

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Химиялық және биологиялық технологиялар институты

ӨОЖ 661.842.455

Қолжазба ретінде

Қайырмасын Ембисің Қайырғандығын

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

Академиялық магистр дәрежесі үшін

Диссертация тақырыбы

Модифицирланған калыңай полифосфаттың синтездеу және оның қасиеттерін зерттеу

Оқыту бағыты

ТМ07110 – Химиялық процестер және химиялық материалдар өндірісі

Штфр және мамандық атауы

Ғылыми жетекші

Т.А.Ә. доцент, қарымдастырылған профессор
(ғылыми дәрежесі, атағы)

Кубасова Ш.Н.
қолы Т.А.Ә.
" 20 " 06 2021 ж.

Рецензент

Технология ғылымдарының
сыйлаушысы
(ғылыми дәрежесі, атағы)

Батырбеков А.А.
қолы Т.А.Ә.
" 06 " 2021 ж.

Қорғау бағыты

Т.А.Ә. доцент, қарымдастырылған
профессор
(ғылыми дәрежесі, атағы)

Кубасова Ш.Н.
қолы Т.А.Ә.
" 20 " 06 2021 ж.

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

Кафедра меңгерушісі

Химиялық процестер және материалдар
ғылымы

Т.А.Ә. доцент, қарымдастырылған профессор
(ғылыми дәрежесі, атағы)
Кубасова Ш.Н.
қолы Т.А.Ә.

" 20 " 06 2021 ж.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Химиялық және биологиялық технологиялар институты
Химиялық процестер және өндірістік жолдар кафедрасы

ТМ07110 – Химиялық процестер және химиялық материалдар өндірісі

БЕКТЕМІН

Кафедра меңгерушісі

Химиялық процестер және өнеркәсіптік
технология кафедрасы

(кафедра атауы)

К.т.н., доцент, кәсіпқабатты маман
профессор

(ғылыми дәрежесі атауы)

Қ.А. Кубекова Ш.Н.
Т.А.Ә.

“20” 06 2021 ж.

ТАПСЫРМА

Магистрлік диссертацияны орындауға

Магистрантқа Қайырмаған Бибігүл Қайырмағанқызы
(білім алушының Т.А.Ә.)

Тақырып: Модификацияланған кальций молибдатымен синтездеу және оның қасиеттерін
зерттеу

(магистрлік диссертация тақырыбы)

Университет Ректорының бұйрығымен бекітілген “14” 11.2019 ж. бастап №357 - м

Аяқталған диссертацияны тапсыру мерзімі “07” 06 2021 ж.

Магистрлік диссертацияға арналған бастапқы мәліметтер:

Магистрлік диссертацияда қарастырылатын сұрақтар тізімі:

а) аморфтық карбонаттардың кальций фосфатымен біріктіріліп синтезделуі және оның
қасиеттері;

б) кальций молибдатымен синтездеу және оның қасиеттерін зерттеу үрдістерін
зерттеу;

в) фосфат тұздарының кальций фосфатымен және синтезделген аморфтық карбонаттармен
араластырылуы;

г) модификацияланған кальций молибдатымен ағзаның қасиеттері мен қасиеттерінің
өзгерістерін зерттеу.

Графикалық материалдардың тізімі (кажетті сызбаларды дәл көрсете отырып): 22

Ғылыми және техникалық әдебиеттер:

Мынасы:

1. Combes, Christ and Rey, Christian (2010) Amorphous calcium phosphates: synthesis, properties and uses in biomaterials. Acta Biomaterialia, vol. 6 (n° 9), pp. 3362-3378. ISSN 1742-7061
2. Safranov T.V., Putilayev V.I. Powder Systems for Calcium Phosphate Ceramics/Inorganic Materials. – 2017. V. 53. – №1. – P. 17-26.
3. Pham Minh D., Rio S., Sharruck P., Sebel H., Lyežko N., Ngoc Dung Tran, Rali M., Nzihou A., Hydroxyapatite starting from calcium carbonate and orthophosphate acid: synthesis, characterization, and applications //Journal of Materials Science, 2014. V. 49. №12. P. 4261-4269.

КЕСТЕ
магистрлік диссертация дайындау

Бөлімдердің атауы, әзірленген сұрақтар тізімі	Ғылыми жетекшіге көрсету мерзімі	Ескерту
Талпырма 1: Жұмыс тақырыбы бойынша әдеби деректерді талдау	Қытар 2021	
Талпырма 2: Әдеби шығу жазу	Наурыз 2021	
Талпырма 3: Модификацияланған калың полифосфатының қасиеттерін зерттеу	Наурыз-сәуір 2021	
Талпырма 4: Магистрлік жұмыстың негізгі бөлімін жазу	Наурыз-мамыр 2021	

Қолтаңбалар
ақталған магистрлік диссертацияның кеңесшілері мен жетекшісі

осан байланысты диссертация бөлімдері

Бөлім атаулары	Кеңесшілер, А.Ә.Т. (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған - күні	Қолы
Нормативтік	Кубекова Ш.Н. Т.ғ.п., доцент, қауымдастырылған профессор	08.06.21	

Ғылыми жетекші

(қолы)

Кубекова Ш.Н.

(Т.А.Ә.)

Тапсырманы білім алушы орындауға
қатынасты

(қолы)

Қайыржан Б. Қ.

(Т.А.Ә.)

Құры

" 08 " 06 2021 ж.

РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыстың көлемі 60 бет; оның құрамы 25 сурет, 8 кесте, және 43 әдебиеттер тізімінен тұрады.

Түйінді сөздер: кальций полифосфаты, модификация, кремний қышқылы, калий дигидрофосфаты KH_2PO_4 .

Жұмыстың мақсаты: Қазақстанның карбонатты шикізаты негізінде алынған кальций полифосфаттарының және оның модификацияланған өнімдерін синтездеу және қасиеттерін зерттеу.

Жұмыстың міндеттері:

- отандық карбонатты шикізатты фосфор қышқылымен бейтараптандыру жолымен кальций полифосфатын синтездеу;
- кальций полифосфатын синтездеу және оның қасиеттерін зерттеу үрдістерін қарастыру;
- фосфор пентаоксидінің сіңірімді формаларын және синтезделген өнімдердің ерігіштігін анықтау;
- модификацияланған кальций полифосфаттарын алу шарттары мен қоспалардың олардың қасиеттеріне әсерін зерттеу.

Пайдаланылған әдістер: химиялық талдау әдістері, ИҚ спектроскопия әдісі.

Қондырғылар: Бейтараптау үрдісін жүргізуге арналған зертханалық қондырғы, ИҚ спектрофотометр, муфельді пеш, кептіргіш пеш, шейкер, электронды-зондты дифрактометр.

РЕФЕРАТ

Объем дипломной работы составляет 60 страницы; содержит 25 рисунков, 8 таблиц и 43 источника литературы.

Ключевые слова: полифосфат кальция, модификация, кремниевая кислота, дигидрофосфат кальция.

Цель работы: синтез и исследование свойств полифосфатов кальция и его модифицированных продуктов, полученных на основе карбонатного сырья Казахстана.

Задачи работы:

- синтез полифосфата кальция путем нейтрализации отечественного карбонатного сырья фосфорной кислотой;
- изучение процесса синтеза полифосфатов кальция и исследование их свойств;
- определение усвояемых форм пятиоксида фосфора и растворимости синтезированных продуктов;
- изучение условий получения модифицированных полифосфатов кальция и влияние добавок на их свойства.

Использованные методы: химические методы анализа, ИК-спектрометрический метод.

Установки: Лабораторное оборудование для процесса нейтрализации, ИК-спектрофотометр, муфельная печь, сушильная печь, шейкер, электронно-зондовый дифрактометр.

ABSTRACT

The volume of the thesis is 60 pages; its composition consists of 25 figures, 8 tables and 43 references.

Keywords: calcium polyphosphate, modification, silicic acid, potassium dihydrogen phosphate KH_2PO_4 .

The purpose of the work: synthesis and study of the properties of calcium polyphosphates and its modified products obtained on the basis of carbonate raw materials in Kazakhstan.

Work tasks:

- synthesis of calcium polyphosphate by neutralizing domestic carbonate raw materials with phosphoric acid;
- study of the process of synthesis of calcium polyphosphates and study of their properties;
- determination of the assimilable form of phosphorus pentoxide and the solubility of the synthesized products;
- study of the conditions for obtaining modified calcium polyphosphates and the effect of additives on their properties.

Methods used: chemical analysis methods, IR spectrometric method.

Settings: Laboratory equipment for the neutralization process, IR spectrophotometer, muffle furnace, drying oven, shaker, electron probe diffractometer.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	8
1 Әдебиеттік шолу	10
1.1 Фосфор қышқылын әктаспен немесе бормен бейтараптандыру. Кальций полифосфаты және олардың бейтараптандырылғаннан өнімнен алынуы	10
1.2 Кальций полифосфаттарының әртүрлі салаларда қолданылуы	11
1.3 Полифосфаттардың құрылымы. Полимерленудің орташа дәрежесі, олардың әсері және анықтамасы	14
1.4 Әдебиеттік шолу бойынша талдау	18
2 Тәжірибелік бөлім	19
2.1 Бастапқы материалдар және зерттеу объектілерінің сипаттамасы	19
2.2 Тәжірибе жүргізу. Жаңа шикізаттарды фосфор қышқылымен бейтараптау арқылы кальций фосфаттарын алу әдістемесі	20
2.3 Кальций полифосфатын және оның модификацияларын алу әдістемесі	21
2.4 Кальций полифосфатының және оның модификацияларының (түр өзгерісінің) қасиеттерін зерттеу әдістемесі	22
3 Нәтижелер мен оларды талқылау	26
3.1 Зертханалық жағдайда кальций фосфатын алу үрдісін зерттеу	26
3.2 Синтезделген кальций полифосфатының қасиеттерін зерттеу	27
3.3 Кальций полифосфатының кремний қышқылымен модификациясын алу және оның қасиеттерін зерттеу	33
3.4 Кальций полифосфатының калий дигидрофосфатымен модификациясын алу және оның қасиеттерін зерттеу	43
3.5 Синтезделген кальций полифосфатын және оның модификацияларының құрамын зерттеу	54
Қорытынды	57
Пайдаланған әдебиеттер	58

КІРІСПЕ

Жұмыстың өзектілігі

Әртүрлі салаларда кеңінен қолданылатын, яғни денсаулығымызды жақсартуда, ауылшаруашылығы саласының өнімін арттыруда, сонымен қатар өнеркәсіпте коррозияның туындауын тежеуде жақсы қорғаныш ретінде қолданылатын, бір емес бірнеше саланы қамтитын кальций полифосфатын синтездеп алу өзекті мәселелердің бірі болып табылады.

Синтетикалық кальций фосфаттары (КФ) адамның сүйектері мен стоматологиялық биоминералданған тіндеріндегі биологиялық белсенділігі жоғары болғандықтан өте маңызды биоматериал болып табылады. Осындай маңызды қасиеттерге ие, сонымен қатар құрамында артық, қоршаған ортаға тигізер зияны жоқ шикізаттан синтездеу аса маңызды мәселелердің бірі болып табылары анық.

Бұл жұмыста зертханалық жағдайда кальций полифосфатын және оның кремний қышқылы, сонымен қатар калий дигидрофосфаты модификаторларымен модификациясын синтездеп алу жұмыстары жүргізілді. Тек қана синтездеп алынбай, сонымен бірге оның физика-химиялық қасиеттері қоса зерттелді.

Жұмыстың мақсаты

Жұмыстың мақсаты жаңа отандық карбонатты шикізаттардан кальций полифосфатын және оның модификацияларын синтездеп алу және олардың қасиеттерін зерттеу.

Жұмыстың міндеттері:

- зертханалық жағдайда кальций фосфатын алу үрдісін зерттеу;
- синтезделген кальций полифосфатының қасиеттерін зерттеу;
- кальций полифосфатының кремний қышқылымен модификациясын алу және оның қасиеттерін зерттеу;
- кальций полифосфатының калий дигидрофосфатымен модификациясын алу және оның қасиеттерін зерттеу;
- синтезделген кальций полифосфатын және оның модификацияларының құрамын зерттеу.

Ғылыми жаңалығы

Бұл жұмыстың жаңалығы медицинада, ауылшаруашылығында, өнеркәсіпте тиімді қолдануға мүмкіндік беретін жаңа отандық карбонатты шикізаттан кальций полифосфатын және оның бірнеше модификацияларын синтездеп алуға мүмкіндігі болып табылады.

Зерттеу жұмысының іс жүзіндегі маңыздылығы

Жоғарыда атап өтілген кальций полифосфатын жаңа шикізаттардан синтездеп алу, экономикалық жағынан тиімді, яғни өз мемлекетімізде кен орнының ашылуы, сонымен бірге қоршаған ортамазыға залалы аз, яғни құрамында артық, зиянды қоспаларды болмауы болып табылады.

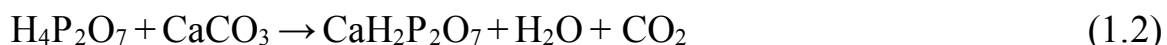
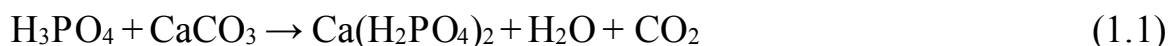
Зерттеу жұмысының нәтижелері: Қайыржан Б.Қ., Кубекова Ш.Н. Модификацияланған кальций полифосфаттарының синтезі және олардың қасиеттерін зерттеу.//Сәтбаев оқуларының еңбектері, «Сәтбаев оқулары – 2021». Том II. - Алматы, 2021. Б. 309-311. Екінші мақалаға қатысты төменде көрсетілген журналда жарыққа шығады деген анықтама алынды: Қайыржан Б.Қ., Кубекова Ш.Н. Синтез модифицированных полифосфатов кальция и исследование их свойств//LXXIV Международная научная конференция «Актуальные научные исследования в современном мире». г.Переяслав (Украина) - 26-27 июня, 2021 г.

1 Әдебиеттік шолу

1.1 Фосфор қышқылын әктаспен немесе бормен бейтараптандыру. Кальций полифосфаты және олардың бейтараптандырылғаннан өнімнен алынуы

Аморфты үшкальцийфосфатының құрылымын алдымен Беттс пен Познер радиалды таралу функциясы негізінде анықтады. АҰКФ-да орташа диаметрі 0,95 нм болатын, көбінесе «Познер кластері» деп аталатын $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ бірлікке сәйкес келетін қысқа аралықтағы реті табылды. Бұл кластерлер апаттитер құрылымында болатын кальций мен фосфат иондарының жергілікті орналасуына сәйкес келеді [1].

Кальций карбонатымен полифосфор қышқылын бейтараптандыру үрдісін келесі теңдеулермен сипаттауға болады:



Кесте 1.1 – Экстракциялық және термиялық жолдармен алынған полифосфат қышқылдарының құрамындағы P_2O_5 мөлшері

Қышқыл	P_2O_5 жал.	P_2O_5 орто	P_2O_5 пиро	P_2O_5 триполи	P_2O_5 тетра- поли	P_2O_5 пента- поли
Экстракциялық	73,50	38,80	27,70	3,04	2,77	1,16
Термиялық	76,00	36,45	38,80	5,14	-	-

Термиялық полифосфор қышқылын бормен және экстракциялық полифосфор қышқылын әктаспен бейтараптау нәтижесінде келесі құрамдағы кальций полифосфаты алынған (%-қ үлеспен):

Кесте 1.2 – Бейтараптаудан кейін алынған кальций полифосфатының құрамы, %

Қышқылдың бейтараптануы	CaO	P_2O_5 жал.	P_2O_5 су.	P_2O_5 орто	P_2O_5 пиро	H_2O
Термиялық қ-ң бормен	16,4-18,3	61-63	61-63	45,3	16,1	1,6
Экстракциялық қ-ң әктаспен	21,82	65,42	44,9	-	-	3,1

Кальций фосфаттары биология, геология, өндіріс, медицина және стоматология салаларында маңызды материал болып табылады. Олардың құрылуы, қызметі және қолданылуы олардың құрылымына, құрамына, ерігіштігі мен тұрақтылығына байланысты.

Полифосфат (полиП) – фосфат мономерлерінен тұратын, жоғары энергетикалық фосфоангидридтік байланыстармен байланысқан жоғары анионды бейорганикалық полимер. Әртүрлі ұзындықтағы полиП барлық прокариоттық және эукариоттық жасушаларда бар. Микроорганизмдерде олардың түйіршіктеріндегі (ацидокальцисомалар) 100-1000 фосфат бірліктерінен тұратын ұзын тізбекті полиП болады [2]. Бейорганикалық полиП – бұл жоғары энергетикалық фосфоангидридтік байланыстарымен байланысқан фосфат тізбектерінің теріс зарядталған полимері. Поли бактерияларда, саңырауқұлақтарда, өсімдіктер және жануарларда кең биологиялық таралымға ие [3]. [4] авторларының айтуы бойынша тромбоциттер тромбоциттердің активтенуі кезінде тығыз түйіршіктерден полифосфаттарды (полиП) итеріп шығарады. Сонымен қатар полиП әртүрлі микроорганизмдерде жинақталуы мүмкін және зақымдалған денелерден бөлініп шығуы мүмкін. Кальций саңырауқұлақтардағы метаболизмнің маңызды процестерін бақылайды, мысалды гифальді өсу, жасуша қабырғаларының синтезі және стресске төзімділік. Жақында кальцийдің саңырауқұлақтардағы полифосфат пен липидтердің жиналуына әсер ететіндігі туралы хабарланды. Кальций - прокариоттық және эукариоттық жасушалардағы бірегей әмбебап сигнал беру элементі. Кальций сигналы – бұл өсу [5-7], гифальды даму, спорация және хитин синтезінен [8] жасуша ішілік рН сигнализациясына дейін [9], стресс пен вируленттілікке дейінгі саңырауқұлақ жасушаларындағы көптеген жасушалық функцияларды реттейтін эволюциялық түрде сақталған үрдіс [10].

1.2 Кальций полифосфаттарының әртүрлі салаларда қолданылуы

Кальций фосфаты (КФ) ұнтақтары тамақ өнеркәсібінде тағамдық қоспалар ретінде, ауыл шаруашылығында минералды тыңайтқыштар ретінде қолданылады, сонымен қатар бастапқы ұнтақ қоспаларының компоненттері ретінде медициналық материалдарды жасайды [11].

Био-үйлесімді жанама реакция өнімдерін (ЖРӨ) қамтитын КФ ұнтақтарын алуға мүмкіндік беретін синтез әдістері ерекше қызығушылық тудырады [12], өйткені оларды жуу синтезделген бөлшектердің беткі қабатымен сіңетін компоненттерді кетіруге мүмкіндік бермейді. Кальций гидроксидінің немесе карбонатының сулы суспензияларынан және фосфор қышқылынан КФ ұнтақтарын синтездеу құрамында ЖРӨ сапасындағы су немесе су және көмірқышқыл газы бар ұнтақтарды алуға мүмкіндік береді [13].

Жоғарыда атап өтілген салалардан бөлек кальций полифосфаты мен фосфаттары ингибитор, яғни коррозияны тежегіш ретінде де қолданылады. Фосфаттар мен полифосфаттар болаттың коррозия ингибиторлары ретінде су

мен тоңазытқыш тұзды ерітінділерінде қолданылады. Үлкен әсерге фосфаттар мен хроматтарды бірге қолданған кезде қол жеткізуге болады.

Катодты ингибиторлар катодты реакциялардың жеке сатыларының тежелуіне немесе катодтық аймақтың азаюына байланысты коррозияны тежейді.

Катодтық аймақтың азаюына катодтың беткі бөлігін ерітіндіден оқшаулайтын ортаны жергілікті сілтілеу жағдайында катод секцияларында ерімейтін өнімдер түзетін ингибиторлар қосу арқылы қол жеткізіледі. Мұндай зат ретінде, мысалы, кальций бикорбанаты Ca_2CO_3 жатады. Бұл жұмсақ сумен салыстырғанда қатты судағы коррозиясының төмендігін түсіндіреді [15,16].

Ашық жүйелерде қолданылатын ингибиторларға қойылатын негізгі талаптардың бірі – олардың уыттылығының болмауы.

Әртүрлі фосфаттар, метафосфаттардан бастау алып, құрамы анықталмаған (белгісіз) полифосфаттардан аяқталып сулы ортадағы ингибиторлар және тұрақтандырғаштар ретінде кеңінен қолдау тапты. Фосфаттар қақтың түзілуін алдын-ала ескерте алатын қабілетіне байланысты маңызды мәнге ие. Фосфаттардың қажетті қорғаныш концентрациясына қатысты бір-біріне қайшы келетін ұсыныстар бар. Алайда полифосфаттардың қозғалмалы суда әлдеқайда тиімді екендігі жақсы дәлелденген [17].

Натрий полифосфатының тежегіш әсері ішінара полифосфаттардың темір бетіндегі оттегінің азаюын тежеу қабілетімен байланысты болуы мүмкін, осылайша металдың пассивтелуіне әкелетін еріген оттегінің адсорбциясын жеңілдетеді. Бұған басқа факторларда әсер етеді. Осылайша катодты аймақтарда диффузиялық тосқауыл жасайтын қорғаныс пленкалары пайда болатындығы туралы дәлелдер бар. Мұндай пленкалардың пайда болуы, бір литр ерітіндіде бірнеше жүз миллиграмм кальций полифосфаты бар 2,5 % түсіндіреді. Төмен концентрацияда еріген оттегіде натрий полифосфаты металл иондарымен комплекс түзуге қабілеттілігіне байланысты коррозияны күшейтеді. Кальций, темір және мырыш полифосфаттары натрий полифосфатына қарағанда жақсы тежегіштер болып саналады, бірақ оның себептері әлі толық зерттелмеген [18].

Бейорганикалық материалтану – бұл өндіріске арналған материалдар мен технологияларды қолдану саласымен анықталатын көптеген әртүрлі бағыттарды қамтитын ғылым мен техниканың кең саласы.

Медициналық материалтану органдарда немесе терілердің жоғалуын өтеу үшін жасалған медицинада қолданылатын материалдарды әзірлеу мен зерттеуді қамтиды. Бейорганикалық медициналық материалтану пәні – металл немесе жүктеме құрылымдары түріндегі металл қорытпалары немесе диагностикалық препараттар; сүйек тіндерінің ақауларын емдеуге немесе жасуша дақылдарын өсіруге арналған оксидті материалдар, оның ішінде кальций фосфаты [19].

Сүйек тінін қалпына келтіру өзекті медициналық мәселе болып табылады, оның маңыздылығы сүйек тінінің патологиялық жағдайларының

таралуына байланысты, атап айтқанда жарақат, ісік (алғашқы және метастатикалық) зақымданулар, жасқа байланысты остеопороз [20, 21].

Мәселені шешудің ұтымды тәсілдерінің бірі – сүйектерді алмастыру тұрғысынан оңтайландырылған қасиеттері бар синтетикалық био-үйлесімді материалдарды пайдалану. Ең перспективалы материалдар құрамы бойынша сүйек тінінің минералды компонентіне жақын кальций фосфаттарына (КФ) негізделген. Кальций фосфат цементтері (КФЦ) – бұл ұнтақ пен сұйықтықтан тұратын реакцияны қатайтатын жүйелер, оларды араластыру кезінде химиялық өзара әрекеттесу жүреді, ол қондырумен және кейіннен қатаюымен жүреді [22].

Мұндай материалдардың басты жетіспеушілігі – олардың жоғары сынғыштығы. Салыстырмалы түрде жаңа көзқарас – бұл КФ және биополимерлер негізінде цемент технологиясын қолдана отырып композициялық материалдар жасау, бұл кезде полимер компоненті цемент материалына қажетті деформацияланатын негіз жасайды, сонымен бірге кальций фосфаты фазасының болуына байланысты биоүйлесімділік пен биоактивтілікті сақтайды. Полимерлі қаңқа түзілуі бейорганикалық фазалардың пайда болуымен қатар жүреді. Нәтижесінде, қондыру процесінде фосфаттардың дисперсті бөлшектерімен нығайтылатын серпімді полимер қаңқасы пайда болады, олар қаңқаны нығайтады және материалға биоактивтілік береді [23-25].

Фосфаттардың барлығы медицинада қолданыла бермейді. Мысалы, тетракальций фосфаты сумен, демек, адам ағзасында байланыста болған кезде гидролизденіп кальций гидроксиді түзіледі, бұл имплантанның бұзылуына ғана емес, сонымен қатар алкалоз салдарынан қоршаған тіндердің мол некрозына әкеледі (рН жоғарылауы). Сондықтан сүйек тінін алмастыратын материал өндірісінде гидроксиапатиттен басқа кальций фосфаттарын, мысалы, брушит, октакальций фосфаты, кальций пирофосфаты, трикальций фосфаттары және басқаларын қолдануға болады [26].

Синтетикалық кальций фосфаттары (КФ) адамның сүйектері мен стоматологиялық биоминералданған тіндеріндегі биологиялық белсенділігі жоғары болғандықтан өте маңызды биоматериал болып табылады. КФ биокерамикасы сүйек ақауларын емдеу үшін биологиялық үйлесімділігі жақсы сүйек минералдарына химиялық ұқсастығына байланысты кеңінен қолданылады [27-33]. Бір қызығы сүйектер мен тістердегі минералды компонент күшті карбонатпен алмастырылған [34], гидроксил жетіспейтін кальций гидроксиапатит формасы, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ және кальций гидроксиапатиті [32].

Соңғы кездердегі көптеген ғылыми зерттеулер әртүрлі кальций фосфат матрицаларында енгізілген катиондардың бактерияларға қарсы әсеріне бағытталған [29, 33, 35]. Күміс қоспалы КГА-ң микробқа қарсы қасиетінің мүмкіндігі туралы 15 жыл бұрын айтылды [36, 37]. Денсаулықты жақсарту және аурулардың жиілігін төмендету үшін антибиотиктік қасиеттері бар стоматологиялық материалдар [38].

Кальций полифосфаттары тек қана жоғарыда көрсетілген салаларда ғана емес, сонымен қатар минералды тыңайтқыштар ретінде де қолданылады. Минералды тыңайтқыштар - бұл әртүрлі минералды тұздар түрінде өсімдіктерге қажетті қоректік заттар бар бейорганикалық қосылыстар. Минералды тыңайтқыштарды қолдану - интенсивті егіншіліктің негізгі әдістерінің бірі. Тыңайтқыштардың көмегімен сіз өнімділікті арттыра аласыз. Құрамында қандай қоректік заттардың болуына байланысты тыңайтқыштар қарапайым және күрделі (күрделі) болып бөлінеді. Қарапайым (бір жақты) тыңайтқыштарда бір қоректік зат бар. Оларға фосфор, азот, калий және микроэлементтер тыңайтқыштары жатады. Күрделі (күрделі) немесе көпжақты тыңайтқыштарда бір уақытта екі немесе одан да көп негізгі қоректік заттар болады. Минералды тыңайтқыштарды енгізу үшін тыңайтқыш себушілер қолданылады. Агротанктер сұйық минералды тыңайтқыштарды сақтау үшін қолданылады. Фосфор, азот сияқты, барлық тірі организмдер сияқты өсімдіктердің өсуі мен тіршілігі үшін маңызды элемент болып табылады. Өсімдіктер топырақтан фосфорды біртіндеп бөліп алады, сондықтан оның қоры мезгіл-мезгіл фосфор тыңайтқыштарын қосып, уақытында толықтырылуы керек. Фосфат тыңайтқыштары негізінен табиғи апатиттер мен фосфориттердің құрамына кіретін кальций фосфатынан өндіріледі.

1.3 Полифосфаттардың құрылымы. Полимерленудің орташа дәрежесі, олардың әсері және анықтамасы

Қазіргі уақытта көптеген сызықты немесе полифосфаттар белгілі, бірақ ең көп зерттелген және кең қолданылатын жер сілтілі және сілтілі жер металдарының тұздары. Барлық полифосфаттар синтетикалық қосылыстар болып табылады, дегенмен табиғатта өте сирек кездесетін минерал – кальцийгексаполифосфаты болып табылатын $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$ тромелит бар.

Фосфаттардың айрықша белгілерінің бірі - бұл полиқосылыстардың әр түрлі типтерін құру мүмкіндігі. Молекулада бір фосфор атомынан көп фосфор бар және Р-О-Р-байланысқа ие фосфаттар полимерлі немесе конденсацияланған деп аталады [39].

Сызықтық немесе тізбекті конденсацияланған фосфаттардың моно- және циклофосфаттар арасында құрамы бар, яғни $1 < R < 3$. Тізбекті фосфаттардың белгілі кристалды тұздарының көптігінен басқа, тізбекті фосфаттардан тұратын көптеген әйнекті қосылыстар бар.

Технологиялық тұрғыдан әр түрлі металдардың полимерлі фосфаттарын алу процесі бір типті және келесі негізгі кезеңдерді қамтиды: термиялық фосфор қышқылының ерітіндісін негізгі реагентпен (натрий полифосфаты үшін - сода күлі) және термиялық алынған ерітіндіні полимерлеу пешінде 750-балқыманы алу. Полимерлеудің орташа дәрежесінің мәнін реттеуге мүмкіндік беретін технологиялық параметрлері болып мольдік қатынас $R = \text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$,

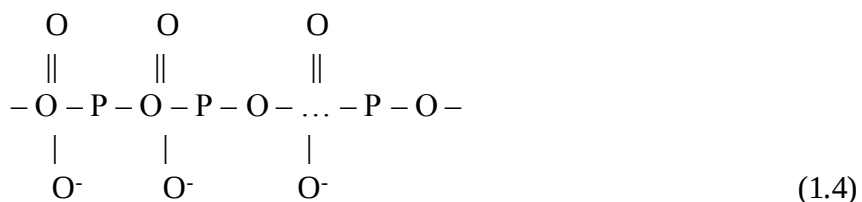
балқыманың температурасы мен ұстау уақыты, сонымен қатар оның қатаю режимі (салқындату жылдамдығы) табылады. Полифосфат балқымасын алу әр түрлі полимерлеу пештерінде жүзеге асырылуы мүмкін [40].

Құрамында жүздеген және мыңдаған құрылымдық бірліктері бар жоғары молекулалық фосфаттарды кристалды түрде алуға болады, ал $7 < n < 200$ болатын полифосфаттар кристалданбайды. Ван Везер мұны полифосфаттардың гомологиялық қатарының жоғары мүшелері жеке қосылыстар түрінде кездеспейтіндігімен, әр түрлі, бірақ өлшемдері жақын молекулалардың қоспалары болатындығымен түсіндіреді.

Тізбектің ұзындығының едәуір ұлғаюымен қоспаның жеке молекулаларының мөлшеріндегі айырмашылықтар аз байқалады және өсіп келе жатқан кристалда бір молекуланың екіншісіне алмастыруы оның өсуіне кедергі болмайды. Керісінше, орташа өлшемді тізбектердің қоспалары кристалданбайды - жекелеген молекулалардың мөлшеріндегі айырмашылықтар айтарлықтай байқалады және қатардың бір мүшесінің екіншісіне ауыстырылуы кеңістіктегі қиындықтарды тудырады және кристалдың өсуіне жол бермейді.

Сызықтық фосфаттардың гомологиялық қатарының аралық мүшелері кристалды түрінде болмайды. Себептердің бірі – ұзын тізбектер әдетте жеке қосылыстар түрінде кездеспейді, әртүрлі молекулалар қоспасын, алайда өзара өлшемдері өте жақын болатын, жеке компоненттерге мүлде бөлуге келмейтінін көрсетеді. Мұндай қоспаның барлық компоненттері бір-біріне өте жақын болғандықтан, кристалдану жүрмейді, өйткені әртүрлі мөлшердегі молекулалары бар компоненттер өсіп келе жатқан кристалда бір-бірін алмастырып, сол арқылы оның өсуін тоқтатады.

Тізбекті немесе сызықты полифосфаттардың құрылымдық формуласын мына түрде көрсетуге болады:



Конденсацияланған тізбекті фосфаттардың құрылымына сүйене отырып, олардағы фосфор атомдарының саны $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ байланыстарының санынан артық болуы керек. Сәйкесінше, егер фосфор атомының саны n тең болса, онда сызықты полифосфаттың құрамын $\text{Me}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ осындай жалпы формула арқылы сипаттауға болады. Немесе формуланы оксидтер түрінде сипаттайтын болсақ, келесі формуланы аламыз: $(n + 2) \text{Me}_2\text{O} \cdot n \text{P}_2\text{O}_5$.

Қалыпты тізбек екі шеткі топтар (онда екі металл атомы бір фосфор атомына сәйкес келеді) ортасында орналасқан бірнеше орташа топтардан (онда бір металл атомы бір фосфор атомына сәйкес келеді) алынған себепті, сызықты конденсацияланған фосфаттар үшін R болу керек $(n + 2) / n$.

$$R = (n+2)/n \quad (\text{формула Ван Везера}) \quad (1.5)$$

n мәні полимерленудің орташа дәрежесі немесе фосфатты тізбектің орташа ұзындығы деп аталады.

Сызықтық полифосфаттардың гомологиялық тізбегінде тізбектің ұзындығына байланысты қосылыстардың екі тобы ажратылады: олигофосфаттар (n 10-12-ге дейін) және жоғары молекулалы фосфаттар (n 10 және одан көп). Жоғары молекулалы фосфаттардың төменгі молекулалы фосфаттардан айырмашылығы, PO_4 тетраэдріндегі екі OH -тобы металл иондарымен іс-жүзінде алмастырылмайды, сондықтан олигофосфат формуласының орнына $\text{Me}_{n+2}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ жоғары полимерлер үшін ол мына түрге ие $\text{Me}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$.

Молекулалық құрамын анықтау - конденсацияланған фосфат химиясындағы күрделі міндеттердің бірі. Циклді немесе тізбекті құрылымдағы суда еритін конденсацияланған фосфаттарды қағаз хроматография әдісі арқылы бөлек анықтауға болады, бірақ оның қолдану аясы шектеулі, өйткені молекуласындағы фосфор атомдарының саны 6-12-ден асатын фосфаттар бастпақы нүктеден (шегі еріткіштің құрамына және хроматографиялық қағаз түріне байланысты) көтерілмейді. Конденсацияланған фосфаттардың молекулалық құрамын ядролық магниттік резонанс - ЯМР спектроскопия әдісі арқылы анықтауға болады, бұл қымбат жабдықты қажет етеді.

Зертханалық жағдайда конденсацияланған фосфаттардың молекулалық құрамын бағалаудың жалғыз өлшемі - бұл потенциометриялық титрлеу әдісі. Полифосфат тұздары ерітіндіге pH 3,0-3,5 дейін тұз қышқылын қосып, содан кейін алынған ерітіндіні стандартты натрий гидроксиді ерітіндісімен титрлеп полифосфор қышқылына айналдырады. Сақиналы фосфаттар титрлеу қисығында бір секіріс береді, яғни олар күшті қышқыл ретінде титрленеді. Тізбекті фосфаттар үшін титрлеу қисығындағы екі секіру тән, олардан фосфаттың орташа полимерлену дәрежесі есептеледі - n [41].

Полифосфор қышқылдарының тізбектері әр фосфор атомында күшті қышқылдық OH тобына ие, сонымен қатар тізбектің ұштарында әлсіз қышқылдық OH екі тобы болады. Тиісінше, алғашқы ортофосфаттардан алынған полифосфаттардың ерітінділері әлсіз қышқылдық реакция береді, ал олардың «бейтарап тұздарының» ерітінділері аздап сілтілі реакция береді. Полифосфаттардың әлсіз қышқылды, бейтарап және сілтілі ерітінділері қарапайым температурада тұрақты; 60°C жоғары, әсіресе қышқыл ортада олар гидролизденеді [42].

Табиғатта кездесетін барлық фосфор қосылыстары ортофосфаттар болып табылады. Өндірісте суда еритін ортофосфаттарды келесі сызба бойынша алады:

табиғи фосфаттардан (негізінен апатиттерден) ортофосфор қышқылын өндіру;

ортофосфор қышқылының гидрототықтармен, аммиакпен, хлоридтермен немесе карбонаттармен әрекеттесуі, мысалы:



Ауыр металдардың (мысалы, Ag, Cu) қиын еритін ортофосфаттары алмасу реакциясы нәтижесінде түзіледі, мысалы:



Әртүрлі құрылымдық типтегі полимерлік фосфаттарды келесідей формулалармен сипаттауға болады: сызықты полифосфаттар $\text{Me}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, немесе

сақиналы метафосфаттар $\text{Me}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$ немесе

(мұндағы n – полимерлену дәрежесі).

Полимерлі фосфаттардың қасиеттері катионның табиғатына, фосфат анионының құрылымына, полимерлену дәрежесіне, фосфаттың құрылымына және т.б. байланысты болады. Мысалы, сызықтық полифосфаттардың ерігіштігі, сәйкесінше полимерлену дәрежесі көбейген сайын азаяды, бірақ полифосфаттарды модификациялау арқылы көбейтуге болады, мысалы, балқыманың салқындату жылдамдығын өзгерту арқылы. Полимерлі фосфаттар (сызықтық және сақина) негізінен бір және екі алмастырылған ортофосфаттардың термиялық дегидратациясы немесе сәйкес поли- немесе мета- (циклдік) фосфор қышқылдарын бейтараптандыру арқылы алынады:

Н

(кейде бұл процестер біріктіріледі, мысалы, ортофосфор қышқылын аммонизациялау кезінде, аммоний полифосфаттарын алу үшін). Өнеркәсіптік ауқымда бұл әдістер натрий пиро-, триполифосфаттарды (тиісінше $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, (натрий фосфат стакандары, калий метафосфаты және т.б.) алу үшін қолданылады [43].

1.4 Әдебиеттік шолу бойынша талдау

Басқа әдебиеттер, зерттеулер және жарыққа шыққан жаңа жұмыстар бойынша, тақырыпқа қатысты әдебиеттік зерттеулер жүргізілді. Алғашқы бөлімде шикізаттың ортофосфор қышқылымен бейтараптану үрдісі, қандай реакциялар және қандай өнімдер алынатындығы жөнінде талдау жүргізілсе, келесі бөлімдерде осы бейтараптау үрдісінен алынған өнімдерден кальций полифосфатын синтездеп алу жөнінде қарастырылды. Сонымен қатар, әдебиеттік шолу, кальций полифосфатының қолдану аясында тыс қалдырмады. Зерттеулерге сүйеніп, кальций полифосфатының модификацияларының қай салаларда қолданылатыны және олардың осы модификаторларды не үшін қолданылатындығы жөнінде анықтадық.

Әдеби шолуға сүйенетін болсақ, кальций полифосфаты ауылшаруашылығында минералды тыңайтқыштар ретінде, өнеркәсіпте коррозияны тежегіш, яғни ингибиторлар ретінде қолданылатыны, сонымен қатар медицинада таптырмас қосылыс екендігін көруімізге болады. Ингибиторлық қасиеті фосфор қосылыстарының оттектің бөлінуіне кедергі жасап, оттегіні қоршап, онымен қосылыс түзіп кететіндігінде екендігі анық айтылған, ал медицинада көбінесе тіс емдеу салаларында кеңінен қолданылатындығы айтылған.

2 Зерттеу жүргізудің әдістері мен әдістемелері

2.1 Бастапқы материалдар және зерттеу объектілерінің сипаттамасы

Бұл жұмыста зерттеу жүргізу мақсатында жаңа кен орнынан 4 түрлі шикізат таңдап алынды. Олар:

Үлгі 1 – Табиғи бор CaCO_3 ;

Үлгі 2 – сөндірілмеген әк;

Үлгі 3 – белсендірілген әк;

Үлгі 4 – ұсақ ұсақталған CaCO_3 .

Бұл үлгілердің заттық және фазалық құрамын анықтау үшін талдауға берілді. Заттық талдауға рентгендік талдағышы бар JEOL – 733 фирмалы электронды микроскоп көмегімен электронды-зондты талдау жүргізілді, ал фазалық құрамын ДРОН – 3 дифрактометрды қолдана отырып РФТ анықтады. Осы талдаулар негізінде алынған зерттеу объектілерінің сипаттамалары төменде көрсетілген:

Кесте 2.1 – Жартылай сапалы рентген-фазалық талдауының нәтижелері:
Үлгі №1 (Табиғи бор CaCO_3)

Минерал	Формула	Концентрация, %
Кальцит	C	
Портландит		
Кварц		

Кесте 2.2 – Үлгі №2 (сөндірілмеген әк)

Минерал	Формула	Концентрация, %
Кальцит	C	
Кварц		

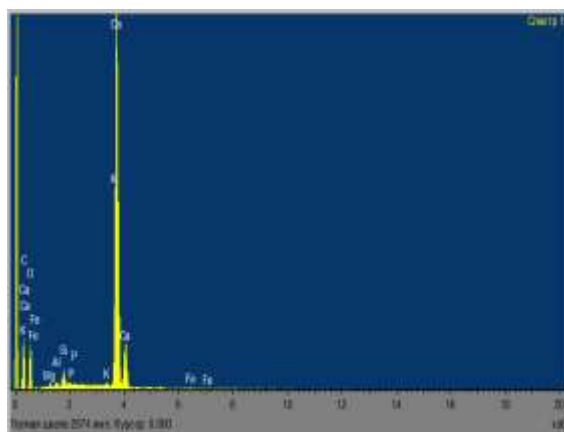
Кесте 2.3 – Үлгі №3 (белсендірілген әк)

Минерал	Формула	Концентрация, %
Портландит		
Кальцит	C	10.8
Кварц		6.9

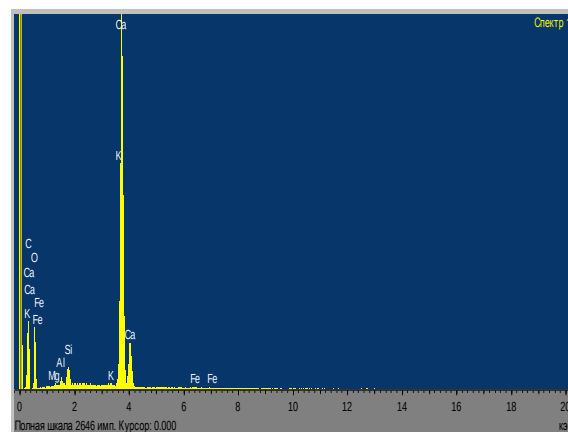
Кесте 2.4 – Үлгі №4 (ұсақ ұсақталған CaCO_3)

Минерал	Формула	Концентрация, %
Кальцит	C	
Кварц		

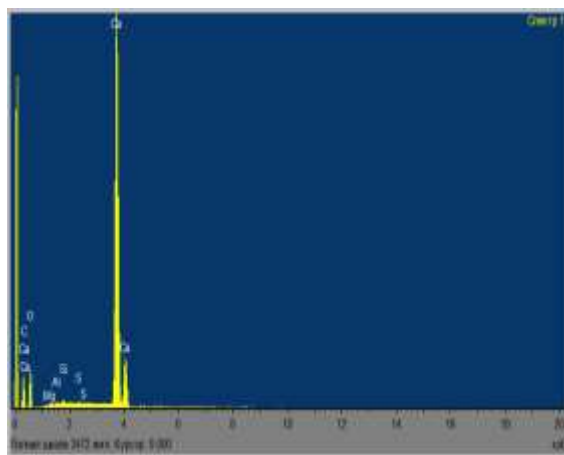
Кестеде көрсетілген талдаулар бойынша бізге берілген шикізаттардың құрамында алынатын өнімге пайдалы минералдың және керек емес зиянды заттардың мөлшері қанша екенін анық көруімізге болады. Осы талдаулар нәтижесі арқылы шығатын өнімге пайдалы әсері бар, тек бірнеше шикізат таңдап алынады.



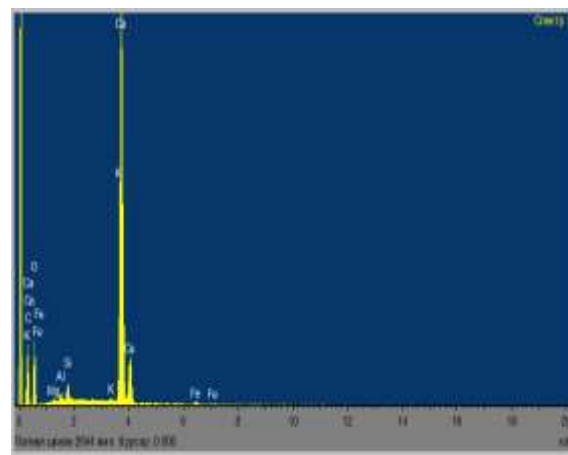
A



Б



Б



В

Сурет 2.1 – Спектрограмма: (А) Үлгі №1 (Табиғи бор CaCO_3); (Б) Үлгі №2 (сөндірілмеген әк); (В) Үлгі №3 (белсендірілген әк); (Г) Үлгі №4 (ұсақ ұсақталған CaCO_3)

2.1 – суретте аталған үлгілердің спектрограммасы көрсетілген, бұл суреттерден құрамында, бұл суреттерде шикізаттардың элементтік құрамы сипатталған.

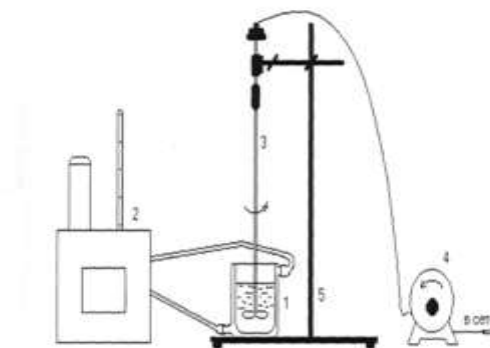
2.2 Тәжірибе жүргізу. Жаңа шикізаттарды фосфор қышқылымен бейтараптау арқылы кальций фосфаттарын алу әдістемесі

Тәжірибе жүргізу барысында қолданылған реактивтер:

1) Ортофосфор қышқылы, 94 % масс., квалификация «х.т.»;

- 2) Табиғи бор CaCO_3 ;
- 3) Сөндірілмеген әк;
- 4) Белсендірілген әк;
- 5) Ұсақ ұсақталған CaCO_3

Әдебиеттік зерттеулерге сүйене отырып, бейтараптандыру нәтижесінде алынатын кальций фосфатарының тиімді шарттары қарастырылып, сол тиімді шарттарды жүргізу зертханалық қондырғыда (2.1-сурет) жүзеге асырылады.



термотұрақтандырғыш стакан; 2 - термостат ($0-100^{\circ}\text{C}$); 3 – шыны араластырғыш; 4 – айналымды реттеуші; 5 - штатив.

Сурет 2.2 – Тәжірибе жүргізуге арналған тәжірибелік қондырғы

Зертханалық қондырғыда тәжірибе жүргізу үшін, алдын-ала С:Қ қатынасы 2:1 (200 г су: 100 г шикізат) болатын әк суспензиясы дайындалуы қажет. Бұл үрдіс 1,5-2 сағат шамасында үздіксіз араластыруды талап етеді. Үрдісті жүргізу екі бөлімнен құралады: бірінші бөлікте, яғни алғашқы 1 сағатта дайындалған 70 мл суспензия ерітіндісіне есептеулер нәтижесі бойынша, тәжірибеге қажетті ортофосфор қышқылының мөлшерін (48 мл) қосып, үздіксіз 1 сағат араластырылады. 1 сағат уақыт өткеннен кейін, суспензияның қалған бөлігі 30 мл ерітіндіні қосып, тағы 1 сағат үздіксіз араластыру. Тәжірибе жүргізу барысы термотұрақтандырғыш стаканы бар тәжірибелік қондырғыда белгілі температураны ұстап тұрумен (25°C , 40°C , өнімді бөлме температурасына дейін суытып, сүзеді. Сүзіп алынған тұнба тұрақты массаға дейін кептіргіш шкафта (105°C температурада, 1 сағат көлемінде) кептіріледі. Кептірілген тұнбадан, әрі қарайғы зерттеуге өажетті полифосфат алу үшін, алдымен ИҚ-спектроскопиялық талдауларға жіберіліп, құрамы анықталуы қажет.

2.3 Кальций полифосфатын және оның модификацияларын алу әдістемесі

Кальций полифосфатын және оның модификацияларын бейтараптау нәтижесінде алынған кальций фосфаттарынан зертханалық жағдайда алу

муфельді пеште (сурет 2.3) жүзеге асырылады. Кальций полифосфатын алу үшін, бейтараптау нәтижесінде алынған кальций фосфатын өлшеп алып, алундты тигельге орналастырады және осы шикізатты муфельді пешке 1000°C температураға, көрсетілген температураға жеткеннен кейін 1 сағат есептей отырып күйдіреді. Ал кальций полифосфатының модификацияларын алу үшін бейтараптау нәтижесінде алынған кальций фосфаттарына калий дигидрофосфаты немесе кремний қышқылы ұнтағын белгілі бір қатынаста қоса отырып, 1000°C температураға жеткеннен кейін, муфельді пеште 1 сағат шамасында күйдіреді.



Сурет 2.4 –Муфельді пеш

2.4 Кальций полифосфатының және оның модификацияларының (түр өзгерісінің) сіңірімділік қасиетін зерттеу әдістемесі

Минералды тыңайтқыш ретінде қолданылатын фосфатта әрдайым, осы фосфат құрамындағы P_2O_5 формалары мөлшерінің ерігіштігі зерттеледі. Бұл жұмыста да кальций полифосфаты және оның модификацияларының құрамындағы әртүрлі формадағы P_2O_5 мөлшерінің ерігіштігін зерттейтін боламыз.

2.4.1 Кальций полифосфаты және оның модификацияларының жалпы ерігіштігі

250 мл конустық колбаға 1 г өлшендіні аналитикалық таразыда төртінші санына дейінгі дәлдікпен өлшеп алынып, 100 мл су құю және осы ерігіндіні 30 мин шейкерге араластырылуға қою. Алынған ерігіндіні сүзіп, тұнбаны кептіргіш пешке 105°C температураға, тұрақты массаға жеткенге дейін кептіреді. Кептірілген өнім 4 санға дейінгі дәлдікпен аналитикалық таразыда өлшенеді. Таразыда өлшенген нәтижелер бойынша есептеулер келесі формула бойынша жүзеге асырылады:

$$\omega = \frac{m_{\text{дейін}} - m_{\text{кейін}}}{m_{\text{дейін}}} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

2.4.2 Кальций полифосфаты және оның модификацияларының құрамындағы P_2O_5 мөлшерінің сулы ортадағы сіңірімділігі

Сыйымдылығы 250 мл өлшенді колбаға бейтарапталғаннан кейін алынған үлгіден аналитикалық таразыда дәлдігі 4 санға дейін көрсетілген дәлдікпен 2 г өлшеп алынып, колбаға енгізеді. Содан кейін 200 мл дистильденген су құйып, шейкерге 30 минутқа араластыруға қойылады.

Араластырылып болғаннан кейін колба өлшендісіне дейін су құйып толтырылады, құрғақ фильтр арқылы құрғақ колбаға, алғашқы 30-50 мл бөлігін төге отырып, сүзіледі.

Әрі қарай, фотоколориметрде анықталады, ол үшін сыйымдылығы 100 мл болатын өлшенді колбаға, сүзіндіден 1 мл үлгі, сонымен қатар 25 мл «Г ерітіндісі» құйылады және белгіге дейін сумен толтырылады. Дайындалған ерітіндіні 15 минутқа қалдырады. Бұл ерітіндіні салыстыру үшін бос ерітінді дайындалады, ол ерітінді аликуота ғана жоқ, қалғаны дәл сол күйінде дайындалады.

P_2O_5 (x) мөлшерінің пайыздық үлесі келесі формула бойынша анықталады:

$$x = \frac{a \cdot 250 \cdot 100}{g \cdot V \cdot 1000}, \% \quad (2.2)$$

мұндағы, а – калибрлік сызба арқылы анықталатын P_2O_5 мөлшері;

250 – өлшенді колба көлемі, мл;

g – зерттеуге қажетті үлгі массасы, г;

V – аликуот көлемі, мл.

2.4.3 Сіңірімді фосфаттарды лимон қышқылымен бөліп алу

Бейтараптау үрдісінен кейін алынған тұнбадан, аналитикалық таразыда 2 г сынама өлшеп алып, сыйымдылығы 250 мл өлшенді колбаға орналастыру қажет. Сынамаға 200 мл лимон қышқылын құйып, аузын бекітіп, шейкерге 30 мин араластыруға қойылады.

Уақыт біткеннен кейін араластырылған ерітінді үстіне белгіге дейін жеткізіп лимон қышқылын құяды. Жақсылап араластырып, құрғақ сүзгі арқылы, құрғақ колбаға алғашқы 30-50 мл ерітіндісін төге отырып сүзу үрдісін жүргізеді.

Әрі қарай сүзіндіден 1 мл сынама алып сыйымдылығы 100 мл өлшенді колбаға құяды, үстіне 25 мл «Г ерітіндісі» және белгіге дейін су қосады. 15 минутқа дайындалған ерітіндімізді қалдырып, уақыт біткен кезде, КФК аппараты көмегімен бос ерітіндімен (25 мл «Г ерітіндісі» және белгіге дейін құйылған су) салыстырылып, нәтижелер алынады. Алынған нәтижелер P_2O_5

мөлшерінің сулы ортадағы сіңірімділігін анықтаған формулалар бойынша өңделеді. Жоғарыда көрсетілген.

2.4.4. Сіңірімді фосфаттарды Петерман ерітіндісімен бөліп алу

Алдымен А ерітіндісін дайындаймыз:

Тұнбадан алынған өлшендіні 1 мм өлшемге дейін үгітіп, фарфор ыдысқа орналастырамыз, үстіне 25 мл H_2O су құйып, қайта үгітеміз. 5 минут тұндырып, «ақ таспа» сүзгісіне құямыз. Сүзінді алдын ала 10 %-қ 25 мл HCl ерітіндісі құйылған, сыйымдылығы 250 мл өлшенді колбаға жиналады. Ыдыста қалған үгіндіні 25 мл H_2O – мен 3 қайтара өңдейді. Содан кейін тұнбаны 200 мл көлемге дейін шайып, сүзіндіні белгіге дейін сумен толтырып, араластырамыз.

Содан кейін Б ерітіндісін дайындаймыз:

А ерітіндісін дайындаған кезде қалған тұнбаны сүзгімен қосып, өлшенді колбаға (250 мл) ауыстырамыз және 100 мл Петерман ерітіндісін құямыз. Содан кейін температурасы (60 ± 1) сулы моншаға орналастырамыз. Сүзгі талшықтарға дейін ыдырағанша (1-3 сағат) үздіксіз араластырады (шайқайды). Сүзгі ыдырағаннан кейін колбаны сулы моншадан шығарып, бөлме температурасына дейін суытамыз. Ерітіндіні 230 мл көлемге дейін сумен сұйылтып, құрғақ сүзгі «ақ таспа» арқылы сыйымдылығы 250 мл өлшенді колбаның белгісіне дейін су толтырып сүзеді, екінші рет алғашқы бөлігін төге отырып, қайта сүзеді.

Фотометрлік әдіс

Сыйымдылығы 100 мл болатын өлшенді колбаға пипетка көмегімен А және Б ерітіндісінен 1 мл-ден аламыз, 1 мл HCl 20 %-қ + 10 мл H_2O қосып, 10 минут қайнатамыз, суытып, 20 мл сумен сұйылтамыз, әрі қарай 25 мл «Г ерітіндісін» құйып, белгіге дейін сумен толтырамыз. 15 минутқа қалдырамыз, уақыт біткеннен кейін оптикалық тығыздығын КФК аппаратында анықтаймыз.

2.4.5 Жалпы фосфаттарды тұз (азот) қышқылы ерітіндісімен бөліп алу

1,0 г сынаманы өлшеп (нәтиже ондық үтірден кейінгі төрт санға дейінгі дәлдікпен жазылады), сыйымдылығы 250-300 мл болатын стакан немесе конустық колбаға ауыстырылады, 5-10 мл сумен дымқылдап, 30 мл қышқыл және 50 мл көлемге дейін су құяды. Стаканды сағаттық шынымен жауып, алдымен аздап қыздырады, содан кейін қайнағанға дейін жеткізеді және 30 мин, ортофосфаттан полифосфатқа ауыстыру үшін 60 мин, мезгіл-мезгіл шыны таяқшамен араластыра отырып, ерітінді буланған кезде су қосып, шамамен 50 мл-ге дейін жәй қайнатады.

Қайнағаннан кейін ерітіндіні екі есе сумен сұйылтып, тұнбамен бірге, қабырғасын жақсылап сумен тазалай отырып, сыйымдылығы 250 мл өлшенді колбаға ауыстырады. Бөлме температурасына дейін суығаннан кейін, белгіге дейін сумен толтырып, араластырып, алғашқы бөлігін тастай отырып сүзеді.

Дайындалған сүзіндіден 1 мл сынама алып, 25 мл «Г ерітіндісін» қосады және белгіге дейін сумен толтырады. 15 минутқа қалдырып, КФК арқылы анықтаймыз. Нәтижелер (2.2) формуласы бойынша есептеледі.

3 Нәтижелер және оларды талдау

3.1 Зертханалық жағдайда кальций фосфатын алу үрдісін зерттеу

2.1 бөлімде көрсетілген сынамалар бойынша зерттеу жүргізілді, 2.1-2.4 кестелерде келтірілген мәліметтерге сүйене отырып, құрамындағы кальцит мөлшері жоғары үлгі №2 және үлгі №4 әрі қарайғы зерттеуге таңдап алынды. Әдебиеттік зерттеулерге сүйене отырып, талдау жүргізуге берілген сынамаларды бейтараптау үшін температура, уақыт және С:Қ қатынасы таңдап алынды. Үш түрлі температура (бөлме температурасы, 40°C және 75°C) таңдап алынып, 1,5-2 сағат бойы 2.1 – суретте көрсетілген тәжірибе жүргізуге арналған зертханалық қондырғыда бейтараптау үрдісі жүргізілді. Бейтараптау үрдісінен кейін алынған өнімдер әрі қарай сүзіп, тұнба кептіріліп, одан кейінгі зерттеу жұмыстары жүргізілді, яғни осы тұнбалар ішінен P_2O_5 формаларының сіңірімділігі анықталып (3.1-кестеде келтірілген), кальций полифосфатын алуға сынамалар таңдап алынды. Бейтараптау үрдісінен кейін алынған өнімдердің сіңірімділік бойынша нәтижелерін төмендегі кестеден көруімізге болады.

Кесте 3.1 - Бейтараптау үрдісінен кейін алынған өнімдердегі $P_2O_5\%$ формаларының сіңірімділігі

Бейтараптаудан кейін алынған өнім	P_2O_5 салыстыр. %			
	$P_2O_{5\text{Жалпы}}$	Сулы ортада еритін	Лимонды ортада еритін	Цитратты ортада еритін
$t = 25^\circ\text{C}$, сөндіріл- меген әк (үлгі 2);	45,96	56,93	59,4	27,18
75°C , сөндіріл-меген әк (үлгі 2)	57,40	56,03	60,94	26,23
75°C , ұсақ ұнтақталған CaCO_3 (үлгі 4)	59,78	58,13	62,4	28,42
$t = 40^\circ\text{C}$, сөндірілмеген әк (үлгі 2)	61,19	61,14	62,14	24,37
$t=40^\circ\text{C}$, ұсақ ұнтақталған CaCO_3 (үлгі 4)	57,29	28,6	50,37	23,42

Осы кесте нәтижелері, әрі қарайғы зерттеу жұмысына қажетті сынамаларды таңдап алуға себепші болды, яғни кестедегі мәліметтерге сүйенсек, 40°C температурада алынған сөндірілмеген әк (үлгі 2) және 75°C температурада бейтарапталған ұсақ ұнтақталған CaCO_3 (үлгі 4) құрамындағы

P_2O_5 формалардың сіңірімділігі басқа үлгілердікіне қарағанда әлдеқайда жоғары екендігі байқалды. Бұдан кейінгі талдаулар осы 2 үлгі бойынша жүзеге асырылды.

Кестедегі нәтижелерге сүйене отырып бейтараптау өнімдерінің сулы және лимонды орталардағы сіңірімділігі басқа формаларға қарағанда жоғары екендігін айта аламыз.

3.2 Синтезделген кальций полифосфатының қасиеттерін зерттеу

Кальций полифосфатын алу үрдісі зертханалық жағдайда жүзеге асырылды. Жоғарыда атап өтілген, бейтараптаудан кейін таңдап алынған үлгілер бойынша, яғни $75^{\circ}C$ температурада бейтарапталған ұсақ ұнтақталған $CaCO_3$ (үлгі 4) және $40^{\circ}C$ температурада алынған сөндірілмеген әк (үлгі 2) сынамаларын аналитикалық таразыда өлшеп алып, алундты ыдысқа орналастырылды, әрі қарай бұл зерттеу сынамалары муфельді пешке орналастырылып, $1000^{\circ}C$ температураға жеткенге дейін күтіп, белгіленген температураға жеткеннен кейін 1 сағат осы пеште күйдіру жұмысы жүргізілді. Алынған кальций полифосфатының құрамындағы P_2O_5 формалардың сіңірімділігі анықталды және ИҚ-спектроскопиялық талдауларға жіберілді. Сіңірімділік бойынша зерттеулер:

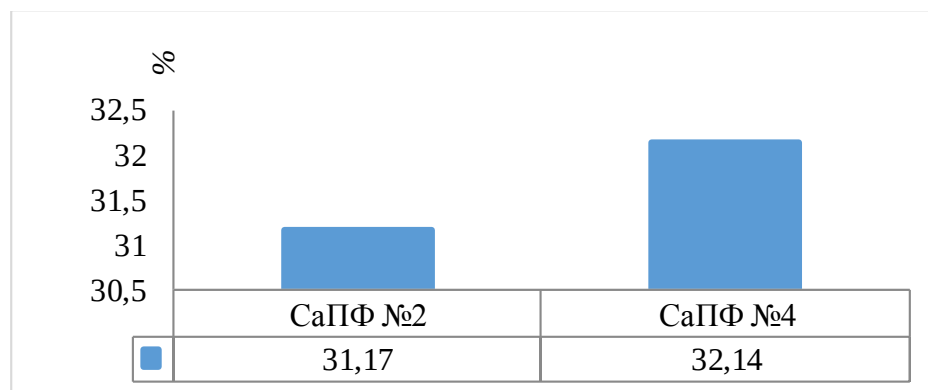
А) 2.4.1 бөлімде келтірілген әдістемеге сәйкес кальций полифосфаты өнімдерінің жалпы ерігіштігі анықталды:

Үлгі №2 негізінде алынған кальций полифосфаты (СаПФ №2)

$$x = \frac{0,5033 - 0,3464}{0,5033} \cdot 100\% = 31,17\%$$

Үлгі №4 негізінде алынған кальций полифосфаты (СаПФ №4)

$$x = \frac{0,5006 - 0,3397}{0,5006} \cdot 100\% = 32,14\%$$



Сурет 3.1 - Кальций полифосфаты – өнімдерінің жалпы ерігіштігі

Ә) 2.4.2 бөлімдегі әдістемелікте көрсетілген сулы ортадағы P_2O_5 формасының сіңірімділігін анықтауды қолдана отырып кальций полифосфатының құрамындағы P_2O_5 мөлшеріне есептеулер жүргізілді:

№1. Үлгі №2 негізінде алынған кальций полифосфаты (СаПФ №2)

V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	0,044
	2	0,044
	3	0,045

Калибрлік сызба көмегімен P_2O_5 мөлшерін анықтаймыз:

$a = 0,15$ мг

P_2O_5 (x) құрамын пайыз бойынша келесі формуламен анықталады:

$$x = \frac{0,15 \cdot 250 \cdot 100}{2,01 \cdot 2 \cdot 1000} = 0,93\%$$

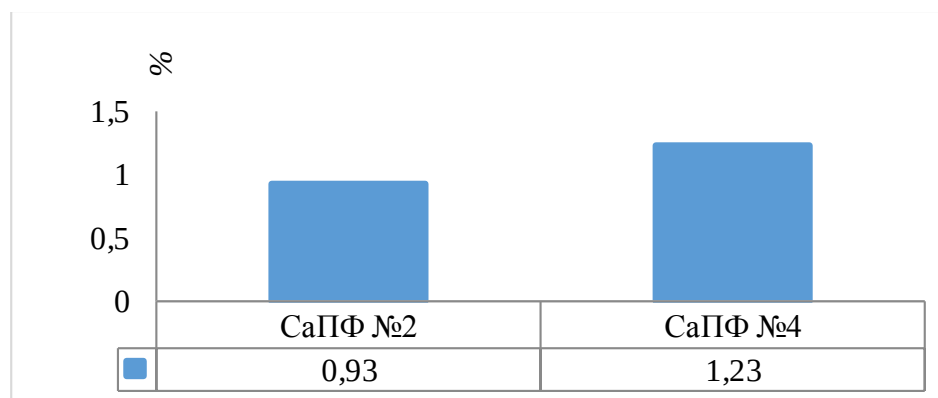
№2. Үлгі №4 негізінде алынған кальций полифосфаты (СаПФ №4)

V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	0,048
	2	0,047
	3	0,048

Калибрлік сызба көмегімен P_2O_5 мөлшерін анықтаймыз:

$a = 0,20$ мг; P_2O_5 (x) құрамын пайыз бойынша келесі формуламен анықталады:

$$x = \frac{0,20 \cdot 250 \cdot 100}{2,04 \cdot 2 \cdot 1000} = 1,23\%$$



Сурет 3.2 - Кальций полифосфатының құрамындағы P_2O_5 формасының сулы ортадағы сіңірімділігі

Б) Осыдан кейін кальций полифосфатының құрамындағы P_2O_5 мөлшерінің лимонды ортаға өтуі 2.4.3 әдістемелік бойынша жүзеге асырылып, төмендегідей нәтижелер алынды.

№2 сынама бойынша синтезделіп алынған СаПФ

V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	0,021
	2	0,022
	3	0,022

Калибрлік сызбамен P_2O_5 мөлшері:

$a = 0,1$ мг

Массалық үлеске шаққандағы P_2O_5 (x) шамасы:

$$x = \frac{0,1 \cdot 250 \cdot 100}{2,02 \cdot 2 \cdot 1000} = 0,62 \%$$

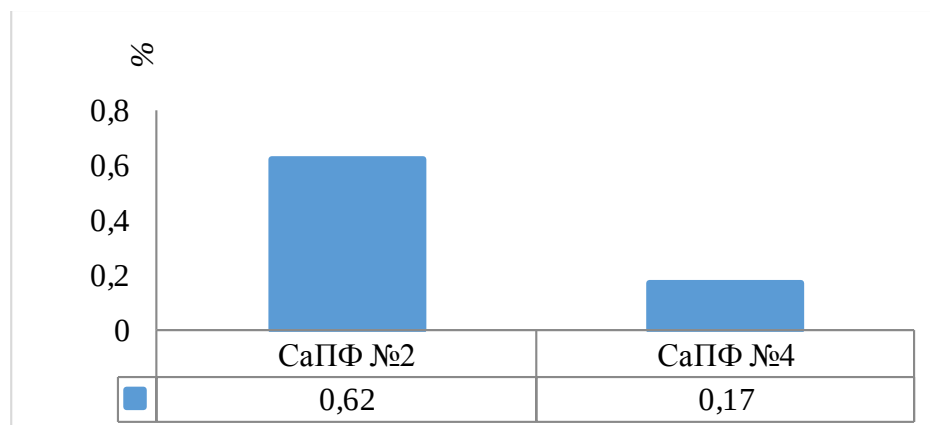
№4 сынаманы негізге ала отырып синтезделген СаПФ

V (сүзінді көлемі)		6 мл
D	1	0,016
	2	0,015
	3	0,016

Бұл талдауда да басқа талдаулар сияқты калибрлік сызба бойынша P_2O_5 мөлшері анықталды:

$a = 0,08$ мг; Массалық үлес бойынша P_2O_5 (x) мөлшері:

$$x = \frac{0,08 \cdot 250 \cdot 100}{2,01 \cdot 6 \cdot 1000} = 0,17 \%$$



Сурет 3.3 - Кальций полифосфатының құрамындағы P_2O_5 формасының лимонды ортадағы сіңірімділігі

В) Цитратты ортаға өтетін P_2O_5 формасының мөлшері 2.4.4 әдістеме бойынша анықталды.

Үлгі 2 бойынша күйдіріп алынған СаПФ

V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	0,735
	2	0,733
	3	0,733

КФК аппаратынан кейінгі алынған сандарды пайдалана отырып калибрлік сызбадағы P_2O_5 мөлшерін анықтадық. Ол әрі қарай формула бойынша массалық үлесті анықтауға қажетті шаманы көрсетеді.

$a = 3,1$ мг; P_2O_5 (x) құрамының массалық үлесі төмендегі формула бойынша:

$$x = \frac{3,1 \cdot 250 \cdot 100}{2,0004 \cdot 4 \cdot 1000} = 19,37 \%$$

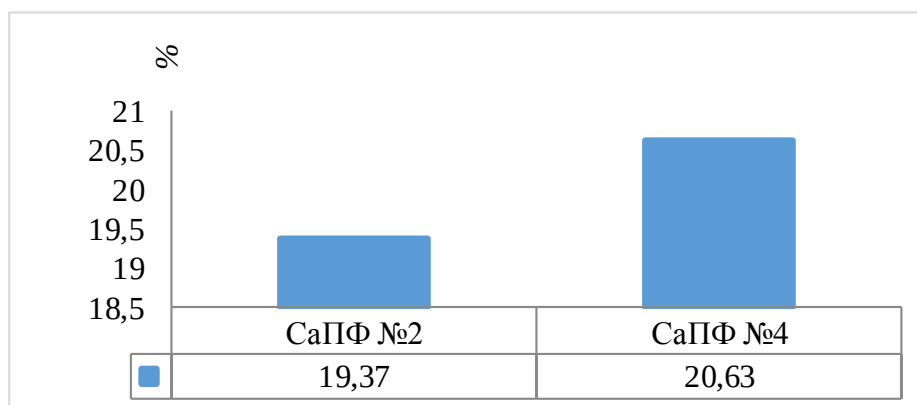
№4 үлгіні күйдіріп алынған СаПФ

V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	0,779
	2	0,780
	3	0,780

КФК аппараты бойынша анықталған нәтижелер шамасымен P_2O_5 мөлшерін калибрлік сызба бойынша таптық:

$a = 3,3$ мг; Осы алынған шамалар бойынша P_2O_5 (x) массалық үлесінің пайыздық мөлшері келесідей:

$$x = \frac{3,3 \cdot 250 \cdot 100}{2,0000 \cdot 4 \cdot 1000} = 20,63\%$$



Сурет 3.4 - Кальций полифосфатының құрамындағы P_2O_5 формасының цитратты ортадағы сіңірімділігі

Г) P_2O_5 формасының сіңірімділігін анықтаудағы соңғы бөлім, $P_2O_{5\text{жалпы}}$ жалпы фосфаттардың мөлшерін 2.4.5 бөлімде келтірілген әдістеме арқылы анықталды.

№1. Сынама 2 негізінде алынған кальций полифосфаты

V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	0,981
	2	0,986
	3	0,979

КФК аппараты көмегімен анықталған оптикалық тығыздық мәндері $P_2O_{5\text{жалпы}}$ мөлшерінің калибрлік сызбадағы шамасын анықтауға көмектеседі:

$a = 4,15$ мг; Калибрлік сызба бойынша анықталған мәнді пайдалана отырып $P_2O_5 (x)$ пайыздық үлесін есептейміз:

$$x = \frac{4,15 \cdot 250 \cdot 100}{1,01 \cdot 2 \cdot 1000} = 51,36 \%$$

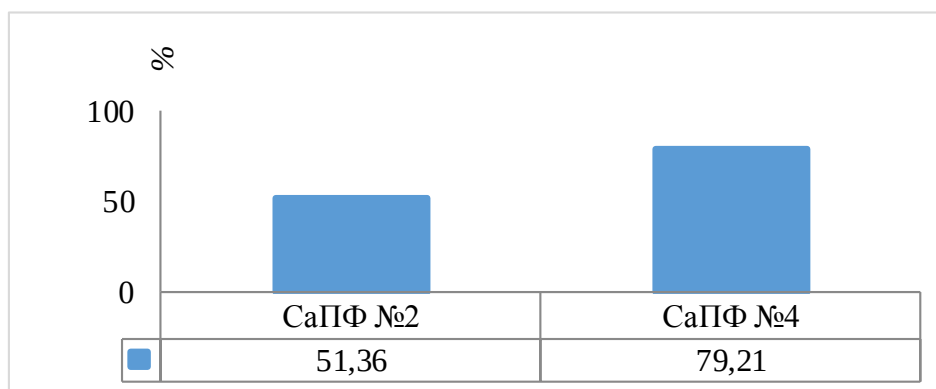
№2. Сынама 4 бойынша синтезделген кальций полифосфаты

V (сүзінді көлемі)		1 мл
D	1	0,760
	2	0,762
	3	0,763

Оптикалық тығыздығы мәндерінің орта мәнін ескере отырып, калибрлік сызбадағы P_2O_5 шамасын анықтаймыз:

$a = 3,2$ мг; Осы мәндерді есептеумен $P_2O_5 (x)$ шамасының массалық үлесін, яғни пайыздық мөлшерін анықтаймыз:

$$x = \frac{3,2 \cdot 250 \cdot 100}{1,01 \cdot 1 \cdot 1000} = 79,21\%$$



Сурет 3.5 - Кальций полифосфатының құрамындағы жалпы фосфаттардың мөлшері

Жоғарыда бейтараптау өнімінен күйдіріп алынған кальций полифосфатының сіңірімді формалары мен ерігіштігі жөнінде зерттеулер мен олардың нәтижелері келтірілген. Осы нәтижелерден түйетін ой, кальций полифосфатының ерігіштігі ғана емес, сонымен қатар сулы және лимонды ортадағы фосфор пентаоксидінің сіңірімділігі айтарлықтай төмендегенін, яғни бейтарапталған өнімдерде сулы формаға 50 % -н астам мөлшері өтетін болса, күйдірілгеннен кейін тек қана 0,93-1,23 %-ды көрсеткен. Алайда, полифосфат құрамындағы фосфор пентаоксидінің мөлшері айтарлықтай жоғары екендігін, яғни өскендігін байқаймыз.

3.3 Кальций полифосфатының кремний қышқылымен модификациясын алу және оның қасиеттерін зерттеу

3.2 бөлімде бейтараптаудан алынған өнімдерден полифосфат алу үрдісін қарастырған болатынбыз, ал бұл бөлімде сол алынған полифосфаттардың кремний қышқылы модификаторымен модификациялану үрдісін қарастыратын боламыз. Бұл бөлімде әртүрлі қатынаста алынған кальций полифосфатының модификациясын зерттейміз, яғни оның әрі ұарай сіңірімділігінің өзгеруін, минералды тыңайтқыш ретінде қалай әсер ететін қарастыратын боламыз. Әдебиеттік зерттеулерге сүйене отырып, тандап алынған екі үлгі мен кремний қышқылы қатынасын сәйкесінше 1:0,5, 1:0,25, 1:0,1 үш түрлі қатынаста қарастырдық.

Алғашқыда зерттелген бейтараптау өнімінен, яғни сынама 4-тен ($t = 75^{\circ}\text{C}$, ұсақ ұсақталған CaCO_3) 10 г және кремний қышқылынан 5 г алынып, екеуі жақсылап араластырылып алундты ыдысқа орналастырылды. Дәл осылай басқа қатынастағы, сынама 4-тен ($t = 75^{\circ}\text{C}$, ұсақ ұсақталған CaCO_3) 10 г және кремний қышқылынан 2,5 г, бұл 1:0,25 қатынаста, сонымен қатар 1:0,1 қатынасы, сынама 4-тен ($t = 75^{\circ}\text{C}$, ұсақ ұсақталған CaCO_3) 10 г және кремний қышқылынан 1 г өлшеніп алып, алундты тигельге орналастырылды. Дәл осындай үлгі бойынша сынама 2 ($t = 40^{\circ}\text{C}$, сөндірілмеген әк) қатынастарында есептеп, ыдысқа орналастыру жүзеге асырылды. Соңында шыққан 6 үлгіні муфельді пешке арақашықтықты сақтай отырып, 1000°C температураға жеткенге дейін орналастырып қойылды, көрсетілген температураға жеткеннен кейін 1 сағат күйдірілуін күттік. Уақыт өткеннен кейін, пештен шығарып, суытылды, суыған үлгіні өте ұсақ мөлшерде ұнтақтап, әрі қарайғы зерттеуге дайындалды.

Кальций полифосфатының кремний қышқылымен модификациясына бастапқы зерттеу құрамындағы фосфор пентаоксиді формаларының әртүрлі ортаға өту массалық үлесін анықтаудан басталды.

А) Ең алдымен жалпы ерігіштігін зерттейміз. Аналитикалық таразыда дәлдігі соңғы төрт санға дейінгі 1 г өлшендіні 100 мл суда ерітіп, 30 минутқа шейкерге орналастырып араластырамыз. Алынған ерітіндіні сүзіп, бөлініп шыққан тұнбаны кептіргіш пеште 105°C температурада, тұрақты массаға дейін кептіріп алдық. Кептірілген массаны аналитикалық таразыда өлшеп, нәтижелер дәптерге жазып алынды. Осы нәтижелер бойынша жалпы ерігіштікті есептедім.

№1. Сынама №2 негізіндегі кальций полифосфаты (CaПФ) : КҚ (кремний қышқылы) = 1:0,5

$$x_1 = \frac{m_{\text{дейін}} - m_{\text{кейін}}}{m_{\text{дейін}}} \cdot 100\% = \frac{0,5000 - 0,2799}{0,5000} \cdot 100\% = 44,02\%$$

№2. Сынама №4 негізіндегі кальций полифосфаты (CaПФ) : КҚ (кремний қышқылы) = 1:0,5.

$$x_2 = \frac{m_{\text{дейін}} - m_{\text{кейін}}}{m_{\text{дейін}}} \cdot 100\% = \frac{1,0006 - 0,4610}{1,0006} \cdot 100\% = 53,93\%$$

№3. Үлгі №2 бойынша синтезделген СаПФ : КҚ (кремний қышқылы) = 1:0,25

$$x_3 = \frac{1,0002 - 0,7088}{1,0002} \cdot 100\% = 29,13\%$$

№4. Ұсақ ұнтақталған CaCO_3 шикізатын бейтараптаудан кейінгі өнімнен синтезделген СаПФ : КҚ (кремний қышқылы) = 1:0,25

$$x_4 = \frac{1,0014 - 0,4493}{1,0014} \cdot 100\% = 55,13\%$$

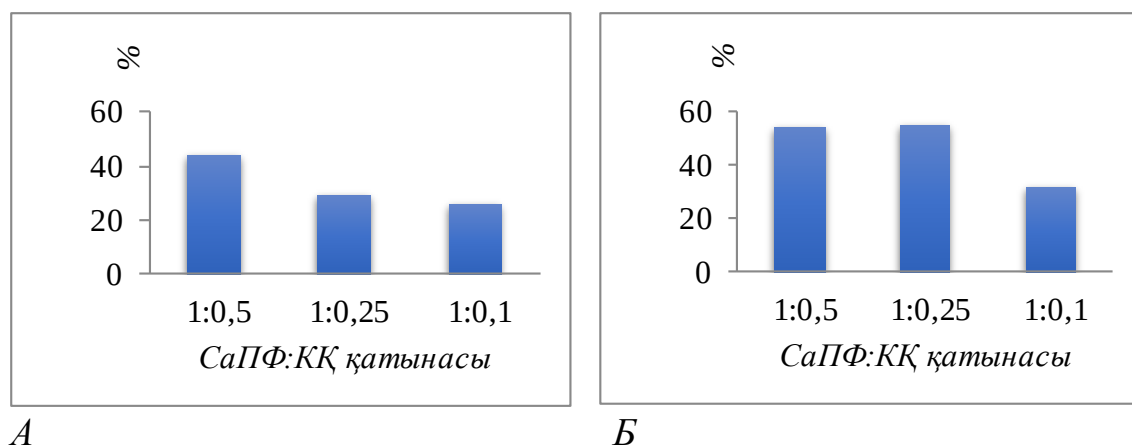
№5. Сөндірілмеген әк шикізатын бейтараптаудан кейін түзілген өнімнен синтезделген СаПФ : КҚ = 1:0,1

$$x_5 = \frac{1,0005 - 0,7442}{1,0005} \cdot 100\% = 25,62\%$$

№6. № 4 сынама өнімінің негізінде синтезделген СаПФ : КҚ = 1:0,1

$$x_6 = \frac{1,0004 - 0,6837}{1,0004} \cdot 100\% = 31,67\%$$

Осы көрсетілген рет бойынша өнімнің жалпы ерігіштігінің сызбасы 3.3.1-суретте көрсетілген.



Сурет 3.3.1 - Үлгі №2 (А) және үлгі №4 (Б) негіздерінде синтездеп алынған кальций полифосфатының (СаПФ) кремний қышқылымен (КҚ) модификациясынан алынған өнімдерінің жалпы ерігіштігі

Ә) Кальций полифосфатының кремний қышқылымен модификациясының құрамындағы сулы ортаға өтетін фосфор пентаоксидінің мөлшерін анықтау үрдісі 2.4.2 – әдістемелік бойынша жүзеге асырылды. Одан алынған нәтижелер төменде келтірілді:

№1. Сөндірілмеген әк негізінде алынған өнімнен күйдірілген СаПФ : КҚ = 1:0,5

V (сүзінді көлемі)		3 мл
D	1	0,159
	2	0,160
	3	0,160

a = 0,7 мг, P₂O₅ (x) мөлшерінің массалық үлесі:

$$x = \frac{0,7 \cdot 250 \cdot 100}{2,0030 \cdot 3 \cdot 1000} = 2,91 \%$$

№2. Ұсақ ұсақталған СаСО₃ бойынша бейтарапталған заттан өңделген СаПФ : КҚ = 1:0,5

V (сүзінді көлемі)		3 мл
D	1	0,231
	2	0,231
	3	0,232

a = 0,95 мг, P₂O₅ (x) құрамының массалық үлесі:

$$x = \frac{0,95 \cdot 250 \cdot 100}{2,0019 \cdot 3 \cdot 1000} = 3,96 \%$$

№3. СаПФ (№2 үлгіден синтезделген) : КҚ = 1:0,25

V (сүзінді көлемі)		3 мл
D	1	0,034
	2	0,033
	3	0,033

a = 0,15 мг, P₂O₅ (x) құрамының пайыз бойынша массалық үлесі:

$$x = \frac{0,15 \cdot 250 \cdot 100}{2,0002 \cdot 3 \cdot 1000} = 0,63 \%$$

№4. Сынама №4 негізіне сүйене отырып синтезделген СаПФ : КҚ = 1:0,25

V (сүзінді көлемі)		3 мл
D	1	0,351
	2	0,352
	3	0,352

a = 1,5 мг, P₂O₅ (x) құрамының массалық үлесі, пайызбен:

$$x = \frac{1,5 \cdot 250 \cdot 100}{2,0014 \cdot 3 \cdot 1000} = 6,25 \%$$

№5. СаПФ (№2 сынама бойынша) : КҚ (кремний қышқылы) = 1:0,1

V (сүзінді көлемі)		5 мл
D	1	0,126
	2	0,124
	3	0,127

a = 0,55 мг, P₂O₅ (x) мөлшерінің массалық үлесі пайызбен есептегенде:

$$x = \frac{0,55 \cdot 250 \cdot 100}{2,01 \cdot 5 \cdot 1000} = 1,37 \%$$

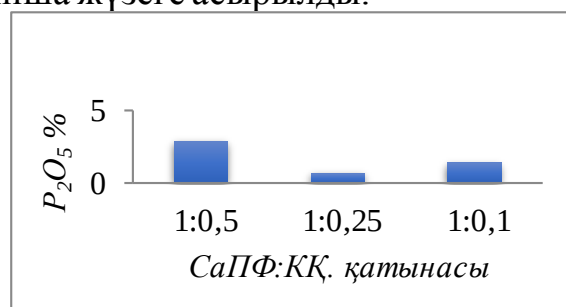
№6. Үлгі №4 негізіндегі СаПФ : КҚ (кремний қышқылы) = 1:0,1

V (сүзінді көлемі)		3 мл
D	1	0,344
	2	0,345
	3	0,345

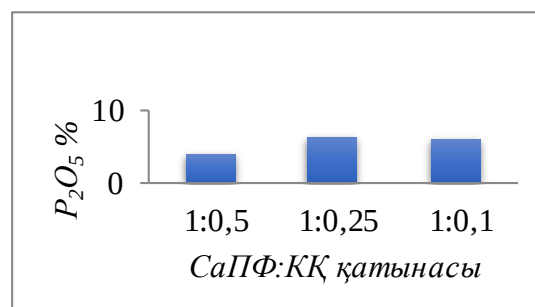
a = 1,45 мг, P₂O₅ (x) құрамының массалық үлесі пайызбен:

$$x = \frac{1,45 \cdot 250 \cdot 100}{2,0000 \cdot 3 \cdot 1000} = 6,04 \%$$

Б) Әрі қарай зерттеу жұмысы лимонды ортаға өтетін фосфор пентаоксидінің мөлшерін анықтаумен жалғастырылды. Бұл 2.4.3 әдістемелік бойынша жүзеге асырылды.



A



Б

Сурет 3.3.2 - Сөндірілмеген әк (A) және ұсақ ұсақталған бор (Б) негізіндегі кальций полифосфатының (СаПФ) кремний қышқылымен (КҚ) модификацияланған құрамындағы P₂O₅ формасының сулы ортадағы сіңірімділігі

№1. Сынама №2, СаПФ : кремний қышқылы = 1:0,5

V (сүзінді көлемі)		3 мл
D	1	0,063
	2	0,064
	3	0,063

a = 0,25 мг, P₂O₅ (x) мөлшерінің массалық үлесі пайызбен:

$$x = \frac{0,25 \cdot 250 \cdot 100}{2,0002 \cdot 3 \cdot 1000} = 1,04\%$$

№2. Сынама 4, СаПФ : КҚ = 1:0,5

V (сүзінді көлемі)		3 мл
D	1	0,100
	2	0,103
	3	0,102

a = 0,45 мг, P₂O₅ (x) мөлшерінің массалық үлесі пайызбен:

$$x = \frac{0,45 \cdot 250 \cdot 100}{2,0001 \cdot 3 \cdot 1000} = 1,88\%$$

№3. Үлгі №2 шикізатын қолдана отырып синтезделген СаПФ : КҚ = 1:0,25

V (сүзінді көлемі)		3 мл
D	1	0,043
	2	0,044
	3	0,045

a = 0,20 мг, P₂O₅ (x) құрамының массалық үлесі пайызбен есептегендегі:

$$x = \frac{0,20 \cdot 250 \cdot 100}{2,0005 \cdot 3 \cdot 1000} = 0,83 \%$$

№4. Үлгі №4-ті негізге ала отырып синтезделген СаПФ : КҚ = 1:0,25

V (сүзінді көлемі)		3 мл
D	1	0,062
	2	0,061
	3	0,063

a = 0,25 мг, P₂O₅ (x) құрамының массалық үлесі:

$$x = \frac{0,25 \cdot 250 \cdot 100}{2,0005 \cdot 3 \cdot 1000} = 1,04 \%$$

№5. Үлгі №2 негізінде синтезделген СаПФ : КҚ = 1:0,1

V (сүзінді көлемі)		5 мл
D	1	0,192
	2	0,193
	3	0,194

a = 0,80 мг, P₂O₅ (x) құрамының массалық үлесін пайызбен есептегенде:

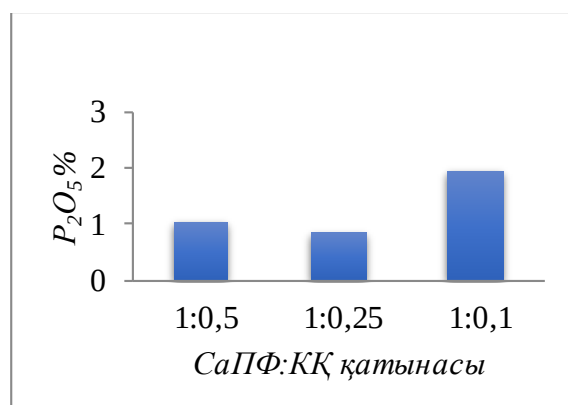
$$x = \frac{0,80 \cdot 250 \cdot 100}{2,04 \cdot 5 \cdot 1000} = 1,96 \%$$

№6. Үлгі 4 қолданылған өнімнен синтезделген СаПФ : КҚ = 1:0,1

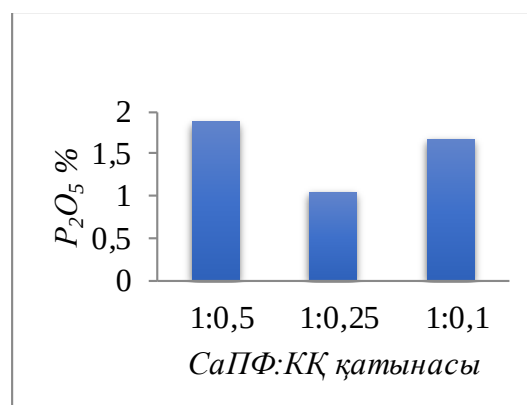
V (сүзінді көлемі)		3 мл
D	1	0,092
	2	0,093
	3	0,091

a = 0,40 мг, P₂O₅ (x) мөлшерінің массалық үлесі:

$$x = \frac{0,40 \cdot 250 \cdot 100}{2,0013 \cdot 3 \cdot 1000} = 1,67 \%$$



a



б

Сурет 3.3.3 - Үлгі №2 (а) және үлгі №4 (б) өнімдері негізінде синтездеп алынған кальций полифосфатының (СаПФ) кремний қышқылымен (КҚ) модификациясының құрамындағы P₂O₅ сіңірімді формасын лимон қышқылымен бөліп алу

В) Одан кейін цитратты ортадағы фосфор пентаоксидінің бөлініп шығу үрдісі қарастырылды, ол 2.4.4 –әдістемелікпен жүзеге асырылды.

№1. Үлгі 2 негізіндегі СаПФ : КҚ = 1:0,5

V (сүзінді көлемі)		4 мл
D	1	0,707
	2	0,705
	3	0,704

a = 2,95 мг, P₂O₅ (x) құрамының массалық үлесі:

$$x = \frac{2,95 \cdot 250 \cdot 100}{2,0020 \cdot 4 \cdot 1000} = 9,21 \%$$

№2. Ұсақ ұсақталған СаСО₃ негізінде алынған СаПФ : КҚ = 1:0,5

V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	0,552
	2	0,552
	3	0,552

a = 0,25 мг, P₂O₅ (x) құрамының массалық үлесі, төменде:

$$x = \frac{0,25 \cdot 250 \cdot 100}{2,0009 \cdot 2 \cdot 1000} = 1,56 \%$$

№3. Негізгі шикізат ретінде үлгі №2 қолданылған өнімнен сиздеп алынған СаПФ : КҚ = 1:0,25

V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	0,474
	2	0,475
	3	0,476

a = 2 мг, P₂O₅ (x) мөлшерінің пайызбен есептегендегі массалық үлесі:

$$x = \frac{2 \cdot 250 \cdot 100}{2,00012 \cdot 2 \cdot 1000} = 12,49 \%$$

№4. Негізгі шикізат үлгі №4 болатын бейтараптау өнімінен синтезделген СаПФ : КҚ = 1:0,25

V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	0,612
	2	0,611
	3	0,611

a = 2,55 мг, P₂O₅ (x) құрамының пайызбен есептегендегі массалық үлесі:

$$x = \frac{2,55 \cdot 250 \cdot 100}{2,0013 \cdot 2 \cdot 1000} = 15,93 \%$$

№5. Үлгі №2 негізінде синтездеп алынған СаПФ : КҚ = 1:0,1

V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	0,317
	2	0,317
	3	0,317

a = 1,3 мг, P₂O₅ (x) құрамының массалық үлесі, пайызбен:

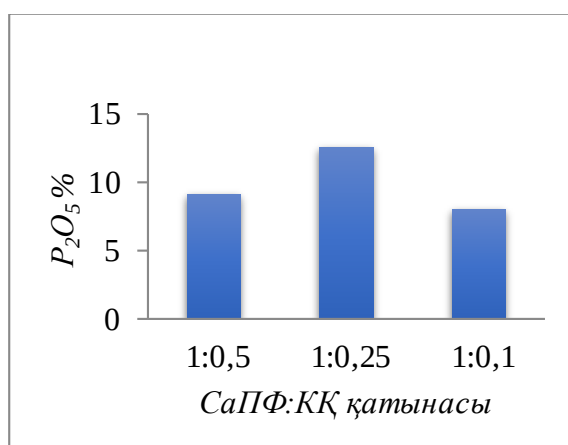
$$x = \frac{1,3 \cdot 250 \cdot 100}{2,0002 \cdot 2 \cdot 1000} = 8,12 \%$$

№6. Үлгі №4 негізінде синтезделген СаПФ : КҚ = 1:0,1

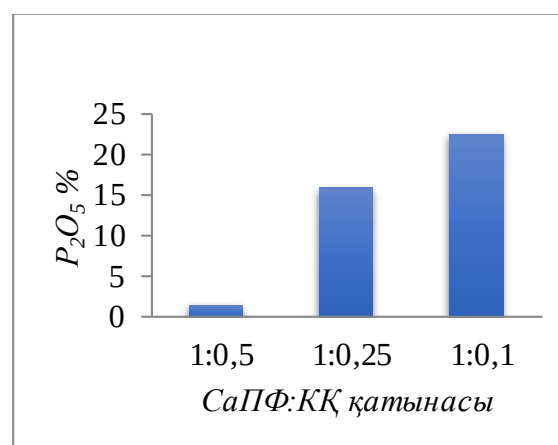
V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	0,866
	2	0,867
	3	0,866

a = 3,6 мг, P₂O₅ (x) құрамының массалық үлесі:

$$x = \frac{3,6 \cdot 250 \cdot 100}{2,0000 \cdot 2 \cdot 1000} = 22,5 \%$$



a



ә

Сурет 3.3.4 - Сынама №2 (a) және сынама №4 (ә) негізі бойынша синтезделген кальций полифосфатының кремний қышқылымен модификациясының құрамындағы P₂O₅ сіңірімді формасын Петерман ерітіндісімен бөліп алу

Г) Соңғы зерттеу 2.4.5-әдістемелік бойынша, осы кальций полифосфатының кремний қышқылымен модификациясының құрамындағы фосфор пентаоксидінің жалпы мөлшерін тұз қышқылымен анықтау.

№1. Сынама №2 негізіндегі СаПФ : КҚ = 1:0,5

V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	0,845
	2	0,844
	3	0,845

a = 3,55 мг, P₂O₅ (x) құрамының массалық үлесі пайызбен:

$$x = \frac{3,55 \cdot 250 \cdot 100}{1,03 \cdot 2 \cdot 1000} = 41,26 \%$$

№2. Сынама 4 негізіндегі СаПФ : КҚ = 1:0,5

V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	0,800
	2	0,800
	3	0,800

a = 3,4 мг, P₂O₅ (x) құрамының массалық үлесі:

$$x = \frac{3,4 \cdot 250 \cdot 100}{1,01 \cdot 2 \cdot 1000} = 42,08 \%$$

№3. Үлгі №2 негізінде синтезделген СаПФ : КҚ = 1:0,25

V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	1,102
	2	1,103
	3	1,102

a = 4,25 мг, P₂O₅ (x) мөлшерінің массалық үлесі бойынша есебі:

$$x = \frac{4,25 \cdot 250 \cdot 100}{1,04 \cdot 2 \cdot 1000} = 51,08 \%$$

№4. Үлгі №4 негізінде синтезделген СаПФ : КҚ = 1:0,25

V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	1,139
	2	1,139
	3	1,139

a = 4,8 мг, P₂O₅ (x) құрамының массалық үлесі:

$$x = \frac{4,8 \cdot 250 \cdot 100}{1,04 \cdot 2 \cdot 1000} = 57,69 \%$$

№5. Негізгі шикізат үлгі №2 болып табылған өнімнен синтезделген СаПФ : КҚ = 1:0,1

V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	1,210
	2	1,209
	3	1,211

a = 5,1 мг, P₂O₅ (x) құрамының массалық үлесі:

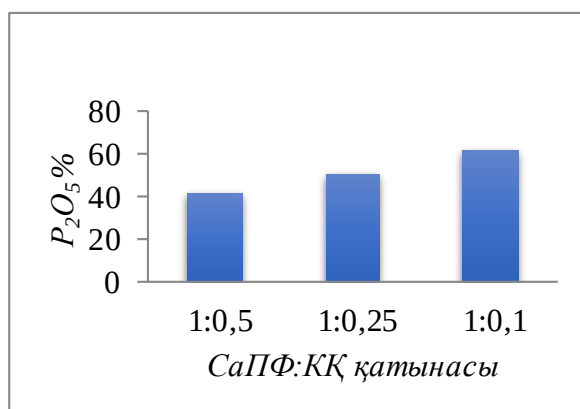
$$x = \frac{5,1 \cdot 250 \cdot 100}{1,03 \cdot 2 \cdot 1000} = 61,89 \%$$

№6. Негізгі шикізат ретінде үлгі №4 қарастырылған бейтараптау өнімінен синтезделген СаПФ : КҚ = 1:0,1

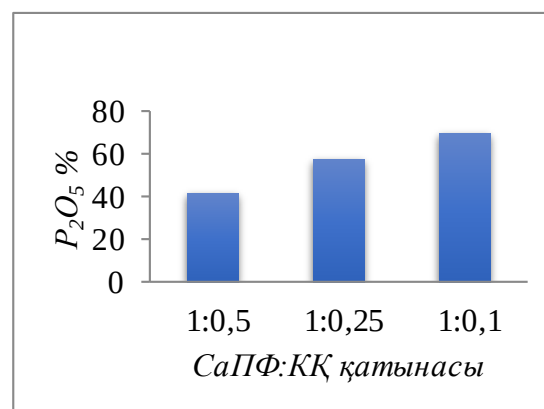
V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	1,229
	2	1,231
	3	1,231

a = 5,2 мг, P₂O₅ (x) құрамының массалық үлес бойынша есебі:

$$x = \frac{5,2 \cdot 250 \cdot 100}{0,93 \cdot 2 \cdot 1000} = 69,89 \%$$



a



б

Сурет 3.3.4 - Сынама №2 (a) және сынама №4 (б) негізі бойынша синтезделген кальций полифосфатының кремний қышқылымен модификациясының құрамындағы жалпы фосфаттар мөлшерін анықтау

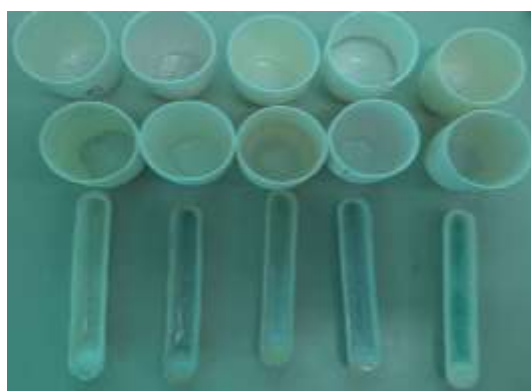
Кремний қышқылы модификатор ретінде таңдап алынды, себебі өзге әдебиеттерде кальций полифосфатының ерігіштік қасиетін жоғарылатады делінген. Нәтижелерге сүйенсек, кремний қышқылы модификаторының әсері бар және айтарлықтай мөлшерде. Сурет 3.1 және сурет 3.3.1 салыстырып қарайтын болсақ, кремний қышқылын қосқаннан кейінгі кальций полифосфаты модификациясының ерігіштігі 2 есе өскендігін, сондай-ақ басқа формалардағы P_2O_5 формаларының сіңірімділігі де өскендігі байқалады.

3.4 Кальций полифосфатының калий дигидрофосфатымен модификациясын алу және оның қасиеттерін зерттеу

Калий дигидрофосфатын модификатор ретінде алған себебіміз: минералды тыңайтқыштар құрамында калий, фосфор, азот элементтері негізгі элементтер болып табылады, ал кальций полифосфатына калий дигидрофосфаты қосылса, бұл кешенді тыңайтқыш, яғни құрамында фосфор да, калий де кездесетін тыңайтқыш болып, оның пайдалылығын арттырады деген мақсат болды. Кальций полифосфатының калий дигидрофосфатымен модификациясының зерттеулері де, кремний қышқылын зерттегенге ұқсас болып келеді. Әрі қарай осы модификацияның құрамындағы фосфор пентаоксидінің сіңірімділігін, тура кремний қышқылы секілді зерттейтін боламыз. Кальций полифосфатына калий дигидрофосфат модификаторының әртүрлі мөлшерінің әсерін зерттедік. Ол үшін алдымен (1:0,5; 1:0,25; 1:0,1) қатынастарда өлшеп алынған сынамалар $1000^{\circ}C$ -та 1 сағат бойы күйдірілді (сурет 3.4.1).



А



Б

Сурет 3.4.1 - Әртүрлі қатынаста және $1000^{\circ}C$ температурада алынған әктас пен ортофосфор қышқылының бейтараптандыру өнімі мен KH_2PO_4 қоспасы күйдіруге дейінгі (А) және күйдіруден кейінгі (Б) үлгілері

А) 2.4.1 – әдістемелік бойынша калий дигидрофосфатымен модификациясының жалпы ерігіштігін зерттедік. Алынған нәтижелер төмендегі есептеулерде келтірілді.

үлгі 2 негізінде синтезделген $CaПФ : KH_2PO_4 = 1:0,5$

$$x_2 = \frac{1,0003 - 0,8983}{1,0003} \cdot 100\% = 10,19 \%$$

үлгі 4 негізінде синтезделген СаПФ : KH_2PO_4 = 1:0,5

$$x_1 = \frac{1,0002 - 0,8597}{1,0002} \cdot 100\% = 14,05 \%$$

Сөндірілмеген әк (үлгі 2) шикізатына сүйене отырып алынған СаПФ : KH_2PO_4 = 1:0,25

$$x_4 = \frac{1,0003 - 0,8630}{1,0003} \cdot 100\% = 13,73 \%$$

Ұсақ ұсақталаған CaCO_3 (үлгі 4) шикізатына сүйене отырып алынған СаПФ : KH_2PO_4 = 1:0,25

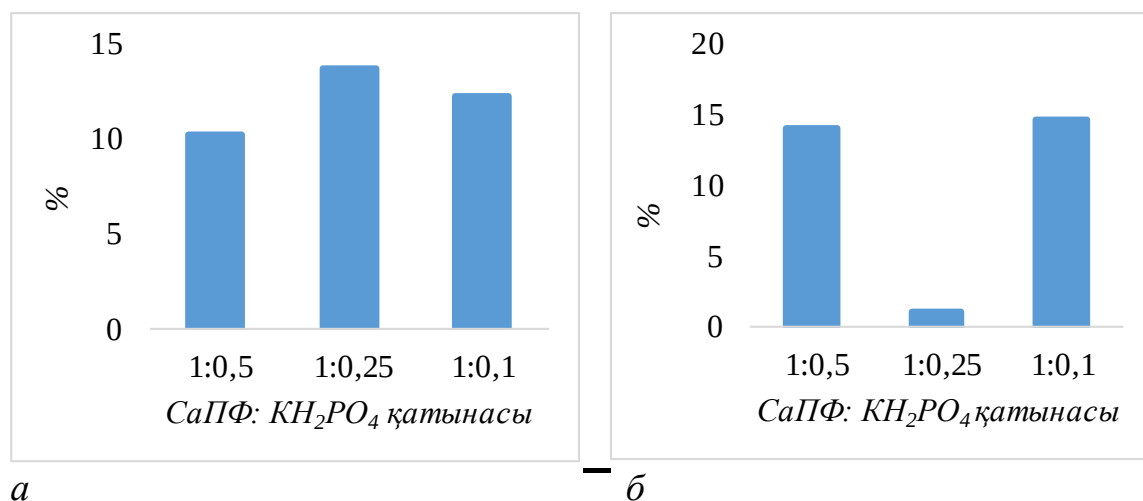
$$x_3 = \frac{1,0012 - 0,8925}{1,0012} \cdot 100\% = 1,025 \%$$

Үлгі 2 шикізаты негізінде алынған СаПФ : KH_2PO_4 = 1:0,1

$$x_6 = \frac{1,0006 - 0,8783}{1,0006} \cdot 100\% = 12,2 \%$$

Үлгі 4 шикізаты негізінде алынған СаПФ : KH_2PO_4 = 1:0,1

$$x_5 = \frac{0,5025 - 0,4288}{0,5025} \cdot 100\% = 14,67 \%$$



Сурет 3.4.2 - Кальций полифосфатының KH_2PO_4 модификаторымен әртүрлі қатынаста (суретте көрсетілген) үлгі 2 (а) және үлгі 4 (б) негізінде синтезделген модификациясы құрамының жалпы ерігіштігі

Ә) Кальций полифосфатының KH_2PO_4 –мен модификациясының сулы ортадағы сіңірімділігі 2.4.2 – әдістемелік бойынша анықталып, зерттеулер жүргізілді.

Үлгі №2 шикізаты негізінде синтезделген СаПФ : $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 1:0,5$

V (сүзінді көлемі)		3 мл
D	1	0,132
	2	0,131
	3	0,132

$a = 0,55$ мг, P_2O_5 (x) құрамының массалық үлесі пайызбен:

$$x = \frac{0,55 \cdot 250 \cdot 100}{2,0004 \cdot 3 \cdot 1000} = 2,29 \%$$

Үлгі №4 шикізаты негізінде синтезделген СаПФ : $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 1:0,5$

V (сүзінді көлемі)		6 мл
D	1	0,010
	2	0,011
	3	0,010

$a = 0,05$ мг, P_2O_5 (x) құрамының массалық үлесі келесуі формула бойынша:

$$x = \frac{0,05 \cdot 250 \cdot 100}{2,0000 \cdot 6 \cdot 1000} = 0,11 \%$$

Сөндірілмеген әк (үлгі №2) шикізаты негізінде синтезделген СаПФ : $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 1:0,25$

V (сүзінді көлемі)		3 мл
D	1	0,127
	2	0,128
	3	0,129

$a = 0,5$ мг, P_2O_5 (x) құрамының массалық үлесі пайызбен:

$$x = \frac{0,5 \cdot 250 \cdot 100}{2,0016 \cdot 3 \cdot 1000} = 2,08 \%$$

Ұсақ ұсақталған CaCO_3 (үлгі №4) шикізаты негізінде синтезделген СаПФ : $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 1:0,25$

V (сүзінді көлемі)		6 мл
D	1	0,012
	2	0,013
	3	0,011

$a = 0,06$ мг, P_2O_5 (х) массалық үлесі төмендегі формула бойынша:

$$x = \frac{0,06 \cdot 250 \cdot 100}{2,04 \cdot 6 \cdot 1000} = 0,12 \%$$

Үлгі №2 негізінде синтезделген СаПФ : KH_2PO_4 = 1:0,1

V (сүзінді көлемі)		6 мл
D	1	0,010
	2	0,009
	3	0,011

$a = 0,05$ мг, P_2O_5 (х) құрамының массалық үлесі, пайыздық есеппен:

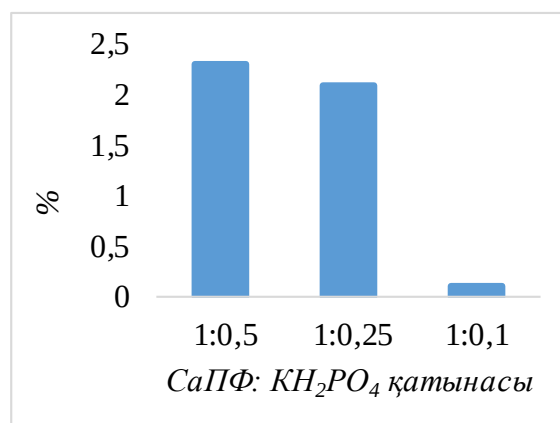
$$x = \frac{0,05 \cdot 250 \cdot 100}{2,04 \cdot 6 \cdot 1000} = 0,10 \%$$

Үлгі №4 негізінде синтезделген СаПФ : KH_2PO_4 = 1:0,1

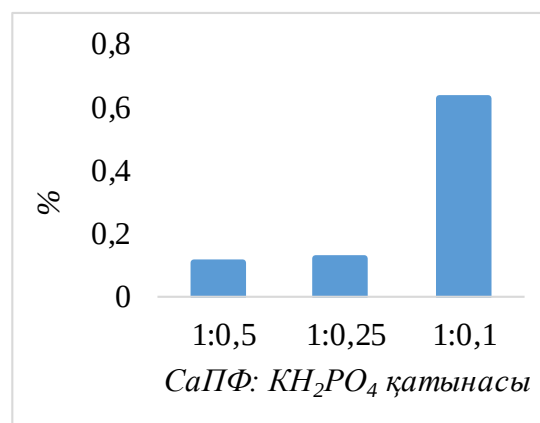
V (сүзінді көлемі)		3 мл
D	1	0,035
	2	0,036
	3	0,036

$a = 0,15$ мг, P_2O_5 (х) құрамының массалық үлесі, пайызбен:

$$x = \frac{0,15 \cdot 250 \cdot 100}{2,0009 \cdot 3 \cdot 1000} = 0,63 \%$$



a



b

Сызба 3.4.3 - Үлгі №2 (a) және үлгі №4 (b) шикізаттары негізінде синтезделген кальций полифосфатының калий дигидрофосфатымен (KH_2PO_4) модификациясының құрамындағы P_2O_5 формасының сулы ортадағы сіңірімділігі

Б) Әрі қарай лимонды ортаға бөлініп шығатын фосфор пентаоксидінің құрамына 2.4.3-әдістемелік бойынша зерттеу жұмыстары жүргізілді.

Үлгі №2 негізіндегі СаПФ : $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 1:0,5$

V (сүзінді көлемі)		3 мл
D	1	0,055
	2	0,055
	3	0,055

$a = 0,23$ мг, P_2O_5 (x) құрамының массалық үлесі, пайызбен:

$$x = \frac{0,23 \cdot 250 \cdot 100}{2,0007 \cdot 3 \cdot 1000} = 0,96 \%$$

Үлгі №4 негізіндегі СаПФ : $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 1:0,5$

V (сүзінді көлемі)		8 мл
D	1	0,018
	2	0,020
	3	0,019

$a = 0,1$ мг, P_2O_5 (x) құрамының массалық үлесі, пайызбен:

$$x = \frac{0,1 \cdot 250 \cdot 100}{2,0005 \cdot 8 \cdot 1000} = 0,16 \%$$

Үлгі №2 шикізаты негізінде синтезделген СаПФ : $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 1:0,25$

V (сүзінді көлемі)		3 мл
D	1	0,040
	2	0,042
	3	0,042

$a = 0,20$ мг, P_2O_5 (x) құрамының массалық үлесі, пайызбен:

$$x = \frac{0,20 \cdot 250 \cdot 100}{2,0009 \cdot 3 \cdot 1000} = 0,83 \%$$

Үлгі №4 шикізаты негізінде синтезделген СаПФ : $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 1:0,25$

V (сүзінді көлемі)		5 мл
D	1	0,014
	2	0,014
	3	0,012

$a = 0,06$ мг, P_2O_5 (x) массалық үлесі, есебі:

$$x = \frac{0,06 \cdot 250 \cdot 100}{2,03 \cdot 5 \cdot 1000} = 0,15\%$$

Үлгі №2 негізінде синтезделген СаПФ : KH_2PO_4 = 1:0,1

V (сүзінді көлемі)		5 мл
D	1	0,013
	2	0,013
	3	0,010

a = 0,05 мг, P_2O_5 (x) құрамының массалық үлесі, пайызбен:

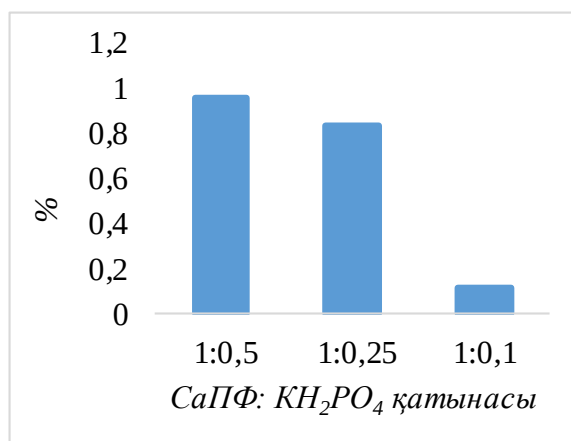
$$x = \frac{0,05 \cdot 250 \cdot 100}{2,02 \cdot 5 \cdot 1000} = 0,12 \%$$

Үлгі №4 негізінде синтезделген СаПФ : KH_2PO_4 = 1:0,1

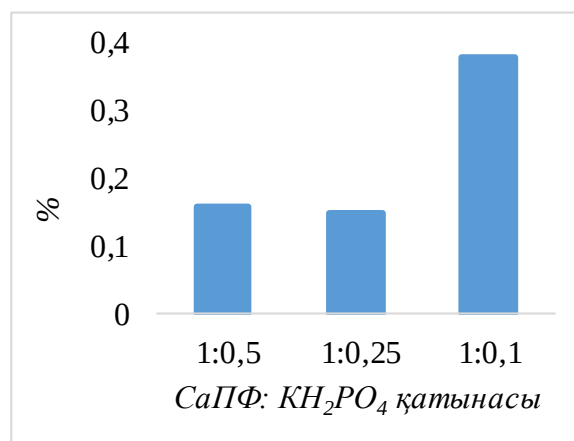
V (сүзінді көлемі)		5 мл
D	1	0,034
	2	0,033
	3	0,033

a = 0,15 мг, P_2O_5 (x) құрамының массалық үлесі, келесі формула бойынша:

$$x = \frac{0,15 \cdot 250 \cdot 100}{2,0010 \cdot 5 \cdot 1000} = 0,38 \%$$



А



Б

Сызба 3.4.4 - Үлгі №2 (А) және үлгі №4 (Б) шикізаттары негізінде синтезделген кальций полифосфатының KH_2PO_4 – мен модификациясының құрамындағы P_2O_5 формасының лимонды ортадағы сіңірімділігі

В) Кальций полифосфатының калий дигидрофосфатымен модификациясына, 2.4.4-әдістемелік бойынша цитратты ортаға өтетін фосфор пентаоксидінің мөлшерін зерттеу үрдісі жүргізілді.

№1. Үлгі №2 негізінде синтезделген СаПФ : $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 1:0,5$

V (сүзінді көлемі)		4 мл
D	1	1,119
	2	1,118
	3	1,119

$a = 4,7$ мг, P_2O_5 (х) құрамының массалық үлесі, пайызбен есептегенде:

$$x = \frac{4,7 \cdot 250 \cdot 100}{2,0007 \cdot 4 \cdot 1000} = 14,68\%$$

№2. Үлгі №4 негізінде синтезделген СаПФ : $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 1:0,5$

V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	0,765
	2	0,766
	3	0,766

$a = 3,2$ мг, P_2O_5 (х) құрамының массалық үлесі, пайызбен:

$$x = \frac{3,2 \cdot 250 \cdot 100}{2,0001 \cdot 2 \cdot 1000} = 19,99 \%$$

№3. Үлгі №2 шикізаты негізінде синтезделген СаПФ : $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 1:0,25$

V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	0,738
	2	0,742
	3	0,741

$a = 3,15$ мг, P_2O_5 (х) құрамының массалық үлесі, пайызбен:

$$x = \frac{3,15 \cdot 250 \cdot 100}{1,9347 \cdot 2 \cdot 1000} = 20,35 \%$$

№4. Үлгі №4 шикізаты негізінде синтезделген СаПФ : $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 1:0,25$

V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	0,708
	2	0,708
	3	0,708

$a = 3$ мг, P_2O_5 (х) құрамының массалық үлесі, пайызбен:

$$x = \frac{3 \cdot 250 \cdot 100}{2,0008 \cdot 2 \cdot 1000} = 18,74\%$$

№5. Шикізат үлгі №2 негізінде алынған СаПФ : $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 1:0,1$

V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	0,350
	2	0,348
	3	0,348

$a = 1,5$ мг, P_2O_5 (х) құрамының массалық үлесі, пайызбен есептегенде:

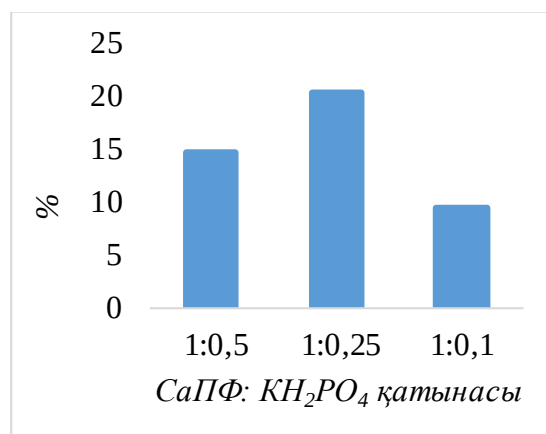
$$x = \frac{1,5 \cdot 250 \cdot 100}{2,0026 \cdot 2 \cdot 1000} = 9,36 \%$$

№6. Шикізат үлгі №4 негізінде алынған СаПФ: $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 1:0,1$

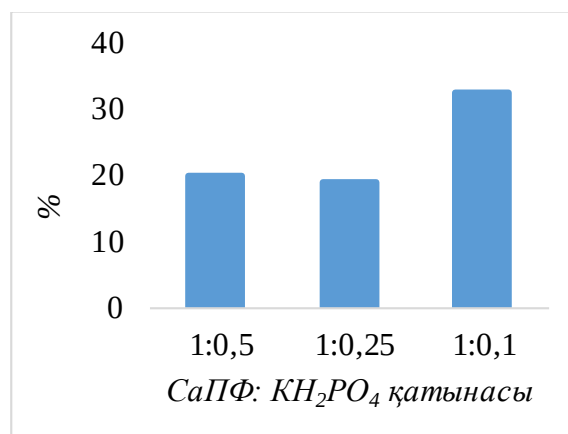
V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	1,229
	2	1,230
	3	1,233

$a = 5,2$ мг, P_2O_5 (х) құрамының массалық үлесі, пайызбен:

$$x = \frac{5,2 \cdot 250 \cdot 100}{2,0052 \cdot 2 \cdot 1000} = 32,42 \%$$



A



B

Сурет 3.4.5 - Шикізат ретінде үлгі №2 (A) және үлгі №4 (B) алынған, бейтараптау өнімінен синтезделген кальций полифосфатының KH_2PO_4 – мен модификациясының құрамындағы P_2O_5 формасының цитратты ортадағы сіңірімділігі

Г) Сіңірімділікке қорытынды зерттеу, 2.4.5-әдістемелік бойынша жалпы фосфаттардың азот немесе тұз қышқылы ерітіндісімен бөліп алынуын зерттеу болып табылады.

№1. Сөндірілмеген әк (үлгі №2) негізінде синтезделген СаПФ : KH_2PO_4 = 1:0,5

V (сүзінді көлемі)		1 мл
D	1	0,589
	2	0,591
	3	0,591

$a = 2,5$ мг, P_2O_5 (х) құрамының массалық үлесі, пайызбен есептегенде:

$$x = \frac{2,5 \cdot 250 \cdot 100}{1,05 \cdot 1 \cdot 1000} = 59,52 \%$$

№2. Ұсақ ұсақталған CaCO_3 (үлгі №4) негізінде синтезделген : KH_2PO_4 = 1:0,5

V (сүзінді көлемі)		2 мл
D	1	1,433
	2	1,434
	3	1,435

$a = 6$ мг, P_2O_5 (х) құрамының массалық үлесі, пайызбен:

$$x = \frac{6 \cdot 250 \cdot 100}{1,03 \cdot 2 \cdot 1000} = 72,82 \%$$

№3. Үлгі №2 шикізаты негізінде синтезделген СаПФ : KH_2PO_4 = 1:0,25

V (сүзінді көлемі)		1 мл
D	1	0,632
	2	0,634
	3	0,633

$a = 2,65$ мг, P_2O_5 (х) құрамының массалық үлесі, пайызбен:

$$x = \frac{2,65 \cdot 250 \cdot 100}{1,00 \cdot 1 \cdot 1000} = 66,25 \%$$

№4. Үлгі №4 шикізаты негізінде синтезделген СаПФ : KH_2PO_4 = 1:0,25

V (сүзінді көлемі)		1 мл
D	1	0,625
	2	0,627
	3	0,627

$a = 2,6$ мг, P_2O_5 (х) құрамының массалық үлесі, пайызбен:

$$x = \frac{2,6 \cdot 250 \cdot 100}{1,02 \cdot 1 \cdot 1000} = 63,73 \%$$

№5. Үлгі №2 шикізаты негізінде синтезделген СаПФ : KH_2PO_4 = 1:0,1

V (сүзінді көлемі)		1 мл
D	1	0,541
	2	0,541
	3	0,541

a = 2,3 мг, P_2O_5 (x) құрамының массалық үлесі, пайызбен есептегенде:

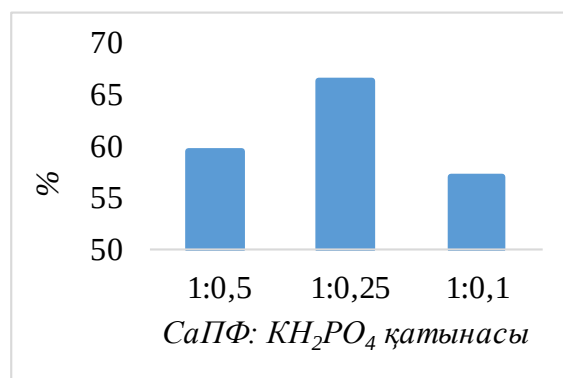
$$x = \frac{2,3 \cdot 250 \cdot 100}{1,01 \cdot 1 \cdot 1000} = 56,93 \%$$

№6. Үлгі №4 шикізаты негізінде синтезделген СаПФ : KH_2PO_4 = 1:0,1

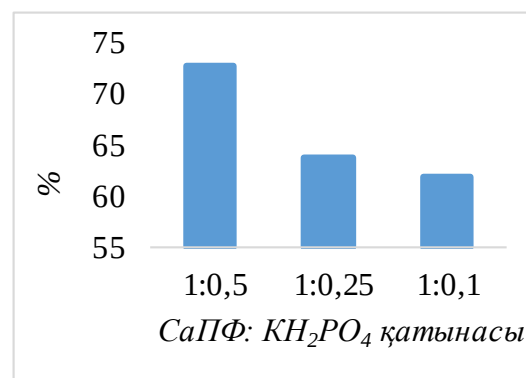
V (сүзінді көлемі)		1 мл
D	1	0,595
	2	0,595
	3	0,595

a = 2,5 мг, P_2O_5 (x) құрамының массалық үлесі, пайызбен:

$$x = \frac{2,5 \cdot 250 \cdot 100}{1,01 \cdot 1 \cdot 1000} = 61,88\%$$



A



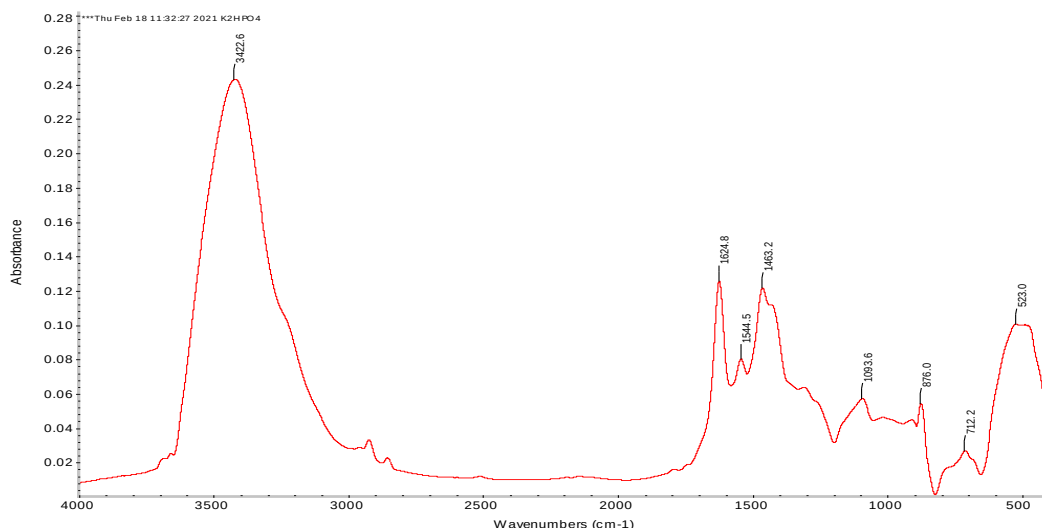
B

Сызба 3.4.5 - Үлгі №2 (А) және үлгі №4 (Б) шикізаттары негізінде синтезделген кальций полифосфатының KH_2PO_4 – мен модификациясының құрамындағы P_2O_5 формасының жалпы мөлшері

Калий дигидрофосфатының модификатор ретінде таңдап алынуы, оның құрамындағы калий минералды тыңайтқыштар құрамындағы негізгі элементтердің бірі болғандығында. Дегенмен зерттеу нәтижелеріне келетін болсақ, калий дигидрофосфаты қосылғаннан кейінгі кальций полифосфаты модификациясының ерігіштігі және сіңірімділік қасиеттері кальций

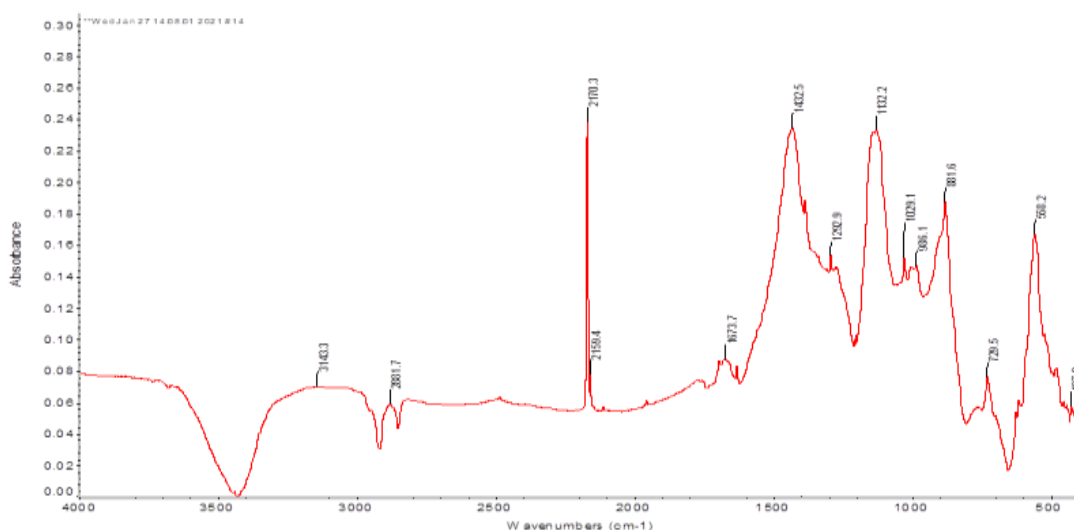
полифосфатына қарағанда төмендеген, бірақ цитратты ортада P_2O_5 формасының сіңірімділігі жақсы. Сондай-ақ, жалпы фосфаттардың $P_2O_{5\text{жалпы}}$ мөлшеріде айтарлықтай жоғары екендігі көрінді.

3.5 Синтезделген кальций полифосфатын және оның модификацияларының құрамын зерттеу



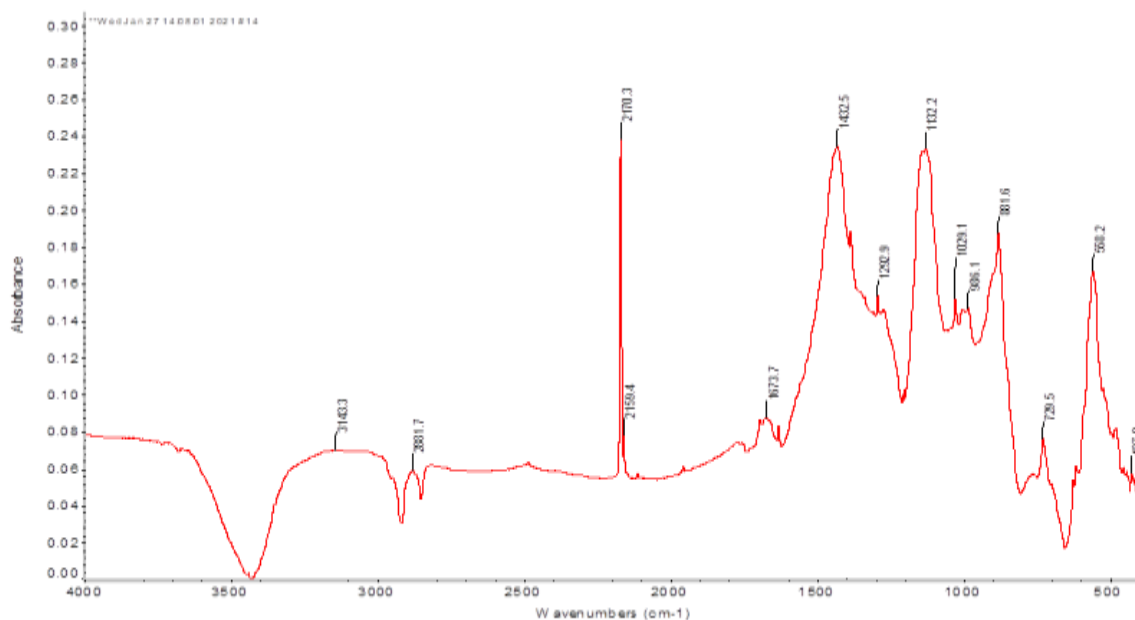
Сурет 3.5.1 - Полифосфат (Үлгі №4. Ұсақ ұсақталған CaCO_3 , $t=75^\circ\text{C}$)

Мұнда реакцияланбаған CaCO_3 сіңіру жолақтары 1460; 876 және 712 cm^{-1} . Сондай-ақ монофосфатты анионның валенттік ауытқуларына тән 1093 cm^{-1} аумағындағы жолақ. 3400 cm^{-1} аймағындағы жолақ фосфат анионы H_2PO_4^- түрінде екенін білдіреді



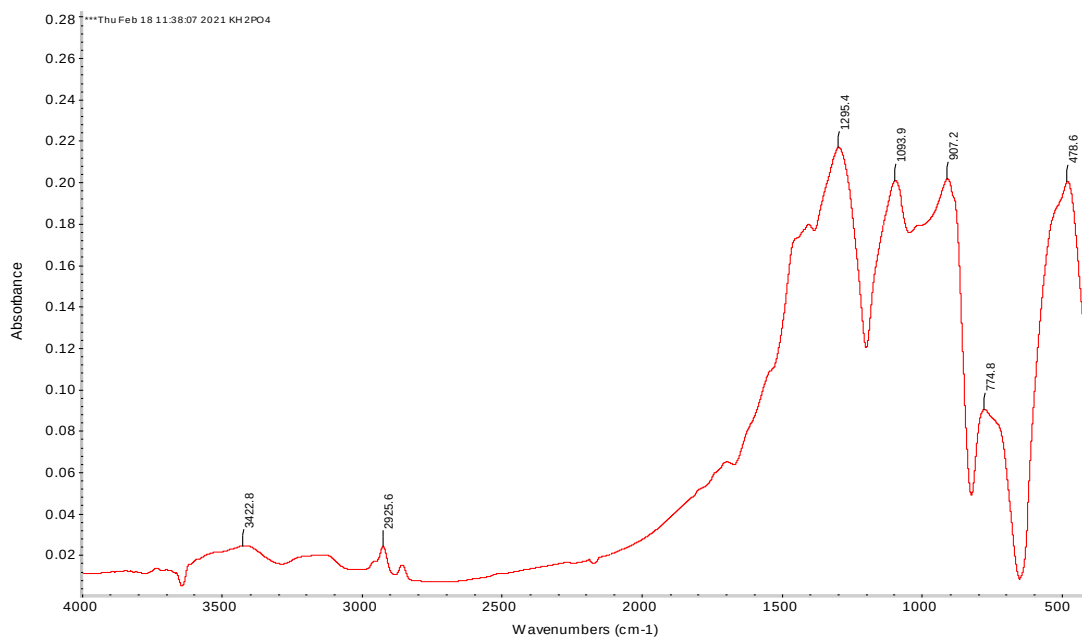
Сурет 3.5.2 – СаПФ : кремний қышқылы = 1:0,5 (Үлгі №4)

1200; 1130; 980; 730 cm^{-1} аймағында полифосфат аниондарының валенттік ауытқуларына тән жолақтар мен иықтар байқалады. 3100 және 2100 cm^{-1} аймағындағы жолақтар $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ дифосфаттарының болуын көрсетеді. Сондай-ақ, 1430; 880 cm^{-1} аймақтарында CaCO_3 белгілі бір мөлшері қалады; Силикаттардың болуы туралы 1029 және 886 аймағындағы фосфат сіңіру жолағымен қабаттасқан жолақтардан көруге болады.



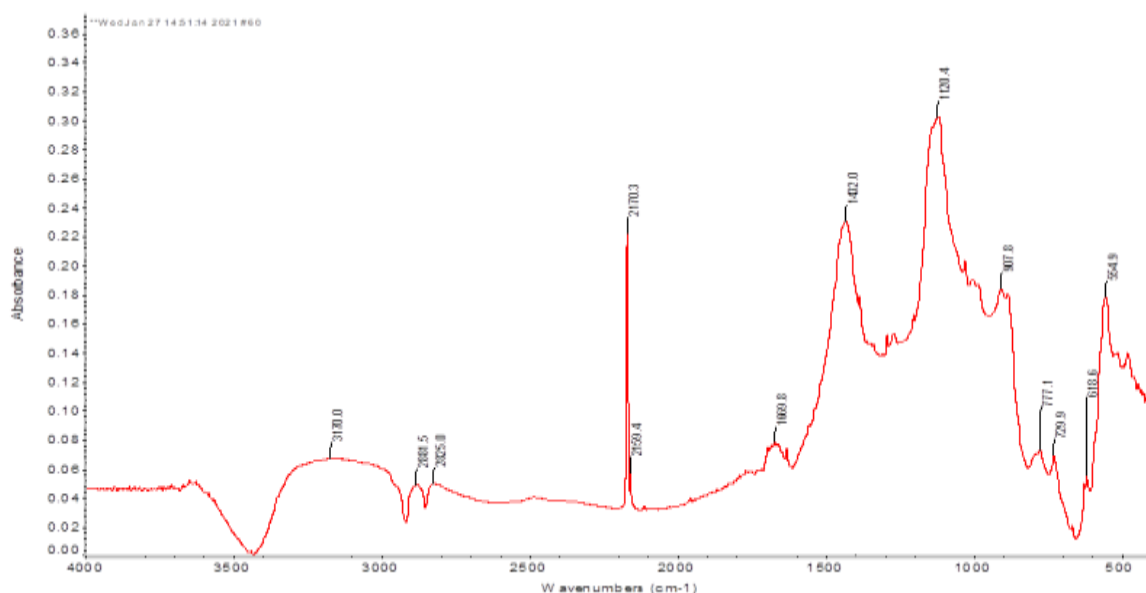
Сурет 3.5.3 - СаПФ : калий дигидрофосфаты = 1:0,5 (Үлгі №4, ұсақ ұсақталған CaCO_3 , $t=75^\circ\text{C}$)

3.5.2 – суретте көрсетілген жолақтарға ұқсас



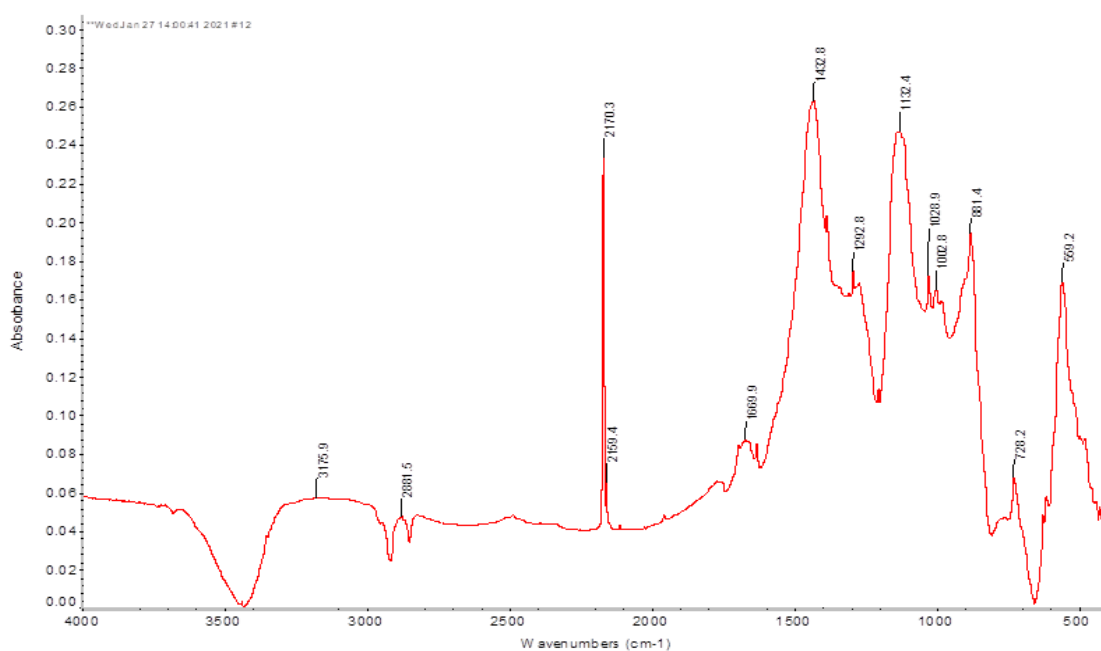
Сурет 3.5.4 - Үлгі №2 негізінде синтезделген СаПФ (сөндірілмеген әк, $t=40^\circ\text{C}$)

Мұнда кальций бета-дифосфаты $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$: 1200; 1090; 907 және 725 cm^{-1} аймағындағы жолақтар.



Сурет 3.5.5 – CaПФ : КК = 1 : 0,5 (үлгі №2, сөндірілмеген әк, $t=40^{\circ}\text{C}$)

Мұнда да кальций дифосфаты бар, кремний туралы айту қиын. Өйткені сіңіру жолақтары PO_3 топтарының ұштары және SiOSi байланыстарының ассимметриялық валенттік тербелістері бір аймақта орналасқан және бір-біріне сәйкес келеді.



Сурет 3.5.6 – CaПФ : $\text{KН}_2\text{PO}_4 = 1:0,5$ (үлгі №2, сөндірілмеген әк, $t=40^{\circ}\text{C}$)

Мұнда кальций дифосфаты және реакцияланбаған CaCO_3 қалдықтары болуы мүмкін.

ҚОРЫТЫНДЫ

1. Отындық карбонаттық шикізаттарын зерттеу және олардан кальций полифосфаттарын алу үрдістеріне талдау жасалып, тиімді факторлар қарастырылды.

2. Ең алдымен, жаңа кен орны шикізаттарын ортофосфор қышқылымен бейтараптау үрдісі жүргізіліп, зертханалық жағдайда, осы бейтарапталған өнімдерден күйдіру тәсілі арқылы кальций полифосфатын алу үрдістері жүргізілді. Сонымен қатар, барлық берілген шикізаттан ғана емес, соның ішіндегі P_2O_5 формасының сіңірімділігі зерттеліп, соның нәтижелеріне байланысты шикізаттар ішінен 2 сынама (үлгі 4, $t = 75^\circ C$, ұсақ ұсақталған $CaCO_3$ және үлгі 2, $t = 40^\circ C$, сөндірілмеген әк) таңдап алынды. Бұл сынамалар әрі қарай кальций полифосфатын және модификациясын алуда әрі қарай қолданылды.

3. Осы екі үлгі негізінде муфельді пеште күйдіру арқылы 2 түрлі кальций полифосфаты алынды.

4. Келесі зерттеу кальций полифосфатының кремний қышқылымен әртүрлі қатынастағы модификациялары алынып, олардың құрамындағы фосфор пентаоксидінің әртүрлі формадағы сіңірімділігіне арналды. Кальций полифосфатының модификациясын қарастыру тек қана кремний қышқылымен емес, сонымен қатар калий дигидрофосфатымен де жүзеге асырылды. Сіңірімділік формаларын зерттей отырып, ішіндегі ең тиімді болып табылатыны 1:0,25 қатынастағы модификациялары (кремний қышқылы және калий дигидрофосфаты) екендігі анықталды.

5. Физика-химиялық әдіспен ИҚ спектроскопия арқылы кальций полифосфаты және 1:0,5 қатынаста алынған модификацияларына (кремний қышқылы және калий дигидрофосфаты) зерттеулер жүргізілді.

6. Құрамындағы фосфор пентаоксиді формаларының сіңірімділігіне қатысты талдаулар жүргізілді, сол талдаулар нәтижесіне сүйене отырып, үлгі №2, ($t=40^\circ C$. Сөндірілмеген әк) : калий дигидрофосфаты (1:0,25) және үлгі №4, ($t=75^\circ C$. Ұсақ ұсақталған $CaCO_3$) : кремний қышқылы (1:0,25), осы ретпен алынған кальций полифосфатының модификациялары тиімді деп табылды.

Қойылған міндеттер шешімінің толықтығын бағалау. Бұл жұмыста зертханалық жағдайда кальций полифосфаты және оның модификациялары синтезделіп, олардың қасиеттері зерттелді. Аталған бірнеше шикізаттың ішінен, құрамында зиянды қоспалары жоқ және зерттеу барысында тиімді қатынастағы өнімдер анықталды. Демек, жоғарыда қойылған міндеттер толығымен орындалды.

Алынған нәтижелердің шынайылығына баға беру. Зерттелген өнімдердің шынайылығына көз жеткізу мақсатында физика-химиялық талдау жүргізілді, сонымен қатар минералды тыңайтқыш ретінде тексерілді.

ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

Мерзімді басылымдар тізімі

1. Combes, Christ and Rey, Christian (2010) Amorphous calcium phosphates: synthesis, properties and uses in biomaterials. *Acta Biomaterialia*, vol. 6 (n° 9). pp. 3362-3378. ISSN 1742-7061
2. MT Kalathottukaren, JN Kizhakkedathu, in *Hemocompatibility of Biomaterials for Clinical Applications. Mechanisms of blood coagulation in response to biomaterials: Extrinsic factors*, 2018
3. *Interactions Between Platelets and the Coagulation System*. Stephanie A. Smith, James H. Morrissey, in *Platelets (Fourth Edition)*, 2019
4. *Interactions Between Platelets and the Coagulation System*. Beth A., Bouchard, Paula B. Tracy, in *Platelets (Third Edition)*, 2013
5. Jackson, S.; Heath, I. Roles of calcium ions in hyphal tip growth. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 1993, 57, 367–382.
6. Benčina, M.; Legiša, M.; Read, N.D. Cross-talk between cAMP and calcium signalling in *Aspergillus niger*. *Mol. Microbiol.* 2005, 56, 268–281.
7. Meyer, V.; Arentshorst, M.; Flitter, S.J.; Nitsche, B.M.; Kwon, M.J.; Reynaga-Pena, C.G.; Bartnicki-Garcia, S.; van den Hondel, C.A.; Ram, A.F. Reconstruction of signaling networks regulating fungal morphogenesis by transcriptomics. *Eukaryot. Cell* 2009, 8, 1677–1691.
8. Nguyen, Q.B.; Kadotani, N.; Kasahara, S.; Tosa, Y.; Mayama, S.; Nakayashiki, H. Systematic functional analysis of calcium signalling proteins in the genome of the rice-blast fungus, *Magnaporthe oryzae*, using a high-throughput RNA-silencing system. *Mol. Microbiol.* 2008, 68, 1348–1365.
9. Benčina, M.; Bagar, T.; Lah, L.; Kraševac, N. A comparative genomic analysis of calcium and proton signaling/homeostasis in *Aspergillus* species. *Fungal Genet. Biol.* 2009, 46, S93–S104.
10. Roy, A.; Kumar, A.; Baruah, D.; Tamuli, R. Calcium signaling is involved in diverse cellular processes in fungi. *Mycology* 2021, 12, 10–24.
11. Safranov T.V., Putlayev V.I. Powder Systems for Calcium Phosphate Ceramics//*Inorganic Materials*. – 2017. V. 53. – №1. – P. 17-26.
12. Сафронова Т.В. Фазовый состав керамики на основе порошков гидроксиапатита кальция, содержащих сопутствующие продукты реакции синтеза//*Стекло и керамика*. – 2009. - №4. – С. 21-24.
13. Суворова Е.И., Ключковская В.В., Комаров В.Ф., Северин А.В., Мелихов И.В., Буффа Ф.А. Электронная микроскопия биоматериалов на основе гидроксиапатита // *Кристаллография*. – 2006. Т. 51. №5. С. 939-946.
14. Pham Minh D., Rio S., Sharrock P., Sebei H., Lyecko N., Ngoc Dung Tran, Rali M., Nzihou A., Hydroxyapatite starting from calcium carbonate and orthophosphate acid: synthesis, characterization, and applications // *Journal of Materials Science*, 2014. V. 49. №12. P. 4261-4269.
19. Сафронова В.Т., Путляев И.В. Медицинское неорганическое материаловедение в России: Кальций-фосфатные материалы. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

20. «Композиционные материалы на основе фосфатов кальция и биополимеров для замещения дефектов костных тканей» тема диссертации и автореферата по ВАК РФ 05.17.11, кандидат технических наук Тетерина, Анастасия Юрьевна, 2016.

21. Фадеева И.В., Комлев В.С., Тетерина А.Ю., Баринов С.М. Биодegradуемый костный цемент на основе β -трикальцийфосфата // Материаловедение, 2012. №12. С. 45-47.

22. Федотов А.Ю., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Цванг Ф.М., Егоров А.А., Комлев В.С., Колмаков А.Г., Баринов С.М. Пленки на основе хитозана с лекарственными препаратами // Материаловедение. 2014. №2. С. 15-18.

23. Комлев В.С., Баринов С.М., Вахрушев И.В., Миронов А.В., Попов В.К., Тетерина А.Ю., Федотов А.Ю., Ярыгим К.Н. Трехмерная печать синтетических керамических материалов на основе фосфатов кальция для инженерии костной ткани // Вестник трансплантологии и искусственных органов. 2014. №2 (доп. изд.). С. 247.

24. Сергеева Н.С., Комлев В.С., Свиридова И.К., Кирсанова В.А., Ахмедова А.С., Шанский Я.Д., Кувшинова Е.А., Федотов А.Ю., Тетерина А.Ю., Егоров А.А., Зобков Ю.В., Баринов С.М. Некоторые физико-химические и биологические характеристики трехмерных конструкций на основе альгината натрия и фосфатов кальция, полученных методом 3d-печати и предназначенных для реконструкции костных дефектов // Гены и клетки. 2015. Т. 10. №2. С. 39-45.

25. Тетерина А.Ю., Егоров А.А., Федотов А.Ю., Баринов С.М., Комлев В.С. Модифицирование костных цементов в системе фосфаты кальция – хитозан керамическими и альгинатными гранулами // Доклады Академии наук. 2015. Т. 461. №5. С. 546.

26. Резорбируемые керамические композиты на основе продуктов термоллиза слоистых фосфатов кальция, 2019 год, кандидат наук Кукуева Елена Вячеславовна

27. Vallet-Regi M, Gonzalez-Calbet JM (2004) Calcium phosphates as substitution of bone tissues. Prog Solid State Chem 32:1–31

28. Cardoso DA, Jansen JA, Leeuwenburgh SCG (2012) Synthesis and application of nanostructured calcium phosphate ceramics for bone regeneration. J Biomed Mater Res Part B-Appl Biomater 100B:2316–2326

29. Kolmas J, Groszyk E, Kwiatkowska-Róhyska D (2014) Substituted hydroxyapatites with antibacterial properties. BioMed Res Int 2014:178123

30. Tripathi G, Sugiura Y, Kareiva A, Garskaite E, Tsuru K, Ishikawa K (2018) Feasibility evaluation of low-crystallinity β -tricalcium phosphate blocks as a bone substitute fabricated by a dissolution–precipitation reaction from α -tricalcium phosphate blocks. J Biomater Appl 33:259–270

31. Goetz W, Papageorgiou SN (2017) Molecular, cellular and pharmaceutical aspects of synthetic hydroxyapatite bone substitutes for oral and maxillofacial grafting. Current Pharma Biotechnol 18:95–106

32. Kudoh K, Fukuda N, Kasugai S, Tachikawa N, Koyano K, Matsushita Y, Ogino Y, Ishikawa K, Miyamoto Y (2019) Maxillary sinus floor augmentation using low-crystalline carbonate apatite granules with simultaneous implant installation: first-in-human clinical trial. J Oral Maxillofac Surg 77:985.e1

33. Ratnayake JTB, Mucalo M, Dias GJ (2017) Substituted hydroxyapatites for bone regeneration: a review of current trends. J Biomed Mater Res Part B 105B:1285–1299

34. Pasteris JD (2016) A mineralogical view of apatitic biomaterials. Am Mineralogist 101:2594–2610

35. Tite T, Popa A-C, Balescu LM, Bogdan IM, Pasuk I, Ferreira JMF, Stan GE (2018) Cationic substitutions in hydroxyapatite: current status of the derived biofunctional effects and their in vitro interrogation methods. Materials 11:2081

36. Oh KS, Kim KJ, Jeong YK, Park EK, Kim SY, Kwon JH, Ryoo HM, Shin HL (2004) Cytotoxicity and antimicrobial effect of Ag doped hydroxyapatite. Key Eng Mater 264–268:2107–2110

37. Verma P, Maheshwari SK (2019) Applications of silver nanoparticles in diverse sectors. Int J Nano Dimens 10:18–36

38. Wang Z, Shen Y, Haapasalo M (2014) Dental materials with antibiofilm properties. Dent Mater 30:e1–e16

39. Исаева С., «Синтез и изучение свойств новых силикофосфатных ингибиторов коррозии металлов», 2019

Кітаптар мен монографиялар тізімі

16. Противокоррозионное защита трубопроводов и резервуаров. 2-е издание, переработанное и дополненное. Москва, «Недра». Стр. 188.

41. В.И.Капралова, Ш.Н.Кубекова. Методические указания к лабораторным занятиям. – Алматы: КазНТУ имени К.И. Сатпаева, 2013. – С. 1-16.

42. Позин М.Е. и др. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), ч. I, изд. 4-н, испр. Л., Изд-во «Химия», 1974.

Ғаламтордағы сілтемелер тізімі

15. Сілтемедегі мәліметтер бойынша:
<https://chem21.info/page/105005235087001029021219237140083198223106200100/> (қаралған күні: 20.03.2021 ж.)

17. Сілтемедегі мәліметтер бойынша:
<https://chem21.info/page/021068050055022101203158253014137075180242017085/> (қаралған күні: 20.03.2021 ж.)

40. Сілтеме мәліметтері бойынша:
<https://chem21.info/page/208221002093008188102113214062002062229219149008/> (12.04.2021 ж.)

43. Сілтеме мәліметтері бойынша.
<https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/117/120.htm> (12.04.2021 ж.)