

УДК 541.12.038.24 + 017

*Т.К. Джумадилов<sup>1</sup>, Ж.У. Бекниязов<sup>2</sup>, Н.А. Долгова<sup>1</sup>, М.А. Асаубеков<sup>2</sup>*

### **ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА В МАТРИЦЕ ПОЛИМЕРНОГО ГИДРОГЕЛЯ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛОЙ**

Ранее было исследовано образование полимер-металлического композита с нуль валентным никелем путем восстановления соли никеля на матрице полимерного геля полиакриловой кислоты (ПАК) и мочевиноформальдегидного полимера в водной среде [1]. Установлено, что при восстановлении ионов никеля боргидридом натрия образуются нанокластеры атомов никеля в полимерной матрице. Однако в работе не была рассмотрена возможность протекания окислительно-восстановительных реакции для других солей и изменения направления реакции путем регулирования условий ее проведения.

Целью настоящей работы является изучение влияния среды на направление окислительно-восстановительных реакции в системе боргидрид натрия – сульфат железа в матрице полимерного гидрогеля полиакриловой кислоты (ПАК) с мочевиноформальдегидной смолой (МФС).

#### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Поликонденсацию мочевины и формальдегида в присутствии ПАК проводили в кислой водной среде при комнатной температуре при эквимольном соотношении. Содержание ПАК варьировали от 0,1 до 2 осново-молей на 1 осново-моль МФС. рН раствора поддерживали пределах 2,5-3. Растворенную навеску ПАК смешивали с раствором мочевины, добавляли формалин и перемешивали в течении 15-20 мин при комнатной температуре. Затем раствор помещали в тефлоновую форму и оставляли до образования геля. Коэффициент набухания гидрогеля составлял 20,33 г/г.

Полимерные композиты получали, помещая полученные гели ПАК – МФС (1:1) в растворы сульфата железа различной концентраций, выдерживали в течение 7-14 дней. Насыщенные сульфатом железа образцы гидрогеля поместили в водный раствор. рН водной среды от 2 до 3-х поддерживали добавлением раствор HCl. При добавлении в раствор боргидрида натрия в кислой среде наблюдается выделение H<sub>2</sub>. После прекращения выделения водорода раствор оставили на несколько часов. В конце реакции рН среды составлял 10,30. Восстановление соли проводили свежеприготовленным 0,1% раствором боргидрида натрия при комнатной температуре 25°C от 10 мин до 2-х ч. Затем образцы геля промывались 0,01% раствором HCl и высушивались под вакуумом при комнатной температуре до постоянного веса. Для синтеза гидрогеля использовали полиакриловую кислоту (ПАК) линейного строения с молекулярной массой 250000.

Широкоугольные рентгеновские спектры образцов композиции гель полиакриловая кислота – мочевиноформальдегидная смола-сульфат железа снимали на рентгеновском дифрактометре X'Pert MRDPRO (PANalytical) с CuK $\alpha$ -излучением на трубке 40 kV и 20 mA.

Идентификацию спектров проводили используя базу данных ICSD и программного комплекса POWD-12++ (1997 и 2004). Структуру веществ определяли в соответствии работами: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (оксид железа)-[2], [H<sub>2</sub>NFe(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (ди- $\mu$ -амид-бис(трикарбонил-железо) [3], FeS (сульфид железа) - [4].

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ**

В результате рентгеноструктурного анализа образцов полимер-металлических композиций установлено образование трех соединений железа (табл.)  $Fe_3O_4$  (оксид железо(II,III), магнетит),  $[H_2NFe(CO)_3]_2$  (ди- $\mu$ -амид-бис(трикарбонилжелезо), и FeS (сульфид железа) на матрице гидрогеля полиакриловой кислоты с мочевиноформальдегидной смолой (табл.1). Установлено, что, содержание образованных соединений в полимерной матрице одного порядка сильно не различается.

Таблица 1. Результаты анализа дифрактограмм

No	Код ссылки	Название соединений	Химическая формула	Полуколичеств состав, в %
1	01-074-4121	оксид железо (II,III),	$Fe_3O_4$	43
2	01-089-2353	ди- $\mu$ -амид-бис (трикарбонил-железо)	$[H_2NFe(CO)_3]_2$	34
3	01-076-0965	сульфид железа	Fe S	23

В табл. 2 представлены кристаллографические характеристики образованных в полимерной матрице соединений. Как видно из табл., все соединения относятся к орторомбической кристаллической системе.

Таблица 2. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента системы гидрогель-соединения железа (II,III)

Параметр	Название соединений		
	Оксид железа (II,III)	ди- $\mu$ -амид-бис (трикарбонил железо)	сульфид желез
Кристаллическая система	Орторомбическая	Орторомбическая	Орторомбическая
Пространственная группа	Bbmm	Pna21	Pnma
Номер простр. группы	63	33	62
a (Å):	9,3260	13,6000	5,6500
b (Å):	2,7555	6,8100	3,3130
c (Å):	90,0000	11,7700	5,7380
$\alpha$ , (°):	90,0000	90,0000	90,0000
$\beta$ (°):	90,0000	90,0000	90,0000
$\gamma$ (°):	90,0000	90,0000	90,0000
Вычисл.плотность(g/cm <sup>3</sup> )	6,44	-	5,43
Объем ячейки (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	238,68	1090,09	107,41
Z:	4,00	4,00	4,00
RIR:	2,48	2,01	2,93

Штрих диаграммы соединений характеризуются четкими кристаллическим рефлексами. В качестве примера приводим штрих диаграмму ди- $\mu$ -амида-бис(трикарбонилжелеза) (рис. 1).

Результаты, приведенные в табл. свидетельствуют, что в системе гидрогель-сульфат железо – боргидрид натрия образуются 3 новых соединения:  $Fe_3O_4$  (оксид железа (II,III))-[2],  $[H_2NFe(CO)_3]_2$  (ди- $\mu$ -амид-бис(трикарбонилжелезо))[3], FeS (сульфид железа) - [4].

Такое разнообразие полученных соединений и структур можно объяснить следующим образом: Известно, что соединения и комплексы железа проявляют каталитическую. активность. Например, в [5] изучена каталитическое свойство комплекса железа с тетраметиловым эфиром порфирина. Установлено, что изменение в скачке потенциала пропорционально количеству адсорбированного молекул порфирина на межфазной границе октан/вода.

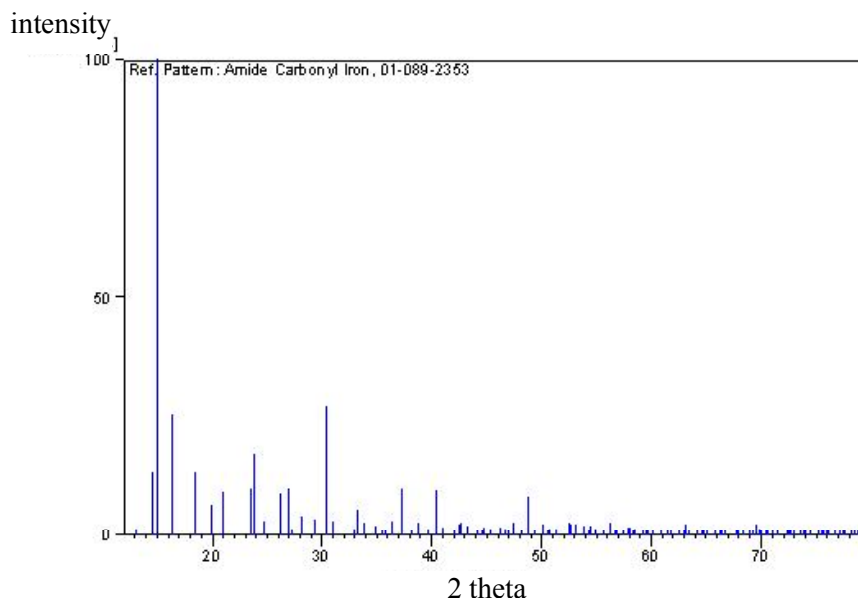
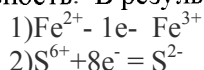


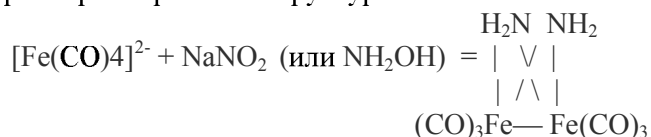
Рис.1. Штрих-диаграмма ди-μ-амида-бис(трикарбонилжелеза)

Возможно, что в нашем случае ионы двухвалентного железа образуют комплекс с звеньями гидрогеля, образующими ячейку вокруг иона, и проявляют определенную каталитическую активность. В результате сложных химических превращений происходят следующие изменения:



Для более полной оценки механизмов окислительно-восстановительных процессов необходимо провести дополнительные исследования.

Окисление двухвалентного железа до трехвалентного наблюдается при образовании оксида железа(III) и биядерного комплекса (ди-μ-амид-бис(трикарбонилжелезо)). Ранее биядерный комплекс (ди-μ-амид-бис(трикарбонилжелезо)) был получен с низким выходом при взаимодействии  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  с  $\text{NaNO}_2$  или гидроксиламином в мягких условиях [6-9]. Его структура установлена методами масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа и имеет следующее строение [10,11]:



Однако в вышеприведенном методе выход биядерного комплекса очень низок. В нашем случае биядерный комплекс в матрице гидрогеля образуется в значительном количестве, 34% в сравнении с общим количеством образованных соединений.

Можно предполагать, что на направление реакции, прежде всего, оказывают влияние размеры сеточных пор гидрогеля, в которых происходят окислительно-восстановительные реакции (ОВР). В процессе синтеза линейные макромолекулы ПАК (полиакриловая кислота) с молекулярной массой 250000 поперечно сшиваются молекулами МФС. Поскольку известно, что длина макромолекул ПАК находится в нанобласти, размеры ячеек, которые образуются в результате поперечных сшивок, имеют также наноразмерные величины. Так как ОВР с образованием пяти новых соединений происходят в порах гидрогеля и их направление определяется размерами пор, то поры гидрогеля мы можем рассматривать как нанореактор, где осуществляются реакции различного направления. Таким образом, можно синтезировать различные химические соединения в мягких условиях, так как они образуются в матрице сшитого полимера при комнатной температуре и атмосферном давлении. Следующим важным этапом разработок является установление основных закономерностей протекания ОВР в матрице полимерных гидрогелей различной степени сшивки и природы и

разработка способов десорбции продуктов реакции из полимерной матрицы с последующим разделением и идентификацией индивидуальных веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузовиева О.Е., Этлис В.С., Шомина Д.Н., Давидович Г.Н., Панисов И.М., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А 1980.Т.22. №10. С.2316.
2. Dubrovinsky, L.S., Dubrovinskaia, N.A., McCammon, C., Rozenberg, G. Kh., Osorio-Guillen, J.M., Dmitriev, V., Weber, H.-P., Le Bihan, T. // J. Phys.: Condens. Matter, 15, 7697, (2003)
3. Dahl, L.F., Costello, W.R., King, R.B. // J. Am. Chem. Soc., 90, 5422, (1968)
4. King, H.E., Prewitt, C.T. // Acta Crystallogr., Sec. B, 38, 1877, (1982)
5. A.G. Volkov, M.A. Bibikova, A.F. Mironov<sup>1</sup> and L.I. Boguslavsky Bioelectrochemistry and Bioenergetics, V.10, issue 5-6,t 1983, P. 477-483
6. W. Hieber, W. Beutner, Z. Naturforsch., 15B, 324 (1960).
7. W. Hieber, W. Beutner, Z. anorg. allgem. chem., 304, 27r4 (1962).
8. W. Hieber, W. Beutner, Там же, 317, 63 (1962).
9. W. Hieber, W. Beutner, Там же, 319, 285 (1962).
10. O. V. Frey, W. Hieber, O. S. Mills, Z. Naturforsch., B23, 105 (1968).
11. L. F. Dahl, W. R. Costello, R. B. King, J. Am. Chem. Soc., 90, 5422 (1968).

#### Резюме

Полиакрил қышқылы мен мочевиноформальдегид шайырының полимерлік гидрогелінің матрицасындағы тотығу-қалыптасу реакцияларына сыртқы ортаның реакция бағытына әсері бұл зерттеу жұмысында қарастырылды. Темір сульфатының боргидрид натриймен қалпына келтіргенде сілтілі ортада үш түрлі қосылыс пайда болады: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (темір тотығы, 43%), [H<sub>2</sub>NFe(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (ди-μ-амид-бис (үшкарбонил темірі, 34%), FeS (темір сульфиді, 23%).

#### Summary

The influence of environment on a direction oxidation-reduction reactions in a matrix of polymeric hydrogel polyacrylic acid (ПАА) with with urea-formaldehyde resin (UFR) is discussed in work. It is established, that at restoration of sulphate of iron by sodium borohydride to a matrix of polymeric hydrogel in alkaline area pH to three chemical compounds in: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Iron diiron(III) oxide, 43 %), [H<sub>2</sub>NFe(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (Amide Carbonyl Iron (di-μ-amido-bis(tricarbonyliron), 34 %): FeS (iron sulphide, 23 %).

<sup>1</sup>АО Институт химических наук им. А.Б.Бектурова

<sup>2</sup>КазНТУ им. К.И. Сатпаева

Поступила 10.05.11

А.Т. Картабай, Е.К.Оспанов

### ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ СИСТЕМЫ ПОДГОТОВКИ ГАЗА НА ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

#### Замена гликолевого осушителя сиккативным

Осушка газа производится с целью уменьшения в газе паров воды до такой степени, чтобы не происходило конденсации жидкой влаги в газопроводе. Абсорбцией называется поглощение целевого компонента при прохождении его через массу жидкого поглотителя.

Для осушки газа используют жидкие сорбенты – гликоли: диэтиленгликоль (ДЭГ) и триэтиленгликоль (ТЭГ), способные поглощать влагу. Гликоли представляют собой вязкие прозрачные сиропобразные жидкости, плотность ДЭГ - 1 118,4 кг/м<sup>3</sup>, плотность ТЭГ – 1 125,4 кг/м<sup>3</sup>. Гликоли смешиваются с водой в любых соотношениях и поглощают пары воды из газовых потоков.

Гликолевые осушители выбрасывают в атмосферу метан, летучие органические соединения (ЛОС) и опасные атмосферные загрязнители (ОАЗ) через гликолевый десорбер, кроме того, происходит утечка газа через устройства пневматического управления. Таким образом, происходит потеря газа, увеличиваются затраты и загрязнение окружающей среды.