

ISSN 1563-0331
ИНДЕКС 75879; 25879

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

CHEMICAL BULLETIN

OF KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

№ 4(87)

Алматы
"Қазақ университеті"
2017

Основан 22.04.1992 г.
Регистрационное свидетельство № 766
Выходит 4 раза в год

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР СЕРИИ «ВЕСТНИК КАЗНУ»

Академик Мутанов Галымкаир Мутанович
ректор КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА «ВЕСТНИК КАЗНУ. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»

НАУЧНЫЙ РЕДАКТОР

Кенесов Булат Нурланович
кандидат химических наук, профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
bkenessov@cftma.kz

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАУЧНОГО РЕДАКТОРА

Буркитбаев Мухамбектали Мырзабаевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

ОТВЕТСТВЕННЫЕ СЕКРЕТАРИ

Галеева Алина Кулбаевна
кандидат химических наук, профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
editor@bulletin.chemistry.kz

Адильбекова Акбота Оразбаекевна
кандидат химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

НАУЧНЫЕ РЕДАКТОРЫ

Уракаев Фарит Хисамутдинович
доктор химических наук, профессор
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

Уралбеков Болат Муратович
кандидат химических наук, ассоциированный профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа,
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Шмаков Сергей Николаевич
кандидат химических наук
Университет Коннектикута, США

Koziel Jacek
PhD, профессор
Университет штата Айова, США

Carlsen Lars
доктор наук, профессор
Awareness Center, Роскильде, Дания

Сейлханова Гульзия Амангельдиевна
доктор химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Djenizian Thierry
PhD, профессор
Center of Microelectronics in Provence, MINES Saint-Étienne, Франция

Корулькин Дмитрий Юрьевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Turdean Graziella
PhD, ассоциированный профессор
University "Babes-Bolyai", Cluj-Napoca, Румыния

Онгарбаев Ердос Калимуллаулы
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

**ВЕСТНИК КАЗНУ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

№ 4(87)

Редакторы: Адильбекова А.О., Галеева А.К., Кенесов Б.Н.

ИБ №12018

Подписано в печать 30.12.2017. Формат 60x84 1/8.
Объем 8.08 п.л. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Заказ №295. Тираж 500 экз. Цена договорная.
Издательский дом «Қазақ университеті»
Казахского национального университета имени аль-Фараби.
050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71, КазНУ.
Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».

© КазНУ им. аль-Фараби, 2017

ИБ №12018

Басуға 30.12.2017 жылы қол қойылды.
Пішімі 60x84 1/8. Көлемі 8.08 б.т. Офсетті қағаз. Сандық басылыс.
Тапсырыс №295. Таралымы 500 дана. Бағасы келісімді.
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің
«Қазақ университеті» баспа үйі.
050040, Алматы қ., әл-Фараби даңғылы, 71.
«Қазақ университеті» баспа үйінің баспаханасында басылды.

© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2017

Синтез модифицированных молибденом и вольфрамом композиционных систем на основе бисорбента из рисовой шелухи

Камысбаев Д.Х., Серикбаев Б.А.,
Арбуз Г.С.*

Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: zebra-s@mail.ru

В данной работе приведены результаты синтеза нового модифицированного поливалентными металлами композитного материала. В качестве сырья для получения носителя – бисорбента, состоящего из углерода и аморфного оксида кремния, была выбрана рисовая шелуха. Полученный из продуктов термического разложения рисовой шелухи сорбционный материал был модифицирован аммонийными солями молибдена и вольфрама: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 12\text{WO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в соотношениях Mo/W: 5/5 масс. %, 10/5 масс. % и восстановлен при нагреве в токе водорода. Регистрация вольтамперометрических кривых в среде 1-метил-4-пиперидона проводилась в различных фоновых электролитах: 0,2 М Li_2SO_4 , pH = 6,36 и в 0,1 М KOH, pH = 13, $2,5\cdot 10^{-2}$ М K_2HPO_4 + $2,5\cdot 10^{-2}$ М NaH_2PO_4 , pH = 6,86. Проанализированы дифференциальные вольтамперометрические кривые. Выявлена электрохимическая активность полученных модифицированных композитов в диапазоне потенциалов от -1,2 В до 0,5 В. Изучен механизм протекающих электрохимических процессов на данных модифицированных электродных материалах. Показана возможность дальнейшего применения синтезированных композиционных систем на основе бисорбента из рисовой шелухи для электрохимического восстановления 1-метил-4-пиперидона.

Ключевые слова: рисовая шелуха; бисорбент; молибден; вольфрам; модифицированные электроды; 1-метил-4-пиперидон.

Synthesis of molybdenum and tungsten modified composite systems based on bisorbent from rice husk

Kamysbayev D.H., Serikbayev B.A.,
Arbuz G.S.*

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: zebra-s@mail.ru

The article presents results of the synthesis of a new composite material modified with polyvalent metals. Rice husk was chosen as a raw material for obtaining a carrier – a bisorbent consisting of carbon and amorphous silicon oxide. The sorption material was obtained from the products of thermal decomposition of rice husks. Further it was modified with ammonium salts of molybdenum and tungsten: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 12\text{WO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Mo/W ratios: 5/5 wt. %, 10/5 wt. % and reduced by heating in a stream of hydrogen. The registration of the voltammetric curves in the medium of 1-methyl-4-piperidone was carried out in various background electrolytes: 0.2 M Li_2SO_4 , pH = 6.36 and 0.1 M KOH, pH = 13, $2,5\cdot 10^{-2}$ M K_2HPO_4 + $2,5\cdot 10^{-2}$ M NaH_2PO_4 , pH = 6.86. Differential voltammetric curves were analyzed. The electrochemical activity of the obtained modified composites in the potential range from -1.2 V to 0.5 V was determined. The mechanism of the proceeding electrochemical processes on these modified electrode materials has been studied. The possibility of further use of synthesized composite systems based on bisorbents from the rice husk for the electrochemical reduction of 1-methyl-4-piperidone was shown.

Keywords: rice husk; bisorbent; molybdenum; tungsten; modified electrodes; 1-methyl-4-piperidone.

Күріш қауызының негізіндегі молибден және вольфраммен модификацияланған композициялық жүйелердің синтезі

Камысбаев Д.Х., Серикбаев Б.А.,
Арбуз Г.С.*

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: zebra-s@mail.ru

Бұл жұмыста поливалентті металдармен модификацияланған жаңа композициялық электродтық материал синтезінің нәтижелері келтірілген. Көміртек және кремний оксидінен тұратын бисорбент-матрицасын алу үшін шикізат ретінде күріш қауызыны таңдалды. Күріш қауызының термиялық ыдырау өнімдерінен алынған сорбциялық материал молибден және вольфрамның аммониялық тұздарымен модификацияланды: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ мен $(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 12\text{WO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Mo/W: 5/5 масс. %, 10/5 масс. % қатынасында, және де қыздырумен сүтегі ортасында тотықсыздандырылды. 1-метил-4-пиперидон ортасында вольтамперлік қисықтарды тіркеу түрлі фондық электролиттерде жүргізілді: 0,2 М Li_2SO_4 , pH = 6,36, 0,1 М KOH, pH = 13, $2,5\cdot 10^{-2}$ М K_2HPO_4 + $2,5\cdot 10^{-2}$ М NaH_2PO_4 , pH = 6,86. Дифференциалды вольтамперлік қисықтар талдаудан өтті. Алынған модификацияланған композиттердің -1,2 В бастап 0,5 В дейін потенциал диапазонында электрохимиялық белсенділігі анықталды. Осы модификацияланған электродтық материалдарда жүретін электрохимиялық процесстерінің механизмі зерттелді. Күріш қауызынан жасалған бисорбент негізінде синтезделген композициялық жүйелердің келесіде 1-метил-4-пиперидонның электрохимиялық тотықсыздандыруы үшін қолдану мүмкіндігі көрсетілген.

Түйін сөздер: күріш қауызы; бисорбент; молибден; вольфрам; модификацияланған электродтар; 1-метил-4-пиперидон.



Синтез модифицированных молибденом и вольфрамом композиционных систем на основе бисорбента из рисовой шелухи

Камысбаев Д.Х., Серикбаев Б.А., Арбуз Г.С.*

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

*E-mail: zubra-s@mail.ru

1. Введение

Широкое распространение химическое модифицирование электродов получило в производстве ХИТ (химических источников тока), в различного рода электрокаталитических процессах синтеза соединений как органического, так и неорганического характера, электрохимических сенсоров и т. п. Химическое модифицирование поверхности электрода придает ей особые свойства. При этом появляется возможность добавить электродной поверхности новые функциональные возможности, которые повышают избирательную и реакционную способности модифицированного электрода.

Электроды из углеродных композитных материалов используются во многих электрокаталитических процессах, например, при очистке сточных вод, синтезе различного рода химических продуктов и т.д. Также весьма актуальным является синтез эффективных каталитических систем на основе наноматериалов, содержащих поливалентные металлы или их оксиды, посредством стабилизации их на различных сорбционных материалах, полученных из растительного сырья [1-3].

Источниками подобных сорбционных материалов являются растительные отходы, комплексное использование которых имеет важное значение. В данной работе в качестве для синтеза электродного композиционного материала с целью его дальнейшего модифицирования автору выбрали рисовую шелуху (РШ), являющуюся перспективным, обладающим низкой стоимостью, возобновляемым растительным сырьем Казахстана с хорошими сорбционными свойствами. Посредством термической обработки из РШ получают носитель для дальнейшего модифицирования солями поливалентных металлов – бисорбент (БС), содержащий два

адсорбционно-активных компонента: углерод и аморфный оксид кремния. Авторами настоящего исследования был выбран метод пропитки, как наиболее простой и эффективный [4-8].

Весьма актуальным в мире остается поиск новых видов лекарственных препаратов. При этом, производным насыщенных азотистых гетероциклов, особенно пиперидина, выделяется отдельное место в связи с тем, что они являются структурной основой для ряда таких природных соединений, как нейротоксины, алкалоиды и т.п. Подобный интерес к химии насыщенных азициклических соединений обусловлен их присутствием в составе большого количества синтетических и природных лекарственных средств, и зачастую данные химические соединения определяют фармакологическую активность этих препаратов.

На химическом факультете КазНУ им. аль-Фараби, а также в Институте химических наук им. Бектурова А.Б., лаборатории химии лекарственных веществ достаточно давно ведутся целенаправленные научные исследования с целью синтеза новых высокоэффективных, безвредных лекарственных препаратов на основе замещенных 4-пиперидинов. Таким образом, созданы лекарственные средства с высокими показателями местноанестезирующей и анальгетической активностью, превосходящие применяемые ныне аналогичные по типу действия лекарственные препараты [9 – 12].

Интерес к электрохимическим преобразованиям исходных пиперидиновых соединений также обусловлен возможностью осуществления стерео- и регио-селективного электрохимического синтеза ряда ценных фармацевтических препаратов. Соответственно этому, авторами данной работы для исследования выбран 1-метил-4-пиперидон с це-

лю выявляя возможности его электрохимического восстановления на новых модифицированных поливалентными металлами композитах на основе БС из РШ.

2. Эксперимент

С целью синтеза из РШ бисорбента брали определенную навеску исходного сырья, промывали один раз проточной водой и 3 раза дистиллированной, далее отфильтровывали и высушивали сырье до полного удаления влаги при комнатной температуре. На следующем этапе РШ карбонизовали в инертной среде аргона при следующих условиях: температура – 500°C, время выдержки сырья в реакторе печи – 2 ч [6].

Модифицирование композиционных материалов было проведено методом пропитки. Для этого навеску БС пропитывали заранее приготовленным раствором соли поливалентного металла. Для создания образцов состава Mo/W в качестве модификаторов были использованы следующие соли поливалентных металлов: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Содержание модификаторов в образце БС составляло 5 и 10 масс.%. Было синтезировано 2 образца модифицированных композитов в соотношениях Mo/W: 5/5 масс.%, 10/5 масс.%. После пропитки пробы высушивались при комнатной температуре в течение 48 ч. Высушенные пробы были восстановлены в токе водорода. На рисунке 1 приведена схема соответствующей установки для восстановления.

В реактор из кварцевой трубки помещается проба модифицированного образца. Составные части установки дополнительно обматываются герметичной пленкой «parafilm». С помощью переходника к реактору подводится аргон для создания инертной среды и водород,

непосредственно предназначенный для восстановления образцов. С обратной стороны реактора через переходник подводится термопара хромель-алюмель и трубка для отвода газов.

Вначале производилась продувка реактора инертным газом 15 мин, затем подавался водород в течение часа при заданной температуре для восстановления проб, после чего образцы вытаскивали из реактора и помещали в эксикатор. Образцы композитов, модифицированные W и Mo, были восстановлены при температуре 400°C ($P = 0,04$ МПа) в течение 1,5 ч для получения восстановленных форм W и Mo и их оксидов.

Морфология поверхности полученного модифицированного материала была изучена в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби при помощи сканирующего электронного микроскопа Quanta 200i 3D со встроенной системой энергодисперсионного микроанализа (EDAX) и анализа структуры и текстуры материалов.

Электрохимические исследования выполняли на потенциостате-гальваностате Autolab 302N с программным обеспечением «Nova». При проведении экспериментальных работ использовали трех-электродную ячейку со стеклоглеродным рабочим электродом (СУЭ) и угольно-пастовым электродом, импрегнированным синтезированным модифицированным композитом. В качестве электрода сравнения выступал насыщенный хлорсеребряный электрод (ХСЭ), а вспомогательного электрода – графитовый стержень. Измерения проводили при комнатной температуре, диапазон потенциалов $-1,2 \text{ В} \div 0,5 \text{ В}$, начальный потенциал соответствовал его стационарному значению.

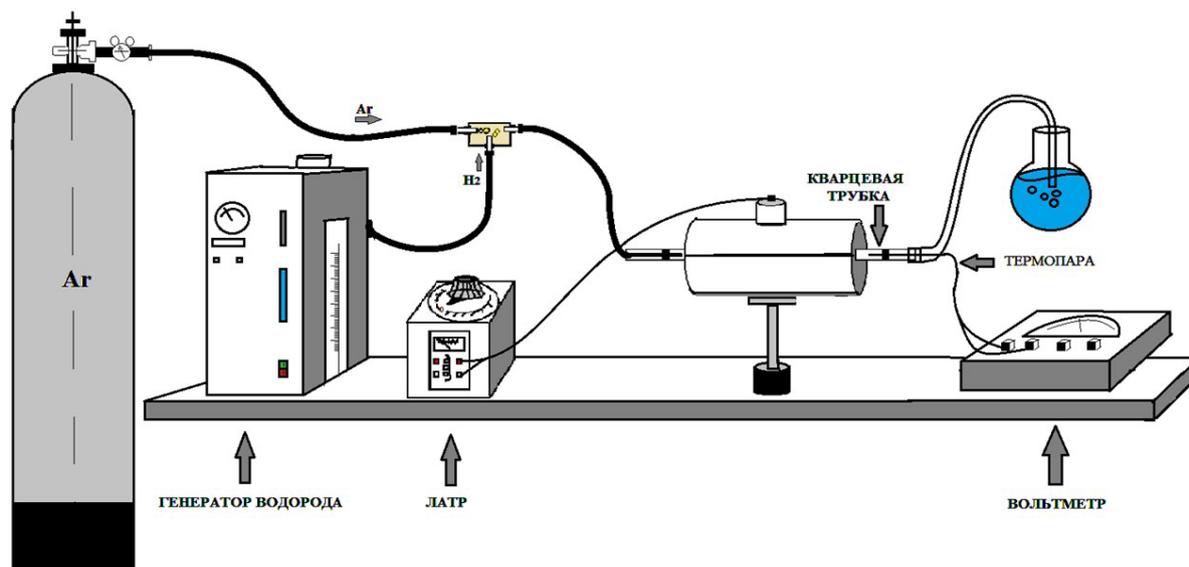
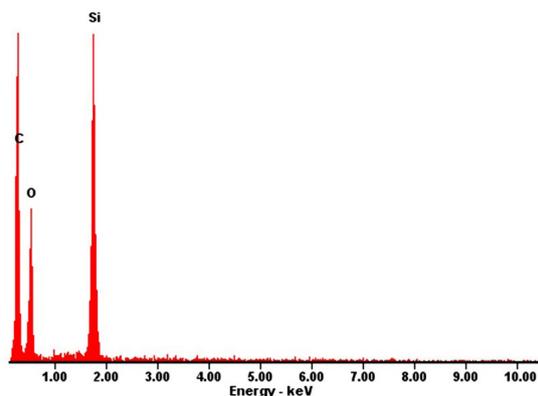
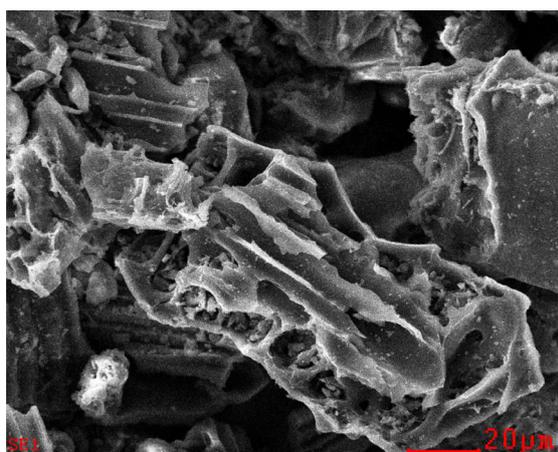
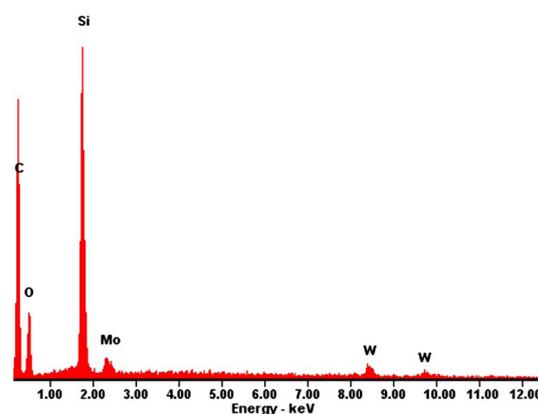
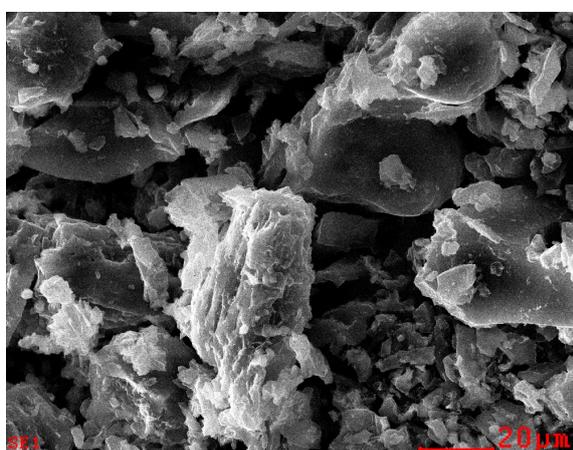


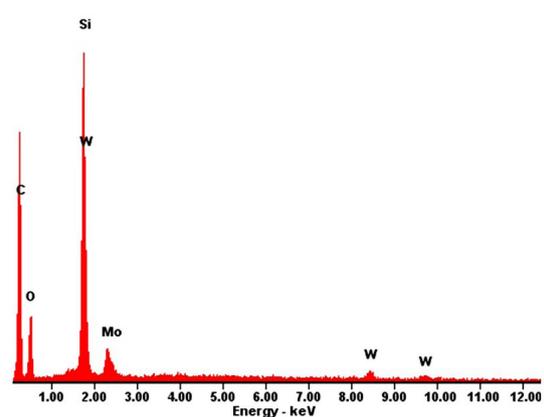
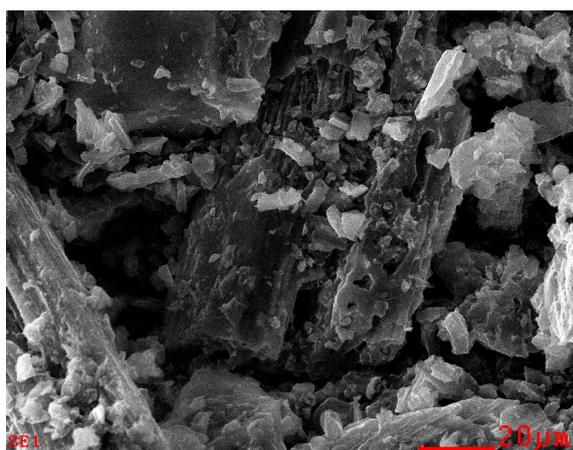
Рисунок 1 – Схема установки для восстановления водородом



Немодифицированный бисорбент



Mo/W (5/5)



Mo/W (10/5)

Рисунок 2 – Морфология поверхности немодифицированного БС и модифицированных образцов Mo/W (5/5) Mo/W (10/5) с данными EDAX

3. Результаты и обсуждение

На рисунке 2 изображены данные сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа образцов модифицированных композитов Мо/W (5/5) и Мо/W (10/5), а также немодифицированного БС [7], которые подтверждают факт модифицирования БС на основе РШ поливалентными металлами. Поверхность неоднородная, частицы модификаторов сформированы в агломераты размером 2 – 10 мкм.

Для изучения электрокаталитических свойств синтезированных модифицированных композитов была выбрана реакция восстановления 1-метил-4-пиперидона (МП-4) (рисунок 3).

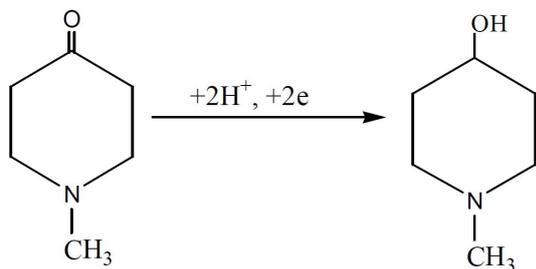
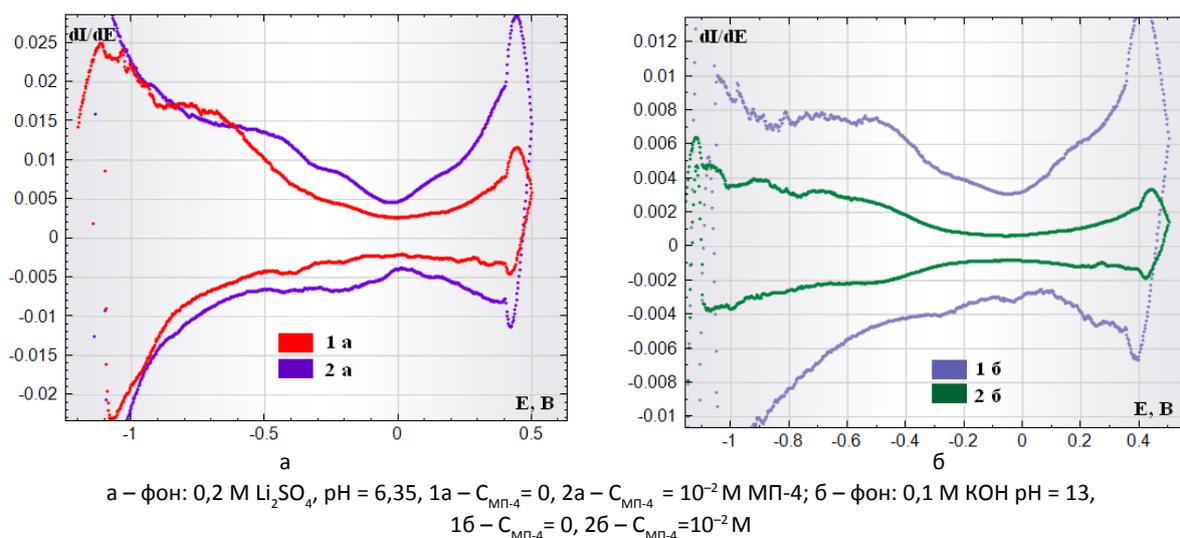


Рисунок 3 – Электровосстановление МП-4

Проведены электрохимические исследования образцов композиционных материалов Мо/W (5/5) и Мо/W (10/5) методом циклической вольтамперометрии с использованием СУЭ и УПЭ для установления редокс-свойств и электрокаталитического восстановления МП-4 и возможности их хемосорбции на поверхности выбранных для исследования композиционных систем.

На рисунках 4а, 4б показаны результаты циклических вольтамперометрических кривых в дифференцированном виде, полученных на УПЭ на образце Мо/W (5/5), снятых на фоне 0,2 М Li_2SO_4 , pH = 6,35 (рисунок 4а) и 0,1 М KOH, pH = 13 (рисунок 4б). Регистрация кривых для обоих случаев начиналась со стационарного потенциала, соответствующего электролиту, в катодную область до потенциала накопления –1,2 В и удерживалась при нем 1 мин, после чего снимался один цикл в диапазоне потенциалов –1,2 В ÷ 0,5 В со скоростью развертки 10 мВ/с.

Фоновая кривая 1а характеризуется малыми анодными пиками при потенциалах –0,4 В и –0,2 В на дифференциальной кривой, которые, по-видимому, показывают окислительные превращения молибдатов/вольфрамов в структуре композита, катодная ветвь процесса характеризуется более выраженным пиком при потенциале –0,75 В, соответствующий восстановлению окисленных форм молибдена. При концентрации в фоновом растворе 0,01 М МП-4 потенциалы выявленных процессов на кривой 2а при тех же условиях сдвигаются в более анодную область и становятся более выраженными, проявляются пики при потенциале +0,15 В на анодной и катодной ветвях процесса, также на катодной ветви проявляется хорошо выраженная волна при потенциале –0,2 В, предположительно указывающая на влияние присутствия молекулы МП-4 на электрохимические восстановления окисленных форм биметаллических модификаторов. При более высоких значениях катодных потенциалов выше –0,5 В также проявляется диффузионная волна восстановления активных частиц в композитном материале (Мо, W). Заметная задержка токов в катодной области потенциалов при вышеуказанных значениях указывает на возможную адсорбцию молекул МП-4, которые в некоторой степени



а – фон: 0,2 М Li_2SO_4 , pH = 6,35, 1а – $C_{\text{МП-4}} = 0$, 2а – $C_{\text{МП-4}} = 10^{-2}$ М МП-4; б – фон: 0,1 М KOH pH = 13, 1б – $C_{\text{МП-4}} = 0$, 2б – $C_{\text{МП-4}} = 10^{-2}$ М

Рисунок 4 – Дифференциальные вольтамперные кривые образца Мо/W (5/5) на УПЭ в различных фоновых растворах и при добавлении МП-4

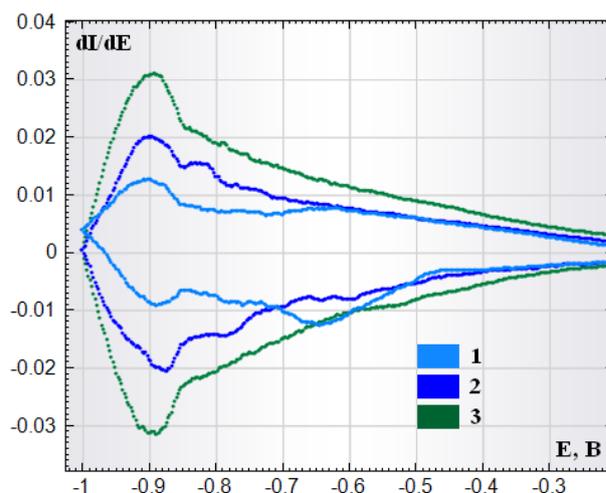
ингибируют реакции восстановления молибден-вольфрамовой системы. Дальнейшее смещение потенциала в отрицательную область приводит к заметному ускорению процессов восстановления, что может являться следствием возможного участия молекул субстрата, которые предварительно концентрированы на поверхности при менее отрицательных значениях потенциалов (адсорбция МП-4). Наглядность процессов деполяризации ближе к потенциалам выделения водорода по сравнению с фоном хорошо согласуется с известным фактом протекания совместного разряда. Вполне естественным является предположение о возможном электрохимическом восстановлении МП-4 в области разряда водорода. Не менее важным, на наш взгляд, является ожидание возможности получения более наглядной картины для случая изменения pH в щелочную область.

На рисунке 4б показаны дифференциальные вольтамперметрические (ДВА) кривые, полученные при тех же условиях за исключением смены фонового раствора (кривые 1б и 2б). Сравнение кривых 1б и 2б показывает значительный подъем тока с максимумом в области потенциалов $-0,5 \text{ В} \div -0,8 \text{ В}$. Данный факт указывает на возможное электрокаталитическое восстановление адсорбированных молекул МП-4 на поверхности биметаллического композита. Известно, что редокс-системы для молибден- и вольфрамсодержащих материалов более устойчивы в щелочных средах и, в некоторых случаях, в средах с присутствием анионов, с которыми образуют труднорастворимые соединения (SO_4^{2-} , PO_4^{3-}).

В ходе постановки экспериментов по изучению влияния различных образцов композиционных материалов с биметаллическими системами на УПЭ было обнаружено некоторое снижение интенсивности и четкости получаемых сигналов в форме поляризационных волн, что позволило нам обратить внимание на созданные нами условия, которые выражались в уменьшении концентрации содержания активных групп в исходном композите. Это снижение происходило в целях повышения электропроводности угольнопастового электрода путем прибавления определенного количества спектрально чистого графита в приготавливаемую пасту. На этом основании нами проведены электрохимические измерения на стеклоглеродном электроде с иммобилизованным образцом Мо/В (10/5).

На рисунке 5 приведены данные эксперимента, в котором исследовалось поведение физически иммобилизованного композита Мо/В (10/5). Для этого была получена ДВА в области потенциалов от стационарного для системы до -1 В , фоновым раствором служил фосфатный буфер (pH = 6,86), скорость развертки потенциала 20 мВ/с . Во всех используемых в эксперименте фоновых электролитах в электрохимическом поведении выбранных образцов значительных изменений не наблюдается.

Как следует из рисунка 5, на кривой 1, относящейся только к композиту, проявляются анодный и катодный пики



1 – фон: $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ М K}_2\text{HPO}_4 + 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ М NaH}_2\text{PO}_4$; 2 – $C_{\text{МП-4}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; 3 – $C_{\text{МП-4}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; pH = 6,86, $V_s = 20 \text{ мВ/с}$

Рисунок 5 – Дифференциальные вольтамперные кривые образца Мо/В (10/5) на СУ-подложке при различных концентрациях МП-4

при потенциале $-0,65 \text{ В}$, что связано с окислительно-восстановительными процессами активных компонентов. При концентрации в растворе МП-4 $0,002 \text{ М}$ (кривая 2) наблюдаются пики с потенциалами $-0,75 \text{ В}$ на катодной ветви и $-0,85 \text{ В}$ на анодной ветви ДВА. При дальнейшем повышении концентрации МП-4 в растворе (кривая 3) проявление пиков пропадает, но становится более заметным общий рост токов, что может говорить об электрокаталитических реакциях при восстановлении и окислении МП-4. Подобные изменения возможны благодаря структуре полученных композитов

4. Заключение

Авторы данного исследования на основе РШ синтезировали бисорбент состава SiO₂/C, который является пригодным для биметаллического модифицирования. Из БС получены новые композиты, модифицированные вольфрамом и молибденом – Мо/В (10/5), Мо/В (5/5). Современными методами анализа изучена морфология поверхности, а также определен элементный состав исследуемых образцов. Определена электрохимическая активность синтезированных композиционных систем Мо/В в области рабочих потенциалов $-1,2 \text{ В} \div 0,5 \text{ В}$ в присутствии 1-метил-4-пиперидона, что предполагает возможность их использования в качестве катализаторов в электрохимических процессах восстановления 1-метил-4-пиперидона.

Благодарности

Работа была выполнена за счет грантового финансирования научных исследований Министерства образования и науки Республики Казахстан 3969/ГФ4

«Разработка новых электрокаталитических систем для аналитического обеспечения производства редких и редкоземельных продуктов, синтеза биологически активных веществ и решения некоторых экологических задач».

Список литературы

- 1 Будникова Ю.Г. Металлокомплексный катализ в органическом электросинтезе // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 2. – С. 126-158.
- 2 Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. – 416 с.
- 3 Zen J.-M., Senthil Kumar A., Tsai D.-M. Recent updates of chemically modified electrodes in analytical chemistry // Electroanalysis. – 2003. – Vol. 15, Is. 13. – P. 1073-1087.
- 4 Елецкий П.М. Синтез и исследование углерод-кремнеземных нанокomпозитов, мезо- и микропористых углеродных материалов из высокозолевой биомассы: дисс. на соиск. ст. к.х.н. / Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН. – Новосибирск, 2009. – 115 с.
- 5 Калинкина А.А. Электрохимический синтез электрокатализаторов с использованием соединений молибдена: дисс. на соиск. ст. к.х.н. / Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2009. – С. 100-106.
- 6 Камысбаев Д.Х., Серикбаев Б.А., Арбуз Г.С., Дербисалин М. Модифицированные поливалентными металлами композиционные электродные материалы // Вестник КазНПУ им. Абая серия «Естественно-географические науки». – 2015. – № 2. – С. 20-24.
- 7 Kamysbayev D.Kh., Serikbayev B.A., Arbus G.S., Badavamova G.L., Tasibekov Kh.S. Synthesis and electrochemical behavior of the molybdenum-modified electrode based on rice husk // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2017. – № 4. – С. 215-221.
- 8 Камысбаев Д.Х., Серикбаев Б.А., Арбуз Г.С. Электрохимическое поведение бисорбента на основе рисовой шелухи, модифицированного медью // Вестник КазНПУ. – 2016. – № 5. – С. 596-601.
- 9 Фомичева Е.Е., Ю В.К., Пралиев К.Д., Пичхадзе Г.М., Шин С.Н. Этилирование и винилэтилирование некоторых N-алкоксиалкилпиперидинов-4 // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 1998. – № 1. – С. 81-91.
- 10 Пралиев К.Д., Ю В.К., Поплавская И.А. Направленный синтез новых фармакологически активных веществ в ряду производных 4-этинил-4-гидроксипиперидина // Материалы I Международной конференции «Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов». – Москва, 2001. – С. 484-489.
- 11 Пралиев К.Д., Ю В.К. Лаборатория химии лекарственных веществ. Основные итоги фундаментальных и прикладных исследований (1991-2001) // Химия природных и синтетических биологически активных соединений: Труды Института химических наук. – Алматы, 2001. – Т. 76. – С. 4-15.
- 12 Серикбаев Б.А., Журинов М.Ж., Аманкулова А.Б. Исследование катодного поведения n-метилпиперидин-4-она // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2008. – № 6. – С. 14-19.

References

- 1 Budnikova YG (2002) Russ Chem Rev+ 7:126-158. (In Russian). <https://doi.org/10.1070/RC2002v071n02ABEH000697>
- 2 Budnikov GK, Evtyugin GA, Maystrenko VN (2012) Modified electrodes for voltammetry in chemistry, biology and medicine [Modificirovannyye elektrody dlja vol'tamperometrii v himii, biologii i medicine]. Binom. Laboratoriya znaniy, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN: 978-5-9963-0199-7
- 3 Zen JM, Senthil Kumar A, Tsai DM (2003) Electroanal 15(13):1073-1087. <https://doi.org/10.1002/elan.200390130>.
- 4 Eletskiy PM (2009) Synthesis and investigation of carbon-silica nanocomposites, meso- and microporous carbon materials from high-ash biomass [Sintez i issledovanie uglerod-kremnezemnykh nanokompozitov, mezo- i mikroporistykh uglerodnykh materialov iz vyisokozolnoy biomassy]. Dissertation for Candidate of Chemical Science Degree, Novosibirsk, Russia. (In Russian)
- 5 Kalinkina AA (2009) Electrochemical synthesis of electrocatalysts using molybdenum compounds [Elektrohimicheskiy sintez elektrokatalizatorov s ispolzovaniem soedineniy molibdena] Dissertation for Candidate of Chemical Science Degree, Moscow, Russia. P. 100-106. (In Russian)
- 6 Kamysbayev DKh, Serikbayev BA, Arbus GS, Derbisalin M (2015) Bulletin of KazNPU. Series of "Natural – geographical sciences" [Vestnik KazNPU. Seriya "Estestvenno-geograficheskiye nauki"] 2:20-24. (In Russian)
- 7 Kamysbayev DKh, Serikbayev BA, Arbus GS, Badavamova GL, Tasibekov KhS (2017) Eurasian Chemico-Technological Journal 19:315-321. <http://doi.org/10.18321/ectj679>
- 8 Kamysbayev DKh, Serikbayev BA, Arbus GS (2016) Bulletin of KazNTRU [Vestnik of KazNRTU] 5:596-601. (In Russian)

-
- 9 Fomicheva EE, Yu VK, Praliev KD, Pichkhadze GM, Shin SN (1998) News of NAS RK. Series Chemistry and Technology [Izvestiya NAN RK. Seriya himicheskaya] 1:81-91. (In Russian)
 - 10 Praliev KD, Yu VK, Poplavskaya IA (2001) Chemistry and biological activity of nitrogenous heterocycles and alkaloids [Himija i biologicheskaja aktivnost' azotistykh geterociklov i alkaloidov]: Materials of the I International Conference "Chemistry and biological activity of nitrogenous heterocycles and alkaloids [Khimiya i biologicheskaya aktivnost' azotistykh geterotsiklov i alkaloidov]", Moscow, Russia. P. 484-489. (In Russian)
 - 11 Praliev KD, Yu VK (2001) Chemistry of natural and synthetic biologically active compounds: Proceedings of the Institute of Chemistry [Himija prirodnyh i sinteticheskikh biologicheskii aktivnykh soedinenij: Trudy Instituta himicheskikh nauk] 76:4-15. (In Russian)
 - 12 Serikbayev BA, Zhurinov MZh, Amankulova AB (2008) News of NAS RK. Series Chemistry and Technology [Izvestiya NAN RK. Seriya himicheskaya] 6:14-19. (In Russian)

Изучение влияния поверхностно-активных веществ на начальную стадию электроосаждения меди

Далбанбай А.* , Нефедов А.Н.,
Нурманова Р.А., Наурызбаев М.К.

Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, ЦФХМА,
Алматы, Казахстан
*E-mail: amantay.d@gmail.com

В данной работе исследовано влияние поверхностно-активных веществ (КМЦ и ДЦУ) на электролиз меди с помощью циклической вольтамперометрии и хроноамперометрического методов. Рабочим электродом служил стеклоглеродный электрод. Исследования показывают, что в кислом растворе сульфата меди (10^{-2} M $\text{CuSO}_4 + 0,5$ M H_2SO_4) трехмерное электрохимическое осаждение меди происходит по механизму мгновенной нуклеации. Добавленные поверхностно-активные вещества влияют на процесс разряда ионизации, стандартный потенциал электровосстановления смещается в отрицательную сторону. Добавление ДЦУ приводит к уменьшению пика катодного тока, а КМЦ - увеличивает. При потенциалах осаждения, соответствующих областям до пикового тока цикловольтамперограмм (здесь все еще смешанная кинетика электроосаждения), число образующихся зародышей больше для чистого раствора, но при потенциалах спада тока, где имеет место диффузионный режим, плотность распределения зародышей (ПРЗ) выше для растворов с ПАВ. Наиболее сильное действие в данном случае оказывает добавка ДЦУ. В случае добавления смешанных добавок значения ПРЗ близки к таковым с КМЦ, что очевидно указывает на преимущественную адсорбцию КМЦ, тогда как ДЦУ в виде комплексов с ионами меди находится ближе к приэлектродной области.

Ключевые слова: электрокристаллизация; медь; поверхностно-активные вещества; КМЦ; ДЦУ; хроноамперометрия.

Study of the influence of surface-active substances on the initial stage of copper electrodeposition

Dalbanbay A.* , Nefedov A.N.,
Nurmanova R.A., Nauryzbayev M.K.

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: amantay.d@gmail.com

In this research, the effect of surface-active substances (CMC and DFP) on the electrolysis of copper by cyclic voltammetry (CVA) and chronoamperometric methods was studied. The working electrode was a glassy carbon electrode. Studies show that in the acid solution of copper sulfate (10^{-2} M $\text{CuSO}_4 + 0.5$ M H_2SO_4), the three-dimensional electrochemical deposition of copper occurs by the mechanism of instantaneous nucleation. The added surface active substances affect the discharge-ionization process, the standard electroreduction potential is shifted to the negative side. The added DFP reduces the cathodic peak current, and the addition of CMC results in its increase. At the deposition potentials corresponding to the regions up to the CVA peak current (here, still, the mixed electroreduction kinetics), the number of nuclei formed is greater for a pure solution, but at current decay potentials, where the diffusion regime takes place, the nuclei population density (NPD) is higher for solutions with surfactants. The most powerful effect here is caused by the addition of DFP. In the case of mixed additives, the NPD values are close to those of the CMC, obviously indicating the preferential adsorption of CMC, whereas the DFP as complexes with copper ions is closer to the near-electrode region.

Keywords: electrocrystallization; copper; CMC; DFP; surfactants; chronoamperometry.

Мыстың электротұнуының бастапқы сатысына органикалық қосылыстардың әсерін зерттеу

Далбанбай А.* , Нефедов А.Н.,
Нурманова Р.А., Наурызбаев М.К.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: amantay.d@gmail.com

Бұл жұмыста КМЦ және ДЦУ қос беттік активті заттың мыстың электрототықсыздануына әсері циклдық вольтамперометрия және хроноамперометрия әдістері арқылы зерттелді. Жұмысшы электрод ретінде шыныкөміртек электроды алынды, зерттеу нәтижесі көрсеткендей мыс сульфатының қышқылдық ерітіндісінде 10^{-2} M $\text{CuSO}_4 + 0,5$ M H_2SO_4 мыстың үш өлшемді электрохимиялық тұнуы лездік нуклеация механизмі бойынша жүретінін көрсетті. Қосылған беттік активті заттар мыстың разряд-ионизация механизмына әсер етеді, мыстың тотықсыздану потенциалын анағұрлым теріс бағытқа жылжытады. ДЦУ катодтық тоқты кемітсе, КМЦ керісінше арттырады.

Түзілген ұрықтар санының шамасы, тұндыру потенциалдарының цикловольтамперограммалардағы катодтық шыңға дейінгі мәндерінде (мұнда электротұну аралас кинетикаға сәйкес келеді), таза электролиттерде БАЗ қосылғандарына қарағанда артығырақ. Бірақ, тоқтың құлдырау аумағында – диффузиялық режим орныққанда, ұрықтардың таралу тығыздығы (ҰТТ) БАЗ қосылған ерітінділер үшін жоғары. Мұндайда ДЦУ қоспасының әсері күшті. Аралас қоспалар үшін ҰТТ мәндері КМЦ қосылғандағыға жақын, бұл КМЦ адсорбциясының басым болуына нұсқайды, ал ДЦУ мыс иондарымен комплекс түзіп электрод маңына жақын ауданда болады.

Түйін сөздер: электрокристаллизация; мыс; беттік активті заттар; КМЦ; ДЦУ; хроноамперометрия.



Изучение влияния поверхностно-активных веществ на начальную стадию электроосаждения меди

Далбанбай А.* , Нефедов А.Н., Нурманова Р.А., Наурызбаев М.К.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, ЦФХМА, Алматы, Казахстан

*E-mail: amantay.d@gmail.com

1. Введение

Нано- и ультрадисперсные порошки меди нашли широкое применение в порошковой металлургии, нанoeлектронике, медицине и многих других современных технологиях. Нанопорошки меди получают различными способами, среди которых электроосаждение порошков обладает рядом преимуществ, так их легче внедрять в проводящие матрицы, получать высокоэффективные катализаторы [1,2].

Размеры и структуру нанобъектов можно регулировать и автоматизировать не только такими параметрами электролиза, как сила тока, напряжение, импульс и температура, но и содержанием комплексообразователей и поверхностно-активных веществ (ПАВ) в электролите. Электрокристаллизация нанобъектов в основном состоит из двух ступеней: нуклеации и роста. ПАВ воздействуют на нуклеацию напрямую, адсорбируясь на поверхности активных центров, повышают перенапряжение и вызывают зарождение новых активных центров, а также косвенно препятствуют росту кристаллов [3-6].

Известны публикации о воздействии органических добавок на электронуклеацию меди на различных электродах [7-10]. В работе Qibao Zhang и сотрудников показано, что в кислом растворе сульфата меди добавление гидросульфата тетраэтиламмония или гидросульфата тетрабутиламмония приводит к изменению типа трехмерной нуклеации от мгновенной на прогрессивную и оказывает существенное влияние на кристаллографическую ориентацию, увеличивая количество кристаллов с ориентацией (220) [11].

Воздействие на электролиз меди индивидуальных ПАВ и синергетическое действие их в сочетании с другими ПАВ или анионами показано в ряде работ [12-14]. В присутствии ПАВ в растворе образуются самоорганизующиеся

поверхностные слои, и адсорбция молекул на границе раздела фаз протекает по определенным закономерностям. Так, соадсорбция комплексов анионного полиэлектролита (карбоксиметилцеллюлозы) и катионных ПАВ (четвертичные аммониевые соединения) на границе раздела воздух-вода вызывает синергетическое явление – в смеси ПАВ наблюдается меньшее поверхностное натяжение, чем для индивидуальных компонентов той же концентрации. Толщина образующегося адсорбированного монослоя остается постоянной до тех пор, пока не будет достигнута некоторая предельная концентрация, выше которой монослой становится намного толще, что предполагает адсорбцию агрегатов из раствора, которые являются более гидрофобными из-за нейтрализации заряда [15, 16].

Карбоксилметилцеллюлоза (КМЦ), целлюлозогликолевая кислота, в которой карбоксилметильная группа соединяется гидроксильными группами глюкозных мономеров и относится к полисахаридам. Так как кислота слабая, то в средах сильных минеральных кислот она находится в молекулярном состоянии. Известно довольно много исследований об использовании КМЦ и ее производных при получении наночастиц металлов [17], приготовлении их суспензий [18]. Кроме того, она используется как антикоррозионный ингибитор для меди, цинка, стали и ряда других сплавов [19,20]. Из-за высокой клеящей способности ее используют в качестве регулятора вязкости в промышленности, связующего для анодных и катодных материалов химических источников тока, как добавку, тормозящую выделение водорода и препятствующую дендритообразованию [21]. Основные преимущества этого ПАВ – это безопасность для живых организмов, простота и экологичность производства. Другая исследованная в работе добавка – ДЦУ, представляющая собой продукт взаимодействия дициандиамида с формалином в среде уксусной кислоты, состоит из звеньев N-(уреидоиминометил)-полиметиленимина и является из-

вестным закрепителем текстильных красителей (ГОСТ 6858-78), а также применяется как катионоактивное вещество, ингибирующее электровосстановление меди вследствие комплексообразования.

В работе было исследовано влияние на электровосстановление ионов меди как индивидуальных КМЦ и ДЦУ, так и их смесей.

2. Эксперимент

Электрохимические исследования выполнялись при комнатной температуре ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) в трехэлектродной ячейке с неразделённым катодным и анодным пространством. В качестве рабочего электрода использованы дисковый стеклоглеродный или медный электрод с рабочей площадью $0,096 \text{ см}^2$ и $0,071 \text{ см}^2$, соответственно. Вспомогательным электродом служил платиновый электрод в виде пластины площадью 3 см^2 , в качестве электрода сравнения использовали медный электрод сравнения Cu/Cu^{2+} , который представляет из себя проволоку из чистой меди марки М00к, погруженную в рабочий раствор, но без ПАВ, находящийся в стеклянной трубке, соединяющейся с исследуемым раствором через перегородку из пористого стекла [22,23]. Все значения потенциалов в работе приведены относительно этого электрода сравнения. Перед каждым экспериментом поверхность рабочего электрода зачищали механически, обезжиривали спиртом, затем выдерживали в ультразвуковой ванне, заполненной дистиллированной водой. Все использованные реактивы были марки «х.ч.» и не подвергались дополнительной очистке. Растворы готовили на бидистиллированной воде, рабочие растворы были использованы без продувки инертным газом. Электрохимические измерения выполня-

лись с помощью потенциостата Autolab PGSTAT302N, управляемого через интерфейс NOVA 1.11.

3. Результаты и обсуждение

Исследование влияния ПАВ на электрохимическое поведение меди выполнено в основном на стеклоглеродном электроде в водном растворе $10^{-2} \text{ M CuSO}_4 + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при различном содержании КМЦ и ДЦУ.

ДЦУ образует комплексы с ионами меди, при этом раствор остается прозрачным при довольно высоких концентрациях. КМЦ при повышенных концентрациях из-за дегидратирующего действия ионов меди коагулирует и выпадает в осадок. Такое же явление наблюдается и при совместном присутствии ДЦУ и КМЦ в растворе при их повышенном содержании. Поэтому были выбраны концентрации для ДЦУ - $5 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$ и для КМЦ - $5 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$, а для смеси ПАВ - $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/л ДЦУ} + 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/л КМЦ}$. Цикловольтамперометрические измерения выполнены при скорости развертки потенциала 20 мВ/с .

Катодный пик на цикловольтамперограмме в $10^{-2} \text{ M CuSO}_4 + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при добавлении ПАВ сдвигается в отрицательную область потенциалов. Так, если при добавлении ДЦУ сдвиг составил 10 мВ и высота пика катодного тока снизилась от $1,43 \text{ мА/см}^2$ до $1,27 \text{ мА/см}^2$, то при добавлении КМЦ сдвиг потенциала пика составил 20 мВ , а высота пика несколько увеличилась ($1,48 \text{ мА/см}^2$). Для смеси ПАВ сдвиг потенциала пика тока составил 15 мВ , а высота пика увеличилась до $1,47 \text{ мА/см}^2$. Для всех растворов с ПАВ наблюдается увеличение поляризации выделения водорода (рисунок 1).

Таким образом, в случае с ДЦУ можно говорить о торможении электровосстановления меди на

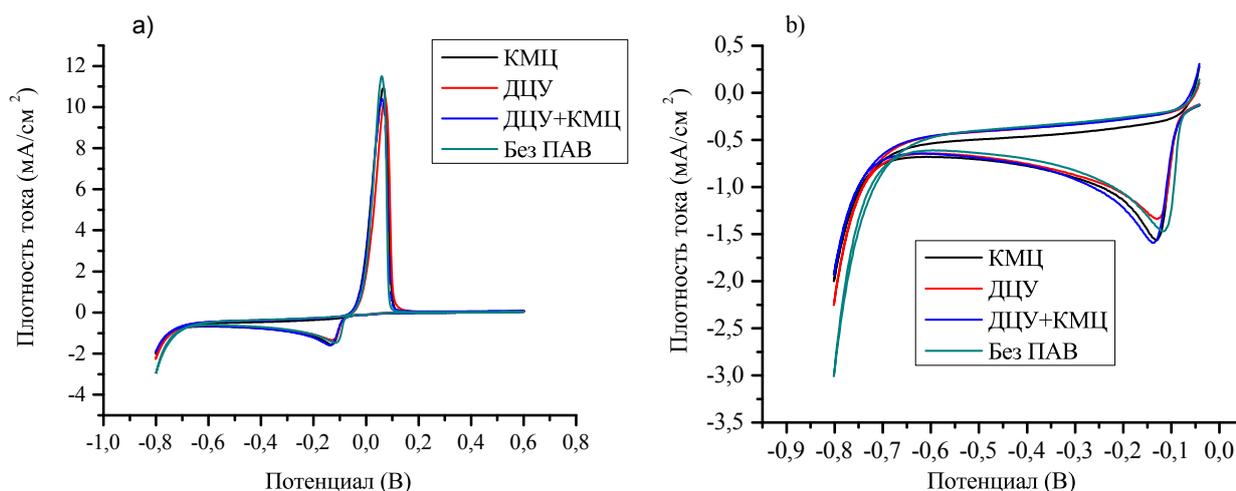


Рисунок 1 – Цикловольтамперограммы меди на стеклоглеродном электроде в растворе $10^{-2} \text{ M CuSO}_4 + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при скорости развертки потенциала 20 мВ/с : а – полная цикловольтамперограмма; б – реплика вольтамперограммы в катодной области потенциалов

стеклоуглеродном электроде из-за адсорбции ДЦУ и его комплексов с медью, разряд которых затруднен.

В растворе с добавкой КМЦ увеличение высоты тока, по-видимому, обусловлено образованием более рыхлого адсорбционного слоя из-за электронейтральности молекул КМЦ. Возрастание высоты пика указывает на ускорение кристаллизации. Добавление смешанной добавки ДЦУ+КМЦ демонстрирует характер, похожий на процесс в присутствии КМЦ. Отметим, что в смешанной добавке содержание и ДЦУ, и КМЦ в растворе вдвое ниже, чем в рассмотренных, с наличием только индивидуальных ПАВ. Подобное ускорение скорости осаждения меди наблюдалось в присутствии других ПАВ [11,13]. Таким образом, представляет интерес процесс комбинирования малых количеств этих добавок для управления свойствами получаемых осадков.

Были выполнены потенциодинамические измерения с линейной разверткой потенциала со скоростью 1 мВ/с, в качестве рабочего электрода использован медный электрод (рисунок 2). Результаты потенциодинамических измерений согласуются с цикловольтамперометрическими данными (рисунок 1).

Полученные тафелевские кривые прямолинейны лишь на небольшом участке вблизи стационарного потенциала и, следовательно, в катодной области потенциалов, где не наблюдается зависимости тока от потенциала электрода, скоростьюопределяющей стадией является массоперенос. Соответствующие кривые демонстрируют, что КМЦ, адсорбируясь на поверхности электрода, понижает как катодный, так и анодный токи, т.е. оказывает ингибирующее действие в исследованной области потенциалов. Такое действие сохраняется и для смешанной добавки (рисунок 2).

Хроноамперометрия широко используется как эффективный метод исследования процесса

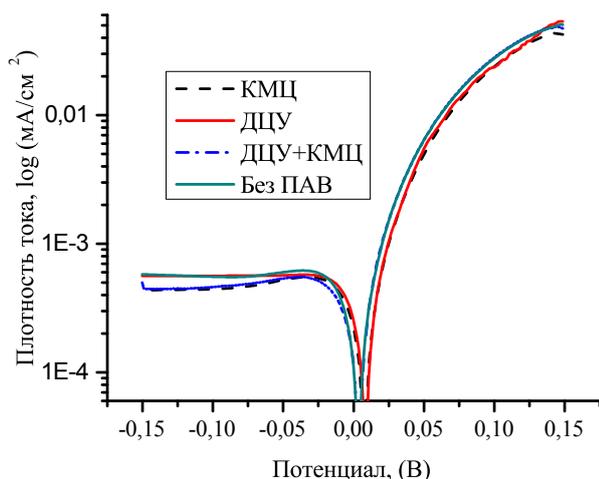


Рисунок 2 — Тафелевские кривые для растворов с различными добавками органических поверхностно-активных веществ на медном электроде

электрокристаллизации. В этом методе при подаче напряжения на электрод сначала происходит зарядка двойного электрического слоя, а затем начинается нуклеация на активных центрах. На этих центрах возникает полусферический диффузионный поток, с течением времени эти полусферы перекрываются, на хроноамперограмме это отражается пиком тока. Далее диффузия носит планарный характер, и ток постепенно снижается.

Для интерпретации процесса нуклеации используются разные способы математического моделирования, из них самый простой и наиболее часто используемый, метод Шарифкера-Хиллса, был удачно применен для моделирования нуклеации меди [23,24]. В соответствии с этой моделью нуклеация делится на два вида: мгновенную и прогрессивную. При механизме мгновенной нуклеации все зародыши новой фазы возникают за относительно короткий промежуток времени по сравнению со всем временем процесса нуклеации, а при прогрессивной – центры быстро разрастаются, процесс продолжается в течение всей кристаллизации на фоне роста ранее образовавшихся зародышей.

Математические модели мгновенной и прогрессивной нуклеации представлены уравнениями (1) и (2) [25]:

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1,9542}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[-1,2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2, \quad (1)$$

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1,2254}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[-2,3367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2, \quad (2)$$

где i_m и t_m соответствуют значениям пика тока и времени. В уравнении (2) учтена поверхностная диффузия адатомов.

На графиках, приведенных ниже, зависимости «ток-время» для мгновенного и прогрессивного механизма представлены соответственно точечными и прерывистыми линиями.

В нашем исследовании на основании данных цикловольтамперометрических измерений были выбраны значения потенциалов поляризации -0,09 В, -0,115 В и -0,30 В. Характер изменения тока на хроноамперограммах соответствует трехмерной (3D) многоступенчатой нуклеации при диффузионном контроле (рисунок 3). При увеличении значения задаваемого потенциала укорачивается время формирования пика.

Присутствие ПАВ вызывает изменение времени появления пика тока. Если в отсутствие ПАВ при потенциале поляризации, равном -0,09 В отн. Cu/Cu^{2+} , пик тока появлялся при 1 с, то после добавления ПАВ время появления пика тока изменяется от 3,5 до 4,5 с, при этом значение величины тока пика понижается от 1,12 $\text{мА}/\text{см}^2$ до 0,68 $\text{мА}/\text{см}^2$. Повышение значения потенциала поляризации приводит к нивелированию этого явления (рисунок 4). Проверка математической модели на соответствие экспериментальным данным проводилась путем построения зависимостей $j^2/j_m^2 = F(t/t_m)$.

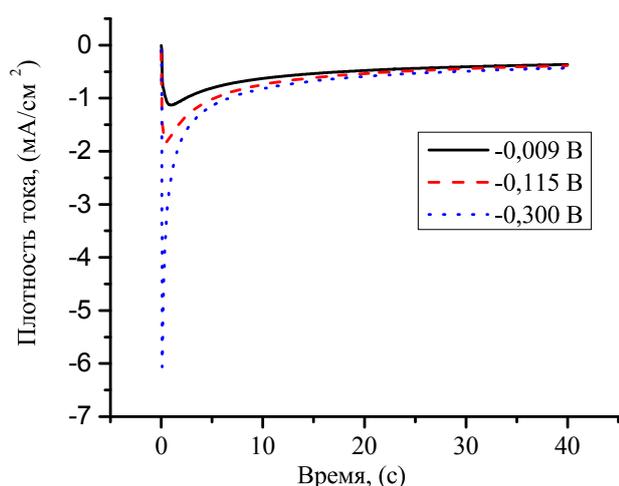


Рисунок 3 – Хроноамперограммы на стеклоглеродном электроде в растворе 10^{-2} M CuSO_4 + 0,5 M H_2SO_4

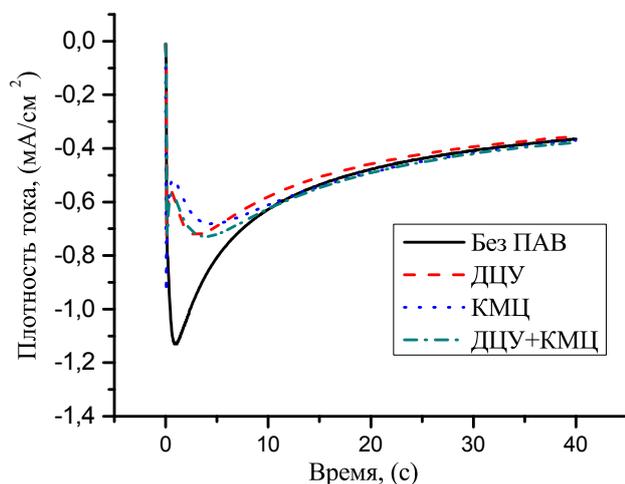


Рисунок 4 – Хроноамперограммы на стеклоглеродном электроде в растворе 10^{-2} M CuSO_4 + 0,5 M H_2SO_4 в присутствии ПАВ. Значение заданного потенциала -0,09 В отн. Cu/Cu^{2+}

Из графиков расчетных зависимостей j^2/j_m^2 от t/t_m следует, что экспериментальные данные соответствуют математической модели, описывающей механизм мгновенной нуклеации (рисунок 5), и этот механизм сохраняется для значений потенциалов -0,115 В и -0,30 В. На представленных графиках экспериментальная кривая расположена выше теоретически рассчитанных, такая картина часто встречается у различных авторов, как и различные объяснения этого явления. По нашему мнению, наиболее приемлимым является предположение, данное Grujić D. и Pesic B. о том, что модельные уравнения даны для идеального сферического зародыша, тогда как медь образует пирамидальные формы [23].

Модель Шарифкера-Хилла позволяет определить плотность распределения зародышей, подставляя соответствующие значения i_m и t_m в следующее уравнение [23]:

$$N_0 = 0,065 \left(\frac{1}{8\pi c_0 V_m} \right)^{1/2} \left(\frac{n F c_0}{i_{max} t_{max}} \right)^2, \quad (3)$$

здесь n – число электронов, участвующих в процессе, F – постоянная Фарадея, c_0 – объемная концентрация меди в растворе, V_m – молярный объем, i_m и t_m , значения величины пика тока и времени, соответственно.

Значения величин плотности распределения зародышей (ПРЗ), рассчитанные по уравнению (3) из данных, полученных для заданных значений потенциалов, представлены в таблице 1. Со сдвигом значения потенциала в более отрицательную область ПРЗ для чистого раствора повышается при -0,30 В и затем вновь снижается, тогда как в растворах с ПАВ наблюдается увеличение ПРЗ со сдвигом в катодную область. Поскольку количество осажденной меди одинаково, то по видимому размер зародышей уменьшается.

Таблица 1 – Вычисленные значения плотности распределения зародышей, образовавшихся при разных поляризационных потенциалах отн. Cu/Cu^{2+}

ПАВ	Плотность распределения зародышей, см^{-2}		
	-0,09 В	-0,115 В	-0,30 В
Чистый раствор	$4,49 \cdot 10^6$	$3,97 \cdot 10^7$	$9,91 \cdot 10^6$
ДЦУ	$1,18 \cdot 10^6$	$1,36 \cdot 10^7$	$2,713 \cdot 10^7$
КМЦ	$6,21 \cdot 10^5$	$6,87 \cdot 10^6$	$1,55 \cdot 10^7$
ДЦУ+КМЦ	$7,44 \cdot 10^5$	$7,32 \cdot 10^6$	$1,66 \cdot 10^7$

При потенциале осаждения -0,09 В, который на ЦВА расположен в области до пика (рис. 1b), добавление ПАВ существенно тормозит образование центров кристаллизации, понижая ПРЗ новой фазы по поверхности электрода, для ДЦУ в 3,8 раза, а для КМЦ и смешанной добавки, соответственно, в 7,2 и 6 раз. Потенциал -0,115 В расположен на пике ЦВА для чистого раствора, но для растворов с добавлением ПАВ потенциал -0,30 В соответствует точке на восходящей ветви ЦВА, поскольку поляризационная кривая смещена к более отрицательным значениям. Для чистого раствора ПРЗ при потенциалах осаждения -0,09 В и -0,115 В выше таковых для всех растворов с ПАВ. Совершенно иная картина при -0,30 В (на нисходящей ветке ЦВА), здесь ПРЗ для чистого электрода ниже, чем для растворов с ПАВ, а для растворов с ДЦУ превышает остальные. Таким образом, при потенциалах осаждения, соответствующих областям до пикового тока соответствующих ЦВА (здесь все еще смешанная кинетика электроосаждения), число образующихся зародышей больше для чистого раствора, но при потенциалах спада

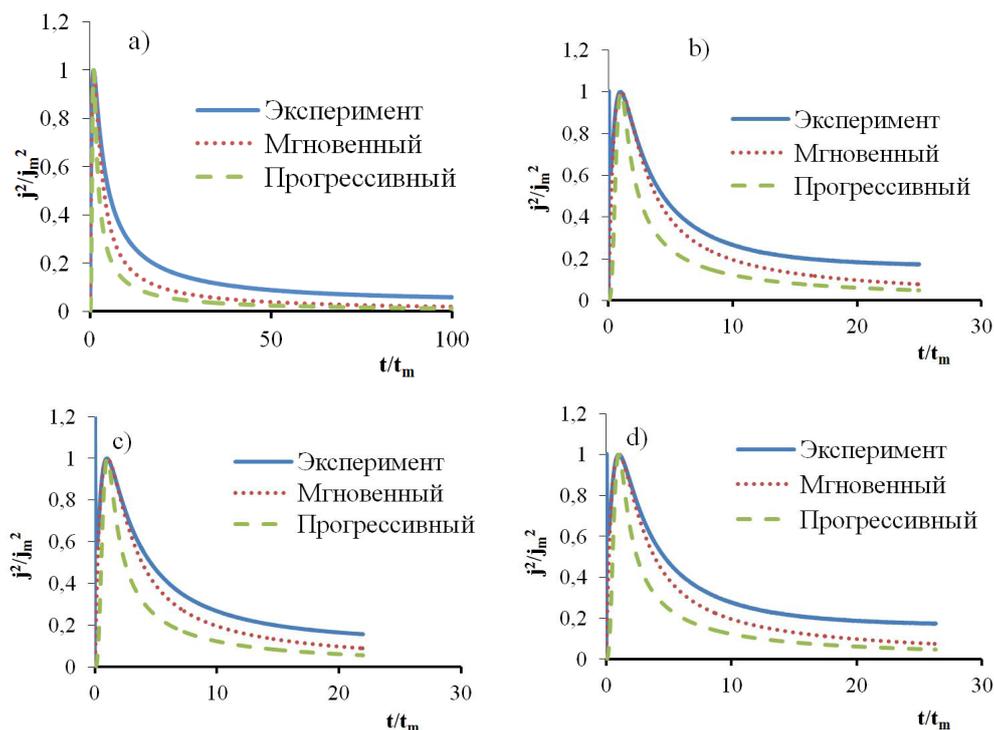


Рисунок 5 – Зависимости j^2/j_m^2 от t/t_m для математических моделей мгновенного и прогрессивного механизма нуклеации, рассчитанные по уравнениям (1) и (2) и экспериментальные данные для потенциала -0,09 В а) без ПАВ б) ДЦУ в) КМЦ д) ДЦУ+КМЦ

тока, где имеет место диффузионный режим ПРЗ, выше для растворов с ПАВ. Наиболее сильное действие тут оказывает добавка ДЦУ. В случае смешанных добавок значения ПРЗ близки к таковым с КМЦ, что, очевидно, указывает на преимущественную адсорбцию КМЦ, тогда как ДЦУ в виде комплексов с ионами меди находится ближе к приэлектродной области.

4. Заключение

В работе изучено влияние добавок КМЦ и ДЦУ на электрокристаллизацию меди методами цикловольтамперометрии и хроноамперометрии. Полученные результаты указывают, что электрокристаллизация меди в серноокислом растворе протекает по механизму мгновенной трехмерной нуклеации при диффузионном контроле. Добавление ПАВ влияет на механизм разряда-ионизации ионов меди, сдвигая потенциал восстановления к более отрицательным значениям. Показано, что ДЦУ понижает максимум катодного тока, тогда как КМЦ повышает его.

При потенциалах осаждения, соответствующих областям до пикового тока соответствующих ЦВА (здесь все еще смешанная кинетика электроосаждения) число образующихся зародышей больше для чистого раствора, но при потенциалах спада тока, где имеет место диффузионный режим, ПРЗ выше для растворов с ПАВ. Наиболее сильное действие тут оказывает добавка ДЦУ. В случае смешанных добавок значения ПРЗ близки к таковым с КМЦ, что, очевидно, указывает на преимущественную адсорбцию КМЦ, тогда как ДЦУ в виде комплексов с ионами меди находится ближе к приэлектродной области.

Результаты исследований представляют интерес и требуют дальнейшего расширенного исследования механизма для определения влияния КМЦ и ДЦУ, а также механизма их взаимодействия на морфологию образующихся осадков.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта №217 "Разработка научных основ электрорафинирования металлов в присутствии ПАВ" Программы №0115РК02488 МОН РК "Фундаментальные основы процессов, базирующихся на электрохимических превращениях".

Список литературы

- 1 Sáez V., Graves J., Paniwnyk L. & Mason T. J. copper electrocrystallization on titanium electrodes: Controlled growth of copper nuclei using a potential step technique // *Physics Procedia*. – 2010. – Vol. 3. – P. 111-115.
- 2 Bosch-Navarro C., Rourke J. P. & Wilson N. R. Controlled electrochemical and electroless deposition of noble metal nanoparticles on graphene // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6, Is. 77. – P. 73790-73796.
- 3 Tamilvanan A., Balamurugan K., Ponappa K., Madhan Kumar B. Using response surface methodology in synthesis of ultrafine copper nanoparticles by electrolysis // *International Journal of Nanoscience*. – 2016. – Vol. 14. – ID. 1650001.
- 4 Sekar R. Structural and morphological characteristics of nanocrystalline copper electrodeposits from acid sulphate electrolytes // *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*. – 2015. – Vol. 93, Is. 5. – P. 255-261.
- 5 Łukomska A., Plewka A. & Łos P. Shape and size controlled fabrication of copper nanopowders from industrial electrolytes by pulse electrodeposition // *Journal of Electroanalytical Chemistry* – 2009. – Vol. 637, Is. 1-2. – P. 50-54.
- 6 Peykova M., Michailova E. & Milchev A. Galvanostatic studies of the nucleation and growth kinetics of copper in the presence of surfactants // *Electrochimica Acta*. – 1995. – Vol. 40, Is. 16. – P. 2595-2601.
- 7 Muresan L. The effect of some organic additives upon copper electrowinning from sulphate electrolytes // *Hydrometallurgy*. – 2000. – Vol. 54, Is. 2-3. – P. 161-169.
- 8 Bolzán A. E. Electrodeposition of copper on glassy carbon electrodes in the presence of picolinic acid // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 113. – P. 706-718.
- 9 Mentar L., Khelladi M. R., Azizi A. & Kahoul A. Influence of organic additives on electrodeposition of Co – Cu alloys from sulphate bath // *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*. – 2012. – Vol. 90, Is. 2. – P. 98-104.
- 10 Sun M. & Keefe T. J. O. The Effect of Additives on the Nucleation and Growth of Copper onto Stainless Steel Cathodes // *Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy*. – 1992. – Vol. 23, Is. 5. – P. 591-599.
- 11 Zhang Q., Yu X. & Hua Y. The effect of quaternary ammonium-based ionic liquids on copper electrodeposition from acidic sulfate electrolyte // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2015. – Vol. 45, Is. 1. – P. 79-86.
- 12 Jovic V. D., Jovic B. M., Eis A. Copper electrodeposition from a copper acid baths in the presence of PEG and NaCl // *Journal of the Serbian Chemical Society*. – 2001. – Vol. 66, Is. 11-12. – P. 935-952.
- 13 Bonou L., Eyraud M., Denoyel R. & Massiani Y. Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution : direct current study supported by non-electrochemical measurements // *Electrochimica Acta*. – 2002. – Vol. 47. – P. 4139-414.
- 14 Akpanbayev R.S., Mishra B., Baikonurova A.O., Ussoltseva G.A. Features of the electrolytic copper powder deposition in the presence of polyols // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2013. – Vol. 8. – P. 3150-3159.
- 15 Bergström M. Synergistic effects in mixtures of an anionic and a cationic surfactant // *Langmuir*. – 2001. – Vol. 17, Is 4. – P. 993-998.
- 16 Trabelsi S., Langevin D. & Sud P. Co-adsorption of Carboxymethyl-Cellulose and Cationic Surfactants at the Air - Water Interface // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23, Is. 3. – P. 1248-1252.
- 17 Hebeish A.A., El-Rafie M.H., Abdel-Mohdy F.A., Abdel-Halim E.S., Emam H.E. Carboxymethyl cellulose for green synthesis and stabilization of silver nanoparticles // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. – Vol. 82, Is. 3. – P. 933-941.
- 18 He F., Zhao D. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers // *Environmental Science & Technology*. – 2007. – Vol. 41, Is. 17. – P. 6216-6221.
- 19 Li M., Xu Q., Han J., Yun H. & Min Y. Inhibition action and adsorption behavior of green inhibitor sodium carboxymethyl cellulose on copper // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2015. – Vol. 10. – P. 9028-9041.
- 20 Bayol E., Gurten A. A. & Dursun, M. Adsorption behavior and inhibition corrosion effect of sodium carboxymethyl cellulose on mild steel in acidic medium // *Acta Physico-Chimica Sinica*. – 2008. – Vol. 24, Is. 12. – P. 2236-2242.
- 21 Yang C. Zhang Z., Tian Z., Zhang K., Li J., Lai Y. Effects of Carboxymethyl Cellulose on the Electrochemical Characteristics and Dendrite Growth of Zinc in Alkaline Solution // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2016. – Vol. 163, Is. 9. – P. 1836-1840.
- 22 Stern H. A. G., Sadoway D. R. & Tester J. W. Copper sulfate reference electrode // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2011. – Vol. 659, Is. 2. – P. 143-150.
- 23 Grujicic D. & Pesic B. Electrodeposition of copper : the nucleation mechanisms // *Electrochimica Acta*. – 2002. – Vol. 47, Is. 18. – P. 2901-2912.
- 24 Wu S., Yin Z., He Q., Lu G., Yan Q., Zhang H. Nucleation mechanism of electrochemical deposition of cu on reduced graphene oxide electrodes // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – Vol. 115. – P. 15973-15979.
- 25 Scharifker B., Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation // *Electrochimica Acta*. – 1983. – Vol. 28, Is. 7. – P. 879-889.

References

- 1 Sáez V, Graves J, Paniwnyk L, Mason TJ (2010) *Phys Procedia* 3:111-115. <http://doi.org/10.1016/j.phpro.2010.01.016>
- 2 Bosch-Navarro C, Rourke JP, Wilson NR (2016) *RSC Advances* 6:73790-73796. <http://doi.org/10.1039/C6RA14836K>
- 3 Tamilvanan A, Nadu T, Kumar BM, Technology T, Nadu T, Nadu T (2016) *Int J Nanosci* 14:1650001. <http://doi.org/10.1142/S0219581X16500010>
- 4 Sekar R (2016) *The International Journal of Surface Engineering and Coatings* 93:255-261. <http://doi.org/10.1080/00202967.2015.1114726>
- 5 Lukomska A, Plewka A, Los P (2009) *J Electroanal Chem* 637:50-54. <http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.09.029>
- 6 Peykova M, Michailova E, Stoychev D, Milchev A (1995) *Electrochim Acta* 40:2595-2601. [http://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00241-6](http://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00241-6)
- 7 Muresan L, Varvara S, Maurin G, Dorneanu S (2000) *Hydrometallurgy* 54:161-169. [http://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00063-8](http://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00063-8)
- 8 Bolzán AE (2013) *Electrochim Acta* 113:706-718. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.132>
- 9 Mentar L, Khelladi MR, Azizi A, Kahoul A (2012) *The International Journal of Surface Engineering and Coatings* 90:98-104. <http://doi.org/10.1179/0020296712Z.0000000008>
- 10 Sun M, Keefe TJO (1992) *Metall Trans B* 23:591-599. <http://doi.org/10.1007/BF02649719>
- 11 Zhang Q, Yu X, Hua Y, Xue W (2015) *J Appl Electrochem* 45:79-86. <http://doi.org/10.1007/s10800-014-0774-z>
- 12 Jović VD, Jović BM, Eis A (2001) *J Serb Chem Soc* 66:935-952.
- 13 Bonou L, Eyraud M, Denoyel R, Massiani Y (2002) *Electrochim Acta* 47:4139-4148. [http://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00356-0](http://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00356-0)
- 14 Akpanbayev RS, Mishra B, Baikonurova AO, Ussoltseva GA (2013) *Int J Electrochem Sci* 8:3150-3159.
- 15 Bergström LM, Bergström M (2001) *Langmuir* 17:993-998. <http://doi.org/10.1021/la000814t>
- 16 Trabelsi S, Langevin D (2007) *Langmuir* 23:1248-1252. <http://doi.org/10.1021/la062296d>
- 17 Hebeish AA, El-Rafie MH, Abdel-Mohdy FA, Abdel-Halim ES, Emam HE (2010) *Carbohydr Polym* 82:933-941. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.06.020>
- 18 He F, Zhao D (2007) *Environ Sci Technol* 41:6216-6221. <http://doi.org/10.1021/es0705543>
- 19 Li M, Xu Q, Han J, Yun H, Min Y (2015) *Int J Electrochem Sci* 10:9028-9041.
- 20 Bayol E, Gurten A, Dursun M, Kayakirilmaz K (2008) *Acta Phys-Chim Sin* 24:2236-2243. [http://doi.org/10.1016/S1872-1508\(08\)60085-6](http://doi.org/10.1016/S1872-1508(08)60085-6)
- 21 Yang C, Zhang Z, Tian Z, Zhang K, Li J, Lai Y (2016) *J Electrochem Soc* 163:A1836-A1840. <http://doi.org/10.1149/2.0101609jes>
- 22 Stern HAG, Sadoway DR, Tester JW (2011) *J Electroanal Chem* 659:143-150. <http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.05.014>
- 23 Grujicic D, Pesic B (2002) *Electrochim Acta* 47:2901-2912. [http://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00161-5](http://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00161-5)
- 24 Wu S, Yin Z, He Q, Lu G, Zhou X, Zhang H (2011) *J Mater Chem* 21:3467-3470. <http://doi.org/10.1039/C0JM02267E>
- 25 Scharifker B, Hills G (1983) *Electrochim Acta* 28:879-889. [http://doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85163-9](http://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85163-9)

Development of the technology for obtaining new hydrogel materials based on acrylic monomers

Nurabay N.D., Abutalip M.,
Rakhmetullayeva R.K., Mun G.A.*

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: grigoriy.mun@kaznu.kz

Smart water-soluble polymers and hydrogels are capable to reversibly react to insignificant changes of the medium properties (pH, temperature, ionic strength, a presence of some substances, illumination, electric field). The reacting of a system is visible to the naked eye (the formation of a new phase in a homogeneous solution, or compression of the hydrogel). The properties of such polymers and hydrogels are considered. For the first time, the stimuli-responsive polymeric hydrogels based on *N*-isopropylacrylamide (NIPAAМ), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) and acrylic acid (AA) have been synthesized by free initiation of radical copolymerization. The purpose of the research is to obtain stimuli-responsive cross-linked terpolymers based on *N*-isopropylacrylamide, 2-hydroxyethyl acrylate and acrylic acid and study their physicochemical properties. The physicochemical methods such as scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, gravimetry, cathetometric and thermogravimetric analyses were used in this study. To determine the thermal and pH – sensitivity of the modified copolymer, the effect of temperature on the NIPAAМ-HEA-AA nets (in different pH media) was studied. They are characterized by a thermally induced collapse and a dependence on a medium pH. The interaction of copolymers with drugs such as lincomycin and gentamicin was studied for using the new copolymers as a drug carrier. To study the antibacterial properties and the transportation of physiologically active substances of hydrogel, the elimination of specially prepared bacteria by hydrogels with various medicinal ingredients were conducted.

Keywords: 2-hydroxyethyl acrylate; *N*-isopropylacrylamide; acrylic acid; hydrogen bond; gentamicin; lincomycin; hydrophobic interaction.

Разработка технологии получения новых гидрогелевых материалов на основе акриловых мономеров

Нұрабай Н.Д., Абуталип М.,
Рахметұллаева Р.Қ., Мун Г.А.*

Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: grigoriy.mun@kaznu.kz

Умные водорастворимые полимеры и гидрогели способны обратимо реагировать на незначительные изменения свойств среды (рН, температура, ионная сила, присутствие определенных веществ, освещенность, электрическое поле), причем реакция системы легко видна невооруженным глазом (образование новой фазы в гомогенном до этого растворе, резкое набухание или сжатие гидрогеля). Свойства подобных полимеров и гидрогелей были рассмотрены в работе. Впервые были получены стимулчувствительные полимерные гидрогели на основе *N*-изопропилакриламида (НИПААМ), 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) и акриловой кислоты (АК) методом вещественного инициирования радикальной сополимеризации. Целью данной работы является получение стимулчувствительных сшитых терполимеров на основе *N*-изопропилакриламида, 2-гидроксиэтилакрилата и акриловой кислоты, изучение их физико-химических свойств. В качестве основных физико-химических методов исследования в работе использованы: сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК спектроскопия, гравиметрия, катетометрические, термогравиметрические анализы. Для определения термо- и рН- чувствительности модифицированного сополимера изучалось влияние температуры на сетки НИПААМ-ГЭА-АК (в разных средах рН). Было определено, что для них характерны термоиндуцированный коллапс и зависимость от рН среды. Исследовано их взаимодействие с лекарственными веществами, такими как линкомицин и гентамицин, для использования новых сополимеров в качестве носителя лекарственного средства. С целью исследования антибактериальной способности и транспортизации физиологически активных веществ гидрогеля, были проведены испытания для устранения специально подготовленных бактерий гидрогелями с различными лекарственными ингредиентами.

Ключевые слова: 2-гидроксиэтилакрилат; *N*-изопропилакриламид; акриловая кислота; водородные связи; гентамицин; линкомицин; гидрофобные взаимодействия.

Акрил мономерлері негізіндегі жаңа гидрогельді материалдарды алу технологиясын жасау

Нұрабай Н.Д., Әбутәліп М.,
Рахметұллаева Р.Қ., Мун Г.А.*

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: grigoriy.mun@kaznu.kz

Суда еритін «ақылды» полимерлер мен гидрогельдердің ішінде ортаның аздаған өзгерістеріне (рН, температура, иондық күш, арнайы қосылған заттар, жарық, электр өрісі) жауап беретін гидрогельдерді айтамыз және жүйедегі өзгерістерді қалыпты жағдайда да байқауға болады (бастапқы гомогенді ерітіндіде жаңа фазаның түзілуі, кенеттен ісіну немесе гидрогельдің сығылуы). Жұмыста осындай полимер мен гидрогелдің қасиеттері қарастырылды. Заттық иницирленген радикалды сополимерлеу әдісімен, алғаш рет *N*-изо-пропилакриламид (НИПААМ), 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) және акрил қышқылы (АК) негізіндегі стимулсезімтал полимерлі гидрогельдер алынды. Жұмыстың мақсаты – *N*-изопропилакриламид, 2-гидроксиэтилакрилат және акрил қышқылы негізіндегі стимулсезімтал торлы терполимерлерді алу, олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу. Жұмыста зерттеудің негізгі физика-химиялық әдістері ретінде сканерлеуші электронды микроскопия, дифференциалды сканерлеуші калориметр әдісі, ИҚ-спектроскопия, гравиметрия, катетометрлік, термогравиметриялық талдаулар қолданылды. Модифицирленген сополимердің термо- және рН-сезімталдығын анықтау мақсатында, алынған жаңа НИПААМ-ГЭА-АК торларына (әр түрлі рН ортада) температураның әсері зерттелген. Оларға термоиндуцирлік коллапстың тән екені және ортаның рН-на тәуелділігі анықталды. Олардың гентамицин және линкомицин сияқты дәрілік заттармен әрекеттесуі зерттелді. Жұмыстың практикалық маңыздылығы, жаңа сополимерлерді дәрілік затты тасымалдаушы ретінде қолдану. Гельдердің физиологиялық белсенді заттарды тасымалдау және бактерияға қарсы қабілетін зерттеу мақсатында құрамында табиғаты әр түрлі дәрілік затты бар гидрогельдердің арнаулы дайындалған бактерияларды жою сынақтары жүргізілді.

Түйін сөздер: 2-гидроксиэтилакрилат; *N*-изопропилакриламид; акрил қышқылы; сүтекті байланыс; гентамицин; линкомицин; гидрофобты әрекеттесулер.



Development of the technology for obtaining new hydrogel materials based on acrylic monomers

Nurabay N.D., Abutalip M., Rakhmetullayeva R.K., Mun G.A.*

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: grigoriy.mun@kaznu.kz

1. Introduction

In recent years, so-called “smart materials” (smart or intelligent materials) attract much attention of researchers. Under this name, materials that can react to small changes in the external environment in a preprogrammed manner are combined [1]. Among the water-soluble polymers and hydrogels, “intelligent” systems can be named that react reversibly to small changes in the properties of the medium (pH, temperature, ionic strength, the presence of certain substances, light, electric field), the response of the system being easily visible to the naked eye (the formation of a new phase in a solution homogenous before this, a sharp swelling or contraction of the hydrogel). Among synthetic polymers, the polymer systems based on *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm) having characterized by the lowest critical dissolution temperature (LCDT) in water are characterized by thermal sensitivity [2]. Homa- and copolymers of NIPAAm are readily prepared by radical polymerization in aqueous or organic solvents [3,4].

Of great interest to researchers are stimuli-sensitive hydrogels because of their successful application in various fields, from biomedicine and pharmaceuticals to industrial applications [5].

Poly-NIPAAm is soluble in acetone, formamide, dioxane, tetrahydrofuran, lower alcohols, cold water; it forms a separate phase at a temperature of about 32°C, and the LCDT is almost independent of the molecular weight (*M*) [4]. The solubility of poly-*N*-isopropylacrylamide (PNIPAAm) below 32°C is due to the availability of hydrophilic functional groups (> NH group), but the precipitation is higher than the temperature of the LCDT, indicating that the composition contains hydrophobic functional groups (isopropyl group) [6].

The relevance of the study is due to the fact that the copolymers obtained on the basis of NIPAAm-GEA-AA can be

used as a promising material in the preparation of a system of a drug substance separating agent or a macromolecular therapeutic system as a depot.

Objects of study are triple stimuli-responsive copolymer based on *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) and acrylic acid (AA).

The purpose of this work is to obtain the stimuli-responsive cross-linked terpolymers based on NIPAAm, HEA and AA and study of their physicochemical properties.

2. Experiment

Methods of investigation: IR spectroscopy (Satellite FTIR spectrophotometer, Mattson, USA) [7], free radical copolymerization [8], gravimetric measurements (ISO 9001 analytical scales, Sartorius, Germany), catethometric measurements (cathetometer V-630, Russia), thermogravimetry (TGA/SDTA851e, METTLER TOLEDO, Switzerland), differential scanning calorimetry (NETZSCH DSC200 PC model, Perkin elmer, USA); scanning electron microscopy (Carl-Ziess SMT, Germany).

Crosslinked copolymers based on NIPAAm-GEA-AA were synthesized by the method of radical copolymerization at a temperature of 333 K. Copolymerization was carried out in an ampoule made of molybdenum. For removing oxygen from the reaction mixture, which was in the ampoule for 20 min, it was blown with argon gas. As an initiator, ammonium persulfate was used, and bis-acrylamide was used as the cross-linking agent. The resulting gels were washed with distilled water for 20 days.

Thermal analysis is a complex of methods for determining the temperatures at which processes occur, accompanied by the release of heat (for example, crystallization from a liquid) or its absorption (e.g., melting, thermal dissociation). Thermal analysis makes it possible to determine the temperatures of phase transitions. Heating or cooling the object, measure its

temperature at small intervals; the measurement results are plotted graphically, plotting the time along the abscissa axis, and the temperature along the ordinate axis. The most common type of thermal analysis is differential thermal analysis (DTA)[9]. We used the method of thermal analysis, in which the change in the mass of the sample as a function of temperature is recorded. Thermogravimetric analysis was carried out using nitrogen gas at a stable atmospheric pressure at 30-900°C at the rate of 20°C/min.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) is a method used to study what happens to polymers upon heating. This method studies what we call phase transitions of the polymer. Phase transitions are the changes that occur in the polymer when it is heated. One example of a phase transition is the melting of a crystalline polymer. Glassification is also a phase transition. The glass transition temperature was determined using the DSC method.

Scanning electron microscopy is a method for analyzing the surface structure of a solid microobject by means of an electron microscope, consisting in viewing a reflected "electronic image." Scanning electron microscopy allows us to investigate not only the properties of the sample surface, but also to visualize, as well as to obtain information about the properties of subsurface structures buried down to several microns [10].

The reaction of complex formation of copolymers with drug substances was studied using turbidimetric titration (UV spectrophotometer, Shimadzu UV/VIS-2401 PC, Japan) at the wavelength of 400 nm. For this, the same concentrations of copolymer samples and aqueous solutions of medicinal substances were used.

The pH value of the solutions was determined on the Ion Meter 3345 (Jenway LTD., UK) to normalize the pH value in the used solutions of 0.1 n HCl and NaOH, as well as standard solution buffers.

In the course of the work, in order to study the properties of the thermal sensitivity of a polymeric network, polymers of a cylindrical shape with a uniform swelling, with a diameter of 5-7 mm and a height of 2-3 mm, they are placed in a heated cell with water and kept at a given temperature range.

To determine the degree of swelling of the pH of the dependent hydrogel, the weight of the polymer was determined in the time interval. The degree of swelling of the hydrogel was calculated by this formula:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (1)$$

where: α – the degree of swelling of the hydrogel; m – the mass of the swollen gel; m_0 – the mass of dry gel.

In order to study the antibacterial ability and the transportation of physiologically active substances of hydrogel, tests were conducted to eliminate specially prepared bacteria with hydrogels with various medicinal ingredients.

The activity of the samples was determined by the degree of disadaptation of the growth rate of *S. aureus* IMB 3316

antiseptic inactivation of microorganisms according to the European standard after antiseptic incubation (European Standard EN 1040, 1997). Hydrogels and samples with medicinal substances (lincomycin and gentamicin) were taken as a tablet.

3. Results and Discussion

To determine the physicochemical properties of a copolymer of the composition NIPAAM-GEA-AK, a thermogravimetric analysis method was carried out. In the composition of the copolymer, the greater number of units of acrylic acid, the more the intensity line changes. When the initial monomer mixture (IMM) of acrylic acid is 10% (1), then at a temperature of 337°C (87.95%) the copolymer loses its initial weight and completely decomposes. When the initial monomer of acrylic acid is 20% (2), then at a temperature of 341°C (88.028%) the copolymer loses its initial weight and completely decomposes. When the initial monomer of acrylic acid is 30% (3), then at a temperature of 349°C (86.335%) the copolymer loses its initial weight and completely decomposes (Figure 1).

The DSC method was performed at a temperature of 30-400°C and a rate of 20°C/min. If acrylic acid is 10% in the initial monomer, the glass transition temperature is 154.84°C (1). If the content of acrylic acid is 20%, $T_g=180.14^\circ\text{C}$ (2). And with 30% acrylic acid, $T_g=170.50^\circ\text{C}$ (3).

This means that with the increase in the percentage of acrylic acid, this copolymer is enriched with them (Figure 2).

The morphology of the obtained copolymer was studied by scanning electron microscopy. The surface layer of the polymer is shown in the Figure 3. The photo is given at 20 and 100 μm resolutions. When the mole fraction of acrylic acid in the initial monomeric mixture is 10% (Figure 3), then on the surface layer of the copolymer there are many pores, and they are bulky. This shows that the resulting copolymer is prone to swelling which confirms the above findings.

It is shown that in the acidic medium (pH 4) (Figure 4a), when the polymer is swollen in water, depending on the percentage of acrylic acid, the compression amplitude can be different. In the composition of IMM, if the volume of acrylic acid is 10%, then the compression amplitude decreases 6 times; at 20%, the compression amplitude decreases 9 times; at 30% the lowest compression amplitude was observed. When the volume of acrylic acid increases in a three-component composition, the distance of the cross-linking sites is very low, and this is due to the formation of a very dense cellular structure (Figure 4a).

It was found that at the lower molecular volume of acrylic acid (10%), the lower number of dissociated groups will be available. At 30%, it was determined that the carboxyl groups in the densest grid were only absorbed at the primary temperature (Fig. 4b, pH = 9, curve 3) in the initial temperature range (20-30°C) because of the ionization capacity of the carboxyl groups. And 20% is explained by the advantage of electrostatic discharge (Fig. 4b, pH = 9, curve 2).

To use the ternary system as the carrier of the drug substance, the interaction of the ternary system with drug substanc-

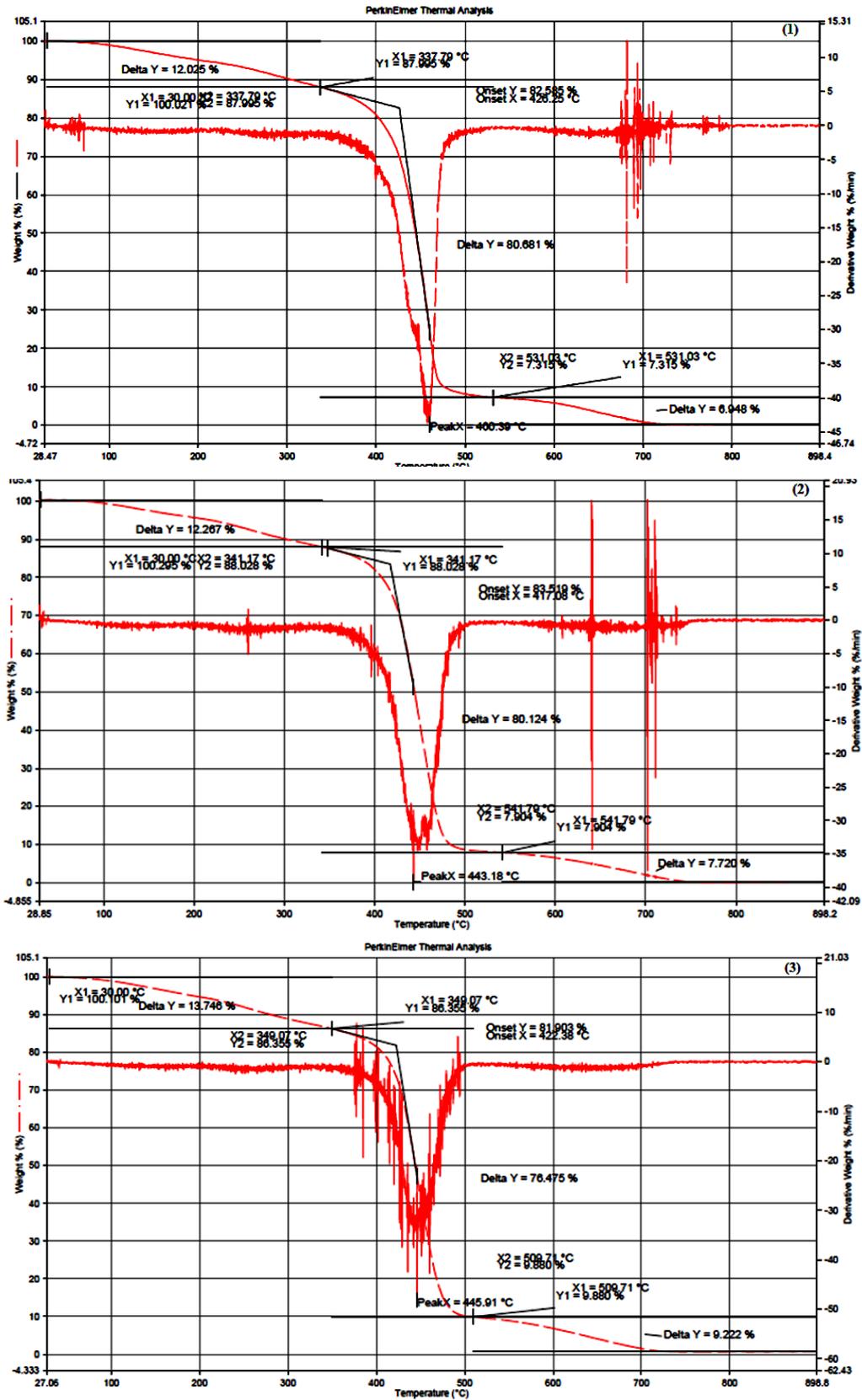
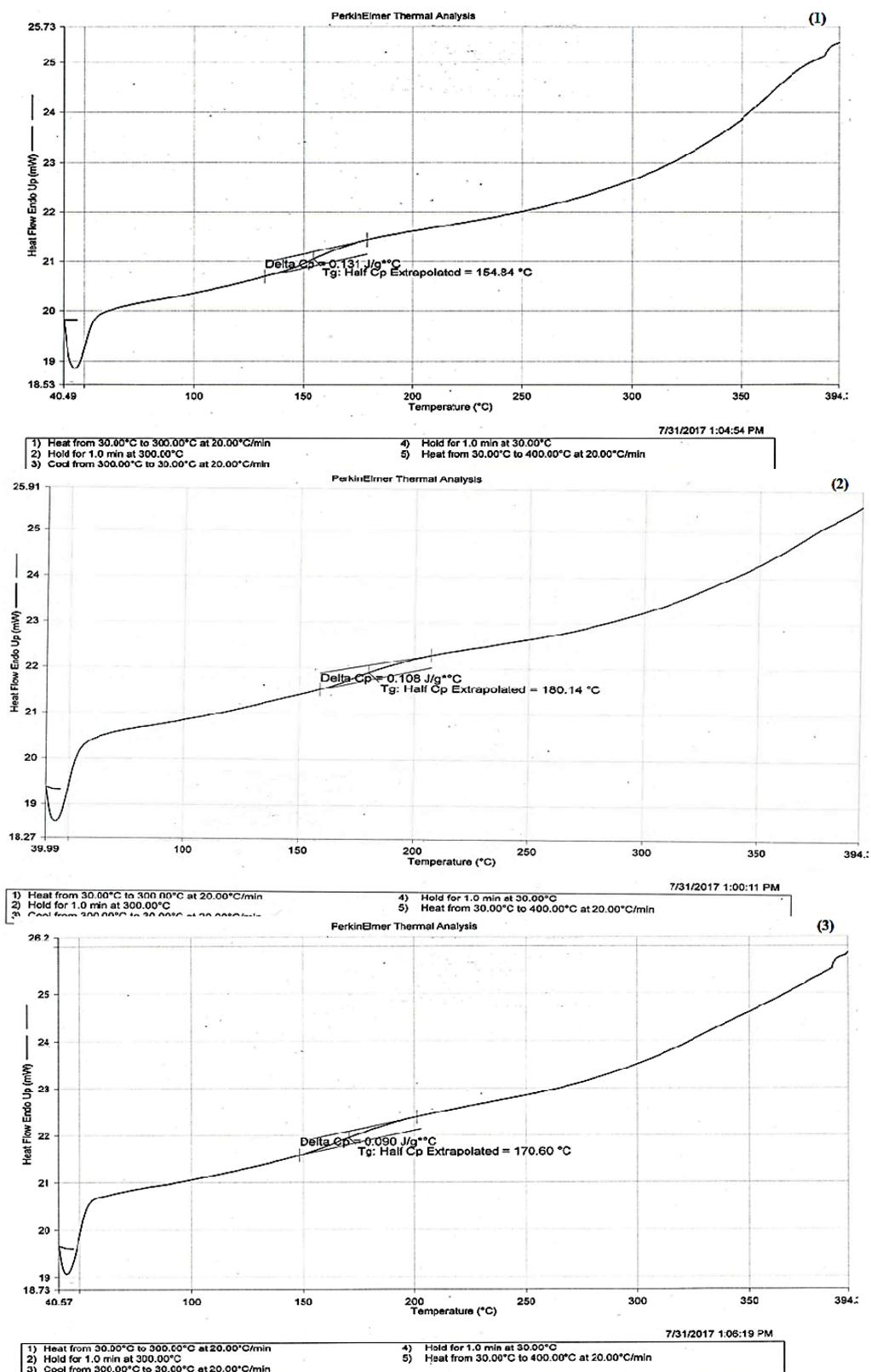
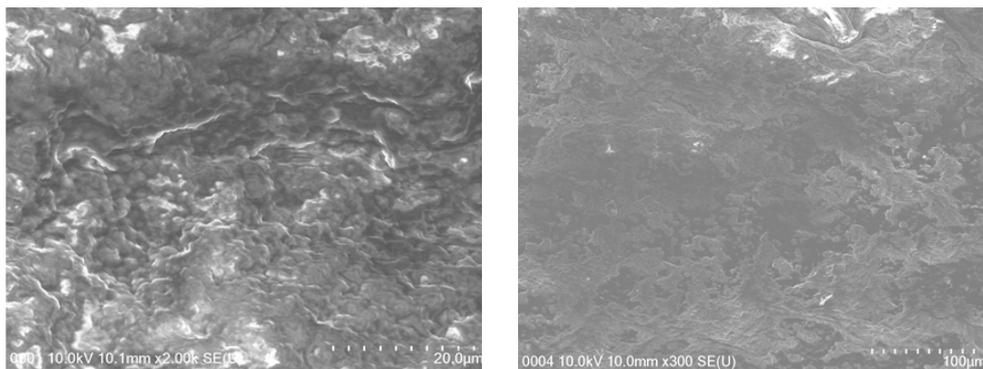


Figure 1 – Results of the thermogravimetric analysis of the copolymer NIPAAm-HEA-AA



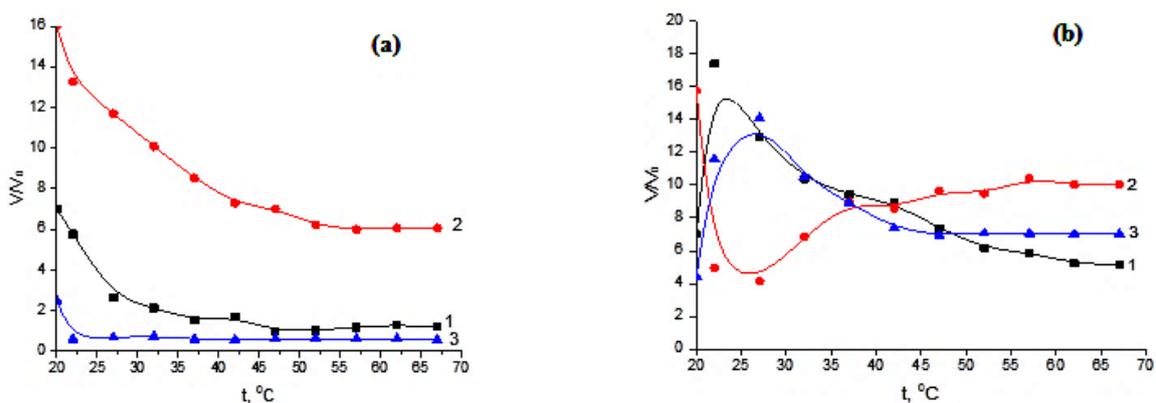
IMM [NIPAAm-HEA-AA] = 45-45-10 (1); 40-40-20 (2); 35-35-30 (3) mol%

Figure 2 – Results of the differential scanning calorimetry analysis of the copolymer NIPAAm-HEA-AA



IMM [NIPAAAM-HEA-AA] = 45-45-10 mol%

Figure 3 – Surface layer of a copolymer by scanning electron microscopy

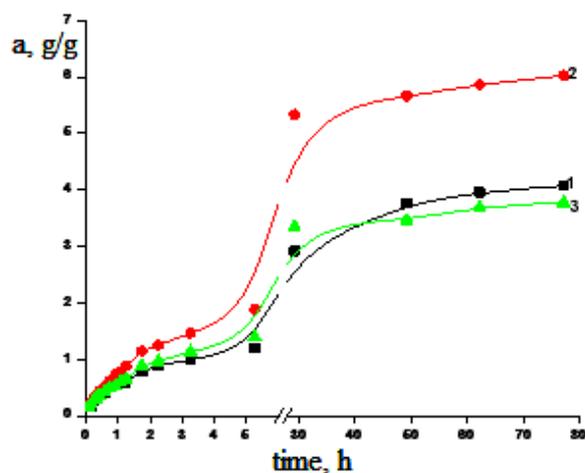


IMM [NIPAAAM-HEA-AA] = 45-45-10(1); 40-40-20 (2); 35-35-30 (3) mol%; pH=4(a); pH=9 (b)

Figure 4 –The change in the volume of the NIPAAAM-HEA-AA hydrogel as a function of temperature

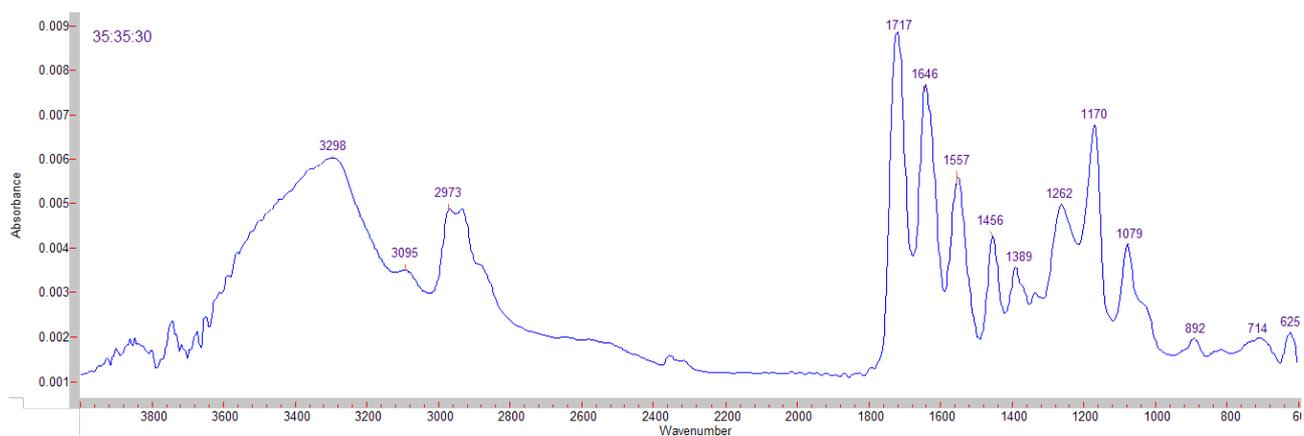
es was investigated. As drugs lincomycin and gentamicin were taken. In the study, all polymer samples swell in lincomycin additionally, while sodium chloride and gentamicin weakly swelled (Figure 5). This is due to the ionization of the carboxyl groups in the polymer due to the additional swelling of the lattice (Figure 5, curve 2) and a decrease in the swelling of the other two due to the decrease in the polyelectrolytic effect and the formation of a complex of polyelectrolytes.

IR spectra of a triple system and samples with medicinal substances were collected. In the composition of the copolymer, it was found out that the intensity of the band changes with an increase in the size of the chain of acrylic acid. There are no double bonds here. As can be seen from the obtained values, it is proven that in the spectrum of new samples of the band 1660-1680 cm^{-1} corresponds to the amide group, the bands 3150-3200 cm^{-1} per NH-group, the band 1720-1725 cm^{-1} corresponds to the group -COOH acrylic acid (Figure 6), bands corresponding to lincomycin 2879 cm^{-1} (Figure 7) and gentamicin 2424-2357 cm^{-1} were detected (Figure 8). To compare the results, the IR spectrum table is shown (Table 1).



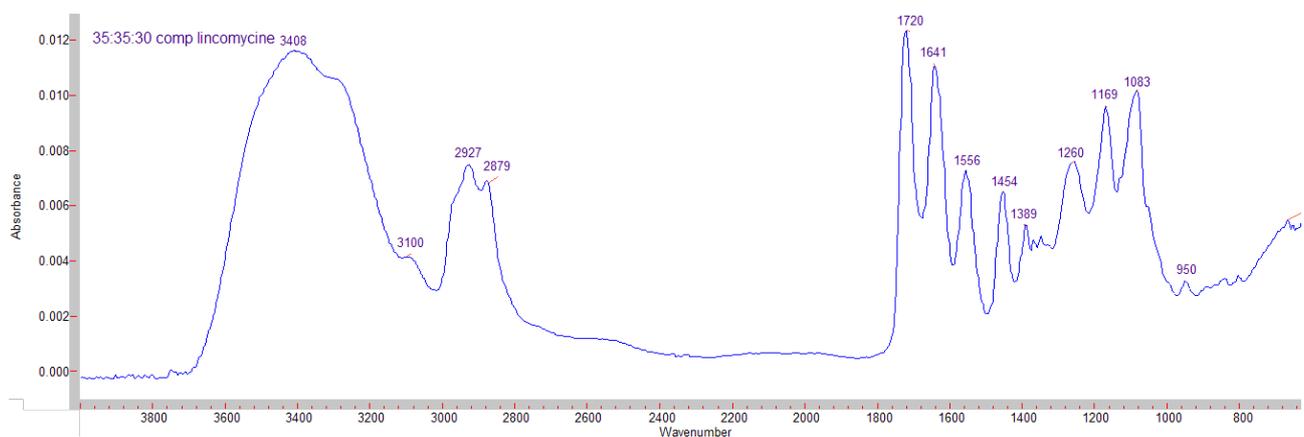
IMM [NIPAAAM-HEA-AA] = 45-45-10 mol%; NaCl (1) 0.9%; lincomycin (2); gentamicin (3) 0.05 mol%

Figure 5 – Kinetics of swelling of hydrogel NIPAAAM-HEA-AA in different media



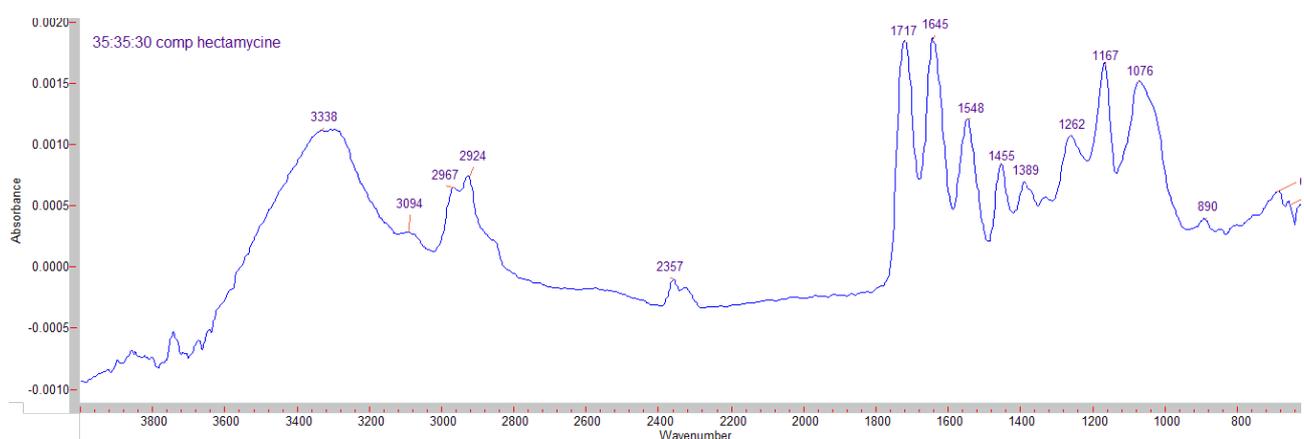
IMM [NIPAAM-HEA-AA] = 35-35-30 mol%

Figure 6 – IR spectrum of hydrogel NIPAAM-HEA-AA



IMM [NIPAAM-HEA-AA] = 35-35-30 mol%; comp. lincomycin

Figure 7 – IR spectrum of hydrogel NIPAAM-HEA-AA with medicinal substances



IMM [NIPAAM-HEA-AA] = 35-35-30 mol%; comp. hentamycin

Figure 8 – IR spectrum of hydrogel NIPAAM-HEA-AA with medicinal substances

Hydrogels with a monomeric 10% bond are active, and the bactericidal zone reached 27 mm (Figure 9). It has been found that hydrogels that have been combined with lincomycin and gentamicin solutions exhibit specific antimicrobial activity. It was found that hydrogels with lincomycin had a higher activity than with gentamicin, which means that the hydrogel tolerates lincomycin better than gentamicin (Table 2).



IMM [NIPAAM-HEA-AA]=45-45-10 (№ 1); 40-40-20 (№ 2) mol-%;
Growth of the fungus *S. aureus* IMB 3316 (gel samples № 1-2
top to bottom)

Figure 9 – The microbial effect with gentamycin on the hydrogel
NIPAAM-HEA-AA

Table 1 – Comparative table of IR spectra

Designation	Structural fragments	Wave - number cm^{-1}
IMM [NIPAAM-HEA-AA] = 35-35-30 mol%	–OH	3500-3298
	$^1\text{NH-}$	3150-3200
	–C-H	3095-2900
	–NH-	
	–COOH	1717-1725
	–CO-NH ₂	1646-1680
IMM [NIPAAM-HEA-AA] = 35-35-30 mol%; comp. gentamycin	–OH	3500-3338
	$^1\text{NH-}$	3150-3200
	–C-H	3094-2900
	–NH-	
	–COOH	1717-1725
	–CO-NH ₂	1645-1680
IMM [NIPAAM-HEA-AA] = 35-35-30 mol%; comp. lincomycin	gentamycin lines	2424-2357
	–OH	3408-3300
	$^1\text{NH-}$	3100-3200
	–C-H	3100-2927
	–NH-	
	–COOH	1720-1725
–CO-NH ₂	1641-1680	
lincomycin lines	2879	

Table 2 – Antibacterial ability of hydrogels containing medicinal substances

№	IMM [NIPAAM-HEA-AA], mol%	The amount of drug included in the hydrogel, %	The diameter of the growth zone of the test organism (control sample), mm
			<i>Staphylococcus aureus</i> IMB 3316
1	45-45-10	gentamicin, 10	52
2	40-40-20	gentamicin, 10	52
3	35-35-30	gentamicin, 10	55
4	45-45-10	gentamicin, 20	55
5	40-40-20	gentamicin, 20	53
6	35-35-30	gentamicin, 20	53
7	45-45-10	lincomycin, 15	Growth completely eliminated
8	40-40-20	lincomycin, 15	Growth completely eliminated
9	35-35-30	lincomycin, 15	Growth completely eliminated
10	45-45-10	lincomycin, 30	Growth completely eliminated
11	40-40-20	lincomycin, 30	Growth completely eliminated
12	35-35-30	lincomycin, 30	Growth completely eliminated
13	45-45-10	distilled water	27
14	40-40-20	distilled water	0
15	35-35-30	distilled water	0

4. Conclusion

For the first time, stimulus-sensitive polymers hydrogels based on N-isopropylacrylamide (NIPAAM), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) and acrylic acid (AA) have been synthesized by free radical copolymerization.

To determine the physicochemical properties of a copolymer of the composition NIPAAM-HEA-AK, a thermogravimetric analysis method was used. The morphology of the obtained copolymer was studied by scanning electron microscopy.

To determine the thermo- and pH-sensitivity of the modified copolymer, the effect of temperature on the net of hydrogels (in different pH media) of NIPAAM-HEA-A was investigated. New polymer hydrogels are characterized by thermally induced collapse and it has been found that it depends on the pH of the medium.

The use of the triple system as a carrier of a drug substance, its interaction with drugs has been studied. The study found that all samples of water-soluble polymers additionally swell in lincomycin, compared with sodium chloride and gentamicin. IR spectra of a triple system and samples with medicinal substances were carried out. In the composition of the copolymer, it is found

that, with an increase in the size of the chain of acrylic acid, the intensity of the band changes.

The activity of drug-immobilized hydrogels was determined by the degree of slowing of growth of *S. aureus 3316* fungi. It has been found that hydrogels that have been combined with lincomycin and gentamicin solutions exhibit specific antimicrobial activity. It was found that hydrogels with lincomycin had a higher activity than with gentamicin, which means that the hydrogel tolerates lincomycin better than gentamicin.

References (GOST)

- 1 Gisser K.R.C., Geselbracht M.J., Capellari A., Hunsberger L., Ellis A.B., Perepezko J., Lisensky G.C. Nickel-Titanium Memory Metal: A "smart" material exhibiting a solid-state phase change and superelasticity // *Journal of Chemical Education*. – 1994. – Vol. 71. – P. 334-340.
- 2 Galayev I.Yu. Smart' polymers in biotechnology and medicine // *Russian Chemical Reviews*. – 1995. – Vol. 64. – P. 471-489.
- 3 Fujishige A., Kubota K., Ando I. Phase transition of aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(N-isopropylmethacrylamide) // *Journal of Physical Chemistry*. – 1989. – Vol. 93. – P. 3311-3313.
- 4 Kubota K., Fujishige S., Ando I. Solution properties of poly(N-isopropyl-acrylamide) in water // *Polymer Journal*. – 1990. – Vol. 22. – P. 15-20.
- 5 Byrne M.E., Park K., Peppas N.A. Molecular imprinting within hydrogels // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2002. – Vol. 54. – P. 149-161.
- 6 Safrany A. Synthesis and characterization of superclean thermo-reversible copolymer hydrogels // *Radiation Physics and Chemistry*. – 1999. – Vol. 55. – P. 121-126.
- 7 Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – М.: Изд-во МГУ, 2012. – С. 4-29.
- 8 Nakan U., Rakhmetullayeva R.K., Mun G.A., Shaihutdinov E.M., Toktabayeva A.K. Synthesis and physico-chemical properties of copolymers based on N-isopropyl acrylamide and 2-hydroxyethylacrylate // *Proc. USM – KazNU Conf. 'Challenges of teaching & chemistry research in institutions of higher learning'*. – Penang, 2012. – P. 30.
- 9 Кизбаев И., Курманбекова А.К., Накан У. Новые стимулчувствительные сополимеры на основе N-изопропилакриламида // *Матер. межд. конф. студентов и молодых ученых «Фараби Әлемі»*. – Алматы, 2014. – С. 107.
- 10 Ясников И.С., Нагорнов Ю.С., Горбачев И.В., Микеев Р.Р., Садовников П.С., Шубчинская Н.Ю., Аминаров А.В. Сканирующая электронная микроскопия как метод изучения микроскопических объектов электролитического происхождения // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 1. – С. 758-764.

References

- 1 Gisser KRC, Geselbracht MJ, Capellari A, Hunsberger L, Ellis AB, Perepezko J, Lisensky GC (1994) *J Chem Educ* 71:334-340. <https://doi.org/10.1021/ed071p334>
- 2 Galayev IYu (1995) *Russ Chem Rev* 64:471-489. <https://doi.org/10.1070/RC1995v064n05ABEH000161>
- 3 Fujishige A, Kubota K, Ando I (1989) *J Phys Chem-US* 93:3311-3313. <https://doi.org/10.1021/j100345a085>
- 4 Kubota K, Fujishige S, Ando I (1990) *Polym J* 22:15-20. <https://doi.org/10.1295/polymj.22.15>
- 5 Byrne ME, Park K, Peppas NA (2002) *Adv Drug Deliver Rev* 54:149-161. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(01\)00246-0](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(01)00246-0)
- 6 Safrany A (1999) *Radiat Phys Chem* 55:121-126.
- 7 Tarasevich BN (2012) IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials [ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы]. MGU, Moscow, Russia. P.4-29. (In Russian)
- 8 Nakan U, Rakhmetullayeva RK, Mun GA, Shaihutdinov EM, Toktabayeva AK (2012) Synthesis and physico-chemical properties of copolymers based on N-isopropyl acrylamide and 2-hydroxyethylacrylate. Proceedings of USM – KazNU Conference on Challenges of teaching & chemistry research in institutions of higher learning, Penang, Malaysia. P.30.
- 9 Kizbayev I, Kurmanbekova AK, Nakan U (2014) New stimuli-sensitive copolymers based on N-isopropylacrylamide [Новые стимулчувствительные сополимеры на основе N-изопропил-акриламида]. Abstracts of the International conference of students and young scientists "Farabi Alemi", Almaty, Kazakhstan. P.107. (In Russian)

Acknowledgments

This study was supported by a grant from the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan 0201/PCF-14 «Creation of new hydrophilic polymer materials and implementation of its practical applications based on methods of molecular programming in medicine, cosmetology, agriculture».

The authors express their gratitude to the Institute of Microbiology and Virology (Almaty, Kazakhstan), for determining the antibacterial ability and transporting physiologically active substances.

10 Yasnikov IS, Nagornov YuS, Gorbachev IV, Mikeyev RR, Sadovnikov PS, Shubchinskaya NYu, Aminarov AV (2013) Fundamental research [Fundamental'nye issledovaniya] 1:758-764. (In Russian)

МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

Камысбаев Д.Х., Серикбаев Б.А., Арбуз Г.С.

Синтез модифицированных молибденом и вольфрамом

композиционных систем на основе бисорбента из рисовой шелухи 4-11

Далбанбай А., Нефедов А.Н., Нурманова Р.А., Наурызбаев М.К.

Изучение влияния поверхностно-активных веществ на начальную стадию электроосаждение меди 12-19

Nurabay N.D., Abutalip M., Rakhmetullayeva R.K., Mun G.A.

Development of the technology for obtaining new hydrogel materials based on acrylic monomers 20-29

CONTENTS

Kamysbayev D.H., Serikbayev B.A., Arbut G.S.

Synthesis of molybdenum and tungsten modified composite systems based on bisorbent from rice husk..... 4-11

Dalbanbay A., Nefedov A.N., Nurmanova R.A., Nauryzbayev M.K.

Study of the influence of surface active substances on the initial stage of copper electrodeposition12-19

Nurabay N.D., Abutalip M., Rakhmetullayeva R.K., Mun G.A.

Development of the technology for obtaining new hydrogel materials based on acrylic monomers..... 20-29