

**ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ**

**ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ISSN 0142-0843

**ХИМИЯ сериясы
№ 3(75)/2014
Серия ХИМИЯ**

Шілде—тамыз—қыркүйек
30 қыркүйек 2014 ж.
1996 жылдан бастап шығады
Жылына 4 рет шығады
Июль—август—сентябрь
30 сентября 2014 г.
Издается с 1996 года
Выходит 4 раза в год

Собственник РГП **Карагандинский государственный университет
имени академика Е.А.Букетова**

Бас редакторы — Главный редактор
Е.К.КУБЕЕВ,
академик МАН ВШ, д-р юрид. наук, профессор

Зам. главного редактора **Х.Б.Омаров**, д-р техн. наук
Ответственный секретарь **Г.Ю.Аманбаева**, д-р филол. наук

Серияның редакция алқасы — Редакционная коллегия серии

М.И.Байкенов,	редактор д-р хим. наук;
З.М.Мулдахметов,	акад. НАН РК, д-р хим. наук;
А.М.Газалиев,	акад. НАН РК, д-р хим. наук;
С.М.Адекенов,	акад. НАН РК, д-р хим. наук;
К.Х.Токмурзин,	акад. НАН РК, д-р хим. наук;
А.П.Прокофьев,	д-р хим. наук (Россия);
Ма Фэн-Юнь,	профессор (КНР);
Р.Р.Рахимов,	д-р хим. наук (США);
М.Б.Баткибекова,	д-р хим. наук (Кыргызстан);
С.А.Безносюк,	д-р физ.-мат. наук (Россия);
Б.Ф.Минаев,	д-р хим. наук (Украина);
Н.У.Алиев,	д-р хим. наук;
Р.Ш.Еркасов,	д-р хим. наук;
В.П.Мальшев,	д-р техн. наук;
Л.К.Салькеева,	д-р хим. наук;
Е.М.Тажбаев,	д-р хим. наук;
А.К.Ташенов,	д-р хим. наук;
А.Б.Татеева,	отв. секретарь канд. хим. наук

Адрес редакции: 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28
Тел.: (7212) 77-03-69 (внутр. 1026); факс: (7212) 77-03-84.
E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Сайт: vestnik.ksu.kz

Редактор *Ж.Т.Нурмуханова*
Техн. редактор *В.В.Бутяйкин*

Издательство Карагандинского
государственного университета
им. Е.А.Букетова
100012, г. Караганда,
ул. Гоголя, 38,
тел., факс: (7212) 51-38-20
e-mail: izd_kargu@mail.ru

Басуға 29.09.2014 ж. қол қойылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 9,5 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 108.

Подписано в печать 29.09.2014 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 9,5 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 108.

Отпечатано в типографии
издательства КарГУ
им. Е.А.Букетова

МАЗМҰНЫ

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Дюрягина А.Н., Островной К.А., Бызова Ю.С. Дисперстік жүйелердегі адсорбциялық үрдістердің өршуіне уайт-спирит негізіндегі органикалық аминтуындыларының молекулалық-массалық құрамының әсері.....	4
Дюрягина А.Н., Островной К.А., Бызова Ю.С., Кондратов А.А. Полярсыз ерітіндідегі титан диоксидінің дисперсияның седиментациялық тұрақтылығына органикалық аминтуындының әсерін зерттеу	10
Ыбышев К.С., Сәрсембаев Б.Ш. Стационарлық электролизді жоғары кернеулі импульстық разрядпен қосарластыра жүргізу арқылы аммоний перренатының сулы ертіндісінен металдық ренийді электротұнбаға түсіру..	15
Мұстафин Е.С., Қасенов Р.З., Пудов А.М., Бялов С.А., Мұратбекова А.А. $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{II} — Mg, Ca, Sr) құрамды ферриттердің термодинамикалық зерттеулері	21
Әмерханова Ш.К., Александров В.Д., Соболев А.Ю. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ жүйесінің күй диаграммаларын тұрғызу	26
Масалимов А.С., Никольский С.Н., Ральченко Е.А., Пустолайкина И.А., Тур А.А. Парамагнитті жүйелерде жылдам молекулааралық протондық ауысу реакция механизмін квант-тыхимиялық зерттеу	33

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Мерхатұлы Н., Әбеуова С.Б., Войтичек П., Омарова А.Т., Балмагамбетова Л.Т. (+)-Ханфиллиннің транс-эвдесманолидтерінің стереобақыланған синтезі	39
Мерхатұлы Н., Әбеуова С.Б., Омарова А.Т., Балмагамбетова Л.Т. Ханфиллиннен гваянды сесквитерпенді γ -лактондарды синтездеп алу .	44

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

Шляпов Р.М., Қалиақпарова А.А. Күл-қоқысты қалдықтарын жою мүмкіндіктерін бағалау	48
Джоу Чи Шон, Нью Бин, Ли Джи Джуан, Ма Фэн Юн, Байкенов М.И., Татеева А.Б., Матеева А.Ж., Булаш Ж. Көмір суспензияларын коллоидтық диірмен арқылы дайындау және суспензия бөлшектері мөлшерінің көмірді тікелей сұйылту үрдісіне әсері	54

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Дюрягина А.Н., Островной К.А., Бызова Ю.С. Влияние молекулярно-массового состава органических аминпроизводных на развитие адсорбционных процессов в дисперсных системах на основе уайт-спирита	4
Дюрягина А.Н., Островной К.А., Бызова Ю.С., Кондратов А.А. Исследование влияния органического аминпроизводного на седиментационную устойчивость дисперсий диоксида титана в неполярном растворителе	10
Ибышев К.С., Сәрсембаев Б.Ш. Электроосаждение металлического рения из водных растворов перрената аммония в режиме совмещения стационарного электролиза с высоковольтным импульсным разрядом	15
Musstafin E.S., Kasenov R.Z., Pudov A.M., Blyalev S.A., Kaikenov D.A., Muratbekova A.A. Thermodynamic study of ferrites $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{II} — Mg, Ca, Sr)	21
Amerkhanova Sh.K., Alexandrov V.D., Sobolev A.Yu. Construction of phase diagram in systems $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	26
Masalimov A.S., Nikolskiy S.N., Ralchenko E.A., Pustolaykina I.A., Tur A.A. Quantum-chemical investigation of the fast intermolecular proton exchange reactions mechanism in paramagnetic systems	33

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Merkhatuly N., Abeuova S.B., Vojtišek P., Omarova A.T., Balmagambetova L.T. Stereocontrolled synthesis of trans-eudesmanolides from (+)-hanphilline.....	39
Merkhatuly N., Abeuova S.B., Omarova A.T., Balmagambetova L.T. Synthesis of guaian sesquiterpene γ -lactones from hanphilline	44

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

Шляпов Р.М., Калиакпарова А.А. Оценка возможности утилизации золошлаковых отходов.	48
Zhou Qixiong, Niu Ben, Li Zhijuan, Ma Fengyun, Baikenov M.I., Tateeva A.B., Matayeva A.Zh., Bulash Zh. Preparation of slurry with colloid mill and influence of its particle size on the direct coal liquefaction.....	54

УДК 541.183

А.Н.Дюрягина, К.А.Островной, Ю.С.Бызова

*Северо-Казахстанский государственный университет им. М.Козыбаева, Петропавловск
(E-mail: yuliya_sidorenko90@mail.ru)*

**Влияние молекулярно-массового состава
органических аминокислот на развитие адсорбционных процессов
в дисперсных системах на основе уайт-спирита**

Исследованы объемно-поверхностные свойства растворов аминокислот в уайт-спирите. Установлено образование ассоциированных структур молекул аддитивов ($C_{\text{ККМ}} = 0,1 \cdot 10^{-6}$ моль/м³). Определены равновесные характеристики адсорбции на поверхности пигмента (диоксид титана) в зависимости от разновидности аминокислотсодержащих аддитивов и концентрационных факторов. Доказано, что всем исследуемым разновидностям аминов в системах «растворитель – аминокислотное производное» и «растворитель – аминокислотное производное – пигмент» присущи поверхностно-активные свойства на межфазных границах с воздухом и твердой поверхностью, усиливающиеся по мере увеличения их молекулярно-массового состава.

Ключевые слова: объемно-поверхностные свойства, ассоциаты молекул, адсорбция, диоксид титана, межфазная граница, аминокислотные производные, молекулярно-массовый состав.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) играют сложную и многообразную роль в процессе получения лакокрасочных материалов (ЛКМ). Это смачивание и диспергирование пигментных агломератов, стабилизация тонкодисперсных состояний в течение длительного времени, регулирование реологических характеристик суспензий [1–3]. Стремление ПАВ аккумулироваться на межфазных границах является их фундаментальным свойством. В принципе, чем сильнее эта способность, тем выше эффективность ПАВ. Степень концентрирования ПАВ на поверхности зависит от строения их молекул и от природы контактирующих фаз. Поэтому не существует универсального эффективного ПАВ, пригодного для любых систем [4]. Кроме того, ЛКМ, будучи многокомпонентными системами, имеют различные типы межфазных поверхностей. В этой связи нами исследованы бинарные и тройные системы с целью изучения поверхностной активности на границе с воздухом и твердой поверхностью трех разновидностей аминокислотных производных.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись три разновидности аминокислотных производных (АП):

- 1) смесь первичных и вторичных аминов класса АС (молекулярная масса — 283 а.е.м.; аминное число (мг HCl/г) — 30), синтезированная лабораторией ФХМИ СКГУ [5];
- 2) технический продукт конденсации растительных масел с диаминами под торговой маркой «Диспергатор Телаз Д» (молекулярная масса — 2121 а.е.м.; аминное число (мг HCl/г) — 32), производитель — Автоконинвест, Россия;
- 3) технический продукт, смесь высокомолекулярных аминов ПЭПА (молекулярная масса — 2450 а.е.м.; аминное число (мг HCl/г) — 31), производитель — ОАО «УралХимПласт», Россия.

Структуры азотсодержащих аддитивов показаны на рисунке 1.

В качестве растворителя использовали уайт-спирит (ГОСТ 3134–78) — смесь жидких алифатических и ароматических углеводородов, полученную прямой перегонкой нефти (плотность 0,790 г/см³

(при 20 °С), массовая доля ароматических углеводородов не более 16 %, содержание механических примесей и воды отсутствует), производитель — ТОО «Фонд-2», Казахстан.

В качестве пигмента применялся диоксид титана марки Р-02 (ГОСТ 9804–84) рутильной формы (массовая доля диоксида титана рутильной формы — 95 %), производитель — ЧАО «Крымский титан», Украина.

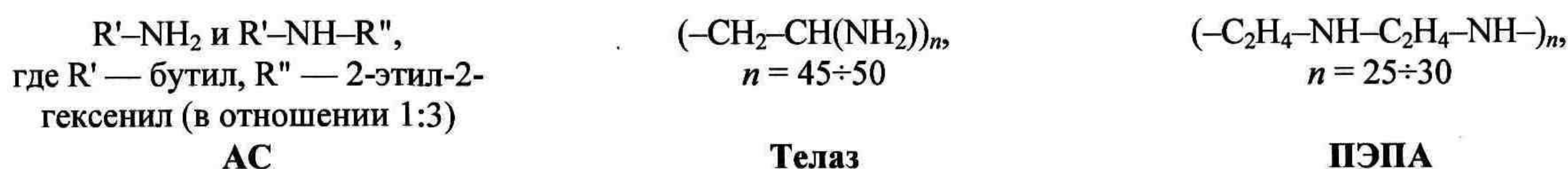


Рисунок 1. Химические структуры азотсодержащих аддитивов

Исследовали поверхностно-активный эффект трех аминопроизводных в области концентраций: $C_{АП} = 0 \div 8$ моль/м³ при $T = 293$ К.

Измерение поверхностного натяжения жидкой фазы на границе с воздухом осуществляли на приборе Ребиндера по методу наибольшего давления пузырька. Динамическую вязкость приготовленных растворов измеряли с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-1 ($d = 0,56$ мм) в термостатируемом режиме [6].

Количество адсорбированных аминопроизводных на твердой поверхности диоксида титана определяли по разности их равновесных концентраций в растворе до и после адсорбции:

$$\Gamma_{уд} = \frac{(C_0 - C_i)}{m \cdot V},$$

где Γ — количество адсорбированного АП, моль/г; C_0 — равновесная концентрация АП в растворе, моль/м³; C_i — равновесная концентрация АП в растворе после адсорбции на диоксиде титана, моль/м³; m — навеска пигмента, г; V — объем раствора АП, м³.

Для приготовления суспензий использовали раствор фиксированной концентрации аминопроизводного в уайт-спирите ($V = 0,00025$ м³), в который дозировали постоянную навеску пигмента массой 0,5 г. Все опыты проводили в условиях термостатирования и при постоянном перемешивании в течение 60 мин, что, по данным предварительных кинетических исследований, оказалось достаточным для достижения равновесных состояний. По завершении операций суспензии быстро разделяли центрифугированием.

Контроль за содержанием аминопроизводных в жидкой фазе осуществляли по изменению коэффициента пропускания (T , % при $\lambda = 440$ нм), исходя из калибровочной зависимости $T = f(C_{АП})$ для каждого образца при заданной температуре.

Результаты и их обсуждение

Система «растворитель — аминопроизводное»

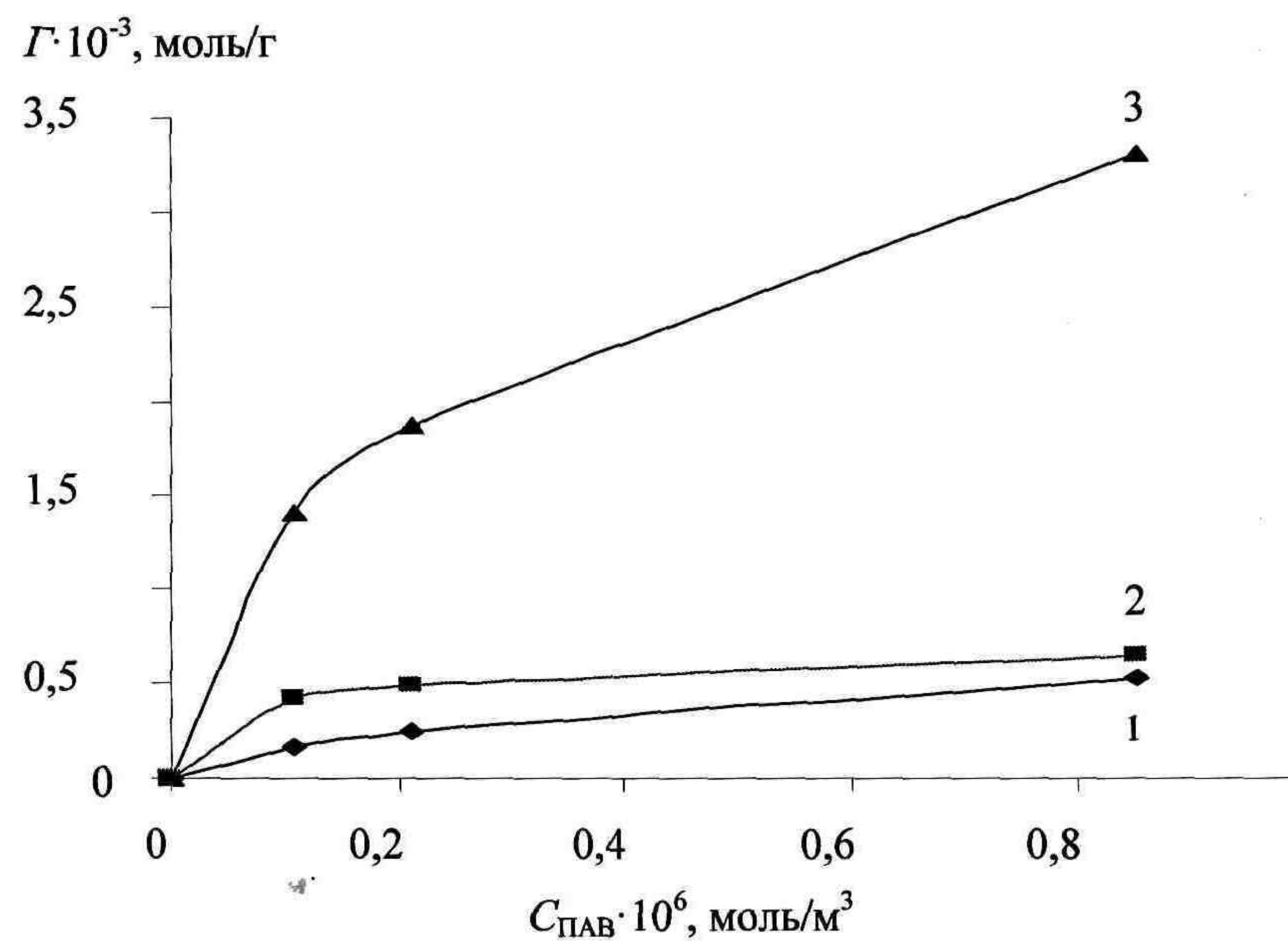
Результаты реологических исследований растворов аминопроизводных в уайт-спирите представлены на рисунке 2.

Анализ изменения относительной вязкости растворов низкомолекулярного АС показал (рис. 2а), что при постоянной температуре ($T = 293$ К) по мере увеличения концентрации наблюдается прямо пропорциональное увеличение вязкости, характерное для ньютоновских жидкостей. Эти результаты согласуются с противоположной динамикой изменения поверхностного натяжения (рис. 2б), которая контролируется концентрацией истинно растворенного ПАВ, т.е. находящегося в молекулярной форме; повышение $\eta_{отн}$ в растворах аминопроизводных сопровождалось уменьшением σ .

Абсолютно иной характер объемно-поверхностных свойств демонстрируют две другие разновидности аминопроизводных. На изотермах поверхностного натяжения растворов высокомолекулярных Телаз и ПЭПА (рис. 2б, кривые 2 и 3) можно выделить два характерных участка:

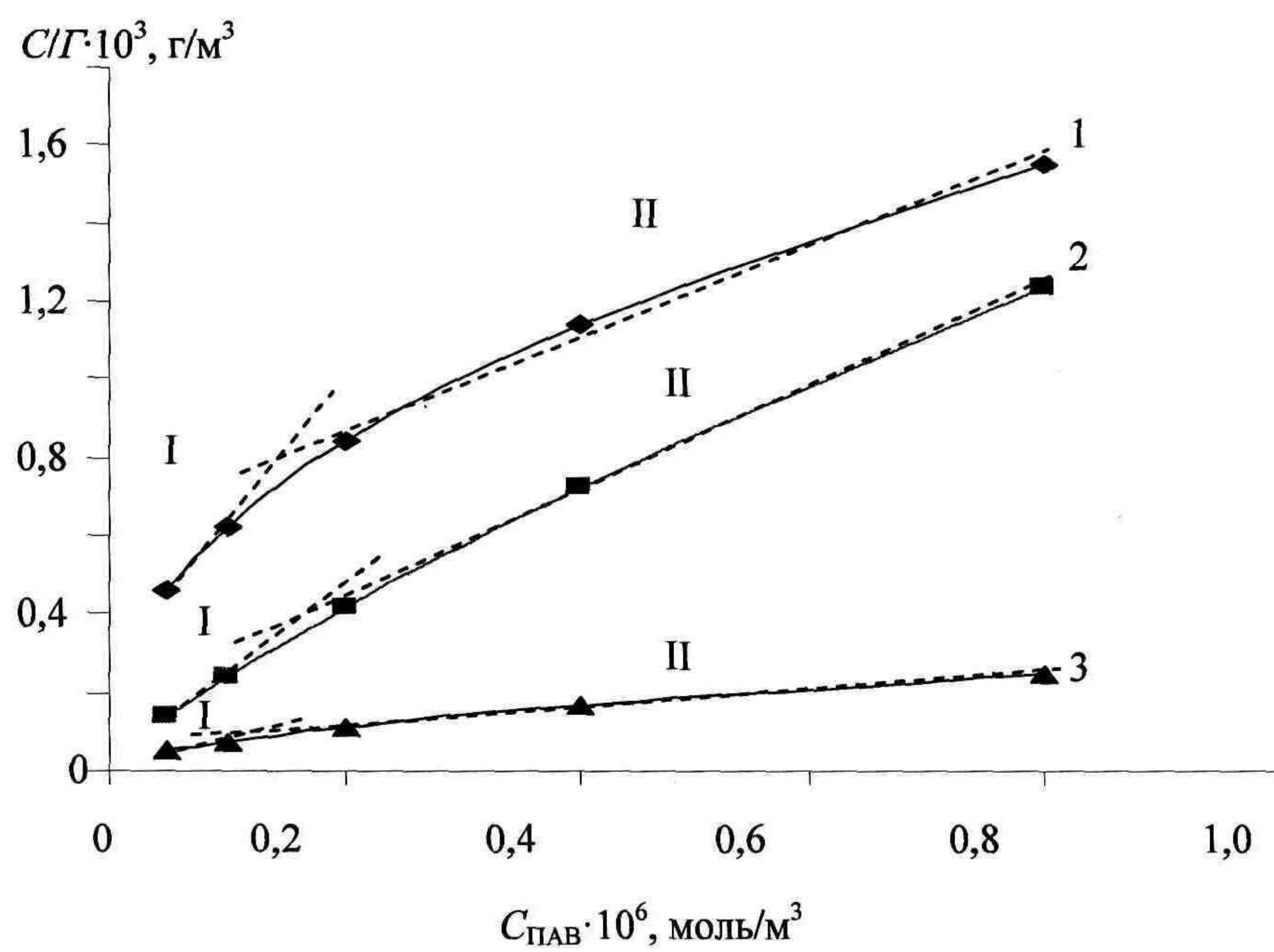
1 — линейное уменьшение σ в области малых концентраций ($C \leq 0,1 \cdot 10^{-6}$ моль/м³);

2 — $\sigma = \text{const}$ ($15 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²) за пределами указанного концентрационного порога, что указывает на перестройку системы от молекулярного раствора ПАВ к системе, в которой молекулы ПАВ все в большей степени оказываются в самоассоциированном состоянии, т.е. в форме мицелл.



1 — АС; 2 — Телаз; 3 — ПЭПА; $T = 293 \text{ K}$

Рисунок 3. Зависимость величины адсорбции от концентрации ПАВ



1 — АС; 2 — Телаз; 3 — ПЭПА; $T = 293 \text{ K}$

Рисунок 4. Зависимость величины C/Γ от концентрации ПАВ

Т а б л и ц а 1

Параметры равновесной адсорбции при $T = 283 \text{ K}$

I ступень				
Наименование ПАВ	A_{∞} , моль/г	$K \cdot 10^6$, м ³ /моль	Степень заполнения, Θ	
			$C_{\text{ПАВ}} = 0,05 \cdot 10^{-6}$, моль/м ³	$C_{\text{ПАВ}} = 0,1 \cdot 10^{-6}$, моль/м ³
АС	0,000398	0,009409	0,356566	0,525689
Телаз	0,000544	0,037297	0,717183	0,835302
ПЭПА	0,002487	0,016280	0,505381	0,671432
II ступень				
Наименование ПАВ	A_{∞} , моль/г	$K \cdot 10^6$, м ³ /моль	Степень заполнения, Θ	
			$C_{\text{ПАВ}} = 0,2 \cdot 10^{-6}$, моль/м ³	$C_{\text{ПАВ}} = 0,8 \cdot 10^{-6}$, моль/м ³
АС	0,000865	0,001812	0,265951	0,591707
Телаз	0,000738	0,008386	0,626486	0,870283
ПЭПА	0,004390	0,003355	0,401520	0,728526

Оценка предельной адсорбции (A_{∞}) и степени заполнения поверхности пигмента (Θ) показала, что доля менее активных энергетических центров превалирует. Так, показатели A_{∞} на второй ступени (в сравнении с первой) примерно в 2 раза выше, а сопоставимые значения Θ ($\Delta\Theta$ не более 0,1) для каждого аминопроизводного достигаются при значительно больших концентрациях ПАВ. Полученные результаты подтверждаются литературными данными [8], согласно которым для рутильного TiO_2 марки Р-02 модифицирование поверхности на стадии его изготовления, помимо соединений Zn, включает также соединения Al и Si. Даже при общем содержании оксидов Zn, Al, Si около 5 % эти адсорбционные центры имеют значительно большую силу, чем поверхность химически чистого TiO_2 .

Таким образом, поверхностно-активные свойства на межфазных границах с воздухом и твердой поверхностью присущи всем трем разновидностям аминов и существенно усиливаются по мере увеличения их молекулярно-массового состава.

В соответствии с классификацией Ребиндера [9] их можно отнести к поверхностно-активным веществам смачивающего и диспергирующего действия. Последнее чрезвычайно важно для любой лакокрасочной композиции, в состав которой входит растворитель уайт-спирит.

Список литературы

- 1 Индейкин Е.А., Лейбзон Л.Н., Толмачев М.А. Пигментирование лакокрасочных материалов. — Л.: Химия, 1988. — 127 с.
- 2 Толстая С.Н., Шабанова С.А. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. — М.: Химия, 1976. — 176 с.
- 3 Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Островной К.А. Модифицирование композитов поверхностно-активными веществами. — Петропавловск: Изд. СКГУ, 2005. — 184 с.
- 4 Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. — М.: Бином, 2007. — 528 с.
- 5 Патент РК № 14466. Способ получения ингибитора кислотной коррозии металлов // Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Нурушов А.К., Кобытина О.Г. — 2004.
- 6 Фролов Ю.Г., Гродский А.С. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. — М.: Химия, 1986. — 216 с.
- 7 Ермилов П.И. и др. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. — Л.: Химия, 1987. — 200 с.
- 8 Скороходова О.Н., Казакова Е.Е. Неорганические пигменты и их применение в лакокрасочных материалах. — М.: Пэйнт-Медиа, 2005. — 167 с.
- 9 Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982. — 348 с.

А.Н.Дюрягина, К.А.Островной, Ю.С.Бызова

**Дисперстік жүйелердегі адсорбциялық үрдістердің өршуіне
уайт-спирит негізіндегі органикалық аминтуындыларының
молекулалық-массалық құрамының әсері**

Мақалада аминтуындылардың уайт-спириттегі ерітінділерінің көлемдік беттік қасиеттері зерттелді. Аддитив молекулаларының ассоцирленген құрамдарының ($C_{\text{ККМ}} = 0,1 \cdot 10^{-6}$ моль/м³) түзілуі және

пигмент (титан диоксиді) бетіндегі адсорбцияның аминді аддитивтердің түрі мен концентрациялық факторларға байланысты тепе-теңдік сипаттамалары анықталды. «Ерітінді – аминтуынды» және «ерітінді – аминтуынды – пигмент» жүйелерінде барлық зерттелген аминдік түрлерге ауамен және қатты бетпен фазааралық шекаларда олардың молекулалық-массалық құрамының үлкею барысында күшейетін беттік-белсенділік қасиеттер тән болатыны дәлелденді.

A.N.Dyuryagina, K.A.Ostrovnoy, Yu.S.Byzova

Influence of molecular-mass structure of organic amine derivatives on development of the adsorptive processes in disperse systems on the basis of white spirit

Volume and superficial properties of solutions of amine derivatives in white spirit are investigated. Formation of the associated structures of molecules additives is established ($C_{CCM} = 0,1 \cdot 10^{-6}$ mole/m³). Equilibrium characteristics of adsorption on a pigment surface (the titan dioxide) depending on a version the amine containing additives and concentration factors are defined. It is proved that in «solvent – amine derivative» and «solvent – amine derivative – pigment» systems surface-active properties on interphase borders with air are inherent in all studied kinds of amines.

References

- 1 Indeikin E.A., Leibzon L.N., Tolmachev M.A. *Pigmentirovanie lakokrasochnyh materialov*, Leningrad: Khimiya, 1988, 127 p.
- 2 Tolstaya S.N., Shabanova S.A. *Primenenie poverhnostno-aktivnyh veshhestv v lakokrasochnoj promyshlennosti*, Moscow: Khimiya, 1976, 176 p.
- 3 Bolatbaev K.N., Dyuryagina A.N., Ostrovnoy K.A. *Modificirovanie kompozitov poverhnostno-aktivnymi veshhestvami*, Petropavlovsk: SKGU Publ., 2005, 184 p.
- 4 Holmberg K., Jjonsson B., Kronberg B., Lindman B. *Poverhnostno-aktivnye veshhestva i polimery v vodnyh rastvorah*, Moscow: Binom, 2007, 528 p.
- 5 Bolatbaev K.N., Dyuryagina A.N., Nurushov A.K., Korytina O.G. *Patent RK № 14466. Sposob poluchenija ingibitora kislotnoj korrozii metallov*, 2004.
- 6 Frolov Yu.G., Grodskiy A.S. *Laboratornye raboty i zadachi po kolloidnoj himii*, Moscow: Khimiya, 1986, 216 p.
- 7 Ermilov P.I. et al. *Pigmenty i pigmentirovannye lakokrasochnye materialy*, Leningrad: Khimiya, 1987, 200 p.
- 8 Skorokhodova O.N., Kazakova E.E. *Neorganicheskie pigmenty i ih primeneniye v lakokrasochnyh materialah*, Moscow: Paint-Media, 2005, 167 p.
- 9 Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A. *Kolloidnaya khimiya*, Moscow: Moscow University publ., 1982, 348 p.