

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 424 (2017), 39 – 43

A.A. Yessengulova, Sh.O. Sagitaly,  
G. Zh. Kayralapova, Zh.A. Abilov, **M.K. Beysebekov**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan  
abi\_95@mail.ru, yessengulova02@gmail.com

## SYNTHESIS OF CRYOGELS ON THE BASIS OF BENTONITE CLAY-POLYACRYLIC ACID AND THEIR PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES

**Abstract.** In this paper, we present ways of synthesizing sorbents based on bentonite clay-polyacrylic acid used in industrial wastewater and studying their physico-chemical properties. Cryogels were synthesized by radical polymerization on the basis of bentonite clay (BC), brought from the East Kazakhstan region of Tarbagatai region, and polyacrylic acid (PAA), characterized by porosity by the definition of physico-chemical properties. 1%, 3% and 5% of bentonite clay, 0,25% ammonium persulfate and 0,25 % sodium metabisulphite as initiator, 10% acrylic acid, 10% sodium hydroxide were used of synthesis of cryogels based on BC-PAA. The optimal temperature is  $-30^{\circ}\text{C}$  and 24 hours. In addition, the physico-chemical properties of obtained cryogels based on BC-PAA are investigated, and their density is about  $1,5531\text{ g/cm}^3$ , yield 95%. This shows the economic efficiency of cryogels. To obtain the morphological structure of composite cryogels, analyses were carried out on a Leica DM 6000M optical microscope, Ntegra THERMA atomic force microscope and Quanta 3D 200i Dual system scanning electron microscope, which resulted in porosity, chemically crosslinked, homogeneous and negatively charged composite cryogel.

**Key words:** bentonite clay, polyacrylic acid, composite material, sorbent, heavy metal ions.

ӘОЖ:543.544-414

A.A. Есенгулова, Ш.О. Сағиталы,  
Г.Ж.Кайралапова, Ж.А. Әбілов, **М.Қ. Бейсебеков**

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

## БЕНТОНИТ САЗЫ – ПОЛИАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫ НЕГІЗІНДЕГІ КРИОГЕЛЬДЕР СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

**Аннотация.** Берілген мақалада өндірістік ағын суларды тазалауда сорбент ретінде қолданылатын бентонит сазы-полиакрил қышқылы негізіндегі композициялық материалдарды синтездеу жолы және олардың физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Шығыс Қазақстан облысының Тарбағатай ауданынан әкелінген бентонит сазы (БС) мен полиакрил қышқылы (ПАҚ) негізінде радикалды полимеризация арқылы криогельдер синтезделіп, физика-химиялық қасиеттерін анықтау көмегімен кеуектілігі сипатталды. Бентонит сазы-полиакрил қышқылы негізіндегі криогельдерді синтездеу барысында 1, 3 және 5 % мөлшерінде бентонит сазы, тігуші агент ретінде 1 %  $\text{N,N}'$ -метилден-бис-акриламид, инициатор ретінде әрқайсысы 0,25 % мөлшерде аммоний персульфаты мен натрий метабисульфиті, 10 % акрил қышқылы, 10 % натрий гидроксиді қолданылды. Оңтайлы жағдай ретінде  $-30^{\circ}\text{C}$  температура және 24 сағат таңдалып алынды. Сонымен қатар, алынған БС-ПАҚ негізіндегі криогельдердің физика-химиялық қасиеттері зерттеліп, тығыздықтары шамамен  $1,5531\text{ г/см}^3$ , шығымы 95 %-ды көрсетті. Бұл криогельдердің экономикалық тиімділігін көрсетеді. Композициялық криогельдердің морфологиялық құрылысы туралы мағлұмат алу мақсатында оптикалық

микроскоп Leica DM 6000 M, атомды-күштік микроскоп Ntegra THERMA және сканерлеуші электрондық микроскоп Quanta 3D 200i Dual system әдістерімен зерттеулер жүргізіліп, нәтижесінде кеуектері байқалып, химиялық тігілген, біртекті және үйлесімді теріс зарядты композициялық криогель түзілгені анықталды.

**Түйінсөздер:** бентонит сазы, полиакрил қышқылы, композициялық материал, сорбент, ауыр металл иондары.

*Кіріспе.* Табиғи ресурстарды үнемдеу және антропогенді жағдайлар нәтижелері мен қоршаған орта арасындағы тепе-теңдікті сақтаудың экологиялық мәселелері күннен-күнге өршіп келеді. Осындай экологиялық мәселелердің бірі – өндірістік ағын сулардың ластану мәселесі, су сапасының белгіленген талаптарға сәйкес келмеуі болып табылады.

Аталған талаптарға жауап беретін композициялық материалдардың біріне криогельдер жатады. Криогельдер бірнеше ерекше қасиеттерге ие, соның ішінде ең бастысы – кеуектілігі, бұл оларды ғылым мен техниканың барлық салаларында қолдануға мүмкіндік береді.

Химия ғылымының дамуы барысында өндірістік ағын суларды тазарту мақсатында сорбция әдістері ерекшеленді. Соңғы кездері бұл мақсатта органикалық және бейорганикалық полимерлерді үйлестіру арқылы механикалық, физика-химиялық және сорбциялық қасиеттері анағұрлым жақсарған композициялық материалдарды қолданудың маңызы артып келеді.

Жұмыста композициялық криогельдердің компоненттері негізінде мономер ретінде акрил қышқылы және Маңырақ жерінен әкелінген бентонит сазы қолданылды. Саз бен полиакрил қышқылын таңдау себебі келесіде:

1) полиакрил қышқылы полианиондар тобына жататын, яғни теріс зарядты ион. Ал бентонит сазы теріс зарядты бөлшектерден тұрады, яғни екі құрамдас та аттас зарядқа ие екенін көріп тұрмыз. Олар қарама-қарсы зарядты болған жағдайда электростатикалық әрекеттесу нәтижесінде тұзды комплекс түзіліп, ерімейтін қосылыстың түзілуіне алып келер еді. Бұл композицияның біртектілігіне нұқсан келтіреді. Ал аттас зарядты композиция компоненттері бір-бірімен сутектік байланыстар, гидрофобты әрекеттесулер тәрізді бейкулондық күштер арқылы байланысуы мүмкін. Мұндай жүйенің өзіне тән артықшылықтары бар: алынған криогельдер біртекті, үйлесімді болады және маңызды қасиеттерінің бірі ісінгіштік қабілетін сақтайды.

2) криогель металл иондарын байланыстыруға қабілетті активті орталықтарға (-COOH, -OH) және гидрофобты топтарға ие. Осы қасиеттеріне байланысты бұлардың негізіндегі материалдарды ауыр металл иондарын байланыстыруға қабілетті деп болжауға болады.

Міне, осы себептермен бұл жұмыста полиакрил қышқылы мен бентонит сазы негізіндегі әртүрлі уақыт пен құрамдық қатынаста криогельдер алу мүмкіндігі зерттелді. Әртүрлі сыртқы факторлардың: бентонит сазы мөлшері (1, 3, 5 мол.%), температура, орта концентрациясының әсерлері қарастырылды.

ПАҚ криогеліне бентонит сазын енгізу себебі, криогельдердің сорбциялық қабілетін жоғарылатуға мүмкіндік туғызады деп болжауға болады. Себебі, бентонит сазы жақсы сорбент, ол ауыр металл иондарын 100 %-ға дейін сорбциялайды. Сондықтан, алдағы уақытта ПАҚ криогелінің кеуектілігінен және БС-ң сорбциялау қабілетінің жоғары нәтиже көрсетуіне байланысты сорбциялық қабілеті жоғары сорбент алынады деп болжауға болады.

*Тәжірибелік бөлім.* Бұл жұмыста Шығыс Қазақстан облысының Тарбағатай ауданынан әкелінген бентонит сазымен полиакрил қышқылы негізінде криогельдер синтезделіп, олардың физика-химиялық қасиеттері анықталды.

Бентонит сазы мен полиакрил қышқылы негізіндегі криогельдерді синтездеу кезінде гелдің кеуекті әрі берік болып келуі үшін оңтайлы жағдайлар іздестірілген болатын. Криогельді алу жағдайларын және оның құрамын бірнеше рет өзгертіп бақылау барысында ең оңтайлы жағдайы таңдап алынды.

Бентонит сазы-полиакрил қышқылы негізіндегі криогельді синтездеу барысында тігуші агент ретінде N,N'-метилен-бис-акриламид (МБАА), инициатор ретінде аммоний персульфаты (АПС) мен натрий метабисульфиті (НМБС), натрий гидроксиді және су қолданылды. Криогельді алу кезінде жалпы массаның 1, 3 және 5 % мөлшерінде бентонит сазы, 10 % ПАҚ, 10 % натрий гидроксиді, мономер бойынша есептегенде N,N'-метилен-бис-акриламид 1 %, аммоний персульфаты және натрий метабисульфитінің әрқайсысы 0,25 % мөлшерде алынды. Қалған

массаны су құрады. -30 °С температурада 24 сағат бойы радикалды полимерлеу арқылы ПАҚ және БС-ПАҚ криогельдері алынды [1].

*Зерттеу нәтижелерін талқылау.* Синтезделіп алынған БС-ПАҚ негізіндегі криогельдердің физика – химиялық қасиеттері зерттелді. Алынған гелдердің тығыздығы, ісіну кинетикасы және морфологиясын анықтау барысында оптикалық микроскоп, сканерлеуші электронды микроскоп, атомды-күштік микроскоп қолданылды.

Алынған композициялық гелдердің құрамы мен физика-химиялық сипаттамалары 1-кестеде келтірілген.

1 кесте - Композициялық криогельдердің физика-химиялық сипаттамалары

Құрамы (мас. %)	G, %	S, %	j, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
ПАҚ гелі	57,7	42	6,52	1,2070
ПАҚ криогелі	90,3	10	3,21	1,5974
БС-ПАҚ криогелі(1:10)	90,8	9	3,14	1,5781
БС-ПАҚ криогелі(3:10)	91,7	8	3,00	1,5677
БС-ПАҚ криогелі(5:10)	95,9	4	2,27	1,5531
G – криогельдердіңшығымы, %; S – зольфракциясыныңшығымы, %; j – тігілудәрежесі, %; TA=1 %.				

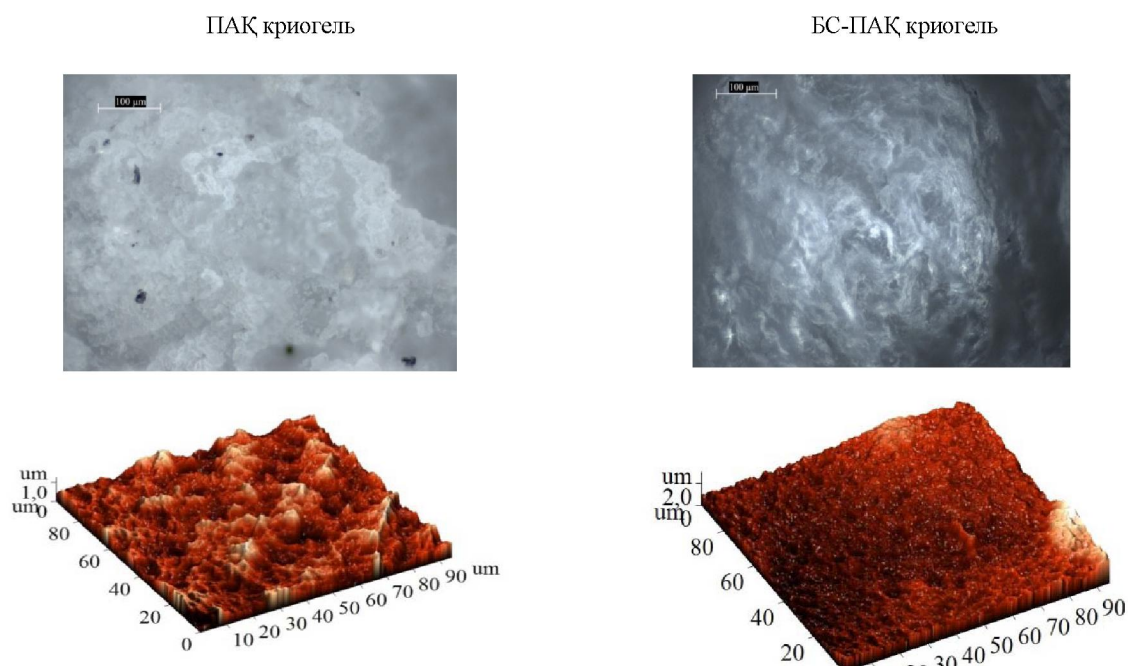
Кестедегі мәліметтерден көрініп тұрғандай, барлық композициялық криогельдер үшін байқалатын жалпы заңдылық композит құрамындағы саздың мөлшері артқан сайынкриогельдердің шығымы артып, тығыздығы, золь фракциясының шығымы мен тігілу дәрежесі кемиді [2]. Золь фракциясының шығымы саз шығымына кері пропорционал түрде болады, яғни кемиді. Золь фракциясы синтезделген криогельді жуған кездегі полимеризацияға түспеген заттардың мөлшерін көрсетеді. Бұл шаманың төмендеуінен саз мөлшері өсуінен полимеризацияға заттардың көп бөлігі түсуге ұмтылатынын көруге болады. Тігілу дәрежесі де сазға тәуелді төмендеу себебі, композиттің құрамында саз артқан сайын, полимерді тігетін тігуші агенттің үлесі сәйкесінше төмендеуіне байланысты тігілу дәрежесі де азаяды.

БС-ПАҚ негізіндегі криогельдердің тығыздықтары Radwag AS 220/X құрылғысында анықталған. Синтезделген криогельдің құрамдас компоненті, яғни БС-ның мөлшері көбейген сайын қатпарлары мен кеуектерінің саны артып, нәтижесінде тығыздықтың кемуіне алып келеді. Мұның себебі БС-ның қатпарлы екендігін ескерсек, сол қатпарларының ішіне мономер молекулалары еніп, біртекті, құрылымы күшті композициялық криогель түзілгенін білдіреді [3].

Алынған композиттердің қасиеттерін зерттеу барысында композиттегі саздың таралуына және құрылым морфологиясына назар аударып, зерттеу қажет. Әдебиеттерден белгілі болғандай, композиттердің түзілу процесі, бірнеше аралық сатыдан өтеді. Бірінші сатыда тактоид пайда болады, яғни полимер органосаз агломераттарын қоршайды. Екінші сатыда органосаздың қабатаралық кеңістігіне полимердің өтуі жүреді, қорытындысында қабаттардың арасы 2-3 нм ашылады. Үшінші сатысында органосаз қабаттары бөлшектерінің жіктелуі және дезориентациясы жүреді. Соңғы сатысында қабыршақтану жүреді. Бірақ түзілетін полимерлі нанокомпозиттерде жоғарыда сипатталған құрылымдардың барлығы болуы мүмкін, бұл саздың таралу дәрежесіне байланысты. Саз мөлшерінің көп болуы және дисперстену дәрежесінің нашар болуынан полимерлі матрицада минералдың агломераттары болуы мүмкін.

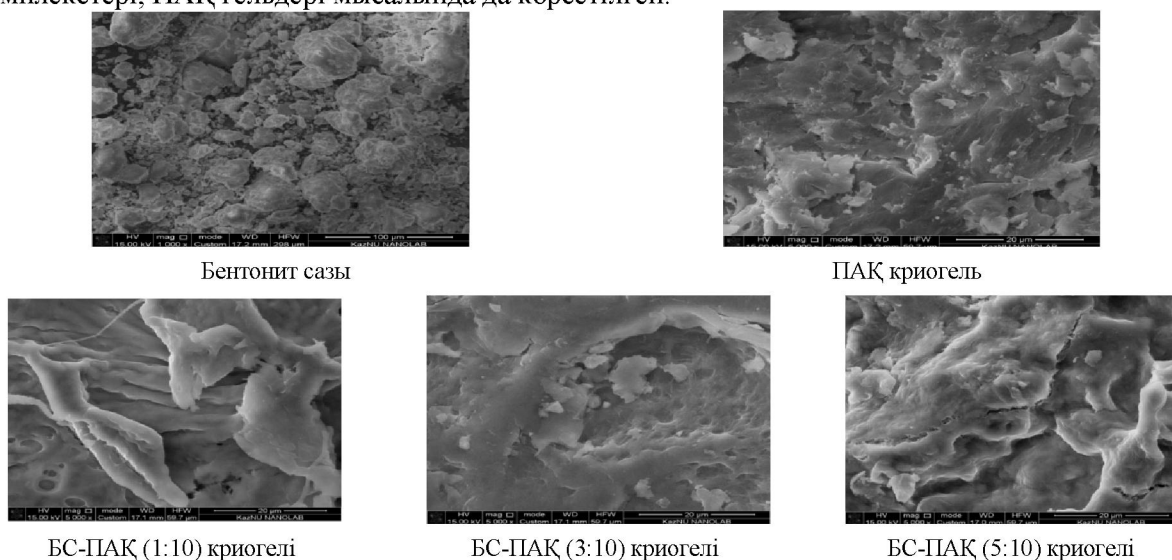
БС-ПАҚ композицияларының морфологиялық құрылымы туралы мағлұмат алу мақсатымен оптикалық микроскоп, атомды-күштік микроскоп және сканерлеуші электрондық микроскоп әдісімен зерттеулер жүргізілді.

Криогельдердің оптикалық микроскоп және атомды-күштік микроскоп құрылғыларымен зерттеу нәтижесі бойынша БС-ды композит құрылымының беттік қабатының біршама тегістелгендігін байқауға болады. Бұл БС-ның бөлшектерінің полимер торларына еніп, біртекті үйлесімді гел түзілгенін білдіреді (1-сурет).



1 сурет - Криогельдердің оптикалық микроскоп және атомды-күштік микроскоп көмегімен алынған суреттері

Гельдің микроқұрылымына қызығушылық катализде және тасымалдағыш ретінде, электронды микроқондырғыларда қолдану мүмкіндігімен анықталады. Физикалық гелдерде полимерлік тізбектердің өзара байланысуынан агрегаттар, мицеллалар, мультиплеттер, кристаллиттер сияқты микроқұрылымдар пайда болады [4]. Бұл микроқұрылымдардың үлкендігі, автордың көрсетуінше 1-100 нм аралығында жатады [5]. Кристаллиттік гелдер түзілуі желатин-натрий альгинаты комплекстері, ПАҚ гелдері мысалында да көрсетілген.



2 сурет - BS-ПАҚ криогелінің СЭМ суреттері

Авторлардың пікірінше, бұл кристаллиттердің өлшемдері ең азы 1 нм, 4,6-7,1 нм аралығында және полимерлік тізбектен құралған тордың тігілу түйіндері рөлін атқарады. BS-ПАҚ криогелінің морфологиялық құрылысын одан әрі дәлелдей түсу мақсатында сканерлеуші электрондық микроскопия әдісімен зерттеулер жүргізілген болатын (2-сурет) [6]. Алынған мәліметтерден криогельдің өлшемі шамамен 5-10 нм болатын кеуекті микроқұрылымдық бірліктерден тұратынын байқаймыз.



*Қорытынды.* Қорыта келе айтқанда, бентонит сазы-полиакрил қышқылы негізінде радикалды полимерлеу арқылы әртүрлі уақыт пен температурада химиялық тігілген криогельдер синтезделді. Соның ішінде ең оңтайлы жағдайы ретінде  $-30^{\circ}\text{C}$  температурада 24 сағатта алынған криогель таңдалынып алынды.

Алынған БС-ПАҚ негізіндегі криогельдердің физика-химиялық қасиеттері зерттеліп, тығыздықтары шамамен  $1,5531 \text{ г/см}^3$ , шығымы 95 %-ды көрсетті. Бұл криогельдің экономикалық тиімділігін көрсетеді. Композициялық криогельдің морфологиялық құрылысы оптикалық микроскоп, атомды-күштік микроскоп және сканерлеуші электрондық микроскоппен зерттеліп, нәтижесінде кеуектері байқалып, химиялық тігілген, біртекті және үйлесімді теріс зарядты композициялық криогель түзілгені анықталды. Физика-химиялық зерттеулер композиция құрамдастары сутектік байланыстар есебінен және полимердің гидрофобтық әрекеттесулерімен тұрақтанған комплекс түзетіндігін көрсетті.

#### ӘДЕБИЕТ

- [1] В.И. Лозинский. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // 7 - Успехи химии. - 71 (6). - 2002. - С. 55-58.
- [2] Иминова Р.С., Жумагалиева Ш.Н., Кайралапова Г.Ж., Кудайбергенова Б.М., Абилов Ж., Бейсебеков М.К. Поливинил спирті негізіндегі криогельдердің қасиеттерін зерттеу. - Вестник КазНУ им. аль-Фараби. - Сер. Хим 2012. - Т.67. - №3. - С. 51 - 54.
- [3] М.И. Штильман, А.А. Артюхов, А.Е. Чалых, О.В. Семенчук, А.М. Тсатсакис. Криогели ионогенных материалов // Пластические массы. - №3. - 2006. - С. 28-31.
- [4] Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г. Золь-гель-способ формирования микроструктуры композита на основе наполненной и армированной матрицы // Конструкции из композиционных материалов. - 2010. - № 1. - С. 9-15.
- [5] Murat Uygun. Preparation of Laccase Immobilized Cryogels and Usage for Decolorization. - Kocjoarlı Vocational and Training School. - Adnan Menderes University. - Turkey. - 15 July 2013. - С.2-6.
- [6] Погорелов А.Г., Селезнева И.И. Исследование микроструктуры коллагеновых гелей методом сканирующей электронной микроскопии // Клеточные технологии в биологии и медицине. - 2010. - № 3. - С. 169-172.

#### REFERENCES

- [1] V.I. Lozinckij. Kriogeli na osnove prirodnyh i sinteticheskikh polimerov: poluchenie, svoystva i oblasti primeneniya // 7 - Uspehihimii. - 71 (6). - 2002. - С. 55-58.
- [2] Iminova R.C., Zhumagalieva Sh.N., Kajralapova G.Zh., Kudajbergenova B.M., Abilov Zh., Bejcebekov M.K. Polivinil spirit negizindegi kriogel'derdin qacietterin zertteu. - Vectnik KazNUim.al'-Farabi. - Ser. Him 2012. - T.67. - №3. - С. 51 - 54.
- [3] M.I. Shtil'man, A.A. Artjuhov, A.E. Chalyh, O.V. Cemenchuk, A.M. Tcatcakis. Kriogeli ionogennyh materialov // Placticheckie massy. - №3. - 2006. - С. 28-31.
- [4] Dudkin B.N., Bugaeva A.Ju., Zajnullin G.G. Zol'-gel'-sposob formirovaniya mikrostruktury kompozita na osnove napolnennoj i armirovannoj matricy // Konstrukcii iz kompozicionnyh materialov. - 2010. - № 1. - S. 9-15.
- [5] Murat Uygun. Rreraration of Laccase Immobilized Cryogels and Usage for Decolorization. - Kocjoarlı Vocational and Training School. - Adnan Menderes University. - Turkey. - 15 July 2013. - С.2-6.
- [6] Pogorelov A.G., Selezneva I.I. Issledovanie mikrostruktury kollagenovyh gelej metodom skanirujushhej jelektronnoj mikroskopii // Kletochnye tehnologii v biologii i medicine. - 2010. - № 3. - S. 169-172.

А.А. Есенгулова, Ш.О. Сагиталы, Г.Ж. Кайралапова, Ж.А. Абилов, **М.К. Бейсебеков**

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

#### СИНТЕЗ КРИОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ-ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Аннотация.** В данной статье представлены пути синтеза сорбентов на основе бентонитовой глины-полиакриловой кислоты, используемые в производственных сточных водах и исследованы их физико-химические свойства. Синтезированы криогели радикальной полимеризацией на основе бентонитовой глины (БГ), привезенной из Восточно-Казахстанской области Тарбагатайского района, и полиакриловой кислоты (ПАК), охарактеризована пористость при помощи определения физико-химических свойств. В ходе синтеза криогелей на основе БГ-ПАК использовались бентонитовая глина 1 %, 3 % и 5 %, в качестве инициатора по 0,25 % аммоний персульфата и натрий метабисульфит, 10 % акриловой кислоты, 10 % гидроксида натрия. В качестве оптимальных условия отобрано  $-30^{\circ}\text{C}$  температура и 24 часа. Кроме того, исследованы физико-химические свойства полученных криогелей на основе БГ-ПАК, плотность которых равна около  $1,5531 \text{ г/см}^3$ , выход 95 %. Это показывает экономическую эффективность криогелей. С целью получения морфологического строения композиционных криогелей были проведены анализы на оптическом микроскопе Leica DM 6000M, атомно-силовом микроскопе Ntegra THERMA и сканирующем электронном микроскопе Quanta 3D 200iDualsystem, в результате которых наблюдалась пористость, химически спитый, однородный и отрицательно заряженный композиционный криогель.

**Ключевые слова:** бентонитовая глина, полиакриловая кислота, композиционный материал, сорбент, тяжелые ионы металлов.