, ethylene glycol, and the Natural Deep Eutectic Solvents.

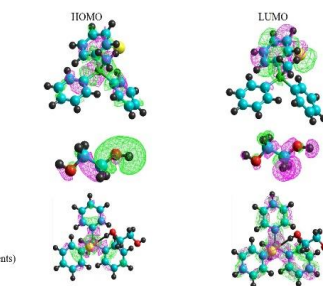


Figure 4 – The quantum chemical calculation - based molecular orbitals of methyltriphenylphosphonium bromide, ethylene glycol, and the Natural Deep Eutectic Solvents.

Table 2 – Energies for the formation of the Natural Deep Eutectic Solvents. Unit: kcal/mol

	MTPPBr	Ethylene Glycol	Natural Deep Eutectic Solvent
Energy (kcal/mol)	-69182.50	-21044.70	-90331.40

Extraction of Glycerol from Biofuel via the Natural Deep Eutectic Solvents. Secondly, we have studied the extraction of glycerol from biofuel via the Natural Deep Eutectic Solvents. Herein, we have analyzed quantum chemically calculated optimized structures, molecular electrostatic maps, molecular orbitals, and energies for extraction process of glycerol from biofuel via the Natural Deep Eutectic Solvents as can be seen in Figure 5-7 and in Table 3.

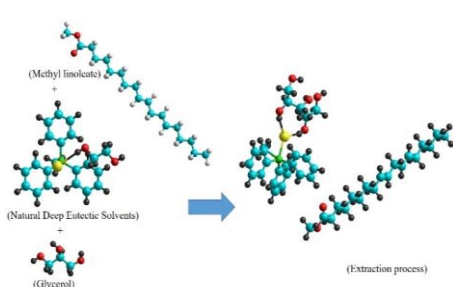


Figure 5 – The quantum chemical calculation - based optimized structures of the Natural Deep Eutectic Solvents, glycerol, and methyl linoleate. The key colors: black: hydrogen; grey: carbon; green: phosphorus; red: oxygen; yellow: bromide.

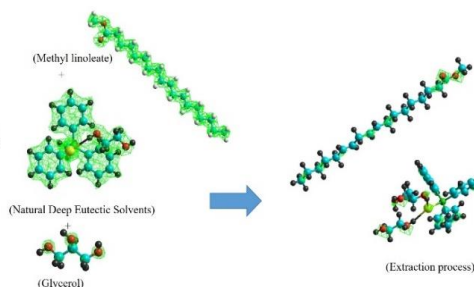


Figure 6 – The quantum chemical calculation - based molecular electrostatic maps of the Natural Deep Eutectic Solvents, glycerol, and methyl linoleate. The key colors: black: hydrogen; grey: carbon; green: phosphorus; red: oxygen; yellow: bromide.

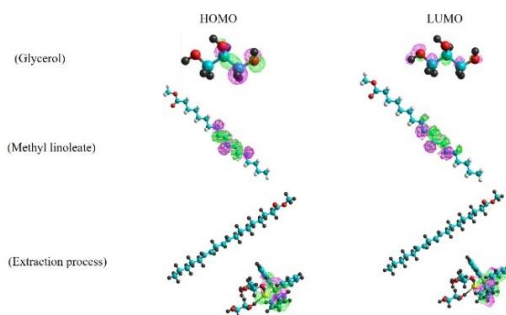


Figure 7 – The quantum chemical calculation - based molecular orbitals of the Natural Deep Eutectic Solvents, glycerol, and methyl linoleate. The key colors: black: hydrogen; grey: carbon; green: phosphorus; red: oxygen; yellow: bromide.

Table 3 – Energies for the formation of the Natural Deep Eutectic Solvents, glycerol, and methyl linoleate. Unit: kcal/mol

	Glycerol	Methyl Linoleate	Natural Deep Eutectic Solvent + Biofuel
Energy (kcal/mol)	-31376.50	-77595.70	-199310.00

4. Discussion

The first part of our work has been devoted to the study the formation of methyltriphenylphosphonium bromide ethylene glycol - based Natural Deep Eutectic Solvents. Initially, we have built and optimized the geometrical structure of a pure methyltriphenylphosphonium bromide, ethylene glycol, and their mixture as a Natural Deep Eutectic Solvent. Figure 2 has illustrated the results of the optimized structures of the methyltriphenylphosphonium bromide and ethylene glycol - based Natural Deep Eutectic Solvent. It can be seen clearly that bromine ion acts as a connecting agent between the methyltriphenylphosphonium and ethylene glycol. Moreover, the shortest distances between bromine and methyltriphenylphosphonium, and between bromine and ethylene glycol have been 4.92 Å and 4.01 Å, respectively.

Secondly, we have studied the molecular electrostatic maps for the geometrical structure of a pure methyltriphenylphosphonium bromide, ethylene glycol, and their mixture as a Natural Deep Eutectic Solvent. Figure 3 has illustrated the results of the molecular electrostatic maps of the methyltriphenylphosphonium bromide and ethylene glycol - based Natural Deep Eutectic Solvent. It can be seen that the charges are localized around the bromine ion which is located between methyltriphenylphosphonium and ethylene glycol.

Thirdly, the HOMO and LUMO molecular orbitals have been represented for the geometrical structure of a pure methyltriphenylphosphonium bromide, ethylene glycol, and their mixture as a Natural Deep Eutectic Solvent. Figure 4 has illustrated the results of HOMO-LUMO of the methyltriphenylphosphonium

bromide and ethylene glycol - based Natural Deep Eutectic Solvent. We can note from Figure 4 that the HOMO orbital is mainly located around bromine ion, while LUMO is populated around phenyl group of the formed Natural Deep Eutectic Solvent.

Fourthly, the total energy for MTPPBr has been -69182.50 kcal/mol, and the total energy for ethylene glycol has been -21044.70 kcal/mol, while the total energy for the formation of Natural Deep Eutectic Solvent has been around -90331.40 kcal/mol. Herein, the binding energy for this formation process of the Natural Deep Eutectic Solvent can be calculated as below:

$$E_{\text{binding}} = -90331.40 \text{ kcal/mol} - (-69182.50 \text{ kcal/mol} - 21044.70 \text{ kcal/mol}) = -104.2 \text{ kcal/mol}$$

Herein, a low value of E_{binding} as observed in the above calculation suggests a low melting point of the methyltriphenylphosphonium bromide and ethylene glycol - based Natural Deep Eutectic Solvent, as compared with the constituent components.

The second part of our work is related to the extraction of glycerol from biofuel via the Natural Deep Eutectic Solvents. Initially, we have been built and optimized the geometrical structure of a pure glycerol, methyl linoleate, and their mixture as a biofuel with the Natural Deep Eutectic Solvent. Figure 5 has illustrated the results of the optimized structures of the glycerol, methyl linoleate-based biofuel in the presence of the Natural Deep Eutectic Solvent. It can be seen clearly that bromine ion acts as a connecting agent between the glycerol, methyltriphenylphosphonium and ethylene glycol. Moreover, the shortest distances between bromine and glycerol, between bromine and methyltriphenylphosphonium, and between bromine and ethylene glycol have been 2.43 Å, 2.62 Å and 2.65 Å, respectively.

Secondly, we have studied the molecular electrostatic maps for the geometrical structure of a pure glycerol, methyl linoleate, and their mixture as a biofuel with the Natural Deep Eutectic Solvent. Figure 6 has illustrated the results of molecular electrostatic maps of the glycerol, methyl linoleate, and their mixture as a biofuel with the Natural Deep Eutectic Solvent. It can be seen that the charges are localized around the bromine ion, which is located via glycerol, methyltriphenylphosphonium and ethylene glycol.

Thirdly, the HOMO and LUMO molecular orbitals have been represented for the geometrical structure of a glycerol, methyl linoleate, and their mixture as a biofuel with the Natural Deep Eutectic Solvent. Figure 7 has illustrated the results of HOMO-LUMO of the glycerol, methyl linoleate, and their mixture as a biofuel with the Natural Deep Eutectic Solvent. We can note from Figure 7 that the HOMO orbital is mainly located around bromine ion, while LUMO is populated around phenyl group of the formed Natural Deep Eutectic Solvent.

Fourthly, the total energy for glycerol has been -31376.50 kcal/mol, and the total energy for methyl linoleate has been -77595.70 kcal/mol, and the formation energy of the Natural Deep Eutectic Solvent has been -90331.40 kcal/mol, while the total energy for the extraction process of glycerol from biofuel by the Natural

Deep Eutectic Solvent has been around -199310.00 kcal/mol. Herein, the binding energy for this formation process of the Natural Deep Eutectic Solvent can be calculated as below:

$$E_{\text{binding}} = -199310.00 \text{ kcal/mol} - (-31376.50 \text{ kcal/mol} - 77595.70 \text{ kcal/mol} - 90331.40 \text{ kcal/mol}) = -6.40 \text{ kcal/mol}$$

Herein, a low value of E_{binding} as observed in the above calculation suggesting a preferred extraction efficiency of the glycerol from methyl linoleate-based biofuel via the Natural Deep Eutectic Solvents.

5. Conclusion

In this work, the formation of methyltriphenylphosphonium bromide and ethylene glycol - based Natural Deep Eutectic Solvents and then the extraction of glycerol from biofuel via Natural Deep Eutectic Solvents have been studied via the quantum chemical calculations.

The first part of our work has demonstrated that bromine ion acts as a connecting agent between the methyltriphenylphosphonium and ethylene glycol according to the optimized structures, molecular electrostatic maps, molecular orbitals, and energies.

In the the second part of our work we have concluded that the bromine ion acts as an extracting and connecting agent within glycerol, the methyltriphenylphosphonium and ethylene glycol.

The current work could help us make the rational design and improve the extraction process of glycerol from biofuel by the Natural Deep Eutectic Solvents.

Funding: This research has been supported by the grant №AP08052504 from the Committee of Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

Conflict of Interests: No conflict of interests.

ТАБИҒИ ТЕРЕҢ ЭВТЕКТИКАЛЫҚ ЕРІТКІШТІҢ МЕТИЛТРИФЕНИЛФОСФОРЛЫ БРОМИДІ ЖӘНЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛ НЕГІЗІНДЕГІ ТҮЗІЛУ МЕЗАНИЗМІН ЖӘНЕ ОНЫҢ БИООТЫНДЫ ТАЗАЛАУДА ҚОЛДАНЫЛУЫН ЕСЕПТІК ЖОЛМЕН ЗЕРТТЕУ

Ж.А. Сайлау^{1*}, Н.Ж. Алмас², Қ. Тоштай¹, А.А. Алдонгаров³, Е.А. Аубакиров¹

¹эл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

²Astana IT University, Астана, Қазақстан

³Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық Университеті, Астана, Қазақстан

E-mail: sailau.online@gmail.com

Түйіндемe. Кіріспе. Биодизель–қазіргі таңда дәстүрлі отынның әртүрлі түрлерін алмастыра алатын тиімді отынның түрі. Биоотынның басқа отын түрлерінен көптеген артықшылықтары бар, оның ішінде жаңартылатын, аз тұтанғыш және дәстүрлі отынмен салыстырғанда арзанырақ, парниктік газдар шығуының азаюы және тағы басқа. Дегенмен, ауқымды өндірістегі биоотын өндірісінің негізгі міндеті оның глицерин, су, метанол, сабын/катализатор, бос майқышқылдары, глицеридтер және тағы басқа қажетсіз қоспаларын тазартумен байланысты. Бұл жерде глицерин биоотынның қажетсіз қоспасы болып табылады, ол I) жанармай бағының түбінде тұндыру, II) декантация, III) қозғалтқыштың ұзақ жұмыс істеу проблемалары, IV) орнату ақаулары, V) инжектордың ластануы, VI) сақтау мәселесі және басқалар. Демек, глицеринді жоюдың көптеген жолдары бар және мұнда

бір балама – табиғи терең эвтектикалық еріткіштер арқылы биодизельден глицеринді алу. Табиғи терең эвтектикалық еріткіштер басқа еріткіштерден артықшылығы бағасы арзан, экологияға зиянсыз, денсаулыққа қауіпсіз, қол жетімді және тағы басқа артықшылықтары бар. *Бұл жұмыстың мақсаты* табиғи терең эвтектикалық еріткіш ретінде метилтрифенилфосфоний бромиді мен этиленгликоль қоспасыналып, биоотыннан глицеринді осы қоспамен кетіру. *Әдістемесі.* Біз табиғи терең эвтектикалық еріткіштер ретінде метилтрифенилфосфоний бромидінің және этиленгликольдің түзілу механизмін зерттедік, содан кейін HyperChem бағдарламалық жасақтамасын пайдалана отырып, кванттық химиялық есептеулерді енгізу арқылы табиғи терең эвтектикалық еріткіштер арқылы биоотыннан глицеринді алдық. *Жұмыстың нәтижелері.* Нәтижелер оңтайландырылған құрылымдарға, байланыс ұзындығына, энергияларға және тағы басқаға сәйкес бром, метилтрифенилфосфоний және этиленгликоль арасында күшті иондық және коваленттік өзара әрекеттесулердің бар екенін көрсетеді. *Қорытынды.* Биоотыннан глицеринді алу негізінен табиғи терең эвтектикалық еріткіштің бром ионы арқылы жүзеге асырылады, ал табиғи терең эвтектикалық еріткіштің құрылымы осы процестен кейін өзгеріссіз қалады, бұл оның тұрақтылығын білдіреді және қайта пайдалануға болатын көрсетеді.

Түйінді сөздер: метилтрифенилфосфор бромид, этиленгликоль, глицерин, биоотын, экстракция

<i>Сайлау Жасұлан Асхатұлы</i>	<i>3-ші курс докторанты</i>
<i>Алмас Нұрлан Жұмабекұлы</i>	<i>1-ші курс постдокторанты</i>
<i>Тоштай Қайнаубек</i>	<i>PhD доктор</i>
<i>Алдонгаров Ануар Ақылханович</i>	<i>PhD доктор, доцент</i>
<i>Аубакиров Ермек Айтқазыұлы</i>	<i>химия ғылымдарының докторы, профессор</i>

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ МЕТИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИИ БРОМИДА И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В ОЧИСТКЕ БИОТОПЛИВА

Ж.А. Сайлау^{1}, Н.Ж. Алмас², К. Тоштай¹, А.А. Алдонгаров³, Е.А. Аубакиров¹*

¹*Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

²*Astana IT University, Астана, Казахстан*

³*Евразийский Национальный Университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан*

E-mail: sailau.online@gmail.com

Резюме. *Введение.* Биодизель – эффективное топливо, способное сегодня заменить различные виды традиционного топлива. Биотопливо имеет много преимуществ по сравнению с другими видами топлива, в том числе возобновляемость, менее воспламеняющееся и более дешевое, чем традиционное топливо, более низкие выбросы парниковых газов и многое другое. Однако основная проблема производства биотоплива в крупномасштабном производстве связана с очисткой его нежелательных примесей, таких как глицерин, вода, метанол, мыло/катализатор, свободные жирные кислоты, глицериды и другие. Здесь глицерин является нежелательной примесью биотоплива, которая приводит к проблемам, включая I) отложение на дне топливного бака, II) декантацию, III) проблемы с долговечностью двигателя, IV) проблемы с настройками, V) загрязнение форсунок, VI) проблемы с хранением и другие. Следовательно, существует множество способов удаления глицерина, и в данном случае одной из альтернатив является извлечение глицерина из биодизельного топлива с помощью натуральных растворителей глубокой эвтектики. Преимущества природных глубинных эвтектических растворителей перед другими растворителями заключаются в их дешевизне, экологичности, безопасности для здоровья, доступности и т.д. *Целью данной работы* является удаление глицерина из биотоплива смесью метилтрифенилфосфония бромид и этиленгликоля в качестве природного растворителя глубокой

эвтектики. *Методология.* Мы исследовали механизм образования бромистого метилтрифенилфосфония и этиленгликоля в качестве природных растворителей глубокой эвтектики, а затем извлекли глицерин из биотоплива с помощью природных растворителей глубокой эвтектики путем реализации квантово-химических расчетов с использованием программного обеспечения HyperChem. *Результаты.* Результаты показывают сильные ионные и ковалентные взаимодействия между бромом, метилтрифенилфосфонием и этиленгликолем в соответствии с оптимизированными структурами, длинами связей, энергиями и т. д. *Заключение.* Извлечение глицерина из биотоплива в основном осуществляется ионом брома природного растворителя глубокой эвтектики, при этом структура природного растворителя глубокой эвтектики после этого процесса остается неизменной, что свидетельствует о его стабильности и возможности повторного использования.

Ключевые слова: метилтрифенилфосфоний бромид, этиленгликоль, глицерин, биотопливо, экстракция

<i>Сайлау Жасұлан Асхатұлы</i>	<i>докторант 3-го курса</i>
<i>Алмас Нурлан Жумабекович</i>	<i>постдокторант 1-го курса</i>
<i>Тоштай Кайнаубек</i>	<i>доктор PhD</i>
<i>Алдонгаров Ануар Акылханович</i>	<i>доктор PhD, доцент</i>
<i>Аубакиров Ермек Айтказынович</i>	<i>доктор химических наук, профессор</i>

References

1. Flexer V., Brun N., Courjean O., Backov R., Mano, N. Porous mediator-free enzyme carbonaceous electrodes obtained through integrative chemistry for biofuel cells. *Energy & Environmental Science*, **2011**, 4(6), 2097-2106.
2. Labbe N. J., Seshadri V., Kasper T., Hansen N., Oßwald P., Westmoreland, P. R. Flame chemistry of tetrahydropyran as a model heteroatomic biofuel. *Proceedings of the Combustion Institute*, **2013**, 34(1), 259-267.
3. Lucassen A., Labbe N., Westmoreland P. R., Kohse-Höinghaus K. Combustion chemistry and fuel-nitrogen conversion in a laminar premixed flame of morpholine as a model biofuel. *Combustion and flame*, **2011**, 158(9), 1647-1666.
4. Gude, V. G. (Ed.). Green chemistry for sustainable biofuel production. *CRC Press*, **2018**.
5. Wen D., Liu W., Herrmann A. K., & Eychmüller A. A membraneless glucose/O₂ biofuel cell based on Pd aerogels. *Chemistry—A European Journal*, **2014**, 20(15), 4380-4385.
6. Liu Y., Wang M., Zhao F., Liu B., Dong S. A low-cost biofuel cell with pH-dependent power output based on porous carbon as matrix. *Chemistry—A European Journal*, **2005**, 11(17), 4970-4974.
7. Liu T., & Khosla C. Genetic engineering of Escherichia coli for biofuel production. *Annual review of genetics*, **2010**, 44, 53-69.
8. Vaz S. A renewable chemistry linked to the Brazilian biofuel production. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, **2014**, 1(1), 1-6.
9. Bhosale M. V. K., Kulkarni S. G., Kulkarni P. S. Ionic liquid and biofuel blend: a low-cost and high performance hypergolic fuel for propulsion application. *ChemistrySelect*, **2016**, 1(9), 1921-1925.
10. Cooney M. J., Svoboda V., Lau C., Martin G., Minter S. D. Enzyme catalysed biofuel cells. *Energy & Environmental Science*, **2008**, 1(3), 320-337.
11. Paiva A., Craveiro R., Aroso I., Martins M., Reis R. L., Duarte A. R. C. Natural deep eutectic solvents—solvents for the 21st century. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2014**, 2(5), 1063-1071.
12. Liu Y., Friesen J. B., McAlpine J. B., Lankin D. C., Chen S. N., Pauli G. F. Natural deep eutectic solvents: properties, applications, and perspectives. *Journal of natural products*, **2018**, 81(3), 679-690.
13. Dai Y., van Spronsen J., Witkamp G. J., Verpoorte R., Choi Y. H. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Analytica chimica acta*, **2013**, 766, 61-68.
14. Mišan A., Nadpal J., Stupar A., Pojić M., Mandić A., Verpoorte R., Choi Y. H. The perspectives of natural deep eutectic solvents in agri-food sector. *Critical reviews in food science and nutrition*, **2020**, 60(15), 2564-2592.

15. Yang Z. Natural deep eutectic solvents and their applications in biotechnology. *Application of ionic liquids in biotechnology*, **2018**, 31-59.
16. De los Angeles Fernández M., Boiteux J., Espino M., Gomez F. J., Silva, M. F. Natural deep eutectic solvents-mediated extractions: The way forward for sustainable analytical developments. *Analytica chimica acta*, **2018**, 1038, 1-10.
17. Yang T. X., Zhao L. Q., Wang J., Song G. L., Liu H. M., Cheng H., Yang, Z. Improving whole-cell biocatalysis by addition of deep eutectic solvents and natural deep eutectic solvents. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2017**, 5(7), 5713-5722.
18. Hayyan M., Mjalli F. S., Hashim M. A., Al Nashef, I. M. A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids. *Fuel Processing Technology*, **2010**, 91(1), 116-120.
19. Shahbaz K., Mjalli F. S., Hashim M. A., Al-Nashef, I. M. Using deep eutectic solvents for the removal of glycerol from palm oil-based biodiesel. *Journal of applied sciences*, **2010**, 10(24), 3349-3354.
20. Shahbaz K., Mjalli F. S., Hashim M. A., Al Nashef, I. M. Using deep eutectic solvents based on methyl triphenylphosphonium bromide for the removal of glycerol from palm-oil-based biodiesel. *Energy & Fuels*, **2011**, 25(6), 2671-2678.
21. Daneshjou S., Khodaverdian S., Dabirmanesh B., Rahimi F., Daneshjoo S., Ghazi F., Khajeh K. Improvement of chondroitinases ABCI stability in natural deep eutectic solvents. *Journal of Molecular Liquids*, **2017**, 227, 21-25.
22. Cunha S. C., & Fernandes J. O. Extraction techniques with deep eutectic solvents. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **2018**, 105, 225-239.
23. Aroso I. M., Paiva A., Reis R. L., Duarte A. R. C. Natural deep eutectic solvents from choline chloride and betaine—Physicochemical properties. *Journal of Molecular Liquids*, **2017**, 241, 654-661.
24. Bajkacz S., & Adamek J. Development of a method based on natural deep eutectic solvents for extraction of flavonoids from food samples. *Food analytical methods*, **2018**, 11(5), 1330-1344.
25. Elstner, M., Jalkanen, K. J., Knapp-Mohammady, M., Frauenheim, T., & Suhai, S. Energetics and structure of glycine and alanine based model peptides: Approximate SCC-DFTB, AM1 and the PM3 methods in comparison with the DFT, HF and MP2 calculations. *Chemical Physics*, **2001**, 263(2-3), 203-219.

STUDY OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE ROAD BITUMEN ORB 70/100

S.S. Satayeva^{1*}, B.E. Khamzina¹, D.S. Nazarova¹, A.G. Abdrakhmanova¹,
Zh.T. Yerzhanova¹, A.Zh. Kazhimova²

¹Zhangir Khan West Kazakhstan Agrarian Technical University, Uralsk, Kazakhstan,

²Qazıtu University, Uralsk, Kazakhstan.

E-mail: sataeva_safura@mail.ru

Abstract. *Introduction.* The practice of the motor roads operation in the Republic of Kazakhstan shows that the durability of asphalt concrete pavements on them is much lower than the standard terms. Therefore, maintaining roads in a condition, which meets the requirements of traffic flows is impossible without the use of new, progressive materials and technologies. The main factor influencing a sharp decrease in the service life of the road surfaces is the use of low-quality bitumen as a binder in asphalt concrete mixtures, since microcracks develop mainly in its film. *The goal of the work.* In this paper, the physical and mechanical properties of bitumen of the grade ORB(oil road bitumen) 70/110 of the Aktau bitumen plant have been studied. *Methods.* To improve the operational characteristics of bitumen, modification with polyethylene and polystyrene waste has been carried out. *Results and discussion.* It has been shown that after the addition of the modifying additives, the main indicators of bitumen have improved. For polyethylene: the depth of needle penetration has decreased from 70 down to 61 mm, the extensibility of bitumen has decreased by 52 cm, which indicates an improvement in the plasticity and elasticity, the softening temperature along the ring and ball has increased from 49 up to 59 °C, which leads to reducing the tendency of bitumen deformation, and the brittleness temperature has been within the normal range - not less than -20 °C. In case of using polystyrene, the penetration characterizing the bitumen hardness decreases from 70 mm down to 61 mm; the extensibility of bitumen increases by 10 cm, which indicates an improvement in the elasticity and strength, due to the presence of the resulting structural network. *Conclusion.* The softening temperature of bitumen increases, which leads to an improvement in the heat resistance and viscosity.

Key words: petroleum road bitumen, ORB 70/110, polymer waste, polyethylene, polystyrene, penetration, extensibility, softening and brittleness temperature

<i>Satayeva Sapura Sanieva</i>	<i>Ph.D., Assoc Professor, e-mail: sataeva_safura@mail.ru</i>
<i>Khamzina Bayan Elemessovna</i>	<i>Ph.D., Associated Professor, e-mail: bayanh@mail.ru</i>
<i>Nazarova Dauriya Sagindykovna</i>	<i>Master of Engineering and Technology, e-mail: nazarova.ria@mail.ru</i>
<i>Abdrakhmanova Aibarsha Gubayevna</i>	<i>Master of Technical Sciences, e-mail: aibarsha-61@mail.ru</i>
<i>Yerzhanova Zhadyra Toigaliyevna</i>	<i>Teacher, e-mail: nazim2008@mail.ru</i>
<i>Kazhimova Aidana Zhaskairatovna</i>	<i>Master of Education, e-mail: amina.aidana17@mail.ru</i>

Citation: S.S. Satayeva, B.E. Khamzina, D.S. Nazarova, A.G. Abdrakhmanova, Zh.T. Yerzhanova, A.Zh. Kazhimova. Study of the physico-chemical properties of the road bitumen orb 70/100. *Chem.J. Kaz.*, 2022, 4(80), 100-109. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.98>

1. Introduction

One of the topical issues in the oil refining industry is the problem of improving the quality of petroleum products, which include petroleum bitumen. Despite the fact that the performance properties of bitumen meet the necessary requirements, the road surfaces based on them do not always meet the climatic conditions of operation in our country.

Road oil bitumen is sensitive to the temperature changes, i.e. become brittle in the cold, and soften at elevated temperatures, leading to punching and deformation of road surface [1].

The performance properties of bitumen under the influence of the aggressive environment also deteriorate, and may not always meet the desired performance requirements.

Thus, petroleum bitumen is the cheapest and most versatile material for using as a binder for the construction of the road surfaces [2].

Often, up to 30% of various products are added to tars and heavy residues of oil refining, which is necessary to improve the quality of the binder produced. If the additives are not added, the resulting binders become brittle and lose their elasticity.

The main physical and chemical indicators of bitumen, which affect its performance properties include: penetration, brittleness temperature, softening temperature, extensibility. Improvement of these indicators can be achieved by introducing waste polymers into the composition of the bituminous compositions [3-7].

The addition of polymer waste to oil road bitumen increases its elasticity and strength, making the road surface more durable and resistant to the thermal and mechanical stress. Also, the addition of a polymeric material improves the spatial structure of a binder [8-11].

The construction industry occupies one of the first places among the largest consumers of polymeric materials. The widespread use of polymeric materials in construction is facilitated not only by the high chemical resistance, good decorative properties of many of them, but also by the comparative ease of use, manufacturability, etc.

Therefore, at present, the problem of processing the waste polymer materials is becoming relevant not only from the standpoint of environmental protection, but also due to the fact that in the conditions of a shortage of polymer raw materials, the plastic wastes often become a raw material and energy resource [12].

The involvement of a number of wastes from the petrochemical industries will significantly improve the technogenic situation at the enterprises and make it possible to more efficiently use the useful potential of the secondary wastes.

However, the use of the waste polymeric materials as additives in the Republic of Kazakhstan has been little studied. Therefore, the research in the field of improving the physical and mechanical properties of road bitumen by introducing the polymer waste remains relevant to this day.

2. Experimental part

The study object is the oil road bitumen ORB 70/100 of the Aktau bitumen plant. Bitumen of this grade is a large-tonnage product of oil refining, has a complex of valuable technical properties and is widely used in the manufacture of asphalt concrete mixtures in the road construction. The raw material for the production of bitumen is tar (heavy oil residue of vacuum distillation). The physical and chemical properties of ORB 70/100 bitumen are presented in Table 1.

Table 1 - Physical and chemical properties of ORB 70/100

Indicator	Value
Needle penetration depth, 0.1 mm: - at 25 °C	70
- at 0 °C	22
Softening temperature for ring and ball, °C	49
Extensibility at 25 °C, cm	71
Brittleness temperature, °C	-21

To improve the performance properties of bitumen, various modifying additives are used, in particular the polymer waste. The use of the waste polymers can significantly save the primary raw materials and electricity. For example, the production wastes of polystyrene and polyethylene do not differ from primary raw materials in their physical, mechanical and technological properties. They are returnable and are mainly used at the enterprises where they are formed. They can also be used as independent raw materials in the production of various products. And in order to improve ecological and economic situation in our country, polymer waste can be effectively used as modifying additives.

Secondary polyethylene and polystyrene are taken as the road bitumen modifiers. Before the modification process, polystyrene and polyethylene are processed, washed with distilled water, dried and turned into a homogeneous material. Secondary polyethylene is added together with the used industrial oil grade I-40, which is a plasticizer. The plasticizer reduces the mixing time of bitumen with the polymer, increases the viscosity and improves the properties of the resulting polymer-bitumen binder.

Polystyrene is introduced into bitumen without a plasticizer, because it simultaneously serves as a modifier and plasticizer, due to its cyclic structure, which in turn leads to the rapid adhesion of bitumen and polystyrene molecules. The experiments have been carried out as part of the laboratory studies, so yogurt waste has been taken as polystyrene.

3. Results and discussion

To improve the performance characteristics of bitumen, a modification of polyethylene and polystyrene with waste has been carried out.

Method for the preparation of polymer bitumen binder. The required amount of bitumen is heated in a metal container, a plasticizer is added in an amount of

3% by weight of bitumen, and then heating is turned on. At a temperature of 150-160 °C, secondary polyethylene is introduced into the molten bitumen in the form of flakes, in the amount of 1, 2, 3% by weight of bitumen, then the heating temperature is brought to 180-200 °C. Mixing is carried out for 30-40 minutes. Bitumen is modified with polystyrene without a plasticizer by a similar method. Table 2 shows the component composition of a polymer bitumen binder based on polyethylene and polystyrene.

Table 2 - Component composition of bitumen, modified with polyethylene and polystyrene

Materials	Bitumen + polyethylene			Bitumen + polystyrene		
	SampleNo.			SampleNo.		
	1	2	3	1	2	3
ORB 70/100, g	300	300	300	300	300	300
Secondary polyethylene, g	3	6	9	-	-	-
Secondary polystyrene, g	-	-	-	3	6	9
I-40, g	9	9	9	-	-	-

Physical and mechanical properties of bitumen have been evaluated by the penetration, ductility, softening points, viscosity and brittleness, which give an almost complete picture of it.

The parameters of polymer-bitumen binder modified polyethylene have been studied: the needle penetration depth, ring and ball softening temperature, extensibility at 25 °C, brittleness temperature. The experiment results are presented in Table 3.

Table 3 - Characteristics of bitumen modified with polyethylene

Indicator	Value			
Modifier amount, %	0	1	2	3
Needle penetration depth, 0.1 mm:				
at 25°C	70	67	64	61
at 0°C	22	24	23	23
Extensibility at 25 °C, cm	71	47	27	19
Softening temperature according to ring and ball, °C	49	51	55	59
Brittleness temperature, °C	-21	-21	-21	-20

As can be seen from Table 3, the required performance properties of bitumen can be achieved by varying the modifier content i.e. recycled secondary polyethylene. From the data obtained, it can be seen that in case of introducing polyethylene into bitumen at 25 °C: penetration decreases down to 61 mm, extensibility decreases from 71 down to 19 cm, which indicates an improvement in the plasticity and elasticity of bitumen. The softening temperature along the ring and ball has increased from 49 up to 59°C, which leads to a decrease in the tendency for bitumen deformation. The brittleness temperature is within the normal range - not less than -20°C. As an example, Figure 1 shows the graphical

dependence of the needle penetration depth on the quantitative content of polyethylene.

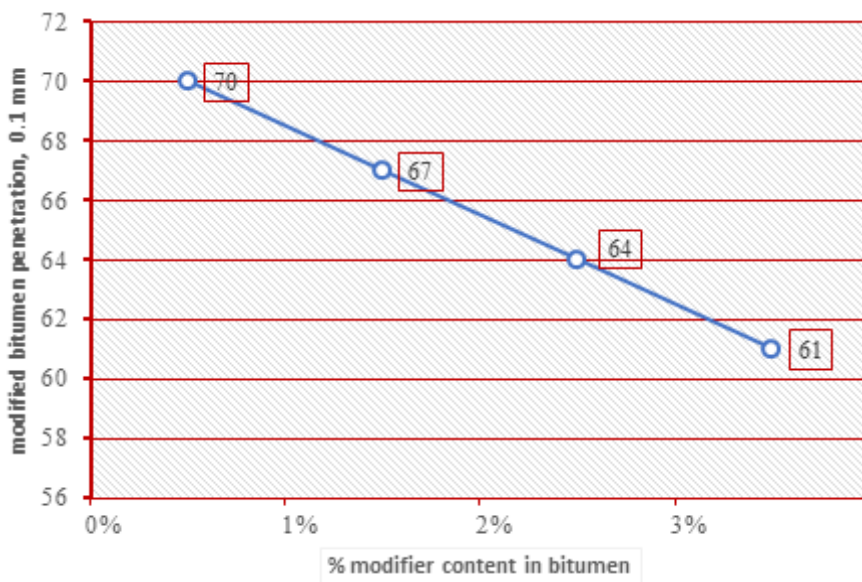


Figure 1 - Dependence of the needle penetration on the percentage of polyethylene

Table 4 shows the results of modifying the ORB 70/100 bitumen, using the secondary polystyrene.

Table 4 - Characteristics of bitumen, modified with polystyrene

Indicator	Value			
	0	1	2	3
Modifier amount, %				
Needle penetration depth, 0.1 mm:				
at 25°C	70	65	63	61
at 0°C	22	24	23	23
Extensibility at 25°C, cm	71	74	75	81
Softening temperature according to ring and ball, °C	49	50	54	57
Brittleness temperature, °C	-21	-21	-21	-20

Table 4 shows a decrease in the penetration depth of the needle at 25°C from 70 mm down to 61 mm, which characterizes bitumen hardness. The extensibility increases by 10 cm, which indicates an improvement in the elasticity and strength of bitumen, due to the presence of the resulting structural network. The softening temperature increases, which leads to an improvement in the heat resistance and viscosity of bitumen. Figure 2 shows a graphical dependence of the softening point on the % content of polystyrene.

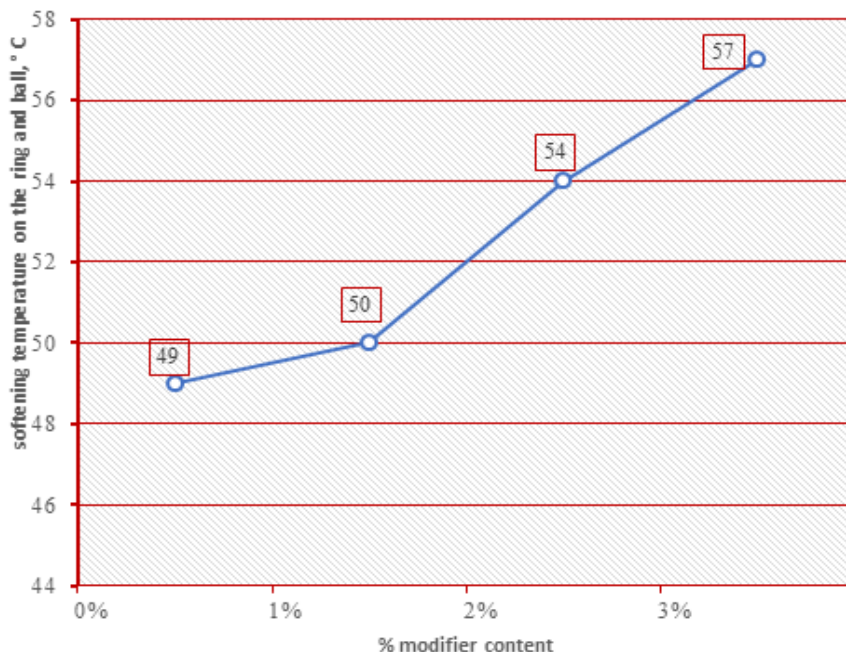


Figure 2 - Dependence of the softening temperature on the percentage of polystyrene

Thus, according to the study results, it can be concluded that the use of polymer waste as a modifier significantly improves the performance of the road bitumen of the grade ORB 70/100. The best results are obtained with the addition of 3% polymers, in the both cases. With an increase in the percentage of polymer waste in bitumen, the softening point increases and thereby increases the heat resistance. With a decrease in the bitumen penetration, its rigidity increases and resistance to the thermal and mechanical tiredness increases, wear resistance increases. The temperature resistance, hardness and elasticity of the obtained polymer-bitumen binder allow the road structure to have high resistance to deformation and an ability to operate in the regions with the elevated temperature climate.

4. Conclusion

In this paper, bitumen of the grade ORB 70/110 from the Aktau oil refinery has been studied. To improve the physical and mechanical properties of bitumen, a modification with polyethylene and polystyrene waste has been carried out. It should be noted that by choosing the right mixing conditions, the type and ratio of the polymer components, it is much easier to obtain materials with the required properties than to synthesize new ones. The resulting composite materials have

improved the physical, mechanical and thermal properties as compared with the materials from the traditional raw materials [13].

Polymer waste polyethylene and polystyrene in the form of flakes are mixed with hot oil bitumen, while bitumen penetrates into the polymer particles, causing them to swell and melt.

The efficiency of the modification process of the bitumen depends on a number of factors: the smaller the particle size of the polymer, the greater their surface area and the faster its penetration. The higher the process temperature, the faster the polymer particles penetrate into the bitumen; the better the mixing, the faster the uniform distribution of the polymer and its complete fusion with bitumen is ensured.

In the process of modifying bitumen, an intermolecular force of adhesion of structural elements in a dispersion medium is created. The combination mechanism takes place at the elevated temperatures and constant stirring, followed by the formation of a homogeneous system. An important factor in this case is the structural stability of the polymer bitumen binder, which prevents the further separation of bitumen and polymer.

Thus, the use of recycled polyethylene and polystyrene waste can save primary raw materials, and also has a positive impact on the country's ecology, making it possible to process the stocks of the secondary polymer raw materials and waste oils, while improving the performance of the organic binders.

БНД 70/100 МАРКАЛЫ ЖОЛ БИТУМЫНЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

*С.С. Сатаева¹, Б.Е. Хамзина¹, Д.С. Назарова¹, А.Г. Абдрахманова¹,
Ж.Т. Ержанова¹, А.Ж. Кажимова²*

¹*Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті, Орал, Қазақстан*

²*Қазақстан инновациялық және телекоммуникациялық жүйелер университеті, Орал, Қазақстан*
E-mail: sataeva_safura@mail.ru

Түйіндемe. *Кіріспе.* Қазақстан Республикасының автомобиль жолдарын пайдалану тәжірибесі асфальтбетонды жабындардың төзімділігі стандартты мерзімнен әлдеқайда төмен екенін көрсетеді. Сондықтан жаңа, прогрессивті материалдар мен технологияларды қолданбай жолдарды көлік ағынының талаптарына жауап беретін жағдайда ұстау мүмкін емес. Жол төсемінің қызмет ету мерзімінің күрт төмендеуіне әсер ететін негізгі фактор асфальтбетон қоспаларында байланыстырғыш ретінде сапасыз битумды пайдалану болып табылады, өйткені микрожарықтар негізінен оның қабығында пайда болады. *Жұмыс мақсаты* - полимер қалдықтарын пайдалана отырып, эксплуатациялық қасиеттері жақсартылған асфальтбетон алу. *Әдістер.* Алынған өнімнің құрамы мен қасиеттерін зерттеу үшін химиялық және физика-химиялық талдау әдістері: рентгенфлюоресценті спектроскопия және растрлі электронды микроскопия қолданылды. *Аталған әдістермен* Ақтау битум өңдеу зауытының БНД 70/110 маркалы битумының физика-механикалық қасиеттері зерттелді. Битумның эксплуатациялық қасиеттерін жақсарту үшін полиэтилен (ПЭ) және полистирол (ПС) қалдықтарымен модифицирлеу жүргізілді. Екінші реттік ПЭ И-40 маркалы (пластификатор) өнеркәсіптік маймен бірге қосылды. Пластификатор битумды полимермен араластыру уақытын азайтады, тұтқырлықты арттырады және алынған ПБВ қасиеттерін

жақсартады. ПС битумға пластификаторсыз енгізіледі, өйткені ол бір уақытта модификатор және пластификатор ретінде қызмет етеді. *Нәтижелер және талқылау.* Модифицирлеуші қоспаларды қосқаннан кейін битумның негізгі көрсеткіштері жақсарғаны көрсетілген. Полиэтилен қоспасы үшін иненің ену тереңдігі (пенетрация) 70-тен 61 мм-ге дейін, созылғыштығы 52 см-ге азайды, бұл битумның пластикалық және серпімділік қасиеттері жақсарғанын көрсетеді, КиШ бойынша жұмсарту температурасы 49-дан 59 °С-қа дейін өсті, бұл битумның деформацияға бейімділігінің төмендеуіне алып келеді, ал сынғыштық температурасы қалыпты диапазонда, яғни -20 °С төмен емес. Полистиролды пайдаланған жағдайда битумның қаттылығын сипаттайтын пенетрация 70 мм-ден 61 мм-ге дейін төмендейді; созылғыштық 10 см-ге артады, бұл пайда болатын құрылымдық желінің болуына байланысты битумның серпімділігі мен беріктігінің жақсарғанын көрсетеді. Жұмсарту температурасы жоғарылайды, бұл битумның ыстыққа төзімділігі мен тұтқырлығының жақсаруына алып келеді. *Тұжырым.* ПЭ және ПС қалдықтарын пайдалану бастапқы шикізатты үнемдеуге мүмкіндік береді. Сондай-ақ органикалық тұтқыр материалдардың эксплуатациялық сипаттамаларын жақсарта отырып, қайталама полимерлі шикізат пен пайдаланылған майлардың қалдықтарын қайта өңдеуге мүмкіндік береді және экологияға оң әсер ететіні анықталды.

Түйінді сөздер: мұнай жол битумы, БНД 70/110, полимер қалдықтары, полиэтилен, полистирол, ену, созылу, жұмсарту және сынғыштық температуралары

<i>Сатаева Сапура Саниевна</i>	<i>Ph.D докторы, доцент</i>
<i>Хамзина Баян Елемесовна</i>	<i>Ph.D докторы, аға оқытушы</i>
<i>Назарова Даурия Сагиндыковна</i>	<i>техника және технология магистрі, аға оқытушы</i>
<i>Абдрахманова Айбарша Губаевна</i>	<i>техникалық ғылымдарының магистрі, аға оқытушы</i>
<i>Ержанова Жадыра Тойғалиевна</i>	<i>аға оқытушы</i>
<i>Кажимова Айдана Жаскайратовна</i>	<i>білім магистрі, аға оқытушы</i>

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДОРОЖНОГО БИТУМА МАРКИ БНД 70/100

С.С. Сатаева^{1}, Б.Е. Хамзина¹, Д.С. Назарова¹, А.Г. Абдрахманова¹,
Ж.Т. Ержанова¹, А.Ж. Кажимова²*

¹*Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана,
Уральск, Казахстан*

²*Казахстанский университет инновационных и телекоммуникационных систем,
Уральск, Казахстан*

E-mail: sataeva_safura@mail.ru

Резюме. *Введение.* Практика эксплуатации автомобильных дорог РК показывает, что долговечность асфальтобетонных покрытий на них значительно ниже нормативных сроков. Поэтому поддержание автомобильных дорог в состоянии, соответствующем требованиям транспортных потоков невозможно без применения новых, прогрессивных материалов и технологий. Основным фактором, влияющим на резкое снижение сроков службы дорожных покрытий, является применение в асфальтобетонных смесях в качестве вяжущего, битума низкого качества, так как микротрещины развиваются преимущественно в его пленке. *Цель* - Получение асфальтобетона с улучшенными эксплуатационными характеристиками с использованием отходов полимеров. *Методология* работы включала исследование физико-механических свойств битума марки БНД 70/110 Актауского битумного завода. Для повышения эксплуатационных характеристик битума проведено модифицирование отходами полиэтилена (ПЭ) и полистирола (ПС). Вторичный ПЭ добавляли вместе с отработанным индустриальным маслом марки И-40, который является

пластификатором. Пластификатор уменьшает время смешения битума с полимером, повышает вязкость и улучшает свойства получаемого ПБВ. ПС вводят в битум без пластификатора, т.к. он одновременно служит как модификатор и пластификатор. *Результаты и обсуждение:* Полученные данные анализа показали, что после добавления модифицирующих добавок основные показатели битума улучшились. Для ПЭ: глубина проникания иглы (пенетрация) уменьшилась с 70-ти до 61 мм, растяжимость снизилась на 52 см, что свидетельствует об улучшении пластичности и эластичности битума, температура размягчения битума по КиШ повысилась от 49 до 59°C, что приводит к снижению склонности битума к деформации, а температура хрупкости находится в пределах нормы, т.е. не менее -20 °C. В случае использования ПС пенетрация, характеризующая твердость битума уменьшается с 70 мм до 61 мм; растяжимость увеличивается на 10 см, что свидетельствует об улучшении эластичности и прочности битума, за счет наличия образовавшейся структурной сетки. Повышается температура размягчения, которая ведет к улучшению теплостойкости и вязкости битума. *Заключение:* Установлено, что применение вторичных отходов ПЭ и ПС позволяют сэкономить первичное сырье, а также оказывает положительное влияние на экологию, позволяя переработать отходы вторичного полимерного сырья и отработанных масел, при этом улучшаются эксплуатационные характеристики органических вяжущих материалов.

Ключевые слова: нефтяной дорожный битум, БНД 70/110, полимерные отходы, полиэтилен, полистирол, пенетрация, растяжимость, температура размягчения и хрупкости

<i>Сатаева Сапура Саниевна</i>	<i>доктор Ph.D, доцент</i>
<i>Хамзина Баян Елемесовна</i>	<i>доктор Ph.D, ст. преподаватель</i>
<i>Назарова Даурия Сагындыковна</i>	<i>магистр техники и технологии, ст. преподаватель</i>
<i>Абдрахманова Айбарша Губаевна</i>	<i>магистр технических наук, ст. преподаватель</i>
<i>Ержанова Жадыра Тойгалиевна</i>	<i>ст. преподаватель</i>
<i>Кажимова Айдана Жаскайратовна</i>	<i>магистр образования, ст. преподаватель</i>

References

1. Pokonova Yu.V. Oil and oil products. St. Petersburg: Ed. "Professional", **2003**.902p. <https://rusneb.ru>
2. Gureev A.A., Chernysheva E.A., Konovalov A.A., Kozhevnikova Yu.V. Production of petroleum bitumen. M.: Oil and gas, **2007**. 103p. <https://www.studmed.ru>
3. Gureev, A.A., Bystrov N.V. Road bitumen - yesterday, today, tomorrow // Oil refining and petrochemistry, **2013**, No. 5, 3-6. ISSN 0233-5727. <https://www.npnh.ru>
4. Kemalov A.F., Kemalov R.A., Kostromin R.N., Mullakhmetov N.R. Development of modifiers for road bitumen // Bulletin of the Kazan Technological University, **2010**, No. 7, 469-470. <http://nanobuild.ru>
5. Kolesnikov G.N., Gavrilo T.A. Modeling the conditions for the appearance of low-temperature cracks in the asphalt concrete layer of a highway // Bulletin of the Tomsk State University. Mathematics and mechanics, **2018**, No. 56, 57-66. DOI: 10.17223/19988621/56/5
6. Vapayev M.D., Bobarazhabov B., Teshabayeva E.U., Ibadullayev A. Road compositions based on modified bitumens // Chemistry and Chemical Technology, **2018**, No. 4, 46-48. <https://cyberleninka.ru>
7. Nguyen thuHuong, Nguyen the Long, Sidorov D.N. A robust approach for road pavement defects detection and classification. Journal of computational and engineering mathematics, **2016**, 3, No. 3, 40-52. DOI:10.14529/jcem160305
8. Ayupov D.A., Murafa A.V., Khakimulliny Yu.N., Makarov D.B., Gainullin I.R. Reactive polymer modifiers of bitumen // Proceedings of Int. scientific-practical. Conf. acad. M.D. Millionshchikov: (FGBOU VPO "GGNTU"), **2015**, 295-301. <http://nanobuild.ru>

9. A.O. Shirayev, A.G. Obukhov, M.A. Vysotskaya and S.Yu. Polymeric modifiers of bituminous binders // Bulletin of the Belgorod State University, **2017**, No. 11, 48-54.http://vestnik_rus.bstu.ru

10. Kemalov A.F., Kemalov R.A. Modern innovative technologies in the production of bitumens and bitumen materials // Oil. Gas. Innovations, **2011**, No. 10, 68-79.<https://cyberleninka.ru>

11. S.I. Wolfson, Yu.II. Khakimullin, A. Yu. Zakirova, A.D. Khusainov. I.S. Wolfson, D.B. Makarov, V.G. Hoshn. Modification of bitumens as a way to improve their operational properties. Vestniktehnologicheskogouniversiteta. Chemicaltechnology, **2016**, 19, No. 17, 29-33.
<https://cyberleninka.ru>

12. Khozin V.G. and others. Modification of petroleum bitumen with polymers // Materials of the V Acad. readings RAASN - Voronezh. **1999**, 508-510.<https://cyberleninka.ru>

13. Yusupov A.I. Road bituminous composite material with the improved characteristics // Vestnik Kazan. technol. un-ta, **2012**, 15, No. 12, 205-207.<https://elibrary.ru>

STUDY OF THERMAL DECOMPOSITION OF THE COPOLYMER BASED ON POLYETHYLENE GLYCOL FUMARATE WITH METHACRYLIC ACID

S.Zh. Davrenbekov¹, U.B. Toleuov^{1*}, A.N. Bolatbai¹, D. Havlicek²,
T.O. Khamitova³, E.J. Zhakupbekova¹

¹Ye.A. Buketov Karaganda State University NPJSC, Kazakhstan

²Charles University, Prague, Czech Republic³ The Department of Soil Science and Agrochemisrty,
Agronomic Faculty, Saken Seifullin Kazakh Agro Technical University, Nur-Sultan, Kazakhstan
E-mail: bekalols1@gmail.com

Abstract. *Introduction.* Thermal performance of the copolymer based on polyethylene glycol fumarate and methacrylic acid in a dynamic mode, in an inert nitrogen environment are considered in the present work. Kinetic evaluation of thermal decomposition process has been conducted, using three different data processing methods (Friedman, Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose). Utilizing a mixed-method approach the kinetic triplets E_a , A , $g(a)$ have been received. The received kinetic parameters have been used to calculate the thermodynamic characteristics of Gibbs energy (ΔG), enthalpy (ΔH) and entropy of activation (ΔS). A negative value of ΔS indicates a decrease in the random effects at the gas-solid interface, and a decrease in the degree of freedom of substances in the process of thermal degradation of the copolymer. The thermal gravimetric analysis (TGA) and differential thermogravimetric analysis (DTA) of the curves have been used in the nitrogen environment, using a heating rate of 2.5, 5, 10 or 20°C/min. The method of the Invariant Kinetic Parameters has been used to identify the reaction model and pre-exponential factor. The main phase of the copolymer decomposition has been established, which has occurred within a narrow temperature interval, and is evidenced by the spike on the differential curve. In the range of 30-150°C there is a slight loss of mass with the release of volatile compounds. The second stage occurs in the range of 150-300°C; the weight loss is ~10% of the total mass of the substance. The third stage of decomposition at which the main loss of the sample is observed, is the key one and begins at the temperature of 300°C and ends at 500°C. The mass of the substance residue has been ~15%. It can be seen that the temperature of the DTG peaks is related to the heating rate: with an increase in the heating rate, the temperature at the DTG maximum increases, and the temperatures at the beginning and end of the process are shifted towards higher values. The kinetic parameters for the p-EGF:MAA copolymer have been obtained from the slope and intersection of the graph E and $\ln A$. The values for the 13 reaction models have been received. The used methods have resulted in a proper energy activation alignment within 223-229 kJ mol⁻¹. The design and experimental data have provided the close values. The TGA and DTA curve analysis has shown a sufficient thermal stability of these copolymers in the nitrogen environment. According to the results of the calculations, it can be seen that the values found by these methods do not strongly depend on the conversion.

Keywords: dynamic thermogravimetry, thermal decomposition, copolymer based on polyethylene glycol fumarate and methacrylic acid, energy activation, isoconversional kinetic analysis

Citation: S.Zh. Davrenbekov, U.B. Toleuov, A.N. Bolatbai, D. Havlicek, T.O. Khamitova, E.J. Zhakupbekova. Study of thermal decomposition of the copolymer based on polyethylene glycol fumarate with methacrylic acid. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 4(80), 110-119. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.99>

<i>Davrenbekov Santai Zhanabilovich</i>	<i>Professor, Doctor of Chemical Sciences, e-mail: sdavrenbekov@mail.ru</i>
<i>Tuleuov Ulygbek Borashevich</i>	<i>Doctoral student, e-mail: bekalols1@gmail.com</i>
<i>Bolatbai Abylaikhan Nurmanovich</i>	<i>Doctoral student. e-mail: abylai_bolatbai@mail.ru</i>
<i>Havlicek David</i>	<i>Associate Professor, e-mail: David.havlicek@natur.cuni.cz</i>
<i>Khamitova Tolkyn Ondirissovna</i>	<i>Doctor of Chemical Sciences, e-mail: khamitova.t@inbox.ru</i>
<i>Zhakupbekova Elmira</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences, e-mail: elmira_zhakupbek@mail.ru</i>

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СОПОЛИМЕРА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬФУМАРАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

С.Ж. Давренбеков¹, У.Б. Тулеуов^{1}, А.Н. Болатбай¹, Д. Хавличек²,
Э.Ж. Жакупбекова¹, Т.О. Хамитова³*

¹*Химический факультет НАО Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан*

²*Карлов Университет, Прага, Чехия*

³*Кафедра почвоведения и агрохимии агрономического факультета, Казахского агротехнического университета имени Сакена Сейфуллина, Нур-Султан, Казахстан
E-mail: bekalols1@gmail.com*

Резюме. *Введение.* В настоящей работе рассмотрены термические характеристики сополимера полиэтиленгликольфумарата с метакриловой кислотой в динамическом режиме, в инертной среде азота. Кинетический анализ процесса термической деструкции проведен при трех разных методах обработки данных (Фридмана, Озавы-Флина-Уолла, Киссинджеры-Акахиры-Сануза). Используя комбинации различных методов, получены кинетические триплеты E_a , A , $g(a)$. Полученные кинетические параметры были использованы для расчета термодинамических характеристик энергии Гиббса (ΔG), энтальпии (ΔH) и энтропии активации (ΔS). Отрицательное значение ΔS говорит об уменьшении случайных эффектов на границе газ-твердое тело и уменьшении степени свободы веществ в процессе термической деградации сополимера. Кривые термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциального термогравиметрического анализа (ДТА) сополимера были изучены в атмосфере азота при скорости нагревания 2.5, 5, 10, 20°C/мин. Использован метод инвариантных кинетических параметров для определения модели реакции и предэкспоненциального множителя. Установлен основной этап разложения сополимера происходящие в узком интервале температур, который подтверждается пиком на дифференциальной кривой. В интервале 30-150°C происходит незначительная потеря массы с выделением легколетучих соединений. Вторая стадия происходит в интервале 150-300°C потеря массы составляет ~10% от общей массы вещества. Третья стадия разложения при которой наблюдается основная убыль образца является ключевой и начинается при температуре 300°C и оканчивается при 500°C. Масса остатка вещества составила ~15%. видно, что температура пиков ДТГ связана со скоростью нагрева: с увеличением скорости нагрева увеличивается температура в максимуме ДТГ, а также температуры начало и конца процесса смещены в сторону более высоких значений. Кинетические параметры для сополимера п-ЭГФ:МАК были получены по наклону и пересечению графика E и $\ln A$. Были получены значения для 13-и моделей реакции. Использованные методы дали хорошее согласование энергий активации в пределах 223-229 кДж моль⁻¹. Расчетные и экспериментальные данные дали близкие значения. Анализ ТГА и ДТГ кривых, показал достаточную термоустойчивость данных сополимеров в атмосфере азота. По результатам расчетов можно увидеть, что значения, найденные данными методами, не сильно зависят от конверсии.

Ключевые слова: динамическая термогравиметрия, термическая деструкция, сополимер полиэтиленгликольфумарата с метакриловой кислотой, энергия активации, изоконверсионный кинетический анализ

<i>Давренбеков Сантай Жанабилови</i>	<i>Профессор, доктор химических наук</i>
<i>Тулеуов Улугбек Борашевич</i>	<i>Докторант</i>
<i>Болатбай Абылайхан Нурманович</i>	<i>Докторант</i>
<i>Хавличек Давид</i>	<i>Доцент</i>
<i>Хамитова Толкын Ондирисовна</i>	<i>Доктор химических наук</i>
<i>Жакупбекова Эльмира Жуматаевна</i>	<i>кандидат химических наук</i>

1. Введение.

В последнее время интерес к ненасыщенным полиэфирным смолам в мире существенно возрос. Это объясняется некоторыми особыми характеристиками продукта, полученными на их основе, такими как: высокая прочность, упругость, высокая стойкость к вибрационным нагрузкам, хорошее теплоизоляционное свойство, радиопрозрачность, достаточная жесткость конструкций и низкий удельный вес [1], что вывела их в ряд конструкционных материалов, имеющих особое преимущество перед другими материалами со схожими качествами. Имея такой спектр полезных свойств, подходящими объектами для получения, являются набухшие в растворителе сшитые полимеры - полимерные гели [2].

Термический анализ широко распространен в исследовании термической стабильности веществ [3,4]. Исследование кинетических параметров важно с точки зрения разработки процесса для получения продукта с четко определенными свойствами. Помимо того, информация, полученная в результате кинетических исследований, полезна при определении оптимальных условий процесса дегградации, а именно периода отжига, наибольшей температуры и режима нагрева сополимера.

В данной работе была исследована кинетика термической дегградации, раннее синтезированного сополимера [5-6] полиэтиленгликольфумарата с метакриловой кислотой.

2. Экспериментальная часть

2.1 Термический анализ

В качестве объектов исследования использовали синтезированные ранее [5] сополимеры полиэтиленгликольфумарата (п-ЭГФ) с метакриловой кислотой (МАК) 42.09:57.91 масс.%. Исследование термических свойств сополимеров п-ЭГФ:МАК осуществляли на приборе для синхронного термического анализа Labsys Evolution TG-DTA/DSC фирмы «Setaram» в динамическом режиме в интервале температур 30-600°C при нагревании в тигле Al₂O₃ со скоростью от 2.5, 5, 10, 20°C/мин в инертной среде азота со скоростью потока 30 мл/мин. Калибровку прибора для термогравиметрических исследований и теплового потока производили на стандартах CaCO₃ и In соответственно. Обработку экспериментальных данных выполняли с использованием программ Microsoft Excel, Processing и Origin.

2.2 Кинетический анализ

Кинетика термического разложения выражается данным уравнением:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

где α – степень превращения вещества, t – время реакции, k – константа скорости разложения, которая является функцией, зависимой от температуры, и описывается уравнением Аррениуса:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2)$$

Следовательно, общий вид уравнения (1) записывается как:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

где A – пред экспоненциальный множитель, E - энергия активации, R - универсальная газовая постоянная ($8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), а T - температура (К). Энергия активации (E) может быть получена интегральными и дифференциальными методами.

2.3 Термодинамическое исследование

Термодинамические параметры можно получить из основного выражения [7-8]:

$$k = \frac{\chi^{ek_B T}}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

где χ - коэффициент прохождения равный единице для мономолекулярных реакций, k_B - постоянная Больцмана, h - постоянная Планка, e - число Непера, и S - изменение энтропии при образования активного комплекса.

С учетом предэкспоненциальной константы A из уравнений Аррениуса получается следующее выражение:

$$A = \frac{\chi^{ek_B T}}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (5)$$

После преобразования уравнения (5), изменение энтропии активного комплекса можно выразить уравнением (6):

$$\Delta S^\ddagger = R(\ln A - \ln \frac{\chi^{ek_B T}}{h}) \quad (6)$$

Изменения свободной энергии Гиббса и энтальпии активного комплекса можно выразить из известных термодинамических уравнений (7) и (8):

$$E_A = \Delta H + RT \quad (7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

ΔS , ΔH и ΔG рассчитаны при температурных пиках ДТГ, что соответствует наибольшей скорости процесса термической деструкции.

3. Результаты и обсуждения

Термическая деструкция сополимера полиэтиленгликольфумарата с метакриловой кислотой происходила при различных скоростях нагрева (2.5, 5, 10, 20°C/мин) в интервале температур 30-600°C. Данный подход был необходим для получения кинетических параметров сополимера. Данные были обработаны методами Фридмана, Озавы-Флинн-Уолла и Киссинджера-Акахиры-Сануза. Кривые ТГ и ДТГ для разных скоростей нагрева показаны на рисунке 1.

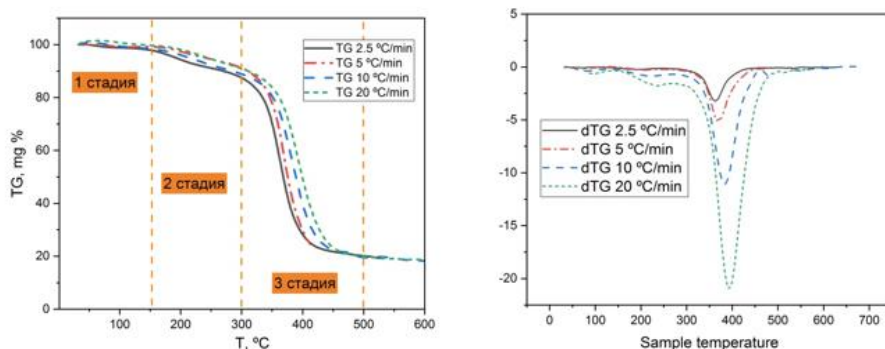


Рисунок 1 - Кривые ТГА и ДТГ сополимера п-ЭГФ:МАК 42,09:57,91 масс.%

Данные на рисунке 1 показывают, что при уменьшении скорости нагревания сополимер начинает разлагаться быстрее, что справедливо для всех неизотермических процессов. При термической деградации наблюдается 3 стадии потери веса. В интервале 30-150°C происходит незначительная потеря массы с выделением легколетучих соединений. Вторая стадия происходит в интервале 150-300°C потеря массы составляет ~10% от общей массы вещества. Третья стадия разложения, при которой наблюдается основная убыль образца является ключевой и начинается при температуре 300°C и оканчивается при 500°C. Масса остатка вещества составила ~15%.

Кривые ТГ, полученные при различных скоростях нагрева, затем использовали для расчета энергии активации E_a и предэкспоненциального коэффициента A . были установлены графически на рисунке 2.

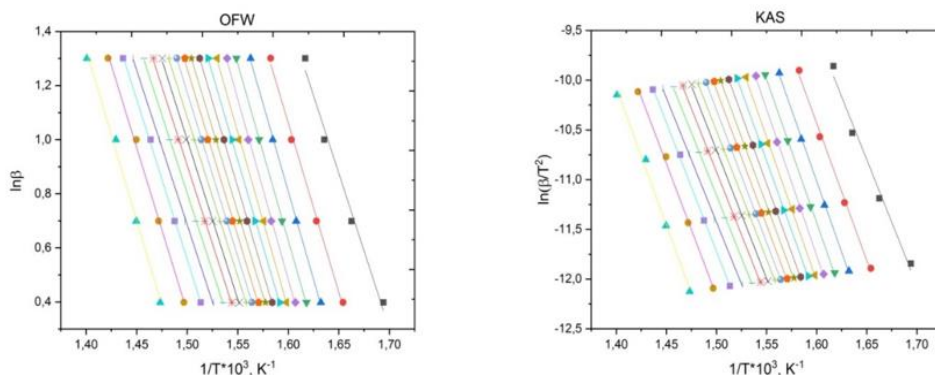


Рисунок 2 - Линеаризация данных термогравиметрии исследуемых сополимеров п-ЭГФ: МАК при разных скоростях нагрева, исходном соотношении:– 42.09:57.9. масс.%. (в атмосфере азота) с помощью методов: (а) – Озавы-Флинн-Уолла; (б) – Киссинджера-Акахиры-Сануза.

Как видно по графикам, точки, полученные интегральными методами Озавы-Флинн-Уолла и Киссинджера-Акахиры-Сануза имеют незначительные отличия и средняя энергия активации, полученная данными методами, имеет схожее значение.

Таблица 1 - Зависимость энергии активации термической деструкции сополимеров п-ЭГФ с МАК от степени превращения

α	кДж·моль ⁻¹		
	Фридмана	Озавы-Флинн-Уолла	Киссинджера-Акахиры-Сануза
0.05	225.89	209.18	209.93
0.10	246.47	228.03	229.51
0.15	251.52	236.58	238.37
0.20	246.80	237.76	239.53
0.25	246.84	243.04	245.02
0.30	239.32	238.29	239.95
0.35	232.38	232.32	233.63
0.40	228.86	230.05	231.18
0.45	223.64	225.37	226.20
0.50	223.14	224.99	225.75
0.55	219.41	220.78	221.29
0.60	212.79	214.43	214.55
0.65	214.43	214.66	214.75
0.70	212.89	211.48	211.34
0.75	213.29	209.57	209.26
0.80	214.90	208.02	207.57
0.85	228.66	215.41	215.24
0.90	236.42	221.49	221.52
0.95	244.14	229.43	229.68
ср. α	229.57	223.73	224.44

Как видно по таблице, значения энергий активации изменяются в зависимости от степени превращения α. При начальных степенях конверсии значения энергии активации имеют тенденцию к увеличению. При α = 0.25

энергия активации имеет максимальное значение, результат предполагает, что именно при этих значениях разрушается полимерная сетка исследуемого вещества, после чего энергия активации начинает уменьшаться и находит свой минимум при $\alpha = 0.75 - 0.80$.

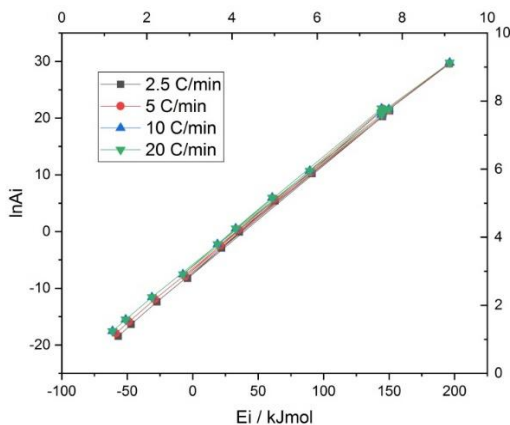


Рисунок 3 - Наблюдаемый эффект компенсации между предэкспоненциальным множителем и кажущейся энергией активации для термического разложения сополимера п-ЭГФ:МАК при различных скоростях нагрева

Рисунок 3 показывает корреляцию, между $\ln A_i$ и E_i полученные методом СЕ (ABS). Значения, полученные для всех 13-и моделей реакций. Можно наблюдать, что коэффициент корреляции близится к единице при использовании всех моделей ($R=0.99$), что свидетельствует о хорошей корреляции между всеми параметрами независимо от использования моделей.

Для углубленного изучения механизма термической деградации сополимера, были рассчитаны изменения энтропии (ΔS), свободной энергии Гиббса (ΔG) и энтальпии (ΔH). Значения приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Термодинамические параметры деградации сополимера

β (°C/мин)	ΔH кДж/моль	ΔG кДж/моль	ΔS Дж/моль
2.5	224.490	333.488	-298.625
5	220.465	330.351	-301.057
10	203.849	314.258	-302.491
20	224.039	333.814	-300.753

Используя уравнения (4) были рассчитаны термодинамические характеристики энергии Гиббса (ΔG), энтропии активации (ΔS) и энтальпии (ΔH) при разных скоростях нагрева. Положительные значения Гиббса ΔG свидетельствует о вынужденном процессе разрушения сополимера. Отрицательное значение ΔS говорят об уменьшении случайных эффектов на

границе газ-твердое тело и уменьшении степени свободы веществ в процессе термической деградации сополимера.

На рисунке 4 представлен график зависимости параметров компенсации для сополимеров сополимера п-ЭГФ: МАК – 42.09:57.91 масс. %.

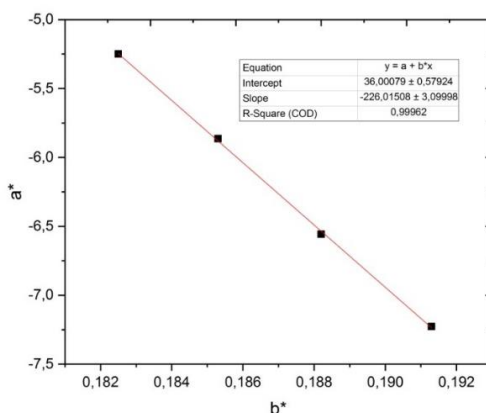


Рисунок 4 - График отношения корреляции a^* и b^*

Кинетические параметры для сополимера п-ЭГФ:МАК были получены по наклону и пересечению графика E и $\ln A$. Значения энергии активации полученные данным методом схож со значениями полученными методами Озавы-Флинн-Уолла; Фридмана; Киссинджера - Акахиры-Сануза и составляют $E=226 \text{ кДж/моль}$.

4. Заключение

В результате проведения кинетических расчётов, полученные данные чрезвычайно полезны для оптимизации процессов пиролиза и могут быть в дальнейшем использованы в материаловедении. Термогравиметрический анализ показал, что термическая стабильность данного сополимера происходит в три стадии. Кинетические расчеты, полученные методами Озавы-Флина-Уолла, Киссинджеры-Акахиры-Сануза и Рассчитанные термодинамические характеристики сополимера показали, что процесс деградации происходит вынужденно. С использованием методов Ахара-Брендли-Шарпа и инвариантных кинетических параметров были рассчитаны кинетические триплеты сополимера. В работе представлен обширный анализ деградации сополмера п-ЭГФ:МАК с использованием наиболее популярных кинетических методов расчета.

Финансирование: Исследование не получало никаких грантов от финансирующих организаций государственного, коммерческого или некоммерческого секторов

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов между авторами, требующего раскрытия в данной статье.

ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬФУМАРАТТЫҢ МЕТАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫМЕН СОПОЛИМЕРІНІҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ҰДЫРАУЫН ЗЕРТТЕУ

С.Ж. Дәуренбеков¹, Ұ.Б. Төлеуов^{1*}, А.Н. Болатбай¹, Д.Хавличек²,
Т.О. Хамитова³, Э.Ж. Жақыпбекова¹

¹Химия Факультеті, Бөкетов атындағы Қарағанды Университеті, Қарағанды, Қазақстан

²Карлов Университеті, Прага, Чехия

³Топырақтану және агрохимия кафедрасы, Сәкен Сейфуллин атындағы Агротехникалық университет, Нур-Сұлтан, Қазақстан

E-mail: bekalols1@gmail.com

Түйіндеме. *Кіріспе.* Жұмыста полиэтиленгликольфумараттың метакрил қышқылымен сополимерінің динамикалық режимде, азоттың инертті ортасындағы термиялық сипаттамалары қарастырылған. Термиялық деструкция процесінің кинетикалық сараптамасы мәліметтерді өңдеудің үш әр-түрлі әдістері кезінде (Фридман, Озава-Флин-Уолл, Киссинджер-Ахахира-Сануза) жүргізілді. Түрлі әдістердің комбинациясы қолданыла отырып, E_a , A , $g(a)$ кинетикалық трипплеттары алынды. Алынған кинетикалық параметрлер Гиббс энергиясы (ΔG), энтальпия (ΔH) және активация энтропиясының (ΔS) термодинамикалық сипаттамаларын есептеу үшін қолданылды. Теріс ΔS Газ - қатты шекарадағы кездейсоқ әсерлердің азаюы және сополимердің термиялық ыдырау процесінде заттардың еркіндік дәрежесінің төмендеуі туралы айтады. Сополимердің термогравиметриялық анализі (ТГА) мен дифференциалдық термогравиметриялық анализінің (ДТА) қисықтары азот атмосферасында жылыту жылдамдығының 2,5, 5, 10, 20°C/мин кезінде зерттелінді. Реакция моделі және экспоненциал алдылық көбейткішті анықтау үшін инвариантты кинетикалық параметрлер әдісі қолданылды. Сополимер ыдырауының дифференциалдық қисықтағы шыңымен дәлелденген, температураның тар интервалында жүретін негізгі кезеңі анықталды. 30-150°C аралығында Жеңіл ұшқыш қосылыстардың бөлінуімен массаның шамалы жоғалуы байқалады. Екінші кезең 150-300°C аралығында жүреді массаның жоғалуы заттың жалпы массасының ~10% құрайды. Ыдыраудың үшінші кезеңі, онда үлгінің төмендеуі байқалады және 300°C температурада басталып, 500°C температурада аяқталады. Қалдық массасы 15% DTG шыңдарының температурасы қыздыру жылдамдығымен байланысты екенін көруге болады: қыздыру жылдамдығының жоғарылауымен DTG максимумындағы температура жоғарылайды, сонымен қатар процестің басталуы мен аяқталуы кезінде жоғары мәнге ауысқанын байқауға болады р-EGF:MAA сополимерінің кинетикалық параметрлері E және $\ln A$ графигінің еңісі мен қиылысуынан алынды. Реакцияның 13 моделінің мәндері алынды. Қолданылған әдістер активация энергиясының 223-229 кДж моль⁻¹ аралығында дұрыс келісін берді. Есептік және эксперименталдық мәліметтер ұқсас мәндерге ие болды. ТГА мен ДТГ қисықтарының сараптауы аталған сополимерлердің азот атмосферасындағы жеткілікті термотұрақтылығын көрсетті. Есептеулер нәтижелері бойынша бұл әдістер арқылы табылған мәндер түрлендіруге қатты тәуелді емес екенін көруге болады.

Түйін сөздер: динамикалық термогравиметрия, термиялық деструкция, полиэтиленгликольфумараттың метакрил қышқылымен сополимері, активация энергиясы, изоконверсиондық кинетикалық анализ

Дәуренбеков Сантай Жанәбілұлы профессор, химия ғылымдарының докторы

Төлеуов Ұлықбек Борашұлы Докторант

Болатбай Абылайхан Нұрманұлы Докторант

Хавличек Давид Доцент

Хамитова Толқын Өндірісқызы Химия ғылымдарының докторы

Жакупбекова Эльмира Жұматайқызы Химия ғылымдарының кандидаты

Список литературы:

1. P. Penczek, Boncza- Z. Tomaszewski. Unsaturated polyester resins on the verge of the 21st century. *Polimery*, **1999**, 44, 709-715. DOI: <https://doi.org/10.14314/polimery.1999.709>
2. N. Sheikh, L. Jalili, F. Anvari. A study on the swelling behavior of poly(acrylic acid) hydrogels obtained by electron beam crosslinking. *Radiation Physics and Chemistry*, **2010**, 79, 735-739. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.12.013>
3. A. Baudry, J. Dufay, N. Regnier, B. Mortaigne. Thermal degradation and fire behaviour of unsaturated polyester with chain ends modified by dicyclopentadiene. *Polymer Degradation and Stability*, **1998**, 61, 441-452. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00230-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00230-9)
4. M.Zh. Burkeyev, E.M. Tazhbayev, A.N. Bolatbay, et al. Study of Thermal Decomposition of the Copolymer Based on Polyethylene Glycol Fumarate with Acrylic Acid. *Journal of Chemistry*, **2022**. DOI: <https://doi.org/10.1155/2022/3514358>
5. M.Zh. Burkeev, G.K. Kudaibergen, E.M. Tazhbayev, D. Hranicek., G.K. Burkeyeva, E.Zh. Sarsenbekova. Synthesis and investigation of copolymer properties on the basis of poly(ethylene glycol)fumarate and methacrylic acid, *Bulletin of the Karaganda University "Chemistry" series*, **2019**, 93, 32-38. DOI: <https://doi.org/10.31489/2019Ch1/32-38>
6. M.Zh. Burkeev, G.K. Kudaibergen, G.K. Burkeeva, et al. New Polyampholyte Polymers Based on Polypropylene Glycol Fumarate with Acrylic Acid and Dimethylaminoethyl Methacrylate. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2018**, 91, 1145-1152. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427218070121>
7. S. Żóltowska, I. Koltsov, K. Alejski, H. Ehrlich, M. Ciałkowski, T. Jesionowski. Thermal decomposition behaviour and numerical fitting for the pyrolysis kinetics of 3D spongin-based scaffolds. *Polymer Testing*, **2021**, 97, 107148. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107148>
8. L.T. Vlaev, I.G. Markovska, L.A. Lyubchev. Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk. *Thermochimica Acta*, **2003**, 406, 1-7. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00222-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00222-3)

References

1. P. Penczek, Boncza- Z. Tomaszewski. Unsaturated polyester resins on the verge of the 21st century. *Polimery*, **1999**, 44, 709-715. DOI: <https://doi.org/10.14314/polimery.1999.709>
2. N. Sheikh, L. Jalili, F. Anvari. A study on the swelling behavior of poly(acrylic acid) hydrogels obtained by electron beam crosslinking. *Radiation Physics and Chemistry*, **2010**, 79, 735-739. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.12.013>
3. A. Baudry, J. Dufay, N. Regnier, B. Mortaigne. Thermal degradation and fire behaviour of unsaturated polyester with chain ends modified by dicyclopentadiene. *Polymer Degradation and Stability*, **1998**, 61, 441-452. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00230-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00230-9)
4. M.Zh. Burkeyev, E.M. Tazhbayev, A.N. Bolatbay, et al. Study of Thermal Decomposition of the Copolymer Based on Polyethylene Glycol Fumarate with Acrylic Acid. *Journal of Chemistry*, **2022**. DOI: <https://doi.org/10.1155/2022/3514358>
5. M.Zh. Burkeev, G.K. Kudaibergen, E.M. Tazhbayev, D. Hranicek., G.K. Burkeyeva, E.Zh. Sarsenbekova. Synthesis and investigation of copolymer properties on the basis of poly(ethylene glycol)fumarate and methacrylic acid, *Bulletin of the Karaganda University "Chemistry" series*, **2019**, 93, 32-38. DOI: <https://doi.org/10.31489/2019Ch1/32-38>
6. M.Zh. Burkeev, G.K. Kudaibergen, G.K. Burkeeva, et al. New Polyampholyte Polymers Based on Polypropylene Glycol Fumarate with Acrylic Acid and Dimethylaminoethyl Methacrylate. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2018**, 91, 1145-1152. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427218070121>
7. S. Żóltowska, I. Koltsov, K. Alejski, H. Ehrlich, M. Ciałkowski, T. Jesionowski. Thermal decomposition behaviour and numerical fitting for the pyrolysis kinetics of 3D spongin-based scaffolds. *Polymer Testing*, **2021**, 97, 107148. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107148>
8. L.T. Vlaev, I.G. Markovska, L.A. Lyubchev. Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk. *Thermochimica Acta*, **2003**, 406, 1-7. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00222-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00222-3)

OBTAINING A COPPER-MOLYBDENUM (VI) OXIDE COMPOSITE COATING WITH CATHODIC POLARIZATION

A. Bayeshov, M. Turlybekova*, A.Sh. Tazhibayeva, A. Bayeshova, A. Zharmenov

National Center on Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan

E-mail: m.t.89@mail.ru

Abstract. *Introduction.* The processes of the formation of electrochemical composite coatings with the corrosion-resistant properties are of interest for various branches of engineering and industry. The basic principle of obtaining such coatings is the deposition of metal on the surface of the cathode together with dispersed particles of various substances from the electrolyte-suspension. The dispersed particles, which make up the coating change many of its surface properties. *The goal:* obtaining a composite electrochemical coating by introducing molybdenum (VI) oxide into a copper matrix. *Objects.* The deposition of the coating has been carried out by electrolysis in the aqueous sulfuric acid solutions, containing copper (II) ions and molybdenum (VI) oxide as a dispersed phase. The cathode has been a titanium plate, the anode has been a copper plate. The elemental composition of the resulting coating has been determined, using the energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy in the INCA Energy 450 energy-dispersive microanalysis system installed in a scanning electron microscope. The proportion of molybdenum (VI) oxide, included in the coating composition, has been determined by the difference in the current output in the main electrolyzer and in a coulometer, sequentially connected to the electrochemical circuit. *Results.* During electrolysis, copper (II) ions are reduced at the cathode, elemental copper is deposited together with molybdenum (VI) oxide, and a coating is formed. The influence of the concentration of copper ions in the range of 5-50 g/l, molybdenum (VI) oxide – 5-20 g/l, current density 50-300 A/m² has been studied. It has been found that with an increase in the concentration of the MoO₃ particles in the solution, the content of this component in the coating increases. An increase in the concentration of molybdenum (VI) oxide to 10 g/l contributes to an increase in its share in the composition of the coating up to 1.2%. *Conclusion.* As a result of cathodic polarization, a composite electrochemical coating “copper-molybdenum oxide” is formed on the surface of the titanium cathode, the composition of which is identified by the elemental analysis. It is shown that the coating with the inclusion of molybdenum(VI) oxide has greater corrosion resistance in the 3% sodium chloride solution as compared with the copper coating.

Keywords: composite coating, electroplating, copper, molybdenum trioxide, corrosion, electrolysis, electrode, cathodic polarization

Bayeshov Abduali

*Doctor of Chemical Science, Professor, Academician of the National Academy of Sciences of the Republic Kazakhstan,
e-mail: bayeshov@mail.ru,*

Turlybekova Makpal

Master, Research Associate, e-mail: m.t.89@mail.ru

Tazhibayeva Aigerim

Master, PhD, e-mail: tazhibayeva.aigerim1995@gmail.com

Citation: A. Bayeshov, M. Turlybekova, A.Sh. Tazhibayeva, A. Bayeshova, A. Zharmenov. Obtaining a copper-molybdenum (vi) oxide composite coating with cathodic polarization. *Chem.J. Kaz.*, 2022, 4(80), 120-130. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.100>

Bayeshova Azhar	<i>Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: azhar_b@bk.ru</i>
Zharmenov Abdurasul	<i>Doctor of Technical Sciences, Professor, Academician of the National Academy of Sciences of the Republic Kazakhstan, e-mail: nc@cmrp.kz</i>

МЫС-МОЛИБДЕН (VI) ОКСИДІ КОМПОЗИЦИЯЛЫ ҚАПТАМАСЫН КАТОДТЫ ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАУ АРҚЫЛЫ АЛУ

А. Баешов, М.Н. Турлыбекова, А.Ш. Тажимаева, А.К. Баешова, А.А. Жарменов*

*Қазақстан Республикасының минералдық шикізатты кешенді қайта өңдеу жөніндегі ұлттық орталығы, Алматы, Қазақстан
E-mail: m.t.89@mail.ru*

Түйіндемесі. *Kіріспе.* Коррозияға төзімді қасиеттері бар электрохимиялық композициялық қаптамаларды алу әртүрлі техника мен өндіріс салаларында қызығушылық тудыруда. Мұндай қаптамаларды алудың негізгі принципі – катодта металдармен бірге электролит-суспензия құрамындағы әртүрлі мөлшердегі заттардың дисперсті бөлшектерін қондыру. Қаптама құрамына енген дисперсті бөлшектер оның көптеген беттік қасиеттерін өзгертеді. *Жұмыс мақсаты:* молибден (VI) оксидін мыс матрицасына енгізу арқылы композициялық электрохимиялық қаптама алу. *Әдістер.* Қаптаманы алу процесі құрамында мыс (II) иондары мен дисперсті фаза ретінде молибден (VI) оксиді бар сулы күкіртқышқылды ерітінділерде электролиз әдісімен жүргізілді. Титан пластинасы – катод, ал мыс анод ретінде қызмет етті. Алынған қаптаманың элементтік құрамы сканерлеуші электронды микроскопта орнатылған INCA Energy 450 энергия-дисперсиялық микроанализ жүйесінде энергия-дисперсиялық рентгендік флуоресценциялық спектроскопияны пайдалана отырып анықталды. Қаптамалардың коррозияға төзімділігін анықтауға арналған тәжірибелер химиялық өңдеу арқылы жүргізілді. Қаптаманың құрамына кіретін молибден (VI) оксидінің үлесі негізгі электролизердегі және электрохимиялық тізбекке тізбектей қосылған кулонометрдегі ток шығымының айырмашылығы бойынша анықталды. *Нәтижелер және талқылау.* Электролиз барысында катодта мыс (II) иондарының тотықсыздануы жүреді, элементті мыс молибден (VI) оксидімен бірге электрод бетіне қонып, қаптама түзіледі. Мыс (II) иондарының – 5-50 г/л, Молибден оксидінің 5-20 г/л аралықтағы концентрациясының, ток тығыздығының (50-300 А/м²) әсері зерттелді. Ерітіндідегі МоО₃ бөлшектерінің концентрациясының жоғарылауымен қаптамадағы оның мөлшері артатындығы көрсетілді. Молибден (VI) оксидінің концентрациясын 10 г/л дейін жоғарылату оның қаптама құрамындағы үлесін 1,2% - ға дейін арттыруға ықпал етеді. *Тұжырым.* Катодты поляризация нәтижесінде титан катодының бетінде "мыс-молибден (VI) оксиді" композициялық электрохимиялық қаптамасы түзілді, оның құрамы элементтік анализ арқылы анықталды. Молибден (VI) оксиді қосылған қаптаманың мыс қаптамасымен салыстырғанда 3% натрий хлориді ерітіндісінде коррозияға төзімділігі жоғары екендігі көрсетілді. Электролиз параметрлерін өзгерте отырып, белгілі бір қасиеттерге ие болатын композициялық қаптамаларды алу мүмкіндігі айқындалды.

Кілт сөздер: композициялық қаптама, гальванотехника, мыс, молибден триоксиді, коррозия, электролиз, электрод, катодты поляризация

Баешов Абдуали	<i>химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі</i>
Турлыбекова Макпал Нышанғалиевна	<i>Магистр, ғылыми қызметкер</i>
Тажимаева Айгерим Шотаевна	<i>Магистр, PhD</i>
Баешова Азхар Коспановна	<i>техника ғылымдарының докторы, профессор</i>
Жарменов Абдурасул Алдашевич	<i>техника ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі</i>

1. Кіріспе

Бүгінгі гальванотехника саласындағы өте маңызды салалардың бірі электрохимиялық композициялық қаптамаларды (ЭКҚ) алу бағытында жүргізіліп жатқан жұмыстар болып табылады [1-6]. ЭКҚ алудың негізгі принципі – катодта металдармен бірге электролит-суспензия құрамындағы әртүрлі мөлшердегі заттардың дисперсті бөлшектерін қондыру. Қаптама құрамына енген дисперсті бөлшектер оның көптеген беттік қасиеттерін өзгертеді. Олар қаттылығы, коррозияға қарсылығы, шыдамдылығы және бұлардан басқа антифрикциялық, магниттік, каталиттік және де басқа қасиеттерге ие болады. Сол себепті композициялық электрохимиялық қаптамалар машина жасау, прибор жасау, химия өндірістерінде кеңінен қолданыс тауып келеді.

Бүгінгі күнге дейін ЭКҚ алудың әртүрлі әдістері қолданылып келеді. Әдетте араластырылып отырылған электролитке әртүрлі қосылыстардың (Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO_2 , SiO_2 және т.б.) майда ұнтақтарын қосып, металл түріндегі электродтардың бетін композициялы қаптамалармен қаптауға болатындығы әдебиеттерде көрсетілген. Кейінгі кезде құрамында наноөлшемді бөлшектер бар композициялы қаптама алу бағытында да зерттеулер жүргізілуде [7-13].

Ғылыми әдебиеттерде келтірілген деректер бойынша композициялық электрохимиялық қаптамалардың катод бетінде түзілуі мынадай механизм арқылы іске асатындығы көрсетілген. ЭКҚ түзілу процесінде келесі сатылар орын алады: дисперсті бөлшектердің катод бетіне жеткізілуі, сол сәтте катодтың разрядталып бөлініп жатқан металмен бүркелуі. Әрине, өте майда дисперсті бөлшектердің катод бетіне жетуі электролитті араластыру арқылы, броунды қозғалыс немесе гравитациялық күштер нәтижесінде, одан басқа адсорбция негізінде де іске асуы мүмкін деген пікірлер бар [14-15].

Қаптамалардың алуан түрлілігіне қарамастан мыс қаптамалары әлі күнге дейін кеңінен қолданылады. Алайда мыс ылғалмен, көмірқышқылды және күкіртқышқылды қосылыстармен оңай әрекеттеседі, оксидті қабатпен қапталып, күңгірттенеді. Сондықтан мыс қаптамалары негізінен қорғаныш-декоративті және функционалды жабын ретінде дәнекерлеуді жақсарту, электр өткізгіш қабаттарды құру, азоттану кезіндегі болат бөлшектерді жергілікті қорғау үшін және гальванопластикада қолданылады. Гальваникалық мыс қаптамаларының кеңінен қолданылатынын ескере отырып, оларды алу процесінде әртүрлі дисперсті қоспаларды пайдалану заманауи гальванотехниканың басты мақсаттарының бірі болып отыр.

Осы мақсатта жүргізілген зерттеу жұмысында [13] мыс негізіндегі электрохимиялық композициялық қаптамаларды алу кезінде ұнтақты наноалмаздарды қосу олардың адгезиясын нашарлатпастан жабын дәндерінің өлшемдерін арттыруға мүмкіндік беріп, қаптаманың микроқаттылық және тозуға төзімділік қасиеттерін жоғарылататынын көрсеткен. Ал, көміртекті нанотүтікшелерді мыстың композициялық

қаптамаларын алуда қолдану металдың ток бойынша шығымына, мыс қаптамасының қасиеттеріне және электролиттің әртүрлі қасиеттеріне әсер ететіндігі қарастырылған [14]. Ұнтақты көміртекті нанотүтікшелер қатысында алынған ЭКҚ металдың адгезиясын жоғарылатуға оң әсер ететіндігі көрсетілген.

Мыс матрицасына Al-Cu-Fe жүйелі квазикристалын енгізу арқылы алынған композициялық қаптамалар үйкелетін металл жұптардың түйсетін жылжымалы беттерінің тозуын төмендетуге мүмкіндік беретіндігі анықталған [15]. Алынған композициялық материал беріктігі мен үйкеліс коэффициенті тұрғысынан ПА БрОХ пен БрО5Ц5С5, БрО12 маркалы қола құймаларынан жоғары болатындығы байқалған.

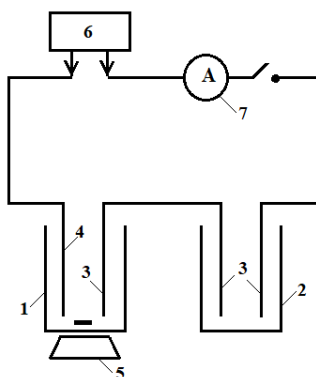
Мыс қаптамаларының физика-химиялық қасиеттерін жақсарту мақсатында жүргізілетін зерттеу жұмыстары өзекті мәселе болып табылады.

Молибден (VI) триоксиді өнеркәсіпте кеңінен қолданыс тауып келеді. Ол негізінен болат және басқа да коррозияға төзімді қорытпаларға қоспа ретінде қолданылады. Сондай-ақ, өнеркәсіпте катализатор, пигмент, шыны, керамика және эмаль компоненті, полиэфир шайырлары және химиялық реагент ретінде молибден өнімдерін өндіруде қолданылады [16]. Молибден оксидінің мұндай қасиеттері мыс қаптамасына коррозияға және ыстыққа төзімді қасиеттер береді деп есептелінеді.

Әдеби деректерді талдау [17] мыс пен металл оксидтері негізіндегі композициялық қаптамалардың түзілуіне әртүрлі параметрлердің әсер ететінін көрсетеді. Олар мыс электролитінің құрамы, дисперсті фазаның концентрациясы, электролиз уақыты, араластыру жылдамдығы, электролит температурасы және т.б. Сол себепті ұсынылып отырған зерттеу жұмысының мақсаты - катодты поляризациялау арқылы құрамында ұсақ дисперсті MoO_3 бөлшектері бар мыс композициялық жабындардың түзілуін зерттеу.

2. Зерттеу әдістері

Зерттеулер электролиз әдісімен жүргізілді. Катодты поляризациялау кезінде мыс-молибден (VI) оксиді композициялық электрохимиялық жабындардың түзілуіне негізгі электрохимиялық параметрлердің әсері зерттелді. Құрамында 40 г/л мыс иондары бар мыс сульфатының ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 100 г/л күкірт қышқылындағы (H_2SO_4) ерітіндісі қолданылды. Қаптаманы алуға катод ретінде титан электроды және мыс аноды қолданылды. Электродтарды тұрақты токпен поляризациялау үшін MATRIX APS-3005D маркалы ток түзеткіші мен IKA RCT basic магнитті араластырғышы қолданылды. Тұрақты токпен катодты поляризациялау арқылы электролиз жүргізуге арналған қондырғы 1-суретте көрсетілген.



Сурет 1 - Электролиз арқылы қаптамалардың түзілуін зерттеуге арналған қондырғының принципалды схемасы: 1- электролизер; 2- кулометр; 3- мыс электродтары; 4- титан электроды; 5- магнитті араластырғыш; 6- ток көзі; 7- амперметр

Мыс сульфатының концентрациясының электролиз нәтижесіне әсерін зерттеу барысында дисперсті фаза молибден (VI) оксидінің концентрациясы тұрақты етіп 10 г/л алынды. Тәжірибе бір бірімен тізбектей жалғанған электрохимиялық ұяшықтарда жүргізілді. Олардың бірі – катодтық ток бойынша шығымы 100% болатын мыс кулометрі, екіншісі – құрамында ұнтақталған дисперсті MoO_3 , күкіртқышқылды мыс ерітіндісі бар және мыс және титан электродтары орналастырылған электролизер. Қаптаманың біркелкілігін қамтамасыз ету және дисперсті молибден оксидінің ерітінді көлемі бойынша бірқалыпты таралған күйде ұстау үшін магнитті араластырғыш қолданылды. Қаптаманы алу процесі 200 A/m^2 ток тығыздығында жүргізілді. Әрбір экспериментті жүргізу үшін құрамында молибден (VI) оксиді ұнтақтары бар жаңа электролит дайындалды. Алынған қаптамалар бірдей жағдайда кептіргіш шкафта кептірілді. Электролиз аяқталғаннан кейін аналитикалық таразыларда ЭКҚ массасы анықталды, ЭКҚ массасы мен кулометр катодының массасы арасындағы айырмашылық бойынша мыс қаптамасындағы молибден (VI) оксидінің мөлшері есептеліп, содан кейін молибден (VI) оксидінің қаптама құрамына ену пайызы есептелді.

Ұнтақты молибден (VI) оксидінің мыс матрицасына енгізу бойынша тәжірибелер жүргізілді. Ол үшін мыс сульфатының электролитіне әр түрлі мөлшердегі молибден (VI) оксидінің ұсақ дисперсті ұнтағы қосылды.

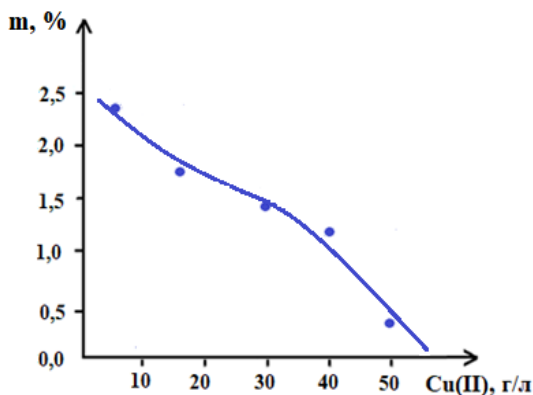
Негізгі зерттеулерде араластыру жылдамдығы тұрақты 300 айн/мин болды. Сондай-ақ, катодты поляризациялау кезінде мыстың композициялық қаптамасының массасы анықталып отырылды.

Мыс-молибден (VI) оксиді қаптамасының элементтік құрамы JSM 6610 LV (JEOL, Жапония) сканерлеуші электронды микроскопта орнатылған INCA Energy 450 энергия-дисперсиялық микроанализ жүйесінде энергия-

дисперсиялық рентгендік флуоресценциялық спектроскопияны пайдалана отырып анықталды (анықтау қателігі $\pm 0.01\%$), микрофотографиялар түсірілді.

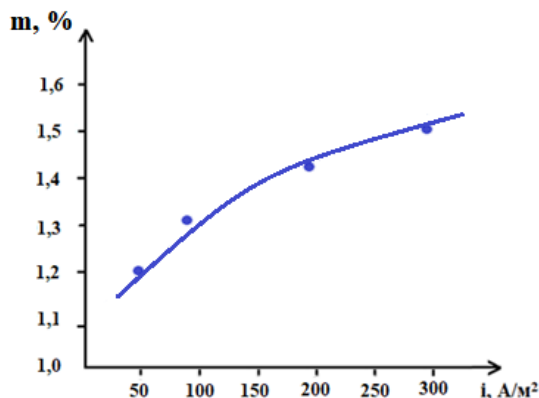
3. Зерттеу нәтижелері мен талқылануы

Мыс (II) иондарының концентрациясының түзілетін композициялық қаптаманың массасына әсерін зерттеу 5-50 г/л аралықта жүргізілді. Зерттеу нәтижелері мыс (II) иондарының концентрациясы артқан сайын қаптаманың құрамына енген молибден (VI) оксидінің мөлшері төмендейтіндігін көрсетті. Мысалы, мыс (II) иондарының концентрациясы 5 г/л кезінде алынған қаптаманың құрамына 2.4% MoO_3 енсе, концентрацияны 10 есе жоғарылатқанда, яғни концентрация 50 г/л болғанда мыс матрицасына 0.29% дисперсті молибден (VI) оксиді енгені байқалды (сурет 3). Дегенмен, 2.4% молибден (VI) оксидінің мыс матрицасына қонуын толыққанды композициялық қаптама алынды деп атауға келмейді. Себебі мыс (II) иондарының аз концентрациясында, құрамында молибден (VI) оксиді бар композициялық қаптама борпылдақ түрінде түзіледі.



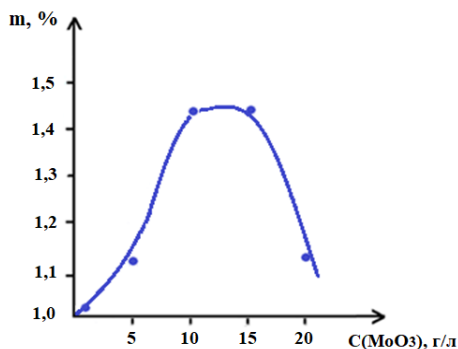
Сурет 3 - Құрамында молибден (VI) оксиді (MoO_3) бар ЭҚК түзілуінің ток бойынша шығымына мыс (II) иондары концентрациясының әсері:
 H_2SO_4 – 100 г/л; MoO_3 – 10 г/л; $i=200 \text{ A/m}^2$; $\tau=1$ час; $t=25^\circ\text{C}$

Катодты ток тығыздығының 50-300 A/m^2 аралығында жүргізілген зерттеулер, ток тығыздығының артуымен мыс матрицасына енетін молибден (VI) оксидінің мөлшері аздап артатынын көрсетті (4-сурет).



Сурет 4 - Молибден (VI) оксидінің (MoO_3) қатысында қаптаманың ток бойынша шығымына катодты ток тығыздығының әсері: H_2SO_4 – 100 г/л; Cu(II) – 40 г/л; MoO_3 – 10 г/л; $\tau=1$ час; $t=25^\circ\text{C}$.

Тәжірибе нәтижелері көрсеткендей, ерітіндідегі MoO_3 бөлшектерінің концентрациясының жоғарылауымен мыс қаптамасының құрамындағы осы компоненттің мөлшері артады (5-сурет). Ерітіндідегі MoO_3 концентрациясы 1,0 г/л-ге тең болғанда, оның катодты қаптамадағы мөлшері 0.9%, ал 5.0 г/л-де – 1.12%, 10 г/л-де – 1.42% болатыны анықталды. Ал дисперсті бөлшектің концентрациясы 20 г/л кезінде оның қаптама құрамындағы үлесі төмендеп, 1.11% құрады.

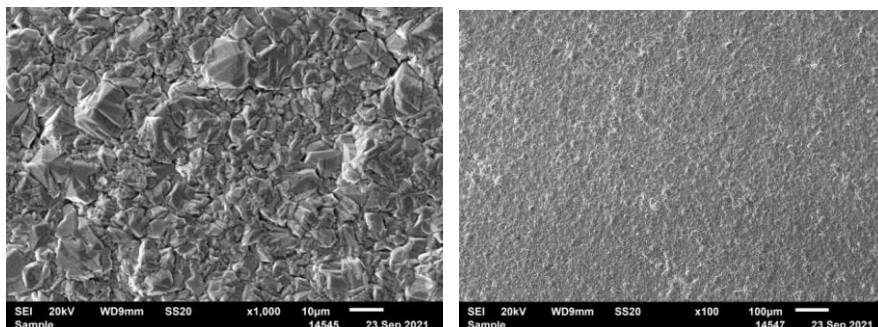


Сурет 5 - Құрамында мыс және молибден оксиді бар қаптаманың түзілуіне молибден (VI) оксидінің концентрациясының әсері: H_2SO_4 – 100 г/л; Cu(II) – 40 г/л; $i=200$ A/m²; $\tau=1$ час; $t=25^\circ\text{C}$

Мыс-молибден оксиді қаптамасының құрамына енетін дисперсті бөлшектің (MoO_3) оптималды концентрациясы зерттеу барысында 10 г/л болып анықталды. Оның мөлшері 15 г/л-ден жоғары болғанда, молибден (VI) оксидінің біраз бөлігі ерітінді көлемі бойынша бірқалыпты таралмай, олардың біраз бөлігі ерітіндінің түбіне шөгіп, «жұмыссыз» күйде жатты. Компоненттің қаптама құрамындағы үлесін арттырмады, өте жоғары

концентрацияда, керісінше, қоюланған дисперсті бөлшектер мыс катоды бетін пассивациялық күйге түсіреді.

Бірнеше тәжірибелер нәтижесінде күкірт қышқылды мыс (II) ерітіндісінде катодта компакты композициялық қаптамалар алынды, микрофотографиялар түсірілген (6-сурет).



Сурет 6 - Құрамында молибден (VI) оксиді бар композициялық мыс қаптамасы бетінің микрофотографиялары: Cu(II) – 40 г/л; H_2SO_4 – 100 г/л; MoO_3 – 10 г/л; $i=200 \text{ A/m}^2$; $\tau=1$ час; $t=25^\circ\text{C}$

Микрофотографиялардан алынған қаптаманың бетінің бұдырлығын байқауға болады. Бұл молибден оксиді мыс матрицасына дисперсті түйіршік түрінде енетінін көрсетеді, яғни, катодта дисперсті бөлшектер мыспен қаптала отырып композициялық электрохимиялық қаптама түзеді.

Элементтік анализ тәжіжелері бойынша катод бетінде түзілген композициялық қаптаманың құрамындағы молибден (VI) оксиді мөлшері 1.2% тең екендігі көрсетілді (кесте 1).

Кесте 1 – Құрамында дисперсті молибден (VI) оксиді бар композициялық мырыш жабынының элементтік құрамы: Cu(II) – 40 г/л; H_2SO_4 – 100 г/л; MoO_3 – 10 г/л; $i=200 \text{ A/m}^2$; $\tau=1$ час; $t=25^\circ\text{C}$.

Спектр	O	Al	Si	S	Cu	Mo	Барлығы
Спектр 1	0.8	0.14	0.10	0.09	98.32	0.47	100.00
Спектр 2	0.88	0.08	0.07	0.05	98.21	0.72	100.00
Спектр 3	0.67	0.11	0.11	0.07	99.04	0.00	100.00
Орташа	0.81	0.11	0.09	0.07	98.52	0.40	100.00

Мыс-молибден оксиді қаптамасын химиялық коррозияға 3% натрий хлориді (NaCl) ерітіндісінде сынау жұмыстырының нәтижесі аталған қаптаманың молибден (VI) оксидісіз алынған мыс қаптамасынан коррозияға төзімділігі жоғары екендігін көрсетті (кесте 2).

Кесте 2 - Мыс және мыс - MoO_3 қаптамаларын натрий хлоридінің 3% ерітіндісіне батырғанға дейін және одан кейінгі массаларының айырмашылығы.

Δm , г	t, тәулік			
	3	6	9	12
Cu- MoO_3	0.0309	0.0312	0.0328	0.0332
Cu	0.0311	0.0342	0.0357	0.0364

Бұл молибден (VI) оксидінің мыс қаптамасының құрамындағы мөлшері 1.5% болғанда алынған мәліметтер. Егер қаптамадағы молибден (VI) оксидінің үлесін арттырса, коррозияға төзімділігі бұдан да жоғары қаптама алуға болатынын болжауға болады.

4. Қорытынды

Қорытындылай келе, катодты поляризациялау кезінде құрамында дисперсті молибден (VI) оксиді бар мыс негізіндегі композициялық электрохимиялық қаптамалардың түзілуі зерттелді. Құрамында молибден (VI) оксиді композициялық мыс қаптамасын алуға әртүрлі параметрлердің әсері анықталды. Элементтік анализ нәтижесі мыс матрицасына 1.2% дейін молибден (VI) оксиді енгізуге болатындығын көрсетті. Осылайша, электролиз параметрлерін өзгерте отырып, белгілі бір қасиеттерге ие болатын композициялық қаптамаларды алу мүмкіндігі айқындалды. Алынған мыс-молибден (VI) оксиді композициялық қаптамасының коррозияға төзімділігі қарапайым мыс қаптамасына қарағанда жоғарырақ екендігі анықталды.

Қаржыландыру. Бұл жұмыс ҚР ИИДМ индустриялық даму комитеті қаржыландыратын BR09458955 "Сирек және сирек жер элементтері негізінде жоғары пайдалану қасиеттері бар жаңа композициялық материалдар жасау" ғылыми-техникалық бағдарламасы шеңберінде орындалды.

Алғыс. Д.В.Сокольский атындағы ИТКЭ мекемесінің Физикалық зерттеу әдістері лабораториясының басшысы А.Р. Бродский мырзаға және әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-жанындағы Талдаудың физика-химиялық әдістері орталығының Электрохимиялық өндірістер лабораториясының меңгерушісі Ф.И. Мальчик мырзаға көрсетілген көмек үшін алғыс білдіреміз.

Мүдделер қактығысы. Авторлар бұл мақалада өзара мүдделер қактығысының жоқтығын мәлімдейді.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ МЕДЬ - ОКСИД МОЛИБДЕНА (VI) ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

А. Баешов, М.Н. Турлыбекова, А.Ш. Тажибоева, А.К. Баешова, А.А. Жарменов*

*Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан, Алматы, Казахстан
E-mail: m.t.89@mail.ru*

Резюме. Введение. Процессы формирования электрохимических композиционных покрытий, обладающих коррозионностойкими свойствами, представляют интерес для различных отраслей техники и промышленности. Основной принцип получения таких покрытий заключается в осаждении на поверхности катода металла совместно с дисперсными частицами различных

веществ из электролита-суспензии. Дисперсные частицы, входящие в состав покрытия, изменяют многие его поверхностные свойства. *Цель работы:* получение композиционного электрохимического покрытия путем введения оксида молибдена (VI) в медную матрицу. *Методология.* Процесс осаждения покрытия проводили методом электролиза в водных сернокислых растворах, содержащих ионы меди (II) и оксид молибдена (VI) в качестве дисперсной фазы. Катодом служила титановая пластина, анодом – медная. Элементный состав полученного покрытия определяли с помощью спектроскопии энергодисперсионной рентгеновской флуоресценции в системе энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 450, установленной в сканирующем электронном микроскопе. Эксперименты, посвященные определению коррозионной стойкости покрытий, проводили путем химической обработки. Долю оксида молибдена (VI), включенного в состав покрытия, определяли по разнице выхода по току в основном электролизере и в кулонометре, последовательно включенном в электрохимическую цепь. *Результаты и обсуждение:* в ходе электролиза протекает восстановление ионов меди (II) на катоде, элементная медь осаждается совместно с оксидом молибдена (VI), формируется покрытие. Изучены влияние концентрации ионов меди (II) 5-50 г/л, оксида молибдена в пределах 5-20 г/л, плотности тока 50-300 А/м². Установлено, что с увеличением концентрации частиц MoO₃ в растворе увеличивается содержание данного компонента в покрытии. Увеличение концентрации оксида молибдена (VI) до 10 г/л способствует повышению его доли в составе покрытия до 1,2%. *Заключение.* В результате катодной поляризации на поверхности титанового катода формируется композиционное электрохимическое покрытие «медь-оксид молибдена», состав которого идентифицирован элементным анализом. Показано, что покрытие с включением оксида молибдена (VI) обладает большей коррозионной стойкостью в 3% растворе хлорида натрия по сравнению с медным покрытием. При изменении параметров электролиза показана возможность формирования композиционных покрытий, обладающих определенными свойствами.

Ключевые слова: композиционное покрытие, гальванотехника, медь, триоксид молибдена, коррозия, электролиз, электрод, катодная поляризация

<i>Баешов Абдуали</i>	<i>доктор химических наук, профессор, академик НАН РК</i>
<i>Турлыбекова Макпал Нышангалиевна</i>	<i>магистр, научный сотрудник</i>
<i>Тажимаева Айгерим Шотаевна</i>	<i>магистр, PhD</i>
<i>Баешова Азгар Коспановна</i>	<i>доктор технических наук, профессор</i>
<i>Жарменов Абдурасул Алдашевич</i>	<i>доктор технических наук, профессор, академик НАН РК</i>

References

1. C.T.J. Low, F.C. Walsh, Electroplated multifunctional and nanostructured coatings, *Multifunctional Materials for Tribological Applications*, Pan Stanford, **2014**, CH. 7, pp. 227-258; <https://dx.doi.org/10.1179/0020296715Z.000000000252>
2. F.C.Walsh, Modern developments in electrodes for electrochemical technology and the role of surface finishing, *Trans IMF*, 97 (**2019**) 28-42; DOI:10.1080/00202967.2019.1551277
3. M. Musiani, Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science. *Electrochim Acta*, 45 (**2000**) 3397-3402; <https://doi.org/10.1016/S0013-4686%2800%2900438-2>
4. J.L.Stojak, J. Fransaer, J.B.Talbot, Review of electrodeposition, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol 7 (**2001**) 193-223, Wiley-VCH Verlag, Weinheim; <https://doi.org/10.1002/3527600264.CH4>
5. A. Hovestad, L.J.J. Janssen, Electrodeposition of metal matrix composites by co-deposition of suspended particles, *Modern Aspects of Electrochemistry*, No 38 (**2005**) 475-486; https://doi.org/10.1007/0-387-25838-8_6
6. F.C. Walsh, C. Ponce de Leon, A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying coatings technology, *Trans IMF*, 92 (**2014**) 83-98; <https://doi.org/10.1179/0020296713Z.000000000161>

7. C.T.J. Low, R.G.A Wills, F.C. Walsh, Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006) 371-383; <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2005.11.123>
8. N. Mataji, P.A.I. Popoola, Tribological and corrosion performance of electrodeposited nickel composite coatings, *Electrodeposition of Composite Materials*, CH. 10, Intech, 2016; <http://dx.doi.org/10.5772/62170>
9. K. Helle, F.C. Walsh, Electrodeposition of dispersion composite coatings based upon polymer and ceramic particles in a metal matrix, *Trans. IMF*, 75 (1997) 53-58; <https://doi.org/10.1080/00202967.1997.11871143>
10. C. Kerr, F.C. Walsh, J. Archer, The electrodeposition of composite coatings based on metal matrix-included particle deposits, *Trans. IMF*, 78 (2000) 171-178; <https://doi.org/10.1080/00202967.2000.11871333>
11. C.T.J. Low, F.C. Walsh, Self-lubricating metal composite coatings by electrodeposition or electroless deposition, *Encyclopedia of Advanced Tribology*, Springer, (2011); http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-92897-5_1242
12. Y.H. Ahmad, A.M.A. Mohammed, Electrodeposition of nanostructured nickel-ceramic composite coatings: a review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 1942-196313; <http://hdl.handle.net/10576/4270>
13. I.R.Volkova, A.I.Lyamkin. Vliyanie nanoalmazov s modificirovannoj ionami medi poverhnost'yu na svojstva mednyh kompozicionnyh gal'vanicheskikh pokrytij. Yuzhno-sibirskij nauchnyj vestnik, №4 (28), s. 19-23. <https://doi.org/10.25699/SSSB.2019.28.46339>
14. A.A. Vasil'eva, Yu.V.Zharnovnikova, I.V.Evreinova. poluchenie kompozicionnyh mednyh pokrytij modificirovannyh odnostennymi uglerodnymi nanotrubbkami. Izvestiya SP6GTI(TU), № 43, 2018. <https://doi.org/10.15217/issn1998984-9.2018.43>
15. D.V.Grashchenkov, I.Yu.Efimochkin, S.B.Lomov i dr. Kompozicionnyj material na osnove medi. Vserossijskij institut aviacionnyh materialov, 2010. <https://viam.ru/sites/default/files/scipub/2010/2010-205321.pdf>
16. <http://www.chinatungsten.com/Russian/Molybdenum/Molybdenum-Trioxide.html>
17. V.A.Muhin, T.V.Antonova, M.V.Muhina, V.V.Knyazeva. poluchenie komozicionnogo pokrytiya med'-dioksid titana na alyumini. Vestnik Omskogo universiteta. 2009, №4, s.120-124, <https://cyberleninka.ru/article/n/poluchenie-kompozitsionnogo-pokrytiya-med-dioksid-titana-na-alyumini/viewer>

OBTAINING ANTI-CORROSION COMPOSITIONS BASED ON SECONDARY POLYPROPYLENE AND POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

A.Sh. Kydyraliyeva¹, O.K. Beissenbayev¹, K.S. Nadirov¹, Ye.A. Tussupkaliyev^{2*}

¹M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan

²A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Kazakhstan

E-mail: t_ersin@mail.ru

Abstract. *Introduction.* Available domestic materials for the production of anti-corrosion coatings are still not widely used in the corrosion protection of the equipment of the oil production and storage facilities. *The goal* of the work is to create new anti-corrosion compositions based on secondary polymers and some natural resins. The composition of a new composite material for the protection of the bottom of oil tanks from corrosion is proposed. *Methods.* Secondary polypropylene itself does not have significant physical and chemical properties, so one of the effective and economical ways to improve its properties is to add various organic or inorganic fillers to it. The introduction of fillers allows one to increase the additional strength, electrical, thermophysical, chemical and other properties of polypropylene composite materials (PPCM). *Results and discussion.* The microscopic images of the corrosion products on the metal surface of the metal bottom of the tank show that pitting corrosion occurs with a needle penetration to the depth of 4-6 mm per year. When the concentration of polypropylene in the mixture decreases, adhesion decreases by 10-15%. The addition of gossypol resin, along with sevilene, increases adhesion by an additional 10-12%. As shown above, the change in the amount of fillers, which play the role of a stabilizer, leads to a change in the nature of the intermolecular interactions. *Concept.* An addition of gossypol resin and sevilene to the composition of the composite contributes to the inhibition of the speed of the oxidation destruction process, and also increases the adhesion to the metal surface by an additional 10-15%. The resulting composition of polymer anti-corrosion compositions based on savilene, secondary polypropylene, crushed polyethylene terephthalate and gossypol resin is an effective anti-corrosion coating and can be used to protect the bottom of oil storage tanks from corrosion. According to the obtained results, the most effective composition of anti-corrosion polymer compositions has been selected, mass.%: sevilene - 8; secondary polypropylene - 20; gossypol resin - 10-15; the rest is crushed polyethylene terephthalate.

Keywords: extrusion, gossypol resin, sevilene, corrosion, composition, storage tank, polypropylene, polyethylene terephthalate

<i>Kydyraliyeva Aigul Shazhaliyevna</i>	<i>PhD doctoral student, e-mail: aigul.ukgu@mail.ru</i>
<i>Beissenbayev Oral Kurganbekovich</i>	<i>Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: oral-kb@mail.ru</i>
<i>Nadirov Kazim Sadykovich</i>	<i>Doctor of chemical sciences, professor, e-mail: nadirovkazim@mail.ru</i>
<i>Tussupkaliyev Yersin Adiyetovich</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences, e-mail: t_ersin@mail.ru</i>

Citation: A.Sh. Kydyraliyeva, O.K. Beissenbayev, K.S. Nadirov, E.A. Tussupkaliyev. Obtaining anti-corrosion compositions based on secondary polypropylene and polyethylene terephthalate (Review). *Chem.J. Kaz.*, 2022, 4(80), 131-142. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.101>

ЕКІНШІЛІК ПОЛИПРОПИЛЕН ЖӘНЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ НЕГІЗІНДЕ КОРРОЗИЯҒА ҚАРСЫ ҚҰРАМДАРДЫ АЛУ*А.Ш. Кыдыралиева¹, О.К. Бейсенбаев¹, К.С.Надилов¹, Е.А.Тусупкалиев^{2*}*¹*М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан*²*А.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты АҚ, Алматы, Қазақстан**E-mail: t_ersin@mail.ru*

Түйіндемe: *Кіріспе.* Коррозияға қарсы қорғаныс жабындарын өндіруге арналған қолда бар отандық материалдар мұнай өндіру және сақтау қоймаларынан құрал-жабдықтарды коррозиядан қорғауда әлі де кенінен қолданылмай келеді. *Жұмыс мақсаты* екіншілік полимерлер мен кейбір табиғи шайырлар негізінде коррозияға қарсы жаңа композицияларды жасау болып табылады. Мұнай қоймаларының түбін коррозиядан қорғауға арналған жаңа композициялық материалдың құрамы ұсынылады. *Әдістер.* Екіншілік полипропиленнің өзі айтарлықтай физикалық және химиялық қасиеттерге ие емес, сондықтан оның қасиеттерін жақсартудың тиімді және үнемді әдістерінің бірі оған органикалық немесе бейорганикалық әртүрлі толтырғыштарды қосу болып табылады. Толтырғыштарды енгізу полипропиленді композиттік материалдарға (ППКМ) қосымша беріктік, электрлік, термофизикалық, химиялық және басқа қасиеттерін арттыруға мүмкіндік береді. *Нәтижелер және талқылау.* Резервуардың металл түбінің металл бетіндегі коррозия өнімдерінің алынған микроскопиялық суреттері осы жағдайларда иенің ену тереңдігі жылына 4-6 мм құрайтын шұңқырлы коррозия орын алады. Қоспадағы полипропилен концентрациясы төмендеген кезде адгезияны 10-15% төмендетеді. Госсиполды шайырды, сонымен бірге сэвиленді қосу адгезияны 10-12% - ға қосымша арттырады. Жоғарыда көрсетілгендей, тұрақтандырғыш рөлін атқаратын толтырғыштар мөлшерінің өзгеруі молекулааралық әрекеттесу сипатының өзгеруіне әкеледі. *Тұжырым.* Композит құрамына госсипол шайыры мен сэвиленнің қосылуы тотығу деструкциясы процесінің жылдамдығын тежеуге ықпал етеді, сондай-ақ металл бетіне адгезияны қосымша 10-15% - ға арттырады. Савилен, екіншілік полипропилен, ұсақталған полиэтилентерефталат және госсипол шайыры негізіндегі полимерлі коррозияға қарсы композициялардың нәтижесінде алынған композиция коррозияға қарсы тиімді жабын болып табылады және мұнай сақтайтын резервуарлардың түбін коррозиядан қорғау үшін пайдаланылуы мүмкін. Алынған нәтижелер бойынша коррозияға қарсы полимерлі композициялардың ең тиімді құрамы таңдалды, масса. %: сэвилен – 8; екіншілік полипропилен - 20; госсипол шайыры - 10-15; қалғаны - ұсақталған полиэтилентерефталат.

Түйін сөздер: экструзия, госсипол шайыры, сэвилен, коррозия, композиция; резервуар, полипропилен, полиэтилентерефталат

<i>Кыдыралиева Айгуль Шажалиевна</i>	<i>PhD докторант</i>
<i>Бейсенбаев Орал Курганбекович</i>	<i>Техника ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Надилов Казим Садыкович</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Тусупкалиев Ерсин Адиетович</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>

1. Кіріспе

Қазіргі уақытта кен орындарда, зауыттарда мұнай сақтайтын резервуарларды коррозиядан қорғауға арналған коррозияға қарсы жабындардың әртүрлі нұсқаларының бірегейі полимерлі материалдармен оқшаулау үлкен орын алады. Мұнайды сақтауға және тасымалдауға арналған қондырғыларды коррозиядан қорғауда коррозияға қарсы қорғаныс материалдарын өндіруге арналған елімізде бар отандық материалдар әлі де

кеңінен пайдаланып үлгермеген. Бұл мәселені шешу жолдарының бірі екіншілік полимер өнімдері негізінде коррозияға қарсы жаңа материалдарды алу болып табылады [1–4].

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) қазіргі таңда әлемде кең таралған полимер болып табылады, ол тұрмыстық салада әртүрлі сусындар, су, өсімдік, минералды майлар, тұрмыстық химия өнімдері және басқа да мақсаттар үшін жүзеге асады. Әлемнің біраз елдерінде, мысалы, АҚШ пен Еуропа елдерінде тұрмыста пайдаланылатын полиэтилентерефталаттан жасалған ыдыс тек бір рет қана қолданылады және қосымша қайта өңдеусіз қайта қолдану үшін пайдаланылмайды. Алайда, бұл пластик табиғи жағдайда ұзақ уақыт, бірнеше ғасырлар бойы ыдырамайтынын атап өткен жөн. Жоғарыда айтылғандай, бұл проблема қоршаған ортаға экологиялық қауіп төндіреді, бұл материалдың көп мөлшері әлемнің су бассейндерінде жиналады [5]. Жоғарыда айтылғандарға сүйене келе, пайдаланылған пластикті утилизациялау және оны әр түрлі практикалық мақсаттарда пайдалану үшін қайта өңдеу мәселесі өзекті болып табылады. Бұл жұмыстың мақсаты – полипропилен және полиэтилентерефталатты қайта өңдеу, олардың негізінде мұнай сақтайтын резервуарлардың түбін коррозиядан қорғау үшін қолданылатын композициялық полимерлі материалдарды алу болып табылады.

Резервуарлар түбінің ішкі бетін қорғау мақсатында осыған ұқсас жұмыстар бұрын композициялық жабындарды қолданумен жүргізілген [6]. Бұл жағдайда композициялық полимерлі материалдарды алу үшін полипропилен мен полиэтилентерефталаттың екіншілік полимер материалдары қолданылды.

2. Тәжірибелік бөлім

Екіншілік полипропиленнің өзі айтарлықтай физикалық және химиялық қасиеттерге ие емес, сондықтан оның қасиеттерін жақсартудың тиімді және үнемді әдістерінің бірі оған органикалық немесе бейорганикалық әртүрлі толтырғыштарды қосу болып табылады. Толтырғыштарды енгізу полипропиленді композиттік материалдарға (ППКМ) қосымша беріктік, электрлік, термофизикалық, химиялық және басқа қасиеттерін арттыруға мүмкіндік береді.

Алынған композициядағы полиэтилентерефталат іс жүзінде ешқандай химиялық белсенділікке ие емес толтырғыш болып табылады. Полиэфирлер класының ең көп тараған өкілі, этиленгликольдің терефталат қышқылымен поликонденсациялануының өнімі; қатты, түссіз, аморфты күйде мөлдір және кристалдық зат, ақ, мөлдір емес [7].

Алынған коррозияға қарсы композицияға пластикалық сияқты қосымша қасиеттерді беру үшін қоспаны дайындау сатысында май қышқылдарын вакуумды айдаудың төменгі қалдығы мақта майы болып табылатын

госсипол шайыры қосымша енгізіледі [8]. Госсиполды шайырдың болуы коррозияға қарсы композицияға тұрақтандыру сияқты қасиеттер береді, сонымен қатар биологиялық тұрақтылық пен физикалық-механикалық қасиеттерді бір мезгілде жақсартады. Сонымен қатар, госсипол шайырының құрамындағы фенолды қосылыстардың (госсипол және басқалары) коррозия процесін тежеу қабілеті анықталған [9].

Бұл жұмыста ұсақталған пластмасса – полиэтилентерефталатты композициялық материалдардың құрамына енгізу жүзеге асырылды. Композициялық материалдардың құрамына ұсақталған пластмасса енгізу оның қасиеттерін жақсарту үшін: соққыға төзімділік; ыстыққа төзімділік, серпімділік модулі, беріктік; беткі жарықтардың пайда болуына төзімділікті арттыру қажет болады. Бұл әсерге жету үшін композиттік қоспаға 11104-030 маркалы винилацетат (севилен) бар этиленнің сополимерін аз мөлшерде қостық [10-14]. Бастапқы қоспаны рецепт бойынша модификациялау үшін полимер құрамы балқымаларды зертханалық көп функциялы экструдерде араластыру арқылы алынды. Экструдердің қуат аймағының өнімділігі екі айналым арасындағы бос көлемге және материалды жеткізудің біркелкілігіне байланысты болды. Экструдерде келесі процестер жүреді: материалды түсіру және алдын-ала қыздыру; пластификация (қыздыру және агломерация); балқыманы газсыздандыру; толық балқыту, гомогенизация және массаны шығару болып табылады.

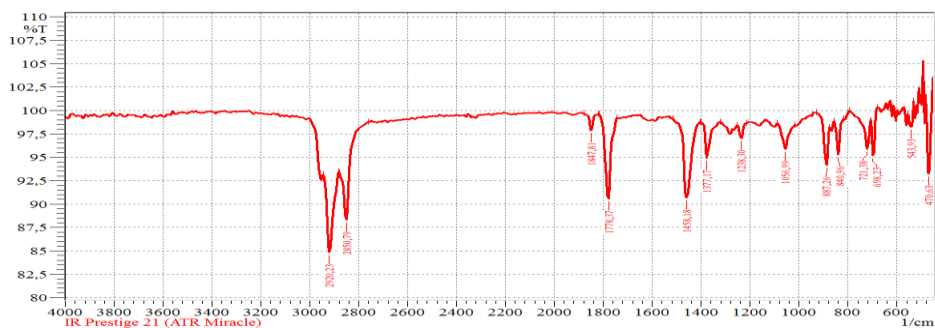
Осылайша, экструдерде материалды кесу, илеу және ұнтақтау процестері тиімді жүзеге асырылады.

3. Нәтижелер және талқылау

Алынған мәліметтер композицияда қолданылатын толтырғыштардың кристалдану процесіне белгілі бір әсер ететіндігін көрсетеді. Енгізілген толтырғыштар кристалдану ядролары ретінде әрекет етеді, сондықтан толтырғыштары бар материалдардың кристалдылық дәрежесі таза полимерге қарағанда жоғары, бұл жерде толтырғыш концентрациясы мен өлшенетін параметр арасында тура пропорционалды байланыс бар.

Екіншілік полипропилен және полиэтилентерефталат, сондай - ақ севилен және госсипол шайыры негізінде алынған рецепт бойынша модификация өнімін сәйкестендіру Pike Technologies фирмасының Miracle толық ішкі шағылысының префиксі бар 4000-500 см⁻¹ толқындық сандар аралығында Shimadzu ir Prestige-21 ИҚ-Фурье-спектрометрдегі ИК-спектроскопия көмегімен іске асты.

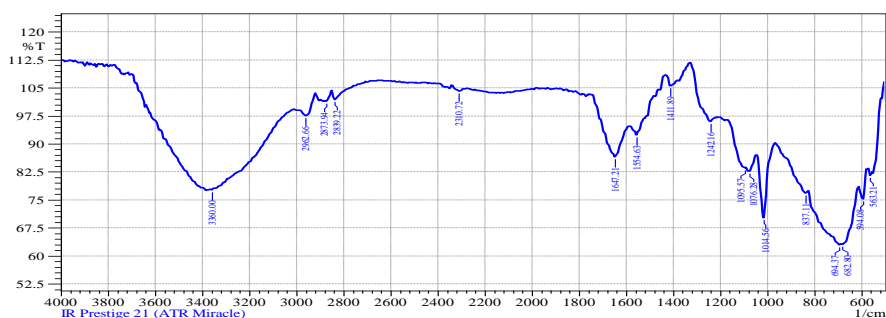
Толуолдағы бастапқы госсиполды шайырдың ИҚ-спектрлері 1-суретте көрсетілген.



Сурет 1 - Толуолдағы госсипол шайырының ИҚ спектрлері

Госсипол шайырының ИҚ спектрлерінен (1-сурет) $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ шындары бар сіңіру жолақтарын $\text{CH}_3\text{-}$ (2977 см^{-1}) және $\text{-CH}_2\text{-}$ (2927 және 2877 см^{-1}) топтарындағы С-Н байланысының валенттік (ν) тербелісіне жатқызуға болатынын көруге болады және 2-суретке сәйкес бастапқы қосылыстар мен модификацияланған композиция көрсетілген. $1380\text{--}1105\text{ см}^{-1}$ аумағындағы тербелістерді негізінен госсипол молекуласындағы бесінші көміртегі атомының орнында орналасқан изопропил тобына (CH_3)-СН-С жатқызуға болады. Бастапқы қоспасы 1300 см^{-1} және 1240 см^{-1} этерификация өнімі үшін сіңіру жолақтарының қарқындылығы реакцияға түскен май қышқылдарының полярлы (карбоксил) тобымен байланысты.

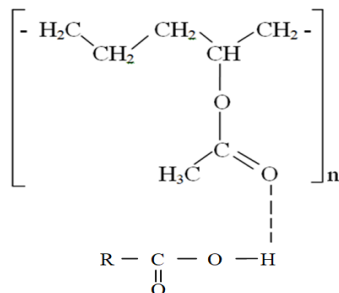
Алынған композициялық құрамның ИҚ спектрінде (2-сурет) С-Н топтардың байланыстарының деформациялық (δ) тербелісі 1454 см^{-1} ($\delta_{\text{симм. CH}_3}$), сонымен қатар 1373 см^{-1} ($\delta_{\text{симм. CH}_3}$ и CH_2) максималды жолақтарға сәйкес келеді. $1725\text{--}1705\text{ см}^{-1}$ аймағындағы шыңы, қос байланыс α және β позицияларында болмайтын май қышқылына жатады, синтез өнімінің үлгісінде айтарлықтай төмендейді. Госсипол мен оның туындыларының нафталиндік ядроларына жататын $1300\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ жолақтар аймағында сіңіру қарқындылығының 78-ден 54%-ға дейін төмендеуі оның осы қоспада ішінара конверсияланғанын айғақтайды. Тұтастай алғанда компоненттерді термиялық өңдеу нәтижесінде $700\text{-ден } 1750\text{ см}^{-1}\text{-ге}$ дейінгі сіңіру жолақтары диапазонында қарқындылықтың өзгеруі байқалады. Модификацияланған өнімде $1800\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ кезінде қосымша шыңдар пайда болады.



Сурет 2 – Зертханалық экструдерде алынған композициялық құрамның ИҚ спектрі

Рецепт бойынша модификацияланған жағдайда, жоғарыда айтылғандай, композиттік қоспаны алу үшін қолданылатын полиэтилентерефталат және полипропилен, яғни екіншілік полимерлер химиялық белсенді емес. Полимерлі композиция құрылымындағы негізгі өзгерістер госсипол шайырының құрамында болатын сәвилен мен химиялық қосылыстардың болуына байланысты. Сополимердегі сәвиленнің (винилацетат) мөлшері 10-15 масс.% болса, онда винилацетат топтары сополимердің әрбір бесінші – CH_2 тобында орналасады деп болжауға болады. Госсипол молекуласының протоны сополимердің терминалдык молекулаларымен сутектік байланыс түзеді деп болжауға болады. Композиттің болжамды құрылымы 3-суретте көрсетілген. Сонымен қатар, севилен карбоксил топтарының көмегімен бос май қышқылдарымен ішінара әрекеттесе алады. Госсипол шайырындағы бос май қышқылдарының мөлшері 45-тен 60% - ға дейін жетеді [8].

Алынған композицияның құрамындағы сәвилен және май қышқылдары кешенінің ұсынылатын құрылымы 3-суретте көрсетілген. Айта кету керек, қанықпаған құрылымның бос май қышқылдары госсипол шайырының құрамында болатын, яғни оның құрамында қанықпаған байланыстар бар, көміртегі атомдарының сәвиленмен өзара әрекеттесуін жеңілдетеді.

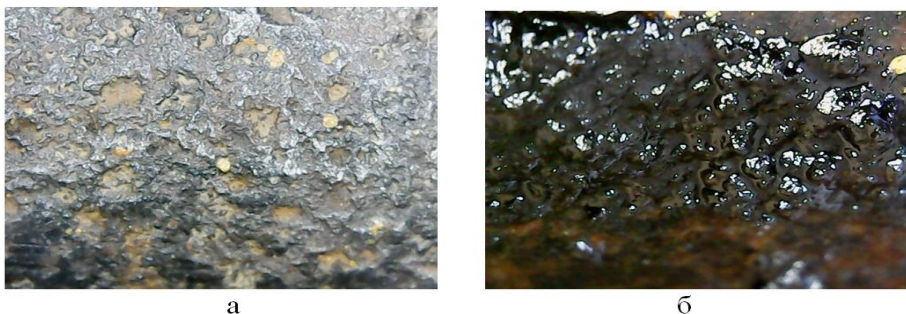


Сурет 3 - Алынған композицияның құрамындағы сәвилен және май қышқылы кешенінің ұсынылған құрылымы

Алынған композицияда күкіртсутек пен көмірқышқыл газы коррозиясын тежеуге полярлы емес (алкил) және полярлы (винилацетат, гидроксил, карбоксил және альдегид) топтары оң әсер береді. Айта кету керек, тізбектің алкил бөлігі композиттің мұнай сақтайтын резервуар түбінің металл бетін коррозиядан қорғауда тиімділігіне әсер ететін шешуші фактор болып табылады. Яғни, бастапқы сополимерге алкил топтарын енгізу коррозияға қарсы құрамның қорғаныс әсерін жақсарту мүмкіндігін арттыруы ықтимал.

Осылайша, сутегі байланыстары композицияның түзілуіне, сондай-ақ атмосфералық жағдайда да, жер асты учаскелерінде де мұнайды сақтауға арналған резервуардың түбіндегі коррозия ингибиторы ретінде алынған сополимердің тиімділігін арттыруға ықпал жасайды.

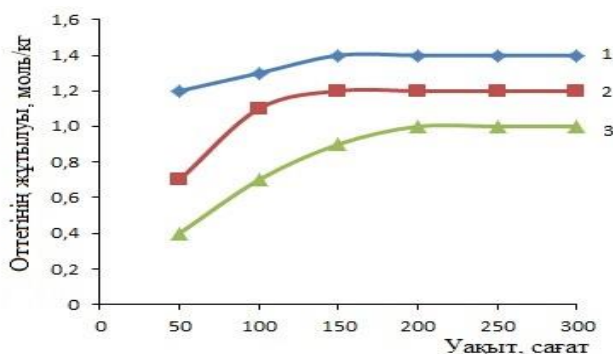
4-суретте резервуар түбінің (а) металл бетіндегі коррозия өнімдерінің микроскопиялық суреттері бейнеленген. Резервуардың ашық бетіндегі тот қырылып, ұсақталып, содан кейін толуолға госсипол шайырына қосылды, содан кейін толуолдағы суспензия түрінде алынған композиция микроскопия үшін слайдқа түсірілді.



Сурет 4 - Металл бетінен коррозия өнімдерінің микроскопиялық суреттері (а) және оған қолданылатын композициялық қоспалар (б)

Микроскопиялық суреттер (а) сынақ уақытында карбонаттар мен темір гидроксидтерінен тұратын коррозия өнімдерінің түзілетінін көрсетеді. коррозия процесіне көмір қышқылы қатысады, ол кейіннен сутегі иондарының бөлінуімен диссоциацияланады. Алдын ала алынған мәліметтер бойынша металл бетінің микроскопиялық суреттерінде иненің ену тереңдігі 4–6 мм/жыл болатын шұңқырлы коррозия пайда болады. 4б-суретте коррозияға қарсы қоспамен қапталған металл беті көрсетілген. Әрі қарай толтырғыштары (ППВ, ПЭТ) бар композиттердің термиялық тотығу процесі және қатты күйдегі госсипол шайыры, яғни полиэтилентерефталаттың балқу температурасынан төмен температурада зерттелді. Сэвиленнің қатысуымен композиттің тотығу кинетикасын зерттеу 110 °С және оттегі қысымы 500 мм. сын.бағ. бойынша калий гидроксидімен тотығуы ұшқыш өнімдерін сіңірумен манометрлік қондырғыда

жүргізілді[15]. Композиция қоспасындағы толтырғыштардың концентрациясы тотығу процесіне әсер ететіні анықталды. Қатты фазадағы тотығу нәтижелері (5-сурет) толтырғыштың тығыздығы неғұрлым төмен болса, композициялардың тотығуы соғұрлым қарқынды болатынын көрсетеді. Композиттің құрамына госсиполды шайырды қосу тотығу деструкция процесінің жылдамдығын тежеуге ықпал етеді. Демек, сұйық фазада тотығу кезінде процестің жылдамдығы композициялардың химиялық құрамымен анықталады, ал қатты фазалық тотығу кезінде барлық зерттелген материалдардың морфологиясы (құрылымы) негізгі рөл атқарады деп қорытынды жасауға болады.



Композиттің құрамы, масс. %: сэвилен - 8; полипропилен - 20; госсипол шайыры (5-15); қалғаны - ұсақталған ПЭТ. Госсипол шайырының мөлшері, %: 1-5; 2-10; 3-15

Сурет 5 - 110°C температурада және 500 мм. сын.бағ. бойынша оттегі қысымында композиттің тотығу жылдамдығының госсипол шайырының құрамына байланысты тәуелділігі

Әртүрлі комбинациялар мен вариациялардағы композициялық құрам үшін адгезия зерттелді. 1-кестеде алынған деректер сэвилен концентрациясының 8-10% - ға дейін жоғарылауымен адгезия шамасының артуын көрсетеді. Полиэтилентерефталат толтырғышының концентрациясының жоғарылауы алынған қоспаның болат бетіне адгезияға әсер етпейді. Қоспадағы полипропилен концентрациясы төмендеген кезде адгезияны 10-15% төмендетеді. Госсиполды шайырды, сонымен бірге сэвиленді қосу адгезияны 10-12% - ға қосымша арттырады. Жоғарыда көрсетілгендей, тұрақтандырғыш рөлін атқаратын толтырғыштар мөлшерінің өзгеруі молекулааралық әрекеттесу сипатының өзгеруіне әкеледі. [9,10] еңбектерінде айтылғандай, зерттелген жүйелерде құрылымдық тор түйіндерінің көлемінің өзгеруімен байланысты ішкі пластификация аймақтары және түйіндер арасындағы қашықтықтың үлкеюімен тікелей байланысты сыртқы пластификация көрінеді.

Кесте 1 - Композиция құрамының болатқа адгезия шамасына әсері

Композициядағы компоненттердің мазмұны, масс.				Адгезия шамасы, Н/м ²
Полиэтилентерефталат	Полипропилен	Госсипол шайыры	Сэвилен	
50	20	-	-	1427
60	10	4	-	1496
50	20	4	-	1546
40	30	8	4	1880
50	20	10	6	1890
50	20	12	8	1910
60	10	6	4	1900
60	10	15	2	1915
50	20	15	8	1935
50	20	15	10	1940

Алынған нәтижелер бойынша коррозияға қарсы полимерлі композициялардың ең тиімді құрамы таңдалды, масса. %: сэвилен – 8; екіншілік полипропилен - 20; госсипол шайыры - 10-15; қалғаны - ұсақталған полиэтилентерефталат.

Толтырғыштың түріне байланысты композициялық материалдардың тығыздығы шамамен 1,02-1,11 г/см³ болатындығы анықталды, демек, бұл таза полипропиленнің тығыздығынан (0,91 г/см³) жоғары. Әлбетте, бұл әсер толтырғышты қамтитын композиттің аморфты фазасының ықшам құрылымымен түсіндіріледі. Сэвилен мен госсипол шайырын композицияға енгізу тығыздыққа айтарлықтай әсер етпейді.

4. Қорытынды

Жүргізілген зерттеулер негізінде мұнай резервуарлардың түбін коррозиядан қорғауға арналған жаңа композициялық материалдың құрамы ұсынылды. Спектрлік зерттеулер негізінде алынған композициялық коррозияға қарсы жабынның құрылымы туралы қорытынды жасалды, экструдерде қоспаны модификациялау кезінде болатын ең ықтимал химиялық процестер, яғни винилацетаттың госсипол молекулаларымен, оның туындыларымен, сондай-ақ госсипол шайырының май қышқылдарының бос молекулаларымен әрекеттесуі болып табылады. Композицияға госсипол шайыры, сондай-ақ сэвиленнің қосылуы адгезияны қосымша 10-15% арттырады.

ПОЛУЧЕНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И ОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

А.Ш. Кыдыралиева¹, О.К. Бейсенбаев¹, К.С. Надиров¹, Е.А.Тусупкалиев^{2}*

¹Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

²АО Институт химических наук имени А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан

E-mail: t_ersin@mail.ru

Резюме: *Введение.* Имеющиеся отечественные материалы для получения антикоррозионных покрытий до сих пор не нашли широкого применения при антикоррозионной защите оборудования объектов добычи и хранения нефти. *Цель работы* является создание новых антикоррозионных композиций на основе вторичных полимеров и некоторых природных смол. Предлагается состав нового композиционного материала для защиты днища нефтяных резервуаров от коррозии. *Методы.* Вторичный полипропилен сам по себе не обладает значительными физико-химическими свойствами, поэтому одним из эффективных и экономичных способов улучшения его свойств является добавление в него различных органических или неорганических наполнителей. Введение наполнителей позволяет повысить дополнительные прочностные, электрические, теплофизические, химические и другие свойства полипропиленовых композиционных материалов (ПКМ). *Результаты и обсуждение.* Полученные микроскопические изображения продуктов коррозии на поверхности металла металлического дна резервуара в этих условиях происходит ямочная коррозия с глубиной проникновения иглы 4-6 мм в год. При снижении концентрации полипропилена в смеси адгезия снижается на 10-15%. Добавление госсипольной смолы, а также сэвилена дополнительно увеличивает адгезию на 10-12%. Как показано выше, изменение количества наполнителей, которые действуют как стабилизаторы, приводит к изменению характера межмолекулярных взаимодействий. *Вывод.* Добавление в состав композита смолы госсипола и сэвилена способствует ингибированию скорости процесса окислительного разрушения, а также дополнительно увеличивает адгезию к поверхности металла на 10-15%. Состав, полученный в результате полимерных антикоррозионных композиций на основе сэвилена, вторичного полипропилена, измельченного полиэтилентерефталата и смолы госсипола, является эффективным антикоррозионным покрытием и может использоваться для защиты дна резервуаров для хранения нефти от коррозии. По полученным результатам был выбран наиболее эффективный состав антикоррозионных полимерных композиций, масс.% : сэвилен-8; вторичный полипропилен - 20; смола госсипола - 10-15; остальное - измельченный полиэтилентерефталат.

Ключевые слова: экструзия, госсиполовая смола, сэвилен, коррозия, композиция, резервуар, полипропилен, полиэтилентерефталат

<i>Кыдыралиева Айгуль Шажалиевна</i>	<i>PhD докторант</i>
<i>Бейсенбаев Орал Курганбекович</i>	<i>доктор технических наук, профессор</i>
<i>Надиров Казим Садыкович</i>	<i>доктор химических наук, профессор</i>
<i>Тусупкалиев Ерсин Адиетович</i>	<i>кандидат технических наук</i>

Әдебиеттер тізімі

1. Верещагин Т.С. Защита от коррозии резервуарного парка и нефтегазового оборудования. *Международная выставка-конгресс технологий, оборудования и материалов антикоррозионной защиты «Защита от коррозии-2015».* Санкт-Петербург, 2015.

2. Протасов В.Н. О полимерных покрытиях как перспективном направлении повышения эффективности, надежности, безопасности и технологичности разнообразных элементов нефтегазового оборудования. *Коррозия ТНГ*, 2015, 1(30), 69-78. <https://neftegas.info/upload/uf/9c1/9c1b45f5f9f297f1c99a0de2410eb393.pdf> (дата обращения: 02.09.2022).

3. Либеровская О. В. Новые антикоррозионные добавки компании ASCOTEC для промышленных покрытий. *Материалы шестой Межотраслевой конференции «АНТИКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА-2015»*. Москва, **2015**, 70 с.

http://www.intecheco.ru/doc/sb_akz2015.pdf (дата обращения: 02.09.2022).

4. Надиров К.С., Жантасов М.К., Сакибаев Б.А., Бимбетова Г.Ж., Орынбасаров А.К. *Современное состояние антикоррозионных покрытий трубопроводов и оборудования химической промышленности*. Шымкент, Алем, **2017**, 264 с.

5. Полимер инфо. <https://polimerinfo.com/kompozitnye-materialy/polietilenterefalat-svoistva-i-primeneniye.html>. (дата обращения: 02.09.2022).

6. Патент РК32203. *Способ защиты внутренней поверхности днища резервуара*. Надиров К.С., Бимбетова Г.Ж., Жантасов М.К., Сатаев М.И., Надиров Р.К., Бондаренко В.П., Голубев В.Г., Нифонтов Ю.А., **2017**.

7. Травень В.Ф. *Органическая химия*. Москва, Академкнига, **2014**, 1, 727 с. <https://in-chemistry.ru/skachat-traven-v-f-organicheskaya-himi> (дата обращения: 02.09.2022).

8. Надиров К.С., Сакибаева С.А., Бимбетова Г.Ж. *Поверхностно-активные вещества на основе госсиполовой смолы и их использование*. Шымкент, Алем, **2013**, 188 с.

9. Надиров К.С., Отеу Б.Б., Бимбетова Г.Ж., Надинова Ж.К. Ингибирование госсипола и госсиполовой смолы процесса микробиологической коррозии. *Вестник науки Южного Казахстана*. Шымкент, **2018**, 4, 139-145.

<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42330406> (дата обращения: 02.09.2022).

10. Кахраманлы Ю.Н. *Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе*. Баку, ЭЛМ, **2013**, 152с. http://anl.az/el_ru/kniqi/2013/1-753197.pdf (дата обращения: 02.09.2022).

11. Bentiss F., Lagrenee M., Traisnel M., Hornez J. C. The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative. *Corrosion Science*, **1999**, 41 (4), 789 – 803. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00153-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00153-X)

12. Чайников Н.А., Беляев П.С., Мозжухина А.Б., Жариков В.В. *Ресурсосберегающие технологии изготовления металлополимерных материалов*. Тамбов, ТГТУ, **2003**, 80 с.

<https://ru.b-ok.asia/book/801902/4be2b4> (дата обращения: 02.09.2022).

13. Попов Г.В., Игуменов Т.И., Клейменова Н.Л., Горячева Т.П., Мещерякова Д.В. Изучение свойств полимерных композиций с использованием фуллеренсодержащего технического углерода. *Вестник ТГТУ*, **2007**, 13(4), 951 - 953.

14. Кнунянц И.Л. *Химический энциклопедический словарь*. Москва, Советская энциклопедия, **1983**, 792 с. <https://obuchalka.org/20190912113820/himicheskii-enciklopedicheskii-slovar-knunyanc-i-l-1983.html> (дата обращения: 02.09.2022).

15. Пантюхов П.В. *Особенности структуры и биодеструкция композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности и растительных наполнителей*. [Канд. хим. наук, дисс.], Москва, Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук, **2013**, 25 с. DOI: [10.13140/RG.2.1.4011.9282](https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4011.9282)

References

1. Vereshchagin T.S. Corrosion protection for tank farms and oil and gas equipment. *International exhibition-congress of technologies, equipment and materials for anti-corrosion protection "Protection corrosion-2015"*. St. Petersburg, **2015**. (In Russ.).

2. Protasov V.N. On polymer coatings as a promising direction for improving the efficiency, reliability, safety and manufacturability of various elements of oil and gas equipment. *Corrosion of TNG*, **2015**, 1(30), 69-78. (In Russ.).

<https://neftegas.info/upload/uf/9c1/9c1b45f5f9f297f1c99a0de2410eb393.pdf> (accessed on 2 september 2022).

3. Liberovskaya O. V. New anti-corrosion additives from ASCOTEC for industrial coatings. *Proceedings of the sixth Interindustry Conference "ANTI-CORROSION PROTECTION-2015"*. Moscow, **2015**, 70 p. (In Russ.).

http://www.intecheco.ru/doc/sb_akz2015.pdf (accessed on 2 september 2022).

4. Nadirov K.S., Zhantassov M.K., Sakybaev B.A., Bimbetova G.Zh., Orynbasarov A.K. *The current state of anticorrosion coatings for pipelines and equipment in the chemical industry*. Shymkent, Alem, **2017**, 264 p. (In Russ.).

5. *Polymer info*. Available at: <https://polimerinfo.com/kompozitnye-materialy/polietilentereftalat-svoistva-i-primeneniye.html>. (accessed on 2 september 2022).
6. Patent RK32203. *Method for protecting the inner surface of the tank bottom*. Nadirov K.S., Bimbetova G.Zh., Zhantasov M.K., Sataev M.I., Nadirov R.K., Bondarenko V.P., Golubev V.G., Nifontov Yu.A., **2017**. (In Russ.).
7. Traven V.F. *Organic chemistry*. Moscow, Akademkniga, **2014**, *1*, 727 p. (In Russ.). . <https://in-chemistry.ru/skachat-traven-v-f-organicheskaya-himi> (accessed on 2 september 2022).
8. Nadirov K.S., Sakibaeva S.A., Bimbetova G.Zh. *Surfactants based on gossypol resin and their use*. Shymkent, Alem, **2013**, 188 p. (In Russ.).
9. Nadirov K.S., Oteu B.B., Bimbetova G.Zh., Nadirova Zh.K. Inhibition of gossypol and gossypol resin of microbiological corrosion process. *Bulletin of Science of South Kazakhstan*. Shymkent, **2018**, *4*, 139-145. (In Russ.). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42330406> (accessed on 2 september 2022).
10. Kahramanly Yu.N. *Incompatible polymer mixtures and composite materials based on them*. Baku, ELM, **2013**, 152 p. (In Russ.). http://anl.az/el_ru/kniqi/2013/1-753197.pdf (accessed on 2 september 2022).
11. Bentiss F., Lagrenee M., Traisnel M., Hornez J. C. The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative. *Corrosion Science*, **1999**, *41(4)*, 789–803. (In Russ.). DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00153-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00153-X)
12. N.A. Chainikov, P.S. Belyaev, A.B. Mozhukhin, and V.V. Zharikov. *Resource-saving technologies for the manufacture of metal-polymer materials*. Tambov, TSTU, **2003**, 80 p. (In Russ.). <https://ru.b-ok.asia/book/801902/4be2b4> (accessed on 2 september 2022).
13. Popov G.V., Igumenov T.I., Kleimenova N.L., Goryacheva T.P., Meshcheryakova D.V. Study of the properties of polymer compositions using fullerene-containing carbon black. *Vestnik TSTU*, **2007**, *13(4)*, 951 - 953. (In Russ.).
14. Knunyants I.L. *Chemical Encyclopedic Dictionary*. Moscow, Soviet Encyclopedia, **1983**, 792 p. (In Russ.). <https://obuchalka.org/20190912113820/himicheskii-enciklopedicheskii-slovar-knunyanc-i-l-1983.html> (accessed on 2 september 2022).
15. Pantyukhov P.V. *Features of the structure and biodegradation of composite materials based on low-density polyethylene and vegetable fillers*. [Cand. chem. Sciences, diss.], Moscow, Institute of Biochemical Physics. N. M. Emanuel of the Russian Academy of Sciences, **2013**, 25 p. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4011.9282>

МАЗМҰНЫ

<i>А.М. Азимов, Б.М. Смайлов, С.Т. Aravindkumar, Usha K. Aravind</i> Полиамидті мембраналарды қолдана отырып, судан әртүрлі тұздардың иондарын селективті алу механизмін зерттеу.....	5
<i>М.Г. Мурзагалиева, Н.С. Ашимхан, А.К. Таныбаева, А.А. Рысмагамбетова</i> Ағынды суларды сорбциялық тазарту үшін табиғи минералдардың адсорбциялық қасиетін физика-химиялық зерттеу.....	15
<i>С. Естемес, Д.Н. Махаева, Г.С. Ирмухаметова</i> Иод қосылған поли (2-этил-2-оксазалин) кешені және карбопол негізінде гидрогельді жақпа майларын алу және физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.....	26
<i>А.Н. Дюрягина, А.А. Луценко, Т.В. Ширина, Д.Ю. Козик, Г.Б. Аубакирова</i> Полимерлі ББЗ су ерітінділерінің физика-химиялық қасиеттері.....	37
<i>Н.Н. Есеркеева, С. Усманов, Д.Е. Фишер, Э.Н. Рамазанова, Т. Балғын, А.Е. Тренова, О.В. Мячина, Б.С. Закиров</i> Суспензияланған фунгицидтік композицияның тұрақты препараттық түрін алудың теориялық негіздерін және оның мақта өнімділігіне, топырақтан CO ₂ бөліну дәрежесіне әсерін зерттеу	47
<i>Е.А. Жолдас, А.К. Болатов, А.Б. Кузнецов, К.А. Кох, Б.М. Уралбеков, А.Е. Кох</i> Церий иондарымен легирленген K ₂ SrY(VO ₃) ₂ синтезі және люминесценциясы.....	58
<i>Р.Ә. Қайыңбаева, Г.Ш. Сұлтанбаева, Н.Н. Қожабекова, А.Қ. Шәкірова, Р.М. Чернякова, Ө.Ж. Жүсіпбеков</i> «Оймаш тұзы - H ₂ O - ТПФNa» жүйесіндегі натрий триполифосфатының ингибиторлық қасиеттерін зерттеу.....	69
<i>Б.Е. Бегенова, К.Х. Хақимболатова, Н.В. Остафейчук</i> Вольтамперометриялық анализатор қолдану арқылы ерітінділерден металл иондары концентрацияларын анықтау.....	79
<i>Ж.А. Сайлау, Н.Ж. Алмас, Қ. Тоштай, А.А. Алдонгаров, Е.А. Аубакиров</i> Табиғи терең эвтектикалық еріткіштің метилтрифенилфосфорлы бромиді және этиленгликоль негізіндегі түзілу мезанизмін және оның биоотынды тазалауда қолданылуын есептік жолмен зерттеу.....	89
<i>С.С. Сатаева, Б.Е. Хамзина, Д.С. Назарова, А.Г. Абдрахманова, Ж.Т. Ержанова, А.Ж. Кажимова</i> БНД 70/100 маркалы жол битумының физикалық-химиялық қасиеттерін зерттеу.....	100
<i>С.Ж. Дәуренбеков, Ұ.Б. Төлеуов, А.Н. Болатбай, Д.Хавличек, Т.О. Хамитова, Э.Ж. Жақыпбекова</i> Полиэтиленгликольфумараттың метакрил қышқылымен сополимерінің термиялық ыдырауын зерттеу.....	110
<i>А. Баешов, М.Н. Турлыбекова, А.Ш. Тажыбаева, А.К. Баешова, А.А. Жарменов</i> Мыс-молибден (VI) оксиді композициялы қаптамасын катодты поляризациялау арқылы алу.....	120
<i>А.Ш. Қыдырәлиева, О.К. Бейсенбаев, К.С.Надилов, Е.А.Тусупкалиев</i> Екіншілік полипропилен және полиэтилентерефталат негізінде коррозияға қарсы құрамдарды алу.....	131

СОДЕРЖАНИЕ

<i>А.М. Азимов, Б.М. Смайлов, С.Т. Aravindkumar, Usha K. Aravind.</i> Исследование механизма селективного извлечения ионов различных солей из воды с использованием полиамидных мембран.....	5
<i>М.Г. Мурзагалиева, Н.С. Ашимхан, А.К. Таныбаева, А.А. Рысмагамбетова</i> Физико-химическое исследование адсорбционных свойств природных минералов для сорбционной очистки сточных вод.....	15
<i>С. Естемес, Д.Н. Махаева, Г.С. Ирмухаметова</i> Получение и изучение физико-химических свойств гидрогелевых мазей на основе комплекса поли (2-этил-2-оксазолина) с иодом и карбополом 940.....	26
<i>А.Н. Дюрягина, А.А. Луценко, Т.В. Ширина, Д.Ю. Козик, Г.Б. Аубакирова</i> Физико-химические свойства водных растворов полимерных ПАВ.....	37
<i>Н.Н. Есеркеева, С. Усманов, Д.Е. Фишер, Э.Н. Рамазанова, Т. Балгын, А.Е. Тренова, О.В. Мячина, Б.С. Закиров</i> Исследование теоретических основ получения стабильной препаративной формы суспензированной фунгицидной композиции и влияние ее на урожайность хлопчатника, степень выделения CO ₂ из почвы.....	47
<i>Е.А. Жолдас, А.К. Болатов, А.Б. Кузнецов, К.А. Кох, Б.М. Уралбеков, А.Е. Кох</i> Синтез и люминесценция легированного ионами церия K ₂ SrY(BO ₃) ₂	58
<i>Р.А. Кайынбаева, Г.Ш. Султанбаева, Н.Н. Кожобекова, А.К. Шакирова, Р.М. Чернякова, У.Ж. Джусипбеков</i> Исследование триполифосфата натрия в системе «Соль Оймаша - H ₂ O - ТПФН».....	69
<i>Б.Е. Бегенова, К.Х. Хакимолотова, Н.В. Остафейчук</i> Определение концентрации ионов металлов в растворах вольтамперометрическим методом.....	79
<i>Ж.А. Сайлау, Н.Ж. Алмас, К. Тоштай, А.А. Алдонгаров, Е.А. Аубакиров</i> Вычислительное исследование механизма образования природного глубокого эвтектического растворителя на основе метилтрифенилфосфонии бромиды и этиленгликоля и его применения в очистке биотоплива.....	89
<i>С.С. Сатаева, Б.Е. Хамзина, Д.С. Назарова, А.Г. Абдрахманова, Ж.Т.Ержанова, А.Ж. Кажимова</i> Исследование физико-химических свойств дорожного битума марки БНД 70/100.....	100
<i>С.Ж. Давренбеков, У.Б. Тулеуов, А.Н. Болатбай, Д. Хавличек, Э.Ж. Жакупбекова, Т.О. Хамитова</i> Исследование термического разложения сополимера полиэтиленгликольфумарата с метакриловой кислотой.....	110
<i>А. Баешов, М.Н. Турлыбекова, А.Ш. Тажыбаева, А.К. Баешова, А.А. Жарменов</i> Получение композиционного покрытия медь - оксид молибдена (VI) при катодной поляризации.....	120
<i>А.Ш. Кыдыралиева, О.К. Бейсенбаев, К.С. Надиров, Е.А.Тусупкалиев</i> Получение антикоррозионных составов на основе вторичного полипропилена и олиэтилентерефталата.....	131

CONTENTS

<i>A.M. Azimov, B.M. Smaiylov, C.T. Aravindkumar, Usha K. Aravind</i> Investigation of the mechanism of selective extraction of ions of various salts from water, using polyamide membranes.....	5
<i>M.G. Murzagaliyeva, N.S. Ashimkhan, A.K. Tanybayeva, A.A. Rysmagambetova</i> Physico-chemical study of the adsorption properties of natural minerals for the sorption treatment of wastewaters.....	15
<i>S. Yestemes, D.N. Makhayeva, G.S. Irmukhametova</i> Obtaining and study of the physicochemical properties of hydrogel ointments based on the complex of poly (2-Ethyl-2-Oxazoline) with iodine and carbopol.....	26
<i>A.N. Dyuryagina, A.A. Lutsenko, T.V. Shirina, D.Yu. Kozik, G.B. Aubakirova</i> Physico-chemical properties of aqueous solutions of polymer surfactants.....	37
<i>N.N. Yesserkeyeva, S. Usmanov, D.E. Fischer, Ye.N. Ramazonova, B. Tolqyn, A.E. Trenova, O.V. Myachina, B.S. Zakirov</i> Study of the theoretical foundations for obtaining a stable formulation of a suspended fungicidal composition and its effect on the yield of cotton, the degree of CO ₂ release from the soil.....	47
<i>Y.A. Zholdas, A.K. Bolatov, A.B. Kuznetsov, K.A. Kokh, B.M. Uralbekov, A.E. Kokh</i> Synthesis and luminescence of cerium doped KSrY(BO ₃) ₂	58
<i>R.A. Kaiynbayeva, G.Sh. Sultanbayeva, N.N. Kozhabekova, A.K. Shakirova, R.M. Chernyakova, U.Zh. Dzhusipbekov</i> Study of the inhibitory properties of sodium tripolyphosphate in the “Oimash SALT - H ₂ O - NaTPP” system	69
<i>B.Ye. Begenova, K.Kh. Khakimbolatova, N.V. Ostafeychuk</i> Determination of the metal ions concentration in the solutions, using a voltammetric analyzer	79
<i>Zh.A. Sailau, N.Zh. Almas, K. Toshtai, A.A. Aldongarov, Y.A. Aubakirov</i> Investigating computationally the formation mechanism of methyltriphenylphosphonium bromide and ethylene glycol - based natural deep eutectic solvent and its applications in the purification of biofuel.....	89
<i>S.S. Satayeva, B.E. Khamzina, D.S. Nazarova, A.G. Abdrakhmanova, Zh.T. Yerzhanova, A.Zh. Kazhimova</i> Study of the physico-chemical properties of the road bitumen ORB 70/100	100
<i>S.Zh. Davrenbekov, U.B. Toleuov, A.N. Bolatbai, D. Havlicek, T.O. Khamitova, E.J. Zhakupbekova</i> Study of thermal decomposition of the copolymer based on polyethylene glycol fumarate with methacrylic acid	110
<i>A. Bayeshov, M. Turlybekova, A.Sh. Tazhibayeva, A. Bayeshova, A. Zharmenov</i> Obtaining a copper-molybdenum (VI) oxide composite coating with cathodic polarization.....	120
<i>A.Sh. Kydyraliyeva, O.K. Beissenbayev, K.S. Nadirov, Ye.A. Tussupkaliyev</i> Obtaining anti-corrosion compositions based on secondary polypropylene and polyethylene terephthalate.....	131

Правила оформления статей в журнале
«ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА»

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Журнал «Химический журнал Казахстана» (ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185) выпускается ордена Трудового Красного Знамени АО «Институтом химических наук им. А.Б. Бектурова» 4 раза в год и публикует работы по широкому кругу фундаментальных, прикладных и инновационных исследований в области химии и химической технологии.

Языки публикации: казахский, русский, английский. Журнал индексируется Казахстанской библиометрической системой и включен в Перечень изданий, рекомендуемых Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан для публикации основных результатов научной деятельности.

Издание имеет следующие рубрики:

1. Обзорные статьи до 20 печатных страниц
2. Оригинальные статьи (до 8–10 печатных страниц)
3. Краткие сообщения (до 4–5 печатных страниц)

2. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СТАТЕЙ

Редакция принимает статьи от казахстанских и зарубежных авторов. В целях популяризации Журнала, редакционной коллегией приветствуется прием статей на английском языке.

Для регистрации и публикации статьи материал статьи представляется в редакцию через систему электронной подачи статьи на сайте Журнала (<https://www.chemjournal.kz/>) в комплекте со следующими документами:

1. Электронная версия статьи в форматах Word и PDF со встроенными в текст таблицами, схемами, рисунками (файл должен быть назван по фамилии первого автора на английском языке).

2. Сопроводительное письмо, адресованное в Редакцию Химического журнала Казахстана от организации, в которой данное исследование выполнено, с утверждением, что материал рукописи нигде не публиковался, не находится на рассмотрении для опубликования в других журналах и в материалах статьи отсутствуют секретные данные. В сопроводительном письме указываются сведения об авторе для корреспонденции: Фамилия, имя и отчество автора, служебный адрес с указанием почтового индекса, адрес электронной почты, телефон и ORCID.

3. Все статьи, опубликованные в Химическом журнале Казахстана (ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185) публикуются в открытом доступе. Чтобы обеспечить свободный доступ читателям и покрыть расходы на экспертную оценку, редактирование, поддержание сайта журнала, долгосрочное архивирование и ведение журнала, взимается плата за обработку статьи. Правила оплаты за опубликование принятой к печати статьи находятся в отдельном документе на сайте Журнала «Оплата за опубликование».

4. Статье присваивается регистрационный номер, который сообщается авторам в течение недели после получения указанного перечня документов; на этот номер необходимо ссылаться при переписке.

5. Принятым к печати статьям присваивается цифровой идентификатор (DigitalObjectIdentifier – DOI).

6. Учитывая невозможность проводить статьи на казахском языке через систему антиплагиат, будут учитываться формулировки рецензентов и решение издательской коллегии.

7. Статьи должны быть оформлены согласно шаблону, который можно скачать в разделе «Отправка материалов» на сайте Химического Журнала Казахстана.

3. СТРУКТУРА ПУБЛИКАЦИЙ

3.1. В начале **обзоров, оригинальных статей и кратких сообщений** на первой строке указывается номер по Универсальной десятичной классификации (УДК или UDC), соответствующий заявленной теме. Дается прописными буквами в верхнем левом углу. Также на первой строке справа прописными буквами полужирным шрифтом № 14 указывается название журнала **ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА (ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ, CHEMICAL JOURNAL OF KAZAKHSTAN)**, год, номер.

3.2. Далее через строку приводится международный стандартный сериальный номер журнала (ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185) и на следующей строке слева приводится DOI: который будет иметь значение после принятия статьи к печати.

3.3. Далее, после отступа строки указывается **заглавие статьи** прописными буквами, шрифт № 14 – полужирный, выравнивание текста по центру. Название должно максимально полно и точно описывать содержание статьи, включать ключевые слова, отражающие направление и/или основной результат исследования, но в то же время быть коротким и ясным и не содержать сокращений.

3.4. Далее, после отступа строки, указываются **инициалы и фамилии автора(-ов)** строчными буквами, шрифт № 12 полужирный, курсив, выравнивание текста по центру. Фамилия автора, с которым следует вести переписку, должна быть отмечена звездочкой (*): *С.С. Сатаева**, *А.М. Джубаналиева*.

3.5. Через строку шрифтом № 12, строчными буквами, курсивом с выравниванием текста по центру следуют **наименование(я) организации(й)** с указанием части названия организации, которая относится к понятию юридического лица (в английском тексте необходимо указывать официально принятый перевод названия), город, страна. В английском варианте адресные сведения должны быть представлены на английском языке, в т.ч. город и страна.

Строки с фамилиями авторов и названиями организаций содержат надстрочные индексы (после фамилии и перед названием организации), указывающие на место работы авторов.

На следующей строке курсивным начертанием, шрифт № 12, с выравниванием текста по центру указывается электронный адрес для переписки.

3.6. **Резюме (Abstract, Түйіндеме)** состоит из краткого текста (не менее 150–250 слов, шрифт № 12) на языке статьи. **Abstract** публикуется в международных базах, данных в отрыве от основного текста. Резюме должно быть автономным, все вводимые обозначения и сокращения необходимо расшифровать здесь же.

Приветствуется структурированное резюме, повторяющее структуру статьи и включающее: *введение, цели и задачи, методы, результаты и обсуждение, заключение (выводы)*. В то же время, цели и задачи описываются, если они не ясны из заглавия статьи, методы следует описывать, если они отличаются новизной. В резюме включаются новые результаты, имеющие долгосрочное значение, важные

открытия, опровергающие существующие теории, а также данные, имеющие практическое значение. Следует использовать техническую (специальную) терминологию вашей дисциплины.

Резюме дается без абзацного отступа строчными буквами; оно не должно содержать номера соединений, экспериментальные данные и ссылки на литературу.

Резюме только одно – в начале текста.

3.7. Далее на языке статьи без абзацного отступа строчными буквами шрифтом № 12, выравнивание текста по левому краю приводятся **ключевые слова** (от 5 до 10 шт.), обеспечивающие наиболее полное раскрытие содержания статьи.

3.8. В **кратких сообщениях** приводится резюме (150–200 слов), ключевые слова, но деления на разделы не требуется. Дается текст краткого сообщения на одном из трех языков с выполнением требований к УДК, названию статьи, перечню авторов, наименований организаций, в которых они работают, указанию автора для переписки. В тексте краткого сообщения приводятся конкретные **существенно новые результаты, требующие закрепления приоритета** с необходимыми экспериментальными подробностями. Затем следуют: информация о финансировании, благодарности, сведения о конфликте интересов, информация об авторах и список литературы.

3.9. Статья начинается с **введения**, в котором формулируется цель и необходимость проведения исследования, кратко освещается состояние вопроса со ссылками на наиболее значимые публикации с избеганием ссылок на устаревшие результаты. Излагаются открытия, сделанные в ходе данного исследования. Указывается структура статьи.

3.10. **Экспериментальная часть** содержит описание хода и результатов эксперимента, характеристику полученных соединений. В начале экспериментальной части приводятся названия приборов, на которых зарегистрированы физико-химические характеристики веществ и указываются условия измерения; также указываются либо источники использованных нетривиальных реагентов (например, «коммерческие препараты, название фирмы»), либо даются ссылки на методики их получения.

Каждый параграф экспериментальной части, описывающий получение конкретного соединения, должен содержать его полное наименование по номенклатуре ИЮПАК и его порядковый номер в статье. В методиках обязательно указывать количества реагентов в мольных и массовых единицах (для катализаторов – массу и мольные проценты), объемы растворителей. Методика эксперимента излагается в *прошедшем* времени.

Для известных веществ, синтезированных опубликованным ранее методом, необходимо привести ссылку на литературные данные. Для известных веществ, полученных новыми или модифицированными методами, должны быть представлены их физические и спектральные характеристики, использованные для подтверждения идентичности структуры, метод синтеза и ссылка на литературные данные.

Для всех впервые синтезированных соединений необходимо привести доказательства приписываемого им строения и данные, позволяющие судить об их индивидуальности и степени чистоты. В частности, должны быть представлены данные элементного анализа или масс-спектры высокого разрешения, ИК спектры и спектры ЯМР ^1H и ^{13}C .

Данные рентгеноструктурного анализа представляются в виде **рисунков и таблиц**. Все **новые соединения**, данные PCA которых приводятся в статье, должны быть **зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных** и иметь соответствующие **CCDC номера**.

Если, по мнению рецензента или редактора, новые соединения не были удовлетворительно охарактеризованы, статья не будет принята к печати.

Пример методики: 3-(2-Amino-6-methylpyridino)-3-carbonyl-3,4-dihydrocoumarin (**12**). To the alcoholic solution of 2.18 g (0.01 mol) of 3-carbethoxycoumarin, 1.08 g (0.01 mol) of 2-amino-6-methylpyridine was added with stirring. The mixture was boiled for 10 h. The solution was cooled, the precipitate was filtered. Then it was washed with cold EtOH. After the drying and recrystallization of the residue from i-PrOH yield of the product **12** was 2.05 g (63%), mp 226–228 °C, Rf 0.82 (1/2, EtOAc/hexane as eluent). Calculated, %: C 68.56; H 4.32; N 9.99 for C₁₆H₁₂N₂O₃. Found, %: C 68.41; H 4.22; N 9.83. *Spectral data*.

Внимание! В статьях, посвященных синтезу новых соединений, допускается размещение **экспериментальной части** за разделом **Результаты и обсуждение**.

3.11. В разделе **Результаты и обсуждение**, который является наиболее важным, следует обсудить и объяснить полученные в работе **результаты**, проанализировать особенности синтеза, продемонстрировать и указать возможные ограничения. Провести сравнение полученных результатов с опубликованными ранее. Все новые соединения должны быть полностью охарактеризованы соответствующими спектральными и другими физико-химическими данными. В тексте обобщаются и разъясняются только те спектральные данные, которые используются для подтверждения структуры полученных соединений. Перечисление одних и тех же данных в тексте, таблицах и на рисунках не допускается. Для новых методов синтеза желательно обсудить механизм реакции. Для обобщения данных необходимо использовать понятные рисунки и таблицы. Представленные данные должны подаваться интерпретации.

При обсуждении результатов следует придерживаться официальной терминологии IUPAC. Результаты рекомендуется излагать в прошедшем времени.

Обсуждение не должно повторять описание результатов исследования. В тексте должны быть использованы общепринятые в научной литературе сокращения. Нестандартные сокращения должны быть расшифрованы после первого появления в тексте. Единицы измерений должны быть указаны в Международной системе СИ.

3.12. Затем рекомендуется сформулировать **заключение**, в котором указать основные достижения, представленные в статье, и основной вывод, содержащий ответ на вопрос, поставленный во вводной части статьи, а также возможность использования материала статьи в фундаментальных или прикладных исследованиях.

3.13. Приводится информация о **финансировании** исследований.

3.14. Выражается **благодарность** тем, кто помог вам в подготовке вашей работы.

3.15. В рукописи должно быть заявлено о том, имеется ли **конфликт интересов**

3.16. В **информации об авторах** указываются: ученая степень, звание, должность, e-mail, ORCID.

3.17. Статя заканчивается **списком литературы** со ссылками на русском (или казахском) языке и ссылками на языке оригинала. Ссылки на литературные источники в тексте приводятся порядковыми арабскими цифрами в квадратных скобках по мере упоминания. Каждая ссылка должна содержать только одну литературную цитату. Список литературы должен быть представлен наиболее свежими и актуальными источниками без излишнего самоцитирования (не более 20 процентов). Для статей желателен список из не менее 10 ссылок со строками доступа в интернете.

3.18. Обязательна **информация об авторах**. В ней указываются: ученая степень, звание, должность, e-mail, ORCID, **фамилия, имя, отчество** полностью на трех языках.

Информация об авторах:

Джусипбеков Умирзак Жумасилович – АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», заведующий лабораторией химии солей и удобрений, член-корреспондент Национальной академии наук Республики Казахстан, профессор; e-mail: jussipbekov@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2354-9878>.

Нургалиева Гульзипа Орынтаевна – доктор химических наук, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан, e-mail: n_gulzipa@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2659-3361>.

Баяхметова Замира Кенесбековна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан, e-mail: zimirabkz@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7261-2215>.

Information about authors:

Zhusipbekov Umerzak Zhumasilovich – JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Head of the Laboratory of Chemistry of Salts and Fertilizers, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Professor; e-mail: jussipbekov@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2354-9878>.

Nurgaliyeva Gulzipa Oryntayevna – Doctor of chemical sciences, JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Republic of Kazakhstan, e-mail: n_gulzipa@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2659-3361>.

Baiakhmetova Zamira Kenesbekovna – Candidate of chemical sciences, leading researcher, JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Republic of Kazakhstan, e-mail: zimirabkz@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7261-2215>.

Авторлар туралы ақпарат:

Жүсіпбеков Өмірзақ Жұмасылұлы - "Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты" АҚ, тұздар және тыңайтқыштар химиясы зертханасының меңгерушісі, Қазақстан Республикасы Ұлттық Ғылым академиясының корреспондент-мүшесі, профессор; e-mail: jussipbekov@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2354-9878>.

Нұрғалиева Гүлзипа Орынтайқызы - химия ғылымдарының докторы, "Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты" АҚ, Алматы, Қазақстан Республикасы, e-mail: n_gulzipa@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2659-3361>.

Баяхметова Замира Кенесбекқызы - химия ғылымдарының кандидаты, жетекші ғылыми қызметкер, "Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты" АҚ,

Алматы, Казакстан Республикасы, e-mail: zamirabkz@mail.ru . ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7261-2215>.

Список цитируемой литературы оформляется в соответствии с нижеприведенными образцами библиографических описаний (4.8.).

3.19. В конце статьи после списка литературы *дополнительно* приводится перевод **Резюме** на казахский (**Түйіндеме**) и на английский языки (**Abstract**). Слово **Резюме (Abstract, Түйіндеме)** дается по центру. На следующей строке с выравниванием по левому краю прописными буквами полужирным шрифтом № 12 приводится название статьи. Через строку без абзацного отступа курсивом, полужирным шрифтом № 11 даются инициалы и фамилии авторов.

На следующей строке без абзацного отступа курсивом, строчными буквами, шрифтом № 11 приводятся места работы авторов с надстрочными индексами (после фамилии и перед названием организации), указывающие на место работы авторов. Затем через строку с абзацного отступа с выравниванием текста по ширине идет текст резюме, набранный строчным шрифтом № 12.

Далее через строку с абзацным отступом строчными буквами шрифтом № 12, с выравниванием текста по ширине приводятся **ключевые слова** (от 5 до 10 шт.), обеспечивающие наиболее полное раскрытие содержания статьи.

3.20. Для статей, подаваемых на языке, отличном от английского (на казахском или русском языке), в конце статьи находится английский блок (**Abstract, Information about authors, References**).

3.21. Все страницы рукописи следует пронумеровать.

4. ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ РУКОПИСЕЙ

4.1. Объем статьи, включая аннотацию и список литературы: до 8–10 страниц. Обзорные статьи могут быть до 20 страниц. Статья должна быть напечатана на одной стороне листа А4 шрифтом Times New Roman, размер кегля 14 пт; межстрочный интервал – одинарный и полями: верхнее – 2.0 см, нижнее – 2.0 см, левое – 3.0 см, правое – 1.5 см; расстановка переносов не допускается; абзацный отступ – 1.0 см; форматирование – по ширине. Должен быть использован текстовый редактор *Microsoft Word for Windows*, в виде *doc*-файла, версия 7.0 и более поздние.

Для краткости и наглядности обсуждения соединения, упоминаемые более одного раза, следует нумеровать **арабскими** цифрами в сочетании со строчными **латинскими** буквами (для обозначения соединений с переменным заместителем). При упоминании полного названия соединения шифр дается в скобках.

Стереохимические символы и приставки, характеризующие структурные особенности или положение заместителя в молекуле, следует набирать курсивом (*italic*): (*R*)-энантиомер, *трет*-бутил, *пара*-ксилол. Вместо громоздких названий неорганических и часто употребляемых органических соединений следует давать их формулы: NaBr, TsOH вместо бромид натрия и толуолсульфоновая кислота. При использовании терминов и обозначений, не имеющих широкого применения в литературе, их значения поясняются в тексте при первом употреблении: например, полиэтилентерефталат (ПЭТФ).

Для изображения структурных формул химических соединений необходимо использовать редактор химических формул **ChemDrawUltra**. Все надписи на схемах приводятся на английском языке. В схеме необходимо указывать все условия реакций: над стрелкой – реагенты, катализаторы, растворители, под

стрелкой – температура, время, выход. Если условия реакций сильно загружают схему, их можно перенести в конец схемы, расшифровывая буквенными индексами, например, i : HCl , H_2O , $80\text{ }^\circ\text{C}$, 5h . Такой же буквенный индекс должен быть указан над стрелкой соответствующей реакции.

4.2. Уравнения, схемы, таблицы, рисунки и ссылки на литературу нумеруются в порядке их упоминания в тексте и *должны быть вставлены в текст статьи* после первого упоминания. Таблицы и рисунки должны сопровождаться подписью; заголовки к схемам даются при необходимости.

4.3. По возможности следует готовить **рисунки** с помощью компьютера. Однотипные кривые должны быть выполнены в одинаковом масштабе на одном рисунке. Кривые на рисунках нумеруются арабскими цифрами, которые расшифровываются в подписях к рисункам. Для всех **рисунков** необходимо представить графические файлы в формате *jpeg* с минимальным разрешением 300 dpi. Надписи на рисунках должны быть на английском языке и по возможности заменены цифрами, расшифровка которых дается в подписи к рисунку.

Одиночные прямые, как правило, не приводят, а заменяют уравнением линии регрессии. Пересечение осей координат следует располагать в левом углу рисунка, стрелки на концах осей не ставятся, линии, ограничивающие поле рисунка не приводятся, масштабная сетка не наносится. Малоинформативные рисунки, не обсуждаемые в статье спектры, вольтамперограммы и другие зависимости не публикуются. **Рисунки спектров не должны быть выполнены от руки**. Все рисунки должны иметь нумерацию арабскими цифрами (если рисунок не один). Слово «Рисунок» и наименование помещают после пояснительных данных и располагают следующим образом: Рисунок 1 – Детали прибора.

4.4. Каждая **таблица** должна иметь тематический заголовок и порядковый арабский номер (без знака №), на который дается ссылка в тексте (таблица 1). Название таблицы располагается над таблицей слева без абзачного отступа в одну строку с ее номером через тире без точки после названия. Графы в таблице должны иметь краткие заголовки, отражающие параметры, численные значения которых приведены в таблице; они пишутся в именительном падеже единственного числа с прописной буквы и через запятую сопровождаются соответствующими единицами измерения (в сокращенной форме). Рисунки или структурные формулы в графах таблиц не допускаются. Пропуски в графах при отсутствии данных обозначают тремя точками, при отсутствии явления – знаком «тире». Примечания к таблицам индексируются арабскими цифрами и помещаются в границах таблицы под материалом таблицы. Слово «Примечание» следует печатать с прописной буквы с абзаца. Если примечание одно, то после слова «Примечание» ставится тире и примечание печатается с прописной буквы. Несколько примечаний нумеруют по порядку арабскими цифрами без проставления точки и печатают с абзаца. В таблицах используют тот же шрифт, что и в тексте статьи; допускается уменьшенный (не менее № 10 шрифт TimesNewRoman).

4.5. При выборе единиц измерения рекомендуется придерживаться системы СИ: г, мг, м, см, мкм (микрометр, микрон); нм (нанометр, миллимикрон); пм (пикометр); Å (ангстрем); с (секунда); мин, ч (час), Гц (герц); МГц (мегагерц); Э (эрстед); Гс (гаусс); В (вольт); эВ (электронвольт); А (ампер); Ом, Па (паскаль); МПа (мегапаскаль); гПа (гектопаскаль); Дж (джоуль); К (кельвин), $^\circ\text{C}$ (градус Цельсия); Д (Дебай).

В десятичных дробях целая часть отделяется от дробной не запятой, а точкой.

Используются следующие сокращения: т.кип. и т.пл. (точки кипения и плавления) – перед цифрами; конц. (концентрированный перед формулой соединения); М – молекулярная масса); моль, кал, н. (нормальный), М. (молярный); концентрация растворов обозначается (г/см³, г/л, моль/л).

Для всех впервые синтезированных соединений обязательны данные элементного анализа либо масс-спектры высокого разрешения.

В *брутто-формулах* элементы располагаются в следующем порядке: С, Н и далее согласно латинскому алфавиту. Формулы молекулярных соединений и ониевых солей даются через точку (например, С₅Н₅Н.НCl). Пример записи констант и данных элементного анализа: т.кип. 78°C (100 мм рт. ст.), т.пл. 50°C (EtOH), d₄²⁰0.9809, n²⁰1.5256; Найдено, %: С 59.06; Н 7.05; I 21.00; N 8.01. С_aН_bI_cN_dO_e. Вычислено, %: С 59.02; Н 7.01; I 21.20; N 8.22.

ИК и УФ спектры. В экспериментальной части для ИК и УФ спектров должны быть указаны характеристические частоты полос, длины волн максимумов поглощения, коэффициенты экстинкции (или их логарифмы) и условия, при которых записан спектр.

Примеры записи: ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 1650 (C=N), 3200–3440 (O–H). УФ спектр (EtOH), λ_{\max} , нм (lg ϵ): 242 (4.55), 380 (4.22).

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C. Должны быть указаны рабочая частота прибора, использованный стандарт и растворитель. Протоны в составе сложных групп, к которым относится сигнал, следует подчеркнуть снизу – 3.17–3.55 (4H, м, N(CH₂CH₃)₂); для положения заместителей использовать обозначения 3-CH₃; для обозначения положения атомов – C-3, N-4 и т.д. Если какой-нибудь сигнал в спектре описывается как дублет, триплет или дублет дублетов и т.п. (а не синглет или мультиплет), необходимо привести соответствующие КССВ. Если проведены дополнительные исследования для установления строения или пространственных взаимодействий атомов, должны быть указаны использованные двумерные методы. В описании спектров ЯМР ¹³C отнесение конкретного сигнала к конкретному атому углерода приводится только тогда, когда определение проведено на основе двумерных экспериментов.

Примеры записи:

Спектр ЯМР¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 0.97 (3H, т, J = 7.0, CH₃); 3.91 (2H, к, J = 7.0, COOCH₂); 4.46 (2H, д, J = 6.1, NCH₂); 7.10–7.55 (6H, м, H-6,7,8, NHCH₂C₆H₅); 7.80 (1H, с, HAr); 7.97 (1H, с, H-5'); 8.13 (1H, д, J = 8.2, J = 2.3, H-5); 11.13 (1H, с, NH).

Спектр ЯМР¹³C (100 МГц, DMSO-*d*₆), δ , м. д. (J , Гц): 36.3 (CH₂CH₃); 48.5 (C-5); 62.3 (CH₂CH₃); 123.0(CAr); 125.8 (д, ² J_{CF} = 26.1, C-3',5' Ar); 128.9 (CPh); 134.4 (C-5a); 168.3 (C=O).

Масс-спектры приводятся в виде числовых значений m/z и относительных значений ионного тока. Необходимо указывать метод и энергию ионизации, массовые числа характеристических ионов, их интенсивность по отношению к основному иону и по возможности их генезис. В случае химической ионизации при описании прибора необходимо указать газ-реагент. В масс-спектрах высокого

разрешения найденные и вычисленные значения m/z приводятся с четырьмя десятичными знаками; если найденное значение m/z соответствует не молекулярному иону, брутто-формула и вычисленное значение m/z также приводится для того же иона.

Пример записи данных масс-спектра: Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 386 $[M]^+$ (36), 368 $[M-H_2O]^+$ (100), 353 $[M-H_2O-CH_3]^+$ (23).

Масс-спектр (ХИ, 200 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 387 $[M+H]^+$ (100), 369 $[M+H-H_2O]^+$ (23).

Пример записи данных масс-спектра высокого разрешения:

Найдено, m/z : 282.1819 $[M+Na]^+$. $C_{17}H_{25}NNaO$.

Вычислено, m/z : 282.1828.

4.6. **Данные рентгеноструктурного исследования** следует предоставлять в виде рисунка молекулы с пронумерованными атомами, например, C(1), N(3) (по возможности в представлении атомов эллипсо и дамиптепловых колебаний). Полные кристаллографические данные, таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов, температурные факторы в журнале не публикуются, а депонируются в Кембриджском банке структурных данных (в статье указывается регистрационный номер депонента).

4.7. По требованиям международных баз данных Scopus, Clarivate Analytics, Springer Nature при оценке публикаций на языках, отличных от английского, библиографические списки должны даваться не только на языке оригинала, но и на латинице (романским алфавитом). Поэтому авторы статей, подаваемых на русском и казахском языке, должны предоставлять список литературы в двух вариантах: *один на языке оригинала (Список литературы)*, а другой — *в романском алфавите (References)*. Последний список входит в английский блок, который расположен в конце статьи.

Если в списке есть ссылки на иностранные публикации, они полностью повторяются в списке **References**. При цитировании русскоязычного журнала, переводимого за рубежом, в русскоязычной версии Списка литературы необходимо привести полную ссылку на русскоязычную версию, а в **References** – на международную.

Список источников в **References** должен быть написан только на романском алфавите- латинице (при этом он должен оставаться полным аналогом Списка литературы, в котором источники были представлены на оригинальном языке опубликования).

Для написания ссылок на русскоязычные источники (и источники на иных, не использующих романский алфавит, языках) следует использовать ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПЕРЕВОД и ТРАНСЛИТЕРАЦИЮ (см. Требования к переводу и транслитерации).

В **References** требуется следующая структура библиографической ссылки из русскоязычных источников: авторы (транслитерация), перевод названия статьи или книги на английский язык, название источника (транслитерация – для тех изданий, которые не имеют установленного редакцией английского названия), выходные данные в цифровом формате, указание на язык статьи в скобках (in Russian или in Kazakh). Транслитерацию можно выполнить на сайте <http://www.translit.ru>.

Условные сокращения названий русскоязычных журналов и справочников приводятся в соответствии с сокращениями, принятыми в «Реферативном журнале

Химия». англоязычных и других иностранных журналов – в соответствии с сокращениями, рекомендуемыми издательством «Springer and Business Media»: <http://chemister.ru/Chemie/journal-abbreviations.htm>. Для статей на русском и казахском языках название журнала «Химический Журнал Казахстана» следует сокращать: «Хим. Журн. Каз.» и «Каз. Хим. Журн.» соответственно, а для статей на английском языке: «Chem. J. Kaz.». Приводятся фамилии и инициалы **всех авторов** (сокращения и *др.* и *et al* не допускаются).

В Списке литературы и в **References** все работы перечисляются **В ПОРЯДКЕ ЦИТИРОВАНИЯ**, а **НЕ** в алфавитном порядке.

DOI. Во всех случаях, когда у цитируемого материала есть цифровой идентификатор, его необходимо указывать в самом конце описания источника. Проверять наличие doi у источника следует на сайте <http://search.crossref.org> или <https://www.citethisforme.com>.

Для формирования списка литературы (всех без исключения ссылок) в Журнале принят библиографический стандарт без использования разделителя «//»:

Author A.A., Author B.B., Author C.C. Title of article. Title of Journal, **2005**, 10, No. 2, 49–53.

Для казахско- или русскоязычного источника:

Author A.A., Author B.B., Author C.C. Title of article. Title of Journal, **2005**, 10, No. 2, 49– 53. (In Kazakh or In Russian).

Ниже приведены образцы оформления различных видов документов, которых необходимо придерживаться авторам при оформлении романского списка **References**.

Описание статьи из журналов:

Zagurenko A.G., Korotovskikh V.A., Kolesnikov A.A., Timinov A.V., Kardymov D.V. Technical and economical optimization of hydrofracturing design. Neftyanoe khozyaistvo. Oil Industry, **2008**, No. 11, 54–57. (In Russian).

Описание статьи с DOI:

Zhang Z., Zhu D. Experimental Research on the localized electrochemical micromachining. *Rus. J. Electrochem.*, **2008**, 44, No. 8, 926–930. doi: 10.1134/S1023193508080077.

Описание Интернет-ресурса:

Kondrat'ev V.B. *Global'naya farmatsevticheskaya promyshlennost'* [The global pharmaceutical industry]. Available at: http://perspektivy.info/rus/ekob/globalnaja_farmacevticheskaja_promyshlennost_2011-07-18.html (Accessed 23.06.2013).

или

APA Style (2011). Available at: <http://www.apastyle.org/apa-style-help.aspx> (accessed 5 February 2011).

или

Pravila Tsitirovaniya Istochnikov (Rules for the Citing of Sources) Available at: <http://www.scribd.com/doc/1034528/> (Accessed 7 February 2011).

Описание статьи из электронного журнала:

Swaminatan V., Lepkoswka-White E., Pao B.P. Browsers or buyers in cyberspace? An investigation of electronic factors influencing electronic exchange. *Journal of Computer-Mediated Communication*, **1999**, 5, No. 2. Available at: <http://www.ascusc.org/jcmc/vol.5/issue2/> (Accessed 24 April 2011).

Описание статьи из продолжающегося издания (сборника трудов)

Astakhov M.V., Tagantsev T.V. Eksperimental'noe issledovanie prochnost soedinenii «stal'- kompozit» [Experimental study of the strength of joints «steel-composite»]. Trudy MGTU «*Matematicheskoe modelirovanie slozhnykh tekhnicheskikh sistem*» [Proc. Of the Bauman MSTU «Mathematic Modeling of the Complex Technical Systems»], **2006**, No. 593, 125–130.

Описание материалов конференций:

Usmanov T.S., Gusmanov A.A., Mullagalin I.Z., Muhametshina R.Ju., Chervyakova A.N., Sveshnikov A.V. Features of the design of the field development with the use of hydraulic fracturing. *Trudy 6 Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Novye resurso sberegayushchie tekhnologii nedropol'zovaniya i povysheniya neftegazootdachi»* [Proc. 6th Int. Symp. «New energy saving subsoil technologies and the increasing of the oil and gas impact»]. Moscow, **2007**, 267–272. (In Russ.)

Нежелательно оставлять одно переводное название конференции (в случае если нет переведенного на английский язык названия конференции), так как оно при попытке кем-либо найти эти материалы, идентифицируется с большим трудом.

Описание книги (монографии, сборника):

Nenashev M.F. *Poslednee pravitel'stvo SSSR* [Last government of the USSR]. Moscow, Krom Publ., **1993**, 221 p.

Описание переводной книги:

Timoshenko S.P., Young D.H., Weaver W. *Vibration problems in engineering*. 4th ed. New York, Wiley, 1974. 521 p. (Russ. ed.: Timoshenko S.P., Iang D.Kh., Uiver U. *Kolebaniia v inzhenernom dele*. Moscow, Mashinostroenie Publ., **1985**. 472 p.).

Brooking A., Jones P., Cox F. *Expert systems. Principles and cases studies*. Chapman and Hall, 1984. 231 p. (Russ. ed.: Bruking A., Dzhons P., Koks F. *Ekspertnye sistemy. Printsipy raboty i primery*. Moscow, Radioisviaz' Publ., **1987**. 224 p.).

Описание диссертации или автореферата диссертации:

Grigor'ev Yu. A. *Razrabotka nauchnykh osnov proektirovaniia arkhitektury raspredelennykh sistem obrabotki dannykh. Diss. Dokt. Tekhn. Nauk* [Development of scientific bases of architectural design of distributed data processing systems. Dr. tech. sci. diss.]. Moscow, Bauman MSTU Publ., **1996**. 243 p.

Описание ГОСТа:

GOST 8.586.5–2005. *Metodikavypolneniia izmerenii. Izmerenie raskhoda I kolichestva zhidkosti I gazov s pomoshch'iu standartnykh suzhaiushchikh ustroistv* [State Standard 8.586.5 – 2005. Method of measurement. Measurement of flow rate and volume of liquids and gases by means of orifice devices]. Moscow, Standartinform Publ., **2007**. 10 p.

или

State Standard 8.586.5 – 2005. Method of measurement. Measurement of flow rate and volume of liquids and gases by means of orifice devices. Moscow, Standartinform Publ., **2007**. 10 p. (In Russian).

Описание патента:

Patent RU 228590. *Sposob orientirovaniia po krenu letatel'nogo apparata s opticheskoi golovkoi samonavedeniia* [The way to orient on the roll of aircraft with optical homing head]. Palkin M.V., Ivanov N.M., Gusev B.B., Petrov R.H., **2006**.

4.9. Пример англоязычного блока для представления статьи, написанной на языке, отличном от английского:

Abstract

DETERMINATION OF THE HAZARD CLASS OF OIL-CONTAMINATED AND NEUTRALIZED SOIL

Zhusipbekov U.Zh.¹, Nurgaliyeva G.O.^{1}, Baiakhmetova Z.K.¹, Aizvert L.G.²*

¹JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Kazakhstan

²Scientific and practical center of sanitary-epidemiological examination and monitoring of the Ministry of Health of the Republic of Kazakhstan Almaty, Kazakhstan

E-mail: n_gulzipa@mail.ru

Introduction. Pollution by oil has a negative effect on chemical, physical, agrophysical, agrochemical and biological properties of soils. Sorption methods of cleaning the soil with the help of humic preparations from oil pollution are of great importance. *The purpose* of this work is to study the composition and properties of the contaminated and neutralized soil, the determination of the toxicity indexes of all components of oil waste, the calculation of the hazard class of waste according to their toxic-ecological parameters. *Methodology.* Samples of the contaminated and neutralized soil were treated with the use of humate-based energy-accumulating substances. The metal content in the contaminated soil was determined by spectrometry using an AA 240 instrument using the method of decomposing the sample with a mixture of nitric, hydrofluoric and perchloric acids until the sample was completely opened. *Results and discussion.* Fractional composition of oil products of all samples is stable: the content of complex acetylene hydrocarbons is ~ 70.0% of the total mass of oil products, the content of resins and paraffin-naphthenic group of hydrocarbons is 27.3%, the content of bitumens is 2.6%. In the neutralized soil, paraffin-naphthenic fractions, resins, bitumens and asphaltenes were mainly found; complex acetylene hydrocarbons are not present. *Conclusion.* It has been established that the contaminated soil belongs to the substances of the 3rd hazard class. Neutralized soil became less toxic and according to the total toxicity index, it was classified as hazard class 4 (low hazard). Neutralized soil can be used as construction and road materials, at the improvement of boreholes and at land reclamation.

Keywords: oil, contaminated soil, neutralized soil, humate-based energy storage substance, toxicity, radioactivity, hazard class.

References

1. Evdokimova G.A., Gershenkop A.Sh., Mozhova N.P., Myazin V.A., Fokina N.V. Soils and waste water purification from oil products using combined methods under the North conditions. *J. Environ. Sci.*, **2012**, 47, No. 12, 1733–1738, <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.689188>
2. Badrul I. Petroleum sludge, its treatment and disposal: a review. *Int. J. Chem. Sci.*, **2015**, 13, No. 4, 1584–1602. <https://www.tsijournals.com/articles/petroleum-sludge-its-treatment-and-disposal-a-review.pdf> (accessed on 2 April 2021).
3. Krzhizh L., Reznik D. Technology of cleaning the geological environment from oil pollution. *Jekologija proizvodstva*, **2007**, No. 10, 54. (in Russ.). https://www.ripublication.com/ijaer18/ijaerv13n7_44.pdf (accessed on 2 April 2021).

4. Nocentini M., Pinelli D., Fava F. Bioremediation of soil contaminated by hydrocarbon mixtures: the residual concentration problem. *Chemosphere*, **2000**, No. 41, 1115–1123, [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00057-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00057-6)
5. Cerqueira V.S., Peralba M.C.R., Camargo F.A.O., Bento F.M. Comparison of bioremediation strategies for soil impacted with petrochemical oily sludge. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2014**, 95, 338–345, <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.08.015>
54. Zemnuhova L.A., Shkorina E.D., Filippova I.A. The study of the sorption properties of rice husk and buckwheat in relation to petroleum products. *Himija rastitel'nogo syr'ja*, **2005**, No. 2, 51–(in Russ.). <http://journal.asu.ru/cw/article/view/1659> (accessed on 2 April 2021).
8. Mokrousova M.A., Glushankova I.S. Remediation of drill cuttings and oil-contaminated soils using humic preparations. *Transport. Transportnye Sooruzhenija. Jekologija*, **2015**, No. 2, 57–72. (in Russ.). <https://www.dissercat.com/content/razrabotka-nauchnykh-osnov-primeneniya-guminovykh-veshchestv-dlya-likvidatsii-posledstviu> (accessed on 2 April 2021).
9. Teas Ch., Kalligeros S., Zankos F., Stournas S. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spill clean up. *Desalination*, **2001**, No. 140, 259–264. <http://www.desline.com/proceedings/140.shtml> (accessed on 2 April 2021).
10. Ivanov A.A., Judina N.V., Mal'ceva E. V., Matis E.Ja. Investigation of the biostimulating and detoxifying properties of humic acids of different origin under conditions of oil-contaminated soil. *Himija rastitel'nogo syr'ja*, **2007**, No. 1, 99–103. (in Russ.). <http://journal.asu.ru/cw/issue/view/6> (accessed on 2 April 2021).
11. Dzhusipbekov U.Zh., Nurgalieva G.O., Kuttumbetov M.A., Zhumasil E., Dujsenbaj D., Sulejmenova O.Ja. Pilot-industrial tests of the processing of oil-contaminated soil. *Chem. J. Kazakhstan*, **2015**, No. 3, 234–240. <http://www.chemjournal.kz/images/pdf/2019/01/2019-1-2.pdf> (accessed on 2 April 2021).
12. Patent RU 2486166. *Sposob obezvrezhivaniya neftezagrjaznennyh grunтов, sposob obezvrezhivaniya otrabotannyh burovyyh shlamov* [The method of disposal of oil-contaminated soils, the method of disposal of waste drill cuttings]. Kumi V.V., **2013**. <http://www.freepatent.ru/patents/2491266> (accessed on 2 April 2021).
13. Kozlova, E.N., Stepanov, A.L. & Lysak, L.V. The influence of bacterial-humus preparations on the biological activity of soils polluted with oil products and heavy metals. *Eurasian Soil Sc.*, **2015**, 48, 400–409. <https://doi.org/10.1134/S1064229315020052>.

Ғылыми жарияланымның этикасы

«Қазақстанның химиялық журналы» (бұдан әрі – Журнал) баспасының алқасы мен бас редакторы «Жариялану этикасы жөніндегі комитет – (Committee on Publication Ethics – COPE)» (<http://publicationethics.org/about>), «Еуропалық ғылыми редакторлардың қауымдастығы» (European Association of Science Editors – EASE) (<http://www.ease.org.uk>) және Ғылыми жарияланым этикасының комитетінде (<http://publicet.org/code/>) қабылданылған халықаралық талаптарды ұстанады.

Баспа қызметіндегі әдепке сай емес іс - әрекеттерді (плагиат, жалған ақпарат және т.б.) болдырмауға және ғылыми жарияланымдардың жоғары сапасын қамтамасыз ету үшін, қол жеткізген ғылыми нәтижелерді жұртшылыққа жариялау мақсатында редакция алқасы, авторлар, рецензенттер, сондай-ақ баспа үдерісіне қатысатын мекемелер этикалық нормалар мен ережелерді сақтауға міндетті және олардың бұзылмауына барлық шараларды пайдалануы тиіс. Осы үдеріске қатысушылардың барлығының ғылыми жарияланымдар этикасының ережелерін сақтауы, авторлардың зияткерлік меншік объектілеріне құқықтарын қамтамасыз етуге, жарияланымдар сапасын арттыруға және авторлық құқықпен қорғалған материалдарды жеке тұлғалардың мүддесі үшін пайдалану мүмкіндігін жоюға көмектеседі.

Редакцияға жіберілген барлық ғылыми мақалалар міндетті түрде екі жақты құпия сараптамаға жіберіледі. Журналдың редакциялық алқасы мақаланың журнал тақырыбына және талаптарына сәйкестігін анықтайды, журналға тіркеу үшін оны алдын ала саралауға журналдың жауапты хатшысына жібереді. Ол қолжазбаның ғылыми құндылығын анықтап, мақала тақырыбына жақын ғылыми мамандықтары бар екі тәуелсіз сарапшыны анықтайды. Мақалаларды редакциялық алқа және редакциялық алқа мүшелері, сондай-ақ басқа елдерден шақырылған рецензенттер сараптайды. Мақаланы сараптау үшін рецензенттерді таңдау туралы шешімді бас редактор қабылдайды. Сараптау мерзімі 2-4 апта және рецензент өтініші бойынша оны 2 аптаға ұзартуға болады.

Редакция мен рецензент қарауға жіберілген жарияланбаған материалдардың құпиялылығына кепілдік береді. Жариялау туралы шешім журналдың редакциялық алқасы тексергеннен кейін қабылданады. Қажет болған жағдайда (редактор(лар) және/немесе рецензент(лер) тарапынан ескертулердің болуы) қолжазба авторларға қосымша түзетулерге жіберіледі, содан кейін ол қайта қаралады. Этика нормалары бұзылған жағдайда, мақаланы жариялаудан бас тарту құқығын Редакция өзіне қалдырады. Жауапты редактор мақалада плагиат деп есептеуге жеткілікті ақпарат болған жағдайда оны жариялауға рұқсат бермейді.

Авторлар редакцияға жіберілген материалдардың жаңа, бұрын жарияланбаған және түпнұсқа екендігіне кепілдік береді. Авторлар ғылыми нәтижелердің сенімділігі мен маңыздылығына, сондай-ақ ғылыми этика қағидаттарының сақталуына, атап айтқанда, ғылыми этиканы бұзылмауына (ғылыми деректерді қолдан жасау, зерттеу деректерін бұрмалауға әкелетін бұрмалау, плагиат және жалған бірлескен авторлық, қайталау, басқа адамдардың нәтижелерін иемдену және т.б.) тікелей жауапты.

Мақаланы редакцияға беру авторлардың мақаланы (түпнұсқада немесе басқа тілдерге немесе тілден аудармада) басқа журналға(ларға) жібермегенін және бұл материалдың бұрын жарияланбағанын білдіреді. Олай болмаған жағдайда мақала

авторларға «Авторлық құқықты бұзғаны үшін мақаланы жарияламау» деген шешіммен қайтарылады. Басқа автордың туындысының 10 пайыздан астамын, оның авторлығын және дереккөзге сілтемелерді көрсетпей сөзбе-сөз көшіруге жол берілмейді. Алынған үзінділер немесе мәлімдемелер автор мен дереккөзді міндетті түрде көрсете отырып ресімделуі керек. Шамадан тыс өзге материалдарды пайдалану, сондай-ақ кез келген нысандағы плагиат, соның ішінде дәйексіз дәйексөздер, басқа адамдардың зерттеулерінің нәтижелерін иемдену этикаға жатпайды және қабылданбайды. Зерттеу барысына қатынасқан барлық тұлғалардың үлесін мойындау қажет және мақалада зерттеуді жүргізуде маңызды болған жұмыстарға сілтемелер берілуі керек. Бірлескен авторлар арасында зерттеуге қатыспаған адамдарды көрсетуге жол берілмейді.

Автор(лар) жұмыстарында қателіктер байқалса, бұл туралы дереу редакторға хабарлап, түзету туралы ұсыныс беруі тиіс.

Қолжазбаны басып шығарудан бас тарту туралы шешім рецензенттердің ұсыныстарын ескере отырып, редакция алқасының отырысында қабылданады. Редакциялық алқаның шешімімен жариялауға ұсынылмаған мақала қайта қарауға қабылданбайды. Жариялаудан бас тарту туралы хабарлама авторға электрондық пошта арқылы жіберіледі.

Журналдың редакциялық алқасы мақаланы жариялауға рұқсат беру туралы шешім қабылдағаннан кейін редакциялық алқа бұл туралы авторға хабарлайды және жариялау шарттарын көрсетеді. Мақалаға берілген пікірлердің түпнұсқасы Журнал редакциясында 3 жыл сақталынады.

Этика научных публикаций

Редакционная коллегия и главный редактор научного журнала «Химический журнал Казахстана» (далее – Журнал) придерживаются принятых международных стандартов «Комитета этики по публикациям» (Committee on Publication Ethics – COPE) (<http://publicationethics.org/about>), «Европейской ассоциации научных редакторов» (European Association of Science Editors – EASE) (<http://www.ease.org.uk>) и «Комитета по этике научных публикаций» (<http://publicet.org/code/>).

Во избежание недобросовестной практики в публикационной деятельности (плагиат, изложение недостоверных сведений и др.) и в целях обеспечения высокого качества научных публикаций, признания общественностью, полученных автором научных результатов, члены редакционного совета, авторы, рецензенты, а также учреждения, участвующие в издательском процессе, обязаны соблюдать этические стандарты, нормы и правила и принимать все меры для предотвращения их нарушений. Соблюдение правил этики научных публикаций всеми участниками этого процесса способствует обеспечению прав авторов на интеллектуальную собственность, повышению качества издания и исключению возможности неправомерного использования авторских материалов в интересах отдельных лиц.

Все научные статьи, поступившие в редакцию, подлежат обязательному двойному слепому рецензированию. Редакция Журнала устанавливает соответствие статьи профилю Журнала, требованиям к оформлению и направляет ее на первое рассмотрение ответственному секретарю Журнала, который определяет научную ценность рукописи и назначает двух независимых рецензентов – специалистов, имеющих наиболее близкие к теме статьи научные специализации. Рецензирование статей осуществляется членами редакционного совета и редакционной коллегии, а также приглашенными рецензентами других стран. Решение о выборе того или иного рецензента для проведения экспертизы статьи принимает главный редактор. Срок рецензирования составляет 2-4 недели, но по просьбе рецензента он может быть продлен, но не более чем на 2 недели.

Редакция и рецензент гарантируют сохранение конфиденциальности неопубликованных материалов присланных на рассмотрение работ. Решение о публикации принимается редакционной коллегией Журнала после рецензирования. В случае необходимости (наличие замечаний редактора(-ов) и /или рецензента(-ов)) рукопись направляется авторам на доработку, после чего она повторно рецензируется. Редакция оставляет за собой право отклонить публикацию статьи в случае нарушения правил этики. Ответственный редактор не должен допускать к публикации информацию, если имеется достаточно оснований полагать, что она является плагиатом.

Авторы гарантируют, что представленные в редакцию материалы являются новыми, ранее неопубликованными и оригинальными. Авторы несут ответственность за достоверность и значимость научных результатов, а также соблюдение принципов научной этики, в частности, недопущение фактов нарушения научной этики (фабрикация научных данных, фальсификация, ведущая к искажению исследовательских данных, плагиат и ложное соавторство, дублирование, присвоение чужих результатов и др.)

Направление статьи в редакцию означает, что авторы не передавали статью (в оригинале или в переводе на другие языки или с других языков) в другой(-ие) журнал(ы) и что этот материал не был ранее опубликован. В противном случае статья немедленно возвращается авторам с формулировкой «Отклонить статью за нарушение авторских прав». Не допускается дословное копирование более 10 процентов работы другого автора без указания его авторства и ссылок на источник. Заимствованные фрагменты или утверждения должны быть оформлены с обязательным указанием автора и первоисточника. Чрезмерные заимствования, а также плагиат в любой форме, включая неоформленные цитаты, перефразирование или присвоение прав на результаты чужих исследований, неэтичны и неприемлемы. Необходимо признавать вклад всех лиц, так или иначе повлиявших на ход исследования, в частности, в статье должны быть представлены ссылки на работы, которые имели значение при проведении исследования. Среди соавторов недопустимо указывать лиц, не участвовавших в исследовании.

Если автором(-ами) обнаружена ошибка в работе, необходимо срочно уведомить редактора и вместе принять решение об исправлении.

Решение об отказе в публикации рукописи принимается на заседании редакционной коллегии с учетом рекомендаций рецензентов. Статья, не рекомендованная решением редакционной коллегии к публикации, к повторному рассмотрению не принимается. Сообщение об отказе в публикации направляется автору по электронной почте.

После принятия редколлекцией Журнала решения о допуске статьи к публикации редакция информирует об этом автора и указывает сроки публикации. Оригиналы рецензий хранятся в редакции Журнала в течение 3 лет.

Scientific Publication Ethics

The Editorial Board and Editor-in-Chief of the scientific journal the “Chemical Journal of Kazakhstan” (hereinafter referred to as the Journal) adhere to the accepted international standards of the “Committee on Publication Ethics” (Committee on Publication Ethics – COPE) (<http://publicationethics.org/about>), the “European Association of Science Editors” (European Association of Science Editors – EASE) (<http://www.ease.org.uk>) and the “Committee on Scientific Publication Ethics” (<http://publicet.org/code/>).

To avoid unfair practices in the publishing activities (plagiarism, false information, etc.) and in order to ensure the high quality of the scientific publications and public recognition of the scientific results, obtained by the author, the members of the Editorial Board, authors, reviewers, as well as institutions, involved in the publishing process, are obliged to comply with ethical standards, rules and regulations, and take all measures to prevent their violation. The compliance with the rules of the scientific publication ethics by all process participants contributes to ensuring the rights of authors to intellectual property, improving the quality of the publication and excluding the possibility of misuse of the copyrighted materials in the interests of the individuals.

All scientific articles submitted to the editors are subject to mandatory double-blind peer reviewing. The Editorial Board of the Journal determines the compliance of the article with the specificity of the Journal, the registration requirements and sends it for the first reviewing to the Executive Secretary of the Journal, who determines the scientific value of the manuscript and appoints two independent reviewers – the specialists with the scientific specializations closest to the topic of the article. The articles are reviewed by the members of the Editorial Board and the Editorial Staff, as well as the invited reviewers from the other countries. The decision to choose one or another reviewer for reviewing the article is made by the Editor-in-Chief. The reviewing period is 2-4 weeks, though at the request of the reviewer, it can be extended, but no more than for 2 weeks.

The editors and the reviewer guarantee the confidentiality of the unpublished materials submitted for reviewing. The decision to publish is made by the Editorial Board of the Journal after reviewing. If necessary (the presence of comments by the editor(s) and/or reviewer(s)) the manuscript is sent to the authors for revision, after which it is re-reviewed. The editors reserve the right to reject from the publication of the article in case of violation of the rules of ethics. The Executive Editor should not allow the information to be published if there is sufficient reason to believe that it is plagiarism.

The authors guarantee that the materials, submitted to the editors are new, previously unpublished and original. The authors are responsible for the reliability and significance of the scientific results, as well as compliance with the principles of scientific ethics, in particular, the prevention of violations of scientific ethics (fabrication of the scientific data, falsification leading to distortion of the research data, plagiarism and false co-authorship, duplication, appropriation of other people's results, etc.).

The submission of an article to the editor means that the authors did not submit the article (in the original or translated into or from the other languages) to the other Journal(s), and that this material was not previously published. Otherwise, the article is immediately returned to the authors with the wording “Reject the article for the copyright infringement.” The word-for-word copying of more than 10 percent of the work of another author is not allowed without indicating his authorship and references to the source. The borrowed fragments or statements should be drawn-up with the obligatory

indication of the author and source. Excessive borrowing, as well as plagiarism in any form, including inaccurate quotations, paraphrasing, or appropriation of the rights to the results of the other people's research, is unethical and unacceptable. It is necessary to recognize the contribution of all persons, who in one way or another influenced the course of the research, in particular, the article should provide links to the works, which were important in the research conduction. Among the co-authors, it is unacceptable to indicate persons, who did not participate in the research.

If the author(s) finds an error in the work, it is necessary to immediately notify the editor thereof, and together decide on the correction.

The decision to refuse from the publication of the manuscript is made at a Meeting of the Editorial Board, taking into account the recommendations of the reviewers. An article, which is not recommended by the decision of the Editorial Board for the publication, is not accepted for re-consideration. A notice of the refusal to publish is sent to the author by e-mail.

After the Editorial Board of the Journal makes a decision on the admission of the article for the publication, the Editorial Board informs the author thereof, and specifies the terms of the publication. The original reviews are kept in the Editorial Office of the Journal for 3 years.

Технический секретарь: *Ж.Б.Узакова*

Подписано в печать 10.12.2022.
Формат 70x100 ¹/₁₆. 10.31п.л. Бумага офсетная. Тираж 300.

Типография ИП «Аруна»
г.Алматы, Алмалинский район, ул. Нурмакова, 26/195 кв. 49
e-mail: iparuna@yandex.ru