

**NEWS**

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 82 – 87

**PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES  
OF STRONGLY CROSS-LINKED COMPOSITE SORBENTS  
ON THE BASIS OF BENTONITE CLAY AND POLYACRYLAMIDE**

Zh. Zh. Ainashova, G. Zh. Kairalapova, R. S. Iminova,  
Sh. N. Zhumagalieva, M. K. Beysebekov

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.  
Email: ainashova\_92@mail.ru

**Keywords:** composites, bentonitic clay, polyacrylamide.

**Abstract.** In this work we synthesized strongly cross-linked composite gels on the basis bentonite clay and polyacrylamide. The physical and chemical properties of obtained composite gels were investigated. The synthesis was carried out by radical polymerization methods with intercalation and without intercalation. As cross-linking agent was taken methylene-bis-acrylamide of varying concentration. The results showed that the density of the gels obtained by intercalation higher than the gels obtained without intercalation. This is due to a stronger bonding between bentonite clay and polymer resulting from the process of intercalation. It was investigated such important properties of composites as the swelling in water and solutions of metal ions, and sorption capacity in relation to the ion metal. It was found that the swelling of the composites obtained without intercalation is high. The results show that the compositions have the properties of the starting components. Studies of the swelling of the composition showed that the degree of swelling in the metal solutions is much lower than in water, as a result of electrostatic and hydrophobic bonds of gels with metal ions. With increasing amounts of cross-linking agent in the composite gels, the swelling decreases, which in turn is explained by increased cross-linking frequency of polymer network. The correspondence of the results of investigation of the laws of sorption data on swelling of gels. The high sorption ability of the composites with respect to heavy metal ions lead.

ӘОЖ 543.544-414

**БЕНТОНИТ САЗЫ ЖӘНЕ ПОЛИАКРИЛАМИД  
НЕГІЗІНДЕ ЖИІ ТІГІЛГЕН КОМПОЗИТТЕРДІҢ  
ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ**

Ж. Ж. Айнашова, Г. Ж. Қайралапова, Р. С. Иминова,  
Ш. Н. Жұмагалиева, М. К. Бейсебеков

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** композициялық материалдар, бентонит сазы, полиакриламид.

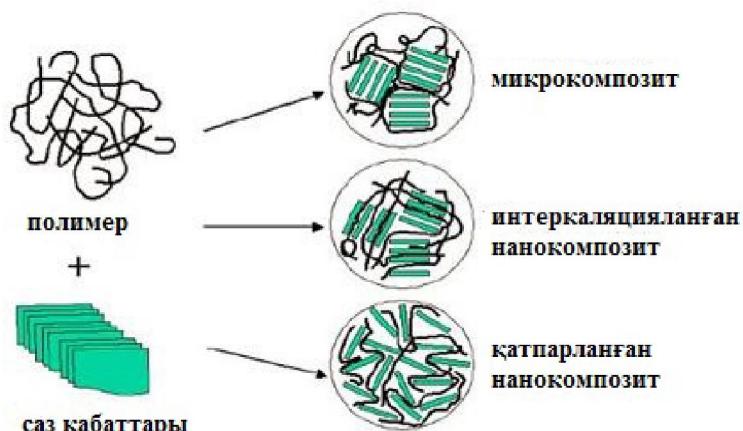
**Аннотация.** Жұмыста бентонит сазы-полиакриламид негізіндегі жиі тігілген композициялық гельдер синтезделді. Сонымен катар олардың физика-химиялық қасиеттерінің зерттеу нәтижелері көлтірілді. Синтез радикалды полимерлеу арқылы интеркаляция және интеркаляциясыз жолдармен жүргізілді. Тігуші агент ретінде әр түрлі мөлшердегі метилен-бис-акриламид алынды. Интеркаляция арқылы алынған гельдер тығыздырып интеркаляциясыз алынған гель тығыздығымен салыстырылғанда жоғары болатыны көрсетілді. Бұл интеркаляцияланған полимер мен бентонит сазының берік байланысуының нәтижесі. Композиттердің маңызды қасиеттері – ісінгіштік және сорбциялану қасиеті суда және металл ионы ерітіндісінде зерттелді. Интеркаляциясыз жолмен алынған композиттің ісінгіштігі жоғары болып келеді. Бұл композициялық материал өз

құрамдастарының жақсы қасиеттерін толық сінірге мүмкіндік жасайтындығын көрсетті. Гельдің металл ерітіндісіне қарағанда суда ісінгіштігі жоғары болатыны анықталды. Бұл металл иондарының гельдермен электростатикалық және гидрофобты әрекеттесуінің нәтижесі болып табылады. Зерттеу нәтижелері көрсеткендегі, композит құрамында тігуші агент мөлшері артқан сайын ісінгіштік азаяды. Бұл өз кезегінде тігуші агент көбейген сайын тігілу торының жиіленуі салдарымен түсіндіріледі. Сорбциялану заңдылықтары гельдердің ісіну заңдылықтарына сәйкес келетіндігі көрсетілді. Бентонит сазы-полиакриламид негізіндегі жиі тігілген композициялық сорбентімен сорбциялау жақсы нәтижелер көрсетіп, сорбциялық қабілетінің жоғары екендейі анықталды.

Қазіргі уақытта ең басты нысан болып ағын суларды ауыр металл иондары қоспасынан тазалау мәселеі болып отыр. Полимерлік композиттердің ағын суларды ауыр металл иондарынан тазартуда сорбент ретінде қолданудың мүмкіндігі жоғары және құрамына сазды енгізу олардың механикалық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік береді [1]. Осылан орай табиғи бейорганикалық полимер – бентонит сазы мен бейионогенді полимер – полиакриламид негізіндегі жиі тігілген композициялық гельдер радикалдық полимерлеу әдісі арқылы интеркаляциялық және интеркаляциясыз жолдармен синтезделіп алынды және ауыр металл иондарын сорбциялау қабілеті бағаланды.

Интеркаляциялау бентонит сазының қатпарларына мономерлердің енүі арқылы полимерлену болып табылады. Интеркаляциясыздан айырмашылығы уақытына байланысты. Яғни, бұл әдіс уақытқа тәуелді болып табылады [2].

Бентонит сазының суспензиясын 2 сағат бойы магнитті араластырышпен араластырылды, содан кейін суспензияға бейионогенді мономерлер акриламид қосып 6 сағатқа дейін араластыру жалғасты. Сонында ыдыстың бетін мықтап бекітіп, 24 сағатқа (бір тәулік) қалдырылды. Бір тәуліктен кейін полимеризациялық қоспа тағы 2 сағат араластырылды. Инициатор ретінде мономер массасының 1 моль. % мөлшерін құрайтын калий персульфаты алынды. Тігуші агент ретінде метилен-бис-акриламид (МБАА) қолданылды. Тігуші агенттің мөлшері мономер массасының 1; 1,5; 2 моль. % құрайды. Полимеризация интеркаляциялау жағдайында 60 °C температурасында 2 сағатқа созылды.



1-сурет – Полимер-саз композициясының құрылым түзу сыйбанұсқасы

Түзілген гель полимерленбеген мономерлерден дистилдеген сумен 2-3 апта бойы жуылды. Алынған гельдердің мономерлерден толық жуылғанын анықтау мақсатында KMnO<sub>4</sub> ерітіндісімен сапалық реакция арқылы бақыланды. Алынған гельдерді ары қарай 40 °C-та вакуумды шкафта кептіріп физика-химиялық қасиеттері зерттелді [3].

Алынған жиі тігілген композициялық гельдердің құрамы мен физика-химиялық сипаттамалары 1-кестеде көлтірілген.

Бұл кестеде полиакриламид (ПАА) пен бентонит сазы-полиакриламид (БС-ПАА) негізіндегі жиі тігілген композициялық гельдердің физика-химиялық сипаттамалары салыстырмалы түрде көлтірілген. Кестеден БС-ПАА композициялық гелінің физика-химиялық көрсеткіштері полиакриламид гелімен (ПААГ) салыстырғанда жоғары екенін көруге болады. Сонымен қатар,

## 1-кесте – Композициялық гельдердің физика-химиялық сипаттамалары

Кұрамы, мас. %	БС-ПАА Г (3:10)						ПААГ
	1		1,5		2		
ТА (МБАА), моль. %							1
Интеркаляциялау уақыты, сағат	24	–	24	–	24	–	–
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1,4287	1,4033	1,4405	1,4200	1,4410	1,3934	1,2529
G, %	93,30	93,15	94,99	94,54	95,80	95,04	65,73
S, %	6,70	6,85	5,01	5,46	4,20	4,96	34,27
j, %	2,74	2,77	2,44	2,52	2,29	2,43	5,88

\* G – гель-фракция шығымы, %, S – золь-фракцияның шығымы, %, j – тігілу дәрежесі.

интеркаляция арқылы алынған гельдер тығыздығы бентонит сазы мен полимер арасында берік байланысу нәтижесінде интеркаляциясыз алынған гель тығыздығымен салыстырғанда жоғары болатыны көрсетілді.

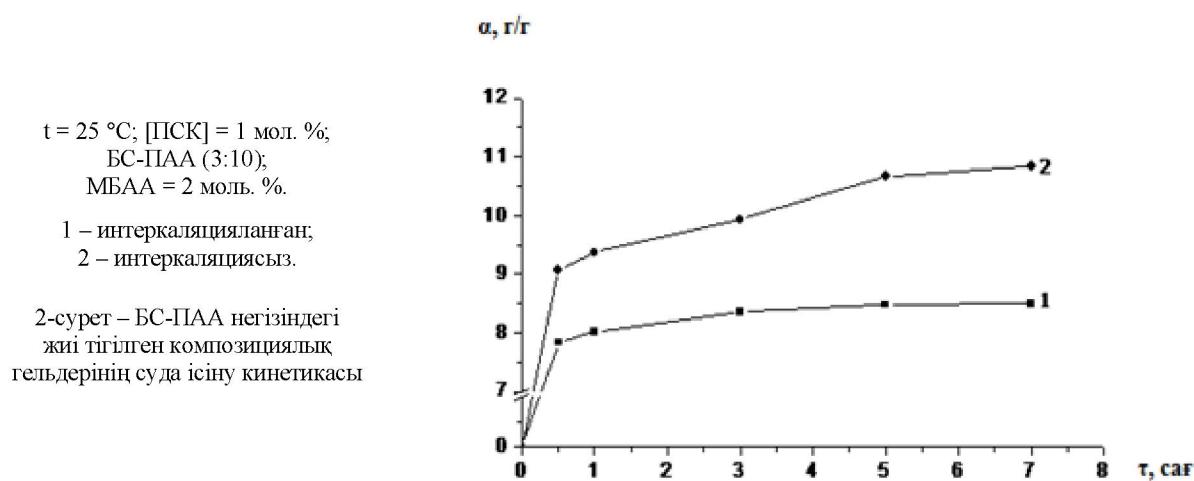
Әдеби мәліметтер бойынша [4], БС әртүрлі металл оксидтерінен тұратындығы ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) мәлім. Осыған байланысты БС беттік қабаты кедір-бұдыр, үшкір шындарға бай екендігі, ал таза полимердің беттік қабаты негізінен тегіс. БС-ПАА негізінде алынған композициялық материалдың беттік қабаты БС-мен салыстырғанда біршама тегіс болып келеді. Бұл БС-ПАА жүйесінің біртекті композициялық материал түзілетінін, полимер матрицасында саз пластинкалары мен тактоидтар біртекті тараған тегіс бет пен мономерлердің саз кеңістігінің қатпарлары арасына енуін көрсетеді [5].

БС-ПАА композициялық гельдерінің құрамын растай түсү үшін олардың ИК-спектрлері түсірілген болатын. ПАА-БС композицияларының 500-4000 см<sup>-1</sup> облысындағы жолақтары қасында таза бентонит сазына тән және полиакриламидтің тербелу жиілігіне сәйкес келетін ИК-спектрлері силикатты топ оттегі атомдарымен сутегі байланыстарымен қозу нәтижесінде қысқа толқындық аумаққа ығысқан. ПАА-тің  $\text{NH}_2$  тобының валенттілік тербелуінің кең жолақтарының 2785-3700 см<sup>-1</sup> облысында кең жұтылу жолақтарын көрсетті. Карбамидтік байланыстардың валенттілік ығысқан 1671, 1657, 1453 см<sup>-1</sup>; С-С алифаттар 1181, 1114, см<sup>-1</sup> облысында жазылады. Сонымен қатар, спектрлерде 798, 496 см<sup>-1</sup> облысында Si – O байланыстарында Si–O–Si байланыстарының ассиметриялық тербелуі байқалады. Осы мәліметтерден интеркаляция процесі кезінде акриламид (AA) мономері молекуласы бентонит сазы галереясына қосымша тереңірек еніп, өз кезегінде бұл силикаттың оттегі орналасқан беті полимермен сутектік байланысу есебінен жүйені полимеризациялау нәтижесінде мықты әрекеттесуіне экеледі және құрамы бойынша әлдеқайда біртекті композициялық гельдер түзіледі деген қорытынды жасалды [6].

Полимерлік гель – суда ісінетін, аса бағалы қасиеттерге ие материал. Сондықтан олардың ісінгіштік қасиеті – маңызды физика-химиялық қасиеті болып саналады. Алынған композициялық гельдердің суда тепе-тендік ісіну дәрежесі шамамен 1 тәуліктे қалыптасады.

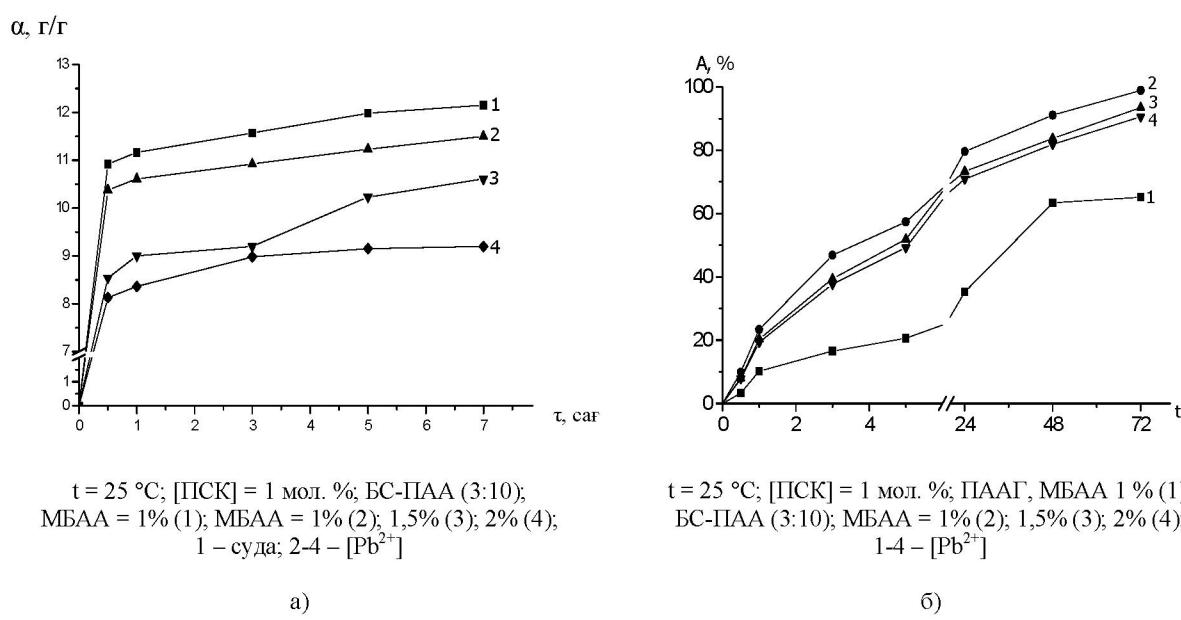
Таза полиакриламидпен салыстырғанда композициялық гельдердің ісінгіштігінің аз болуы бентонит сазының ісіну қабілеттінің төмендігімен түсіндіріледі. Бұл біркелкі үйлесімді композициялық гель түзілгенін дәлелдейді. Ал тігуші агент мөлшерінің артуымен композицияның ісіну дәрежесі төмендейді, бұл тігілу жиілігінің артуымен байланысты және торлы полимерлер үшін жалпы белгілі заңдылық болып табылады. Осындаи полимерлік және композициялық гельдердің ісінгіштіктеріндегі елеусіз аз айырмашылықтар соңғылардың практикалық мүмкіндіктерінің аясын кеңейтеді. Композициялық гельдердің ісіну қабілеттін зерттеу нәтижелерінен интеркаляциясыз жолмен алынған композиттің ісінгіштігі жоғары болатыны анықталды. Бұл композициялық материал өз құрамдастарының жақсы қасиеттерін толық сіңірге мүмкіндік жасайтындығын көрсетеді. Зерттеу нәтижелері бойынша, анықталған барлық қасиеттер интеркаляциясыз гельдердің ісіну көрсеткішінің жоғары болатынын дәлелдейді (2-сурет).

Алынған БС-ПАА негізінде жиі тігілген композициялық гельдерді ағын суларды ауыр металл иондарынан тазартуда қолдану мүмкіндігін бағалау үшін металл ерітінділерінде ісіну және сорбция көрсеткіштерін қарастыру қажет.



Металл ерітінде  $\text{Pb}^{2+}$  ионы ерітіндісі алынды. Таңдап алыну себебі, олардың ағын сулардағы кездесетін мөлшеріне байланысты. Өнеркәсіптік ағын сулардағы ауыр металл иондарының шекті рұқсат етілген концентрациялары болады. Әдеби мәліметтер бойынша,  $\text{Pb}^{2+}$  иондарының шекті рұқсат етілген концентрациясы 0,03 мкг/мл болуы тиіс. Ал, Қазақстан Республикасындағы өнеркәсіп орындарының ағын суларына тоқталып кететін болсақ, ағын сулардың химиялық құрамы шекті рұқсат етілген концентрациядан асып кеткен. Ең көбі  $\text{Pb}^{2+}$  иондары болып тұр [7].

3-суретте композициялық гельдердің  $\text{Pb}^{2+}$  ионы ерітіндісінде ( $C_{\text{Pb}} = 50 \text{ мкг/мл}$ ) ісінгіштігі және сорбциясы көрсетілді. Бұл суреттен байқалатын екі заңдылықта тоқталып кетуге болады: 1) композициялық гельдердің металл иондарындағы ісінгіштігі сумен салыстырғанда төмен болып тұр, яғни бұл металл иондарының гельдермен электростатикалық және гидрофобты әрекеттесуінің нәтижесі. Синтезделіп алынған гельдер бентонит сазының теріс зарядының эсерінен теріс зарядты ПАА композициялық гелі түзіледі. Ал бейионогенді полиакриламидпен гидрофобты байланысады; 2) композит құрамында тігуші агент мөлшері артқан сайын тігілу торының жиіленуі нәтижесінде ісінгіштік азаяды. Исінгіштікте байқалатын заңдылықтар сорбцияда да байқалады. Металдарды сорбциялауға ең онтайлы гель ретінде ПАА-БС негізіндегі тігуші агент мөлшері 1% болатын композициялық гельді алуға болады, оның сорбциялау дәрежесі 98 %.



3-сурет – БС-ПАА негізінде жиі тігілген композициялық гельдердің ісіну (а) және сорбциялану (б) кинетикасы

Сорбцияның сандық көрсеткіштері бойынша композициялық гельдердің 1 % тігуші агенті бар үлгілері ең жоғары көрсеткішке ие. Атап кететін болсақ, құрамында тігуші агенті 1 %, 1,5 %, 2 % болатын композициялық гельдердің сорбциялау қабілеті сәйкесінше 98 %, 93 % және 91 % құрайды. Келтірілген көрсеткіштер композициялық гельдердің сорбциялық қабілеті жоғары екенін көрсетеді. Тігуші агенті жоғары гельдердің сорбциялау қабілеті төменірек болуы гель торының жиіленуі мен ісінгіштік қабілетінің төмен болуымен түсіндіріледі.

Бейоногенді полимер полиакриламид пен табиги бейорганикалық полимер – бентонит сазы негізінде жиі тігілген композициялық гельдер радикалдық полимерлеу әдісі арқылы интеркаляциялы және интеркаляциясыз жолдармен синтезделіп алынды және олардың физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Зерттеу әдістері көмегімен композициялық гель құрамдастары бір-бірімен біртекті полимерлік гель түзетіні көрсетілді. Синтезделген композициялардың суда, металл тұздары  $[Pb^{2+}]$  ерітінділерінде ісіну және сорбциялану кинетикасы зерттелді. БС-ПАА гельдерінің металл иондарымен электростатикалық байланыс арқылы комплекс түзгені анықталды. Зерттеу нәтижелері көрсеткендегі ауыр металл иондарынан тазалауда БС-ПАА (МБАА=1%) негізінде композициялық сорбентімен сорбциялау жақсы нәтижелер көрсетіп, сорбциялық қабілетінің жоғары екендігі анықталды. Сорбциялау қабілеті бойынша синтезделген композициялық гельдерді болашақта сорбент ретінде қолдануға ұсынуға болады.

#### ӘДЕБІЕТ

- [1] Бухтояров О.И., Мостальгина Л.В., Камаев Д.Н., Костин А.В. Сорбция тяжелых металлов ( $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) на бентонитовой глине Зырянского месторождения Курганской области // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2011. - Т.11. - №4. - С. 518-524.
- [2] Lavrent'eva E.K., Starodubtsev S.G., Khokhlov A.R., Volkov V.V., and Dembo K.A. Effect of Polymer Nature on the Structure and Properties of Gel Composites with Incorporated Bentonite Particles // Kolloidnyi Zhurnal. - 2008. - Vol. 70. - №5. - P. 650-655.
- [3] Volkov A.B., Moskvina M.A., Spiridonov F.M., Volkov I.A., Varfolomeev A.E., Volynski A.L., Bakeev N.F. Механизм образования и структура полимерных нанокомпозиций поливиниловый спирт–магнетит // Высокомол. соед. - 2008. - Т. 50. - № 9. - С. 1656-1664.
- [4] Балықбаева Г.Т. Бактерицидный сорбент на основе бентонитовой глины // Химия и экология. – 2013. - №5 (59). - С.112-114.
- [5] Чвалун С.Н. Новокшинова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н. Полимер-силикатные нанокомпозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией *in situ* // Рос. хим. ж. - 2008. - Т. LII, вып. 5. - С. 53-57.
- [6] Бейсебеков М.М., Иминова Р.С., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А. Синтез и исследование композиционных сорбентов на основе бентонитовой глины и неионогенных полимеров // VIII международный Беремжановский съезд по химии и химической технологии, сборник докладов часть II. – Усть-Каменогорск, 2014. – С. 426-429.
- [7] Ибраева Ж.Е. Композиционные полимерные гидрогели // Химический журнал Казахстана. - 2010. - №2 (29). – С. 165-174.

#### REFERENCES

- [1] Buhtojarov O.I., Mostalygina L.B., Kamaeva D.N., Kostin A.B. Sorption of heavy metals ( $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) on bentonite clay Zyryan field Kupgan area. Process sorption and chromatography, 2011. C.11, №4. 518-524 p. (in Russ.).
- [2] Lavrent'eva E.K., Starodubtsev S.G., Khokhlov A.R., Volkov V.V., Dembo K.A. Effect of polymer nature on the structure and properties of gel composites with incorporated bentonite particles. Colloid magazine, 2008, Vol. 70, №5. 650-655 p. (in Eng.).
- [3] Volkov A.B., Moskvina M.A., Spiridonov F.M., Volkov I.A., Varfolomeev A.E., Volynski A.L., Bakeev N.F. Mechanism of education and structure polymeric nanocompositions polyvinyl alcohol-magnetite. High-molecular compounds, 2008, C. 50, № 9. 1656-1664 p. (in Russ.).
- [4] Balykbaeva G.T. Bactericidal sorbent on a basis of bentonitic clay. Chemistry and ecology, 2013, №5 (59). 112-114 p. (in Russ.).
- [5] Chvalun S.N. Novokshlnova L.A., Korobko A.P., Brevnov P.N. Polymer-silicate nanokomposites: physical and chemical aspects of synthesis by polymerization *in situ*. Rus. chem. Magazine, 2008, C. LII, edition 5. 53-57 p. (in Russ.).
- [6] Beisebekov M.M., Iminova R.S., Zhumagalieva Sh.N., Beisebekov M.K., Abilov Zh.A. Synthesis and research of composition sorbents on a basis of bentonitic clay and nonionic polymers. VIII international Beremzhanov congress in chemistry and chemical technology, collection of reports part II, 2014. 426-429 p. (in Russ.).
- [7] Ibraeva Zh.E. Composite polymeric hydrogels. Chemical magazine of Kazakhstan, 2010, №2 (29). 165-174 p. (in Russ.).

---

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛЬНО СШИТЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ И ПОЛИАКРИЛАМИДА**

**Ж. Ж. Айнашова, Г. Ж. Кайралапова, Р. С. Иминова, Ш. Н. Жумагалиева, М. К. Бейсебеков**

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** композиционные материалы, бентонитовая глина, полиакриламид.

**Аннотация.** В работе были синтезированы сильно сшитые композиционные гели на основе бентонитовой глины и полиакриламида. Приведены результаты исследования физико-химических свойств. Синтез проводился радикальной полимеризацией методами интеркаляции и без интеркаляции. В качестве сшивющего агента был взят метилен-бис-акриламид разной концентрации. Результаты показали, что плотность гелей, полученных методом интеркаляции, выше по сравнению с гелями, полученными без интеркаляции. Это объясняется более прочным связыванием между бентонитовой глиной и полимером в результате предварительного процесса интеркаляции. Исследованы такие важные свойства композитов, как набухаемость в воде и растворах ионов металла, а также сорбционная способность в отношении последнего. Установлено, что набухаемость композитов, полученных без интеркаляции, является высокой и полученные композиции обладают свойствами исходных компонентов. Исследования набухающей способности композиции показали, что в растворах металла степень набухания значительно ниже, чем в воде в результате электростатических и гидрофобных связей ионов металла с гелями. С увеличением количества сшивющего агента в составе композита набухаемость гелей уменьшается, что в свою очередь объясняется учащением сшивки полимерной сетки. Показано соответствие результатов исследования закономерностей сорбции с данными по набухаемости гелей. Установлена высокая сорбирующая способность полученных композитов в отношении ионов тяжелого металла свинца.

*Поступила 03.12.2015г.*