



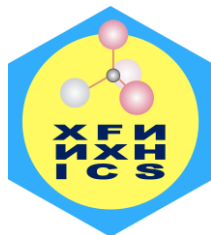
## **МАТЕРИАЛЫ**

**Казахско-Узбекского Симпозиума**

**«СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУКИ О ПОЛИМЕРАХ»**



**Акционерное общество  
«Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»**



**МАТЕРИАЛЫ**

**Казахско-Узбекского Симпозиума**

**«СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУКИ О ПОЛИМЕРАХ»**

**Алматы, 2023**

ӘӨЖ (УДК) 54  
КБЖ (ББК) 24  
О-65  
ISBN 978-601-08-3551-1

**Бас редактор**

«А.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ бас директоры,  
химия ғылымдарының кандидаты, ассоцияланған профессор Тасыбеков Х.С.

**Жауапты редактор**

Химия ғылымдарының докторы, профессор Қадырбеков Қ.А.

**Құрастырған:**

Химия ғылымдарының докторы Ахметова Г.С., PhD Малмакова А.Е.,  
Химия ғылымдарының кандидаты, ассоцияланған профессор Хақимболатова К.Х.

Перспективалы ғылыми бағыттарды, табиғи және синтетикалық полимерлер өндірісін, композициялық материалдарды ұйымдастыру және химия ғылымы мен білім беруді интеграциялау мәселелерін интеграциялау үшін жоғары молекулалық қосылыстар химиясы саласындағы зерттеулердің ағымдағы жай-күйі мен даму үрдістерін талқылауға арналған "Полимерлер туралы ғылымның заманауи мәселелері" Қазақ-Өзбек Симпозиумының материалдары.

**Главный редактор**

Генеральный директор АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»,  
кандидат химических наук, ассоциированный профессор Тасыбеков Х.С.

**Ответственный редактор**

Доктор химических наук, профессор Кадирбеков К.А.

**Составители:**

Доктор химических наук Ахметова Г.С., PhD Малмакова А.Е.,  
Кандидат химических наук, ассоциированный профессор Хақимболатова К.Х.

Материалы Казахско-Узбекского Симпозиума «Современные проблемы науки о полимерах», посвященного обсуждению текущего состояния и тенденций развития исследований в области химии высокомолекулярных соединений для интеграции перспективных научных направлений, вопросов организации производства природных и синтетических полимеров, композиционных материалов и интеграции химической науки и образования.

*Издание подготовлено к печати при финансовой поддержке МНВО РК, ПЦФ BR18574042*

СОДЕРЖАНИЕ

Приветственное слово Генерального директора АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», кандидата химических наук, ассоциированного профессора Тасибекова Хайдара Сулеймановича .....	9
Приветственное слово директора Института химии и физики полимеров РУз, академика Рашидовой Сайёры Шарафовны.....	11
<b>Направление 1. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ НОВЫХ НАПРАВЛЕНИЙ НАУКИ О ПОЛИМЕРАХ</b>	
<i>Баймуратова Р.К., Андреева А.В., Джардималиева Г.И.</i>	
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ПОЛИЯДЕРНЫМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ УЗЛАМИ.....	14
<i>Бакибаев А.А., Паньшина С.Ю., Горбин С.О., Мальков В.С.</i>	
НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГЛИКОЛЬУРИЛОВ - ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	15
<i>Даулетбаев А.С., Алтынбек А.Д., Кадирбеков К.А., Мукатаева Ж.С.</i>	
ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ КАТИОННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ АППАРАТА УЛЬТРА-ФЛОК ТЕСТЕР.....	18
<i>Джардималиева Г.И.</i>	
БИОИНСПИРИРОВАННЫЕ САМОВОСТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	20
<i>Джумадилов Т.К.</i>	
НЕКОТОРЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ДИСТАНЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	23
<i>Қалдыбаева А.Б., Малмакова А.Е., Неборак Е.В., Ю В.К.</i>	
ПОТЕНЦИАЛ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИНОВ ПРИ ЛЕЧЕНИИ РАКОВЫХ КЛЕТОК.....	24
<i>Кудайбергенов С.Е., Мукашева Т.Д., Бержанова Р.Ж., Татыханова Г.С., Гизатуллина Н.Н., Гусенов И.Ш.</i>	
РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕЛЛАНА И ГЕЛЛАНОПОДОБНОГО ЭКЗОПОЛИСАХАРИДА ИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ НУЖД НЕФТЯНОЙ ОТРАСЛИ И ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РК.....	26
<i>Кудышкин В.О., Абрарова З.М., Бозоров Н.И., Жумартова У., Усманова М.М., Рашидова С.Ш.</i>	
ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ.....	28
<i>Лозинский В.И.</i>	
КРИОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ КАК ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ РАЗРАБОТКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ БИОМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ.....	30
<i>Махаева Д.Н., Ирмухаметова Г.С., Хуторянский В.В.</i>	
ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИ(2-ЭТИЛ-2-ОКСАЗОЛИНА) С МОЛЕКУЛЯРНЫМ ИОДОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ.....	31

<i>Милушева Р.Ю., Рашидова С.Ш.</i> НАНОХИТОЗАН <i>BOMBYX mori</i> .....	34
<i>Ten A.Yu., Yu V.K., Kim Yu.Yu., Zharkynbek T.Y., Kystaubayeva N.U.</i> IMMOBILIZATION OF OXYPHOSPHONATE ON PECTIC SUBSTANCES.....	36
<i>Островная Д.Ю., Островной К.А., Накиев Т.Р.</i> ПРОЦЕССЫ ДЕЗАГРЕЗАЦИИ В СУСПЕНЗИЯХ АКРИЛОВОГО СОПОЛИМЕРА.....	37
<i>Yunuskhodjaev A.N., Sabirov V.Kh., Kadirova M.X.</i> THE HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF THE TRIMERIZATION IN THE CRYSTAL STRUCTURE OF COPPER (I) DICHLORIDE WITH METHYLENE BLUE .....	39
<i>Xia J., Leskinen M., Bardadym Y., King A., Kilpeläinen I., Aseyev V.</i> DISSOLUTION OF CELLULOSE IN IONIC LIQUIDS: PHASE SEPARATION UPON SOLVENT EXCHANGE AND UPON COOLING AND PREPARATION OF PARTICLES...	42
<b>Направление 2. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ, ОРГАНИЧЕСКИХ И ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ</b>	
<i>Абдурасулов А.Т., Вохидова Н.Р., Рашидова С.Ш.</i> О ФУНГИЦИДНОМ СВОЙСТВЕ ПОЛИМЕРНОЙ ПРЕПАРАТИВНОЙ ФОРМЫ КУПРУМХИТА.....	45
<i>Ақбаров Х.И., Каттаев Н.Т.</i> НОВЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ В ЭКОЛОГИИ, ЭЛЕКТРОНИКЕ И «ЗЕЛЕННОЙ» ЭНЕРГЕТИКЕ.....	46
<i>Атаханов А.А., Турдикулов И.Х., Саидмухаммедова М.К., Эргашев Д., Мамадиёров Б., Абдуразаков М., Ашууров Н.Ш., Рашидова С.Ш.</i> БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК.....	48
<i>Ашууров Н.Р., Хакбердиев Э.О., Бердиназаров К.Н.</i> НАНОСТРУКТУРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	49
<i>Букичев Ю.С., Бубнова М.Л., Богданова Л.М., Джардималиева Г.И.</i> ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА (IV).....	51
<i>Бурханова Н.Ж., Нурғалиев И.Н., Рашидова С.Ш.</i> ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА.....	54
<i>Гусяков А. Н., Ухов А. Э., Губанков А.А., Федоришин Д. А., Бакибаев А.А.</i> ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА ПУТЕМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ БАМБУС[6]УРИЛОМ.....	57
<i>Джусипбеков У.Ж., Чернякова Р.М., Кайынбаева Р.А., Султанбаева Г.Ш., Шакирова А.К., Кожабекова Н.Н.</i> ФОСФАТСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОМОНОФОСФАТА КАЛИЯ.....	59
<i>Жакина А.Х., Арнт О.В., Василец Е.П., Элжанқызы А.</i> ВОЗМОЖНОСТЬ СОЗДАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ УГЛЕОТХОДОВ.....	61
<i>Жүсіпбеков Ө.Ж., Нұрғалиева Г.О., Баяхметова З.К., Дүйсенбай Д., Ақсақалова Ұ.Б.</i> ГУМИНДИ ҚОСЫЛЫСТАРДЫ АЛЮМИНИЙ ФОСФАТТАРЫМЕН ТҮРЛЕНДІРУ.....	63

<b>Йулдошов Ш.А., Гойибназаров И.Ш., Сарымсаков А.А.</b> ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА НИЗКОВЯЗКОЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ.....	65
<b>Кайнарбаева Ж. Н., Еспенбетов А.А., Усков Г.А., Кадирбеков К.А., Тусупкалиев Е.А., Оралбаев Н.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ АО «ШУБАРКОЛЬКОМИР».....	67
<b>Каюкова Л.А., Вологжанина А.В., Байтурсынова Г.П., Ергалиева Э.М., Шульгау З.Т.</b> ЛИНЕЙНЫЕ И ПЕРЕГРУППИРОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ НИТРОБЕНЗОЛСУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЯ $\beta$ -АМИНОПРОПИОАМИДОКСИМОВ, ОБЛАДАЮЩИЕ ПРОТИВОДИАБЕТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ.....	70
<b>Кугабаева Г.Д., Голубева Н.Д., Кыдралиева К.А., Джардималиева Г.И.</b> БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СОКРИСТАЛЛИЗАТНЫХ АКРИЛАМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (III).....	73
<b>Марасулов М.М., Тураева Н.Н., Нурғалиев И.Н.</b> ЭФФЕКТ МНОЖЕСТВЕННОЙ ЭКСИТОННОЙ ГЕНЕРАЦИИ В НАНОСТРУКТУРАХ..	74
<b>Маркина Д.Б., Шакибаева Ж.М., Касен Ж.Г., Муканова М.С.</b> СИНТЕЗ БИООРГАНИЧЕСКОГО СТИМУЛЯТОРА РОСТА РАСТЕНИЙ.....	77
<b>Матаев М.М., Патрин Г.С., Мәдиярова А.М., Абдраймова М.Р.</b> CrNaFe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> КҮРДЕЛІ ФЕРРИТІН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ФИЗИКА – ХИМИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ.....	79
<b>Нурғалиев И.Н., Бурханова Н.Ж., Рашидова С.Ш.</b> МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ХИТОЗАНОВЫХ НАНОВОЛОКОН.....	86
<b>Пирниязов К.К., Рашидова С.Ш.</b> СВОЙСТВА НАНОАСКОРБАТ ХИТОЗАНА <i>В ОМВУХ МОРИ</i> .....	89
<b>Серебрянская А.П., Кадирбеков К.А.</b> КОМПОЗИЦИОННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА.....	92
<b>Сидоров В.Л., Баймуратова Р.К., Джардималиева Г.И.</b> МАГНИТОАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @MOF ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ.....	94
<b>Солодовников М.А., Трошкина И.Д.</b> ИМПРЕГНАТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФИНОКСИДА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИОБИЯ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ.....	95
<b>Тажбаев Е.М., Галиева А.Р., Жумагалиева Т.С., Дәрібай А.Т.</b> ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ПОЛИЛАКТИДА ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ РИФАМПИЦИНОМ И ИЗОНИАЗИДОМ.....	97
<b>Таусарова Б. Р., Самадун А.И.</b> ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И НАНОЧАСТИЦ МЕДИ.....	99
<b>Таусарова Б.Р., Сулейменова М.Ш., Срымova А.Б.</b> ПОВЫШЕНИЕ ОГЕЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ КОНОПЛИ.....	102
<b>Трошкина И.Д., Бардыш А.В.</b> УГЛЕРОДНЫЙ КОМПОЗИТ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ФТОРПОЛИМЕРОМ.....	105

<b>Турдикулов И.Х., Саидмухамедова М.К., Атаханов А.А., Дебердеев Т.Р.</b> ПОЛУЧЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И КРАХМАЛА.....	106
<b>Туребекова Г.З., Куйбаков Б.Б., Ажибеков К.Ж., Пусурманова Г.Ж.</b> ВОЗМОЖНОСТИ ЗАМЕНЫ ПЛАСТИФИКАТОРОВ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ ОТХОДАМИ НЕФТЕДОБЫЧИ.....	107
<b>Туребекова Г.З., Хайдаров А.А., Туребеков Е.К.</b> МОДИФИКАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИРОДНЫМИ ЦЕОЛИТАМИ КАЗАХСТАНСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ.....	111
<b>Турлыбай Г.Е., Нургазиева Э.К., Ментбаева А., Бакенов Ж.Б., Калыбеккызы С.</b> СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИТЕТРАГИДРОФУРАНА.....	117
<b>Ухов А.Э., Гусяков А.Н., Федоришин Д.А., Губанков А.А., Бакибаев А.А.</b> КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ И ПОРИСТЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	119
<b>Үдербаева Г.Д., Тогызбаева Н.Ә., Отегулова К., Малмакова А.Е.</b> ҚАҢҚАСЫНДА АЗАГЕТЕРОЦИКЛ ФРАГМЕНТІ БАР ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ЖОҒАРЫ ФАРМАКОЛОГИЯЛЫҚ ӘСЕРЛІЛІГІ.....	121
<b>Федоришин Д.А., Ухов А.Э., Губанков А.А., Бакибаев А.А., Курзина И.А.</b> ИЗУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ НОВЫХ БИОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА <i>IN VITRO</i> .....	123
<b>Харламова Т.В.</b> ОПТИМИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСА $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНА С БРОМФЕНАЦИЛЬНЫМ ПРОИЗВОДНЫМ АЛИЗАРИНА.....	126
<b>Харламова Т.В.</b> ТЕНДЕНЦИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ В ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА.....	127
<b>Эргашев Д.Ж., Атаханов А.А.</b> ЗОЛ-ГЕЛЬ УСУЛИ ЁРДАМИДА НАНОЦЕЛЛЮЛОЗА ВА $\text{SiO}_2$ АСОСИДАГИ ОРГАНИК/НООРГАНИК КОМПОЗИТЛАРНИ СИНТЕЗ ҚИЛИШ.....	129
<b>Югай О.К., Кадирбеков К.А.</b> ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ЭТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА, НАНЕСЕННЫЕ НА СИНТЕТИЧЕСКИЙ ЦЕОЛИТ ZSM 5.....	131
<b>Ergashev K.H., Vokhidova N.R., Rashidova S.Sh.</b> OBTAINING COMPOSITES CHITOSAN HYDROXYAPATITE <i>BOMBYX MORI</i> AND ITS EFFECT ON THE TREATMENT OF EXPERIMENTAL OSTEOPOROSIS.....	132
<b>Jalilov J.Z., Yunusov Kh.E., Sarymsakov A.A., Rashidova S.Sh.</b> POLYMER IMPLANT-FILMS BASED ON CARBOXYMETHYLCELLULOSE AND SILVER NANOPARTICLES FOR HEALING BURN WOUNDS.....	134
<b>Kuzieva M.M., Atakhanov A.A.</b> OXIDIZED CELLULOSE FORMULATIONS FOR ORAL DRUG DELIVERY SYSTEM.....	137
<b>Maksotova K.S., Smagulova I.A., Bakirova B.S., Akbayeva D.N., Tatykhanova G.S., Kudaibergenov S.E.</b> BIOCATALYST BY CATALASE IMMOBILIZATION IN P(APTAC-CO-AMPS) CRYOGEL MATRIX.....	139

<i>Mirkholisov M.M., Yunusov Kh.E., Sarymsakov A.A., Rashidova S.Sh.</i> SYNTHESIS AND PROPERTIES OF STABLE ZINC OXIDE NANOPARTICLES IN THE SOLUTION OF SODIUM-CARBOXYMETHYLCELLULOSE.....	142
<i>Nurgaziyeva E., Mentbayeva A., Bakenov Zh., Kalybekkyzy S.</i> MODIFIED POLYTETRAHYDROFURAN-BASED SOLID POLYMER ELECTROLYTES FOR SAFE LITHIUM-ION BATTERIES.....	145
<i>Yunusov Kh.E., Mirxolisov M.M., Sarymsakov A.A., Rashidova S.Sh.</i> PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF TEXTILE BIOMATERIALS FROM CELLULOSE FIBER AND SILVER NANOPARTICLES FOR AIR FILTRATION.....	147
<i>Yunusov Kh.E., Turakulov F.M., Sarymsakov A.A., Rashidova S.Sh.</i> PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF A NANOCOMPOSITE FILM BASED ON PURIFIED SODIUM CARBOXYMETHYLCELLULOSE AND SELENIUM NANOPARTICLES.....	150
<b>Направление 3. ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ В КАЗАХСТАНЕ И УЗБЕКИСТАНЕ: ПЕРСПЕКТИВЫ ИНТЕГРАЦИИ</b>	
<i>Вохидова Н.Р., Алексеева О.В., Шибаетова Л.Д., Евдокимова А.В., Асракулова Д.И., Рашидова С.Ш.</i> О СИНТЕЗЕ И ФУНГИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ ГИБРИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ Ag/Cu/Cu <sub>2</sub> O.....	154
<i>Усманова М.М., Рашидова С.Ш.</i> О РАЗВИТИИ НАУКИ О ПОЛИМЕРАХ В УЗБЕКИСТАНЕ. ПЕРСПЕКТИВЫ И ИНТЕГРАЦИИ.....	156
<i>Mamasoliev U.M., Vokhidova N.R., Rashidova S.Sh.</i> SYNTHESIS AND INSECTICIDAL PROPERTIES OF N-SUCCINYL CHITOSAN COBALT (II) COMPOUNDS.....	159
<b>Направление 4. ПОЛИМЕРЫ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ: СЕГОДНЯ И ЗАВТРА</b>	
<i>Ахымбетова Г.Д., Бекчанов И.К., Югай С.М., Ашуров Н.Ш., Рашидова С.Ш.</i> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИТИНА ИЗ РАЗНЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	161
<i>Джумадилов Т.К., Сулейменова М.Т., Дюсембаева Г.Т.</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЫ ПАК:П4ВП ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЗОЛОТА.....	163
<i>Ковригина Т.В., Хакимболатова К.Х., Чалов Т.К.</i> ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ И ОПРЕСНЕНИЯ ВОДЫ .....	165
<i>Кондауров Р.Г., Мельников Е.А., Агибаева Л.Э.</i> ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ЦИКЛОВ УДАЛЕНИЯ «ШАБЛОНА» НА РЕГЕНЕРАЦИЮ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ..	166
<i>Мухамедиев М.Г., Бекчанов Д.Ж., Ботиров С., Файзуллаев Ю., Усманова Х., Жураев М., Хушвактов С., Кутлимуратов Н., Бободжанова Г.</i> ИОНООБМЕННЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ ИСПОЛЬЗУЕМОГО ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ УЗБЕКИСТАНА.....	170



**Улашев Ш.М., Менглиев А.С., Ихтиярова Г.А.**

ПОЛУЧЕНИЕ ОСНОВАНИЯ ШИФФА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА *APIS MELLIFERA* С  
ГЛУТАРОВЫМ ДИАЛДЕГИДОМ ..... 172

**Чалов Т.К., Хакимболатова К.Х., Ковригина Т.В.**

ЭПОКСИДТІ ҚОСЫЛЫСТАРҒА НЕГІЗДЕЛГЕН АНИОНИТТІҢ ЫСТЫҚҚА  
ТӨЗІМДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ ..... 173

**Zhabina A.S, Cherepitskaya O.S, Yanevich A. V.** PROSPECTS FOR THE USE OF  
BIOPOLYMERS AS PACKAGING OF COSMECEUTICALS ..... 174

## **Уважаемые ученые и исследователи, уважаемые коллеги!**

Сегодня мы собрались здесь, чтобы обсудить современные проблемы науки о полимерах. Наука о полимерах сегодня находится в центре многих инноваций и технологических прорывов, и развитие этой области имеет огромное значение для различных секторов экономики и повседневной жизни.

Современные исследования в области полимеров направлены на создание новых материалов с уникальными свойствами и функциональностью. Это включает в себя разработку биополимеров, наноматериалов, мембранных материалов, а также различных видов супрамолекулярных материалов. Мы видим, как полимеры проникают во все сферы нашей жизни, от медицины до электроники, и продолжают открывать перед нами новые горизонты.

Одной из наиболее актуальных проблем современной науки о полимерах является вопрос устойчивости и экологической ответственности. Мы должны стремиться к созданию более экологически чистых полимеров, способных биоразлагаться, и разрабатывать технологии переработки пластиковых отходов. Это важно не только для нашего собственного благополучия, но и для будущих поколений.

В медицине и биологии исследования в области полимеров играют ключевую роль. Биоматериалы для медицинских имплантатов, лекарственные носители, тканевая инженерия – все это возможно благодаря развитию науки о полимерах.

Полимеры также оказывают влияние на технологические инновации в различных сферах, таких как 3D-печать, электроника, энергетика и авиационная промышленность. Мы видим, как материалы на основе полимеров продолжают расширять возможности в этих областях.

Международное сотрудничество играет важную роль в научных исследованиях в области полимеров. Обмен знаниями и опытом, а также коллаборация ученых и инженеров разных стран способствует более глубокому и эффективному исследованию и применению новых идей и технологий.

С учетом вышеизложенного, предлагаю рассмотреть возможность расширения статуса нашего симпозиума и сделать его международной конференцией с расширенным перечнем рассматриваемых областей химии. Это позволит нам объединить усилия и объединить знания ученых и исследователей не только из Республики Казахстан и Республики Узбекистана, но всего Центрально-Азиатского региона. Тем самым предлагаем вместе создать международную платформу для обмена идеями, обучения и научного сотрудничества.

Цель нашего симпозиума – ознакомиться с современными результатами НИР и научными направлениями, оценить возможности сотрудничества и обмена мнениями. Мы верим, что данное предложение будет способствовать созданию более масштабного и перспективного научного сообщества в области химии.

Нам пора вместе работать над решением современных вызовов и продвигать химическую науку на новый уровень.

**Дорогие участники нашего симпозиума!**

Позвольте пожелать Вам успешной и плодотворной совместной работы в рамках данного Симпозиума. Мы собрались здесь, чтобы обсудить современные проблемы науки о полимерах, и я уверен, что наши дискуссии и исследования принесут ценные результаты и новые знания.

Пусть данная конференция принесет всем новые впечатления, стимулирующие идеи и возможности для будущих исследований.

Желаю удачи Всем участникам Симпозиума, и пусть наш очередной симпозиум будет началом чего-то большего и важного в мире химической науки и науки о полимерах. Благодарю за ваше участие!

**Спасибо за внимание!**

*Генеральный директор  
АО «Институт химических наук  
им. А.Б.Бектурова, академик КазНАЕН,  
ассоц. профессор, канд. хим. наук  
Х.С.Тасибеков*

## Уважаемые участники Казахско-Узбекского Симпозиума «СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУКИ О ПОЛИМЕРАХ»!

Позвольте приветствовать Вас от имени Проблемного совета «Высокомолекулярные соединения» при АН РУз, коллектива Института химии и физики полимеров АН РУз и поблагодарить Организационный комитет и руководство АО «Института химических наук им. А.Б. Бектурова» за представленную нам возможность участвовать на данном научном мероприятии.

Задачи, определенные в Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 гг., неоднократные встречи Президента Республики Узбекистан Ш.М.Мирзиёева перед учеными и др. директивные документы, связанные с развитием науки и образования **свидетельствуют о** огромном внимании, которое уделяет руководство страны международному сотрудничеству в области развития науки, образования и подготовке высококвалифицированных научных кадров, их роли в обеспечении осуществляемых в стране широкомасштабных реформ и формированию фундамента новой эпохи возрождения – **третьего Ренессанса**, что является стратегией действий страны не только на нынешний год, но и на ближайшую перспективу.

Наши страны всегда связывали искренние, добрососедские отношения и взаимовыгодное сотрудничество, как во всех приоритетных отраслях экономики, так и в области образования, науки, техники и передовых технологий.

Исходя из этого, а также с целью дальнейшего укрепления научного сотрудничества по инициативе ИХФП АН РУз с 2018 г. совместно с одним из ведущих научных центров Республики Казахстан АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова» проводится Узбекско-Казахский Симпозиум «Современные проблемы науки о полимерах».

Казахскую науку в области полимеров на Симпозиумах достойно представляли видные научные центры и ведущие ученые с пленарными докладами: **академик Е.А. Бектуров**, сотрудники АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»: д.х.н., проф. **Джумадиллов Т. К.**, к.х.н., ассоц. проф. **Ковригина Т.В.**; проф. КазНУ имени аль-Фараби, Университет Рединга д.х.н. **Хуторянский В.В.** (Великобритания); директор ЧУ «Институт полимерных материалов и технологий», д.х.н., проф. **Кудайбергенов С. Е.**; д.х.н., проф. АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» **Жармагамбетова А.К.**; проректор по научной работе КарГУ им. Е.А.Букетова, проф. **Тажбаев Е.М.**; проф. Назарбаев Университета **Нуршат Нурадже** и многие др.

Основной идеей проведения данного Симпозиума является укрепление дальнейшего развития сотрудничества между Узбекистаном и Казахстаном в

плане подготовки представления научному сообществу наших республик своих достижений, совместных научных проектов как на двусторонней основе, так и с участием коллег из других стран, организации стажировок одаренных молодых кадров в ведущих научных центрах и др.

При обсуждении перспективы развития современных направлений исследований и стратегии развития науки о полимерах участниками симпозиума отмечается необходимость дальнейшей интеграции науки, образования и производства в Центрально-азиатском регионе, а также проведения Узбекско-Казахского и Казахского Симпозиумов на традиционном уровне, что вносит достойный вклад в дальнейшее развитие науки наших Республик, а также открывает перспективы развития экономики наших стран.

Желаем участникам **Казахско-Узбекского Симпозиума «Современные проблемы науки о полимерах»** плодотворной работы.

С уважением,

Директор ИХФП АН РУз,  
академик



С.Ш. Рашидова

Ученый секретарь ИХФП АН РУз,  
к.х.н., с.н.с.

М.М. Усманова

## **Направление 1**

### **ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ НОВЫХ НАПРАВЛЕНИЙ НАУКИ О ПОЛИМЕРАХ**

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ПОЛИАДЕРНЫМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ УЗЛАМИ

Баймуратова Р.К.<sup>1,3</sup>, Андреева А.В.<sup>1,2</sup>, Джардималиева Г.И.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> г. Черноголовка, ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, roz\_baz@mail.ru

<sup>2</sup> г. Москва, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, andreevaav13@yandex.ru

<sup>3</sup> г. Москва, Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), dzhardim@icp.ac.ru

Классический синтез металл-органических координационных полимеров предполагает использование неорганических солей в качестве источников металлических центров, высокой температуры, а также высококипящих растворителей, таких как ДМФА или ДЭФА. Низкий выход целевого продукта, наличие побочных продуктов процесса, и трудоемкий подбор условий для получения определенного типа решетки, а также необходимость использования специального оборудования, делает актуальным поиск и разработку альтернативных подходов получения, обеспечивающих контроль топологии структуры и состава. В этом отношении удобным является использование «рационального» метода синтеза в ретикулярной химии, предполагающего использование полиядерных молекулярных комплексов с точно известной координационной геометрией в качестве источника вторичных строительных блоков.

В данной работе получен ряд пористых координационных полимеров с использованием предсинтезированных полиядерных комплексов железа (III), циркония (IV) и марганца (III, IV) ( $S_{уд} = 45-1500 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_p = 0.28-0.9 \text{ см}^3/\text{г}$ , радиус пор  $14-67.7 \text{ \AA}$ ). В качестве органического лиганда использовались ароматические и непредельные поликислоты: 1,4-бензолдикарбоновая (ТФК), 1,3,5-бензолтрикарбоновая, 2,6-нафталиндикарбоновая (НДКК), 2-аминотерефталевая (ТФК-NH<sub>2</sub>), метилиденбутандиовая (ИТК), тримезиновой (ТМК) и транс, транс-муконовой (МК) кислоты.

Развитые площади поверхности полученных МОКП и мезопористая структура циркониевых пористых МОКП позволяли рассматривать их в роли перспективного гетерогенного носителя – стабилизатора наночастиц Pd. Поэтому отдельный цикл работ был посвящен исследованию каталитических свойств, получаемых МОКП в реакциях гидрирования непредельных соединений. Показано, что введение наночастиц Pd не влияет на профиль кривой РФА и термическую стабильность матрицы пористого координационного полимера. Обнаружено, что селективность по пропанолу рассматриваемых катализаторов составляла 72–78% при 100% конверсии аллилового спирта, селективность по стиролу около 94% при конверсии фенилацетилена на 75–86%.

Показано, что микропористый координационный полимер, представляющий собой биядерный тримезинат меди (II) в сопоставимых условиях сорбирует в три раза больше по объёму метана, чем активированный уголь марки (АГ-3). Наблюдали увеличение температуры сольвотермального синтеза при неизменном времени процесса и соотношении реагентов приводящее как к аморфизации продукта, так и к образованию побочных продуктов, что в свою очередь, ухудшало характеристики поверхности и функциональные свойства пористого координационного полимера.

В данной работе благодаря систематическому подходу установлена взаимосвязь состава, строения и физико-химических свойств изоретикулярно-расширенных координационных полимеров с неорганическими полиядерными (три- и гексаядерными) узлами, что позволяет осуществлять целенаправленный контроль структуры, топологии и функциональных свойств МОКП. Обнаружены закономерности зависимости термической стабильности координационных полимеров в ряду Cu(II), Fe(III), Zr(IV) от типа, длины и функциональности органических фрагментов. В частности, показано, что изменение неорганического катиона с Fe(III) на Zr(IV) значительно повышает термическую стабильность, и, например, максимальные скорости разложения координационных полимеров на основе метилиденбутандиовой (итаконовой) кислоты, наблюдаются при 284 и 433°C, соответственно. К тому же, термическая стабильность у координационных полимеров, содержащих в своей структуре ароматические фрагменты в качестве органической составляющей, значительно выше.

Установлена обратимость окислительно-восстановительных процессов в изоретикулярно-расширенном семействе МОКП на основе трехядерных оксо-комплексов железа и ароматических кислот, а также выявлено антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup> в изоретикулярно-расширенном семействе координационных полимеров на основе трехядерных оксо-комплексов Fe(III).

Авторы выражают благодарность к.х.н. Иванову А.В., к.х.н. Жинжило В.А. за помощь в проведении и интерпретации результатов.

Работа выполнена по теме государственных заданий № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119101590029-0 с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

**Литература:**

1. Howarth A. J. et al. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks //Nature Reviews Materials. 2016. –Т. 1. №. 3. С. 1-15.

**НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГЛИКОЛЬУРИЛОВ - ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ  
МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Бакибаев А.А., Паньшина С.Ю., Горбин С.О., Мальков В.С.**

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет,  
[bakibaev@mail.ru](mailto:bakibaev@mail.ru)*

Химия гликольурилов оставила огромный след в различных областях человеческой деятельности, тем, что на основе гликольурилов выпускают в промышленных масштабах: дезинфицирующие вещества и лекарственные препараты, стабилизаторы в синтезе полимеров, взрывчатые вещества и их компоненты, и т.д. В последние десятилетия бурно развивается новое направление в химии гликольурилов – создание макроциклических соединений с уникальными контролируемыми свойствами на основе гликольурила и его производных (кукурбит[n]урилы, бамбус[n]урилы, тиара[n]урилы, «молекулярные зажимы») и формирование супрамолекулярных систем с их участием. Супрамолекулярные вещества, полученные на основе гликольурилов предложены в качестве материалов со свойствами «молекулярного узнавания», вспомогательных веществ – пролонгаторов для лекарственных препаратов, компонентов полупроводниковых композиций и молекулярных сенсоров для анализа амфифильных компонентов.

Для большинства известных методов гликольурилов и супрамолекулярных систем на их основе присущи недостатки: длительное время, присутствие сильных минеральных и органических кислот в органических растворителях или с применением сложных каталитических систем, а в редких случаях - в условиях щелочного катализа.

Сравнительно недавно в ряде работ установлено, что 1-оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ) показала себя в качестве удобного «зеленого» катализатора в 3-х компонентных реакциях образования дигидропиримидионов с использованием карбонильных соединений с активной метиленовой группой, мочевины и альдегидов как в традиционных условиях, так и в условиях микроволнового синтеза. Но, на данный момент не известны примеры использования ОЭДФ в качестве катализатора в реакциях 1, 2-дикарбонильных соединений с мочевиной.

Поиск новых синтетических стратегий для получения гликольурилов с хорошей селективностью в мягких условиях и сопровождающиеся простотой выделения целевых продуктов, в последнее время определяется необходимостью учета экологичности проводимых химических процессов, что в совокупности актуализирует данную проблему. Такой подход открывает многообещающий упрощенный путь к новым макроциклическим и супрамолекулярным соединениям.

Целью работы данного цикла работ является направленный синтез и разработка новых эффективных методов получения гликольурилов и изучение их превращений без использования органических растворителей с применением ОЭДФ в качестве катализатора

В ходе осуществления поставленной цели были получены следующие результаты:

Впервые разработан высокоэффективный экологически благоприятный метод синтеза гликольурилов реакцией 1,2-дикарбонильных соединений с мочевиной с применением катализатора ОЭДФ в условиях «зеленой химии». На основании данного процесса предложен способ получения психотропного препарата Мебикара (2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-



тетраазабицикло[3,3,0]октан-3,7-диона) путем взаимодействия 1,3-диметилмочевины с глиоксалем в присутствии ОЭДФ, превышающий промышленный способ на 10-12%. В ходе изучения процесса образования гликольурилов методом ЯМР-спектроскопии идентифицированы ключевые и родственные примеси. Полученные данные послужили основанием для предложения химизма синтеза гликольурилов с использованием ОЭДФ в качестве катализатора. Установлено, что прямое взаимодействие ОЭДФ с мочевиной в воде завершается образованием солей.

Впервые изучено влияние фосфорсодержащих катализаторов на ход процесса N-ацетилирования гликольурила уксусным ангидридом. В результате анализа продуктов данной реакции высказано предположение о том, что с одной стороны ОЭДФ выступает как катализатор, а с другой стороны ведет себя как нуклеофильный реагент, способствующий процессу дезацетилирования. Предложен химизм протекания этих реакций, объясняющий двоякую роль ОЭДФ.

Впервые получен и охарактеризован ряд нитрозированных гликольурилов с использованием ОЭДФ вместо минеральных кислот.

Установлено, что тетрагидроксиметилгликольурил при хранении и в водной среде неустойчив и стремится к процессам дегидроксиметилирования, что позволило впервые использовать его в качестве мягкого и селективного метиленирующего реагента для синтеза ряда ароматических аминалей. Найдено, что тетрагидроксиметилгликольурил в спиртах под действием ОЭДФ приводит к образованию алкоксилированных димерных и тримерных продуктов – синтетических предшественников макромолекулярных и супрамолекулярных систем.

Обнаружено, что реакция гликольурила с формальдегидом с использованием ОЭДФ может выступать в качестве конкурентноспособного метода синтеза кукурбит[6]урила.

Синтезированы новые супрамолекулярные комплексы на основе кукурбитурилов.

Значительная часть результатов работы коллектива использована при издании учебных пособий «Синтез биологически активных веществ и лекарственных соединений»(2019), «Задачник по ИК- и ЯМР-спектроскопии лекарственных препаратов и биологически активных соединений»(2019), «Микроволновой синтез биологически активных соединений и фармацевтический субстанций» (2022) и «Супрамолекулярные системы для адресной доставки лекарств»(2023) для реализации специальных курсов для магистров «Автономной магистерской программы Трансляционные химические и биомедицинские технологии» в Томском государственном университете.

*Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).*

### **Результаты проведенных исследований опубликованы в работах:**

1. Synthesis of 1-[1-(diphenoxyphosphoryl)alkyl]-3,4,6-trimethylglycolurils / S.I. Gorbin, A.A. Bakibaev, D.A. Kurgachev, V.S. Malkov [и др.] // Mendeleev Communications. 2023. Т. 33, № 5. С. 638–639. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.09.015
2. Methods of Analysis and Identification of Betulin and Its Derivatives / A.A. Bakibaev, M.V. Lyapunova, A.T. Takibaeva, G.K. Zhumabayeva [et al] // Molecules. 2023. Vol. 28, № 16. Art. num. 5946. DOI: 10.3390/molecules28165946
3. Functionalization of the Surface of Porous Nickel–Titanium Alloy with Macrocyclic Compounds / E.S. Marchenko, V. Luchsheva, G.A. Baigonakova, A.A. Bakibaev [et al] // Materials. 2023. Vol. 16, № 1. Art. num. 66. DOI: 10.3390/ma16010066
4. Rotational Barriers in N-Benzhydrylformamides: An NMR and DFT Study / Abdigali A. Bakibaev, Oleg A. Kotelnikov, Madina Zh. Sadvakassova, Andrei I. Khlebnikov [et al] // Molecules. 2023. Vol. 28, № 2. Art. num. 535. DOI: 10.3390/molecules28020535
5. The study of structural features of N- and O-derivatives of 4,5-dihydroxyimidazolidine-2-thione by NMR spectroscopy and quantum-chemical calculations / Liudmila E. Kalichkina, Alexander V. Fateev, Polina K. Krivolapenko, Kristina A. Isakova [et al] // Magnetochemistry. 2023. Vol. 9, № 1. Art. num. 15. DOI: 10.3390/magnetochemistry9010015

6. Panshina S. Yu., Bakibaev A. A., Gusliakov A.N., Malkov V.S. Synthesis of Cucurbit[6]uril Using 1-Hydroxyethylidene-1,1-Diphosphonic Acid as a “Green Catalyst” // Bulletin of the University of Karaganda – Chemistry. 2022. № 4(108). P. 5–13. DOI: 10.31489/2022Ch4/4-22-3
7. Panshina S. Yu., Bakibaev A.A., Borodaenko A.A., Malkov V.S. N-Nitrosation of Glycolurils Catalyzed by 1-Hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic Acid // Russian Journal of Organic Chemistry. 2021. Vol. 57, № 11. P. 1847–1852. DOI: 10.1134/S1070428021110063
8. Efficient synthesis of tetraacetylglycoluril in the presence of phosphorus-containing catalysts / A.A. Bakibaev, S.Yu. Panshina, D.A. Kurgachev, A.E. Ukhov [et al] // Russian Journal of Organic Chemistry. 2021. Vol. 57, № 1. P. 58–63. DOI: 10.1134/S1070428021010085
9. Urea salts with 1-hydroxyethylidene diphosphonic acid / S.Yu. Panshina, A.A. Bakibaev, V.S. Malkov, S.I. Belykh [et al] // Russian Journal of General Chemistry. 2021. Vol. 91, № 3. P. 379–382. DOI: 10.1134/S1070363221030063
10. Mamaeva E.A., Leppa A.V., Bakibaev A.A. Selective synthesis of a novel glycoluril-based hybrid compound with high application potential // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2021. Vol. 57, № 6. P. 700–703. DOI: 10.1007/s10593-021-02970-y
11. Противоспаечное действие композиционных пленочных материалов на основе модифицированной гликолурилом натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы / А.С. Касьянова, В.С. Мальков, А.А. Бакибаев, В.П. Тугульдурова [и др.] // Современные технологии в медицине. 2021. Т. 13, № 1. С. 35–41. DOI: 10.17691/stm2021.13.1.04
12. 1D and 2D NMR spectroscopy for identification of carbamide-containing biologically active compounds / A.A. Bakibaev, S.Yu. Panshina, V.S. Malkov, O.A. Kotelnikov [et al] // Bulletin of the University of Karaganda – Chemistry. 2021. № 1 (101). P. 71–80. DOI: 10.31489/2021Ch1/71-81
13. A study of products of tetrakis(hydroxymethyl)glycoluril dehydroxymethylation in aqueous solutions / S.Yu. Panshina, A.A. Bakibaev, V.S. Sidelnikov, D.A. Kurgachev [et al] // Russian Chemical Bulletin. 2021. Vol. 70, № 1. P. 140–147. DOI: 10.1007/s11172-021-3068-8
14. Panshina S. Yu., Ponomarenko O.V., Bakibaev A.A., Malkov V. S. New Synthesis of 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione Using Etidronic Acid as a “Green” Catalyst // Russian Journal of Organic Chemistry. 2020. Vol. 56, № 12. P. 2067–2073. DOI: 10.1134/S1070428020120039
15. Атлас спектров ЯМР<sup>1H</sup> и <sup>13C</sup> карбамидсодержащих биологически активных соединений и лекарственных препаратов : справочное издание / А. А. Бакибаев, С. Ю. Панышина, О. В. Пономаренко, В. С. Мальков, А. А. Сорванов, О. А. Котельников, Р. Ш. Еркасов, М. Ж. Садвакасова. Алматы: TechSmith, 2020. 148 с.
16. Kalichkina L.E., Bakibaev A.A., Malkov V. S. Spectral study of thione-thiol tautomerization of thiourea in aqueous alcohol solution // Bulletin of the University of Karaganda – Chemistry. 2020. № 3 (99). P. 66–71. DOI: 10.31489/2020Ch3/66-71
17. Панышина С.Ю., Пономаренко О.В., Бакибаев А.А., Мальков В.С. Новый метод получения 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3,3,0]октан-3,7-диона с использованием оксиэтилендифосфоновой кислоты в качестве катализатора «зеленой химии» // Журнал органической химии. 2020. Т. 56, № 12. С. 1-9.
18. Study of glycoluril and its derivatives by <sup>1H</sup> and <sup>13C</sup> NMR spectroscopy / Panshina S. Yu., Bakibaev A.A., Malkov V. S., Kotelnikov O.A. [et al] // Bulletin of the University of Karaganda – Chemistry. 2020. № 3 (99). P. 21–37. DOI: 10.31489/2020Ch3/21-37
19. Selikhova N.Yu., Malkov V.S., Bakibaev A.A. Reaction between guaiacol and glyoxalic acid under microwave irradiation // Bulletin of the University of Karaganda – Chemistry. 2020. № 1. P. 30–34. DOI: 10.31489/2020Ch1/30-34
20. Панышина С.Ю., Пономаренко А.А., Бакибаев А.А., Мальков В.С. Анализ рентгеноструктурных характеристик гликолурила и его производных // Журнал структурной химии. 2020. Т. 61, № 9. С. 1389-1432.
21. Bakibaev Abdigali A., Ukhov Artur, Malkov Victor S., Panshina Svetlana Yu. Synthesis of glycolurils and hydantoins by reaction of urea and 1, 2-dicarbonyl compounds using etidronic acid as a "green catalyst" // Journal of Heterocyclic Chemistry. 2020. Vol. 56, № 8. P. 1-9.
22. Vishenkova Daria A, Lipskikh Olga I, Pustovoytov Andrei V, Bakibaev Abdigali A., and 1 more. Development and validation of HPLC-UV method for quantitation of a new antithrombotic drug in rat plasma and its application to pharmacokinetic studies // Journal of Chromatography B. 2020. Vol. 1160. P. 122382.
23. Tuguldurva V.P., Kotelnikov O.A., Cheltygmasheva R.S., Kotov A.V., Fateev A.V., Bakibaev A.A., Vodyankina O.V. Identification of intermediates and products of 2,4,6-trimethyl-1,3,5-hexahydrotriazine

trihydrate and glyoxal reaction in an aqueous solution by NMR spectroscopy //Journal of Structural Chemistry. 2020. Vol. 61, № 2. P. 225-231.

24. Allantoin: synthesis and chemical properties / Tatarenko O.V., Zorin A.O., Malkov V.S., Kasyanova A.S. [et al] // Bulletin of the University of Karaganda – Chemistry. 2020. № 1. P. 7–21. DOI: 10.31489/2020Ch1/7-21

25. Panshina S.I., Ponomarenko O.V., Bakibaev A.A., Mal'kov V.S. Tetrakis(hydroxymethyl)glycoluril in N-methylenation reactions with arylamines //Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2020. Vol. 56, № 1. P. 112-115.

26. Панышина С.Ю., Пономаренко О.В., Бакибаев А.А., Мальков В.С. Выделение и идентификация олигомеров в синтезе кукурбитурилов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2019. № 16. С. 29–38. DOI: 10.17223/24135542/16/3

27. Bakibaev A.A., Malkov V.S., Gorbin S.I., Hoang N. P., Panshina S.I. Tetraacetyl glycoluril and its derivatives: Synthesis, properties and application //Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2019. Vol. 62, № 9. P. 4-19.

28. Методы синтеза фосфорилированных карбамидсодержащих ациклических и гетероциклических соединений / Бакибаев А.А., Жуманов К, Панышина С.Ю., Горбин Сергей [и др.] // Вестник Карагандинского университета. Серия Химия. 2019. № 3. С. 115–157.

29. Bakibaev A.A., Zhumanov K, Panshina S.I., Gorbin Sergei, Mal'kov V.S., Khrebtova D.V., Ponomarenko O.V., Tsoi I.G., Matnyazova G.K., Baibazarova E.A. NMR Spectra of Phosphorylated Carbamide-Containing Heterocycles: Peculiarities of Chemical Shifts from the Valence State of the Phosphorus and the Size of the Cycle //Известия Национальной Академии наук Республики Казахстан. Серия химии и технологии. 2019. № 5. P. 100-107.

30. Kurgachev D.A., Kotelnikov O.A., Novikov D.V., Kuserbaeva V.R., Gorbin S.I., Tomilova E.V., Zhaksynbaeva A, Dementeva N.B., Malkov V.S., Bakibaev A.A. Isolation, identification, and chromatographic separation of N-methyl derivatives of glycoluril //Chromatographia. 2018. Vol. 81, № 10. P. 1431-1437.

## **ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ КАТИОННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ АППАРАТА УЛЬТРА-ФЛОК ТЕСТЕР**

**Даулетбаев А.С., Алтынбек А.Д., Кадирбеков К.А., Мукатаева Ж.С.**

*г Алматы, ул. Достык, 8, КазНПУ им. Абая; ТОО «Семизбай, г.Астана, ул. Сыганак, 17/12;*

*АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106*

[Aklakz@mail.ru](mailto:Aklakz@mail.ru)

В технологических растворах основную массу элементов, загрязняющих ионообменные смолы при извлечении урана представляют алюминий, железо, магний и кальций, содержание которых составляет от 300 до 600 мг/л., а также кремний, марганец, ванадий, никель и медь (в пределах 10 мг/л каждый).

Как известно, эффективность процесса флокуляции зависит не только от типа флокулянта, но и от ее дозировки, и от режима гидродинамической обработки. В данном сообщении приведены выводы, полученные при изменении расхода флокулянта и определении зависимости эффективности флокуляции от интенсивности гидродинамической обработки оборотного раствора со взвешенными частицами на аппарате «Ультра-флок тестер».

Для исследования дозы флокулянта на аппарате «Ультра-флок тестер» по результатам исследований, были выбраны флокулянты на основе Chinaflok и Праестол. Режим скорости – 1 000 об/мин.

Результаты изучения изменения концентрации изучаемых элементов при добавлении в

оборотный раствор флокулянтов на основе Chinaflok и Праестол при различных дозах представлены в таблице и рисунке.

Таблица – Результаты исследования зависимости концентрации элементов при добавлении в оборотный раствор флокулянтов на основе Chinaflok и Праестол при различных дозах

	Флокулянт, мг/л	Кремний, мг/л	Металл, мг/л	Алюминий, мг/л	Железо, мг/л	Кальций, мг/л	Магний, мг/л
Исходный ОР	0	66	43	427	400	205	330
Композиция на основе Chinaflok Ультра 1000 об/мин							
Chinaflok	2	65	42	370	380	200	324
	5	47	35	310	269	133	218
	8	40	27	257	244	118	217
Композиция на основе Праестол Ультра 1000 об/мин							
Праестол	2	65	42	423	399	205	286
	5	50	37	352	275	155	249
	8	55	41	354	338	172	285

При увеличении дозы композиции флокулянта на основе Chinaflok степень удаления элементов увеличивается, однако если при увеличении дозы с 2 мг/л до 5 мг/л степень удаления увеличилась значительно (от 15 до 32% в зависимости от элемента), то при увеличении с 5 мг/л до 8 мг/л степень удаления замедляется до 10 % (рисунок).

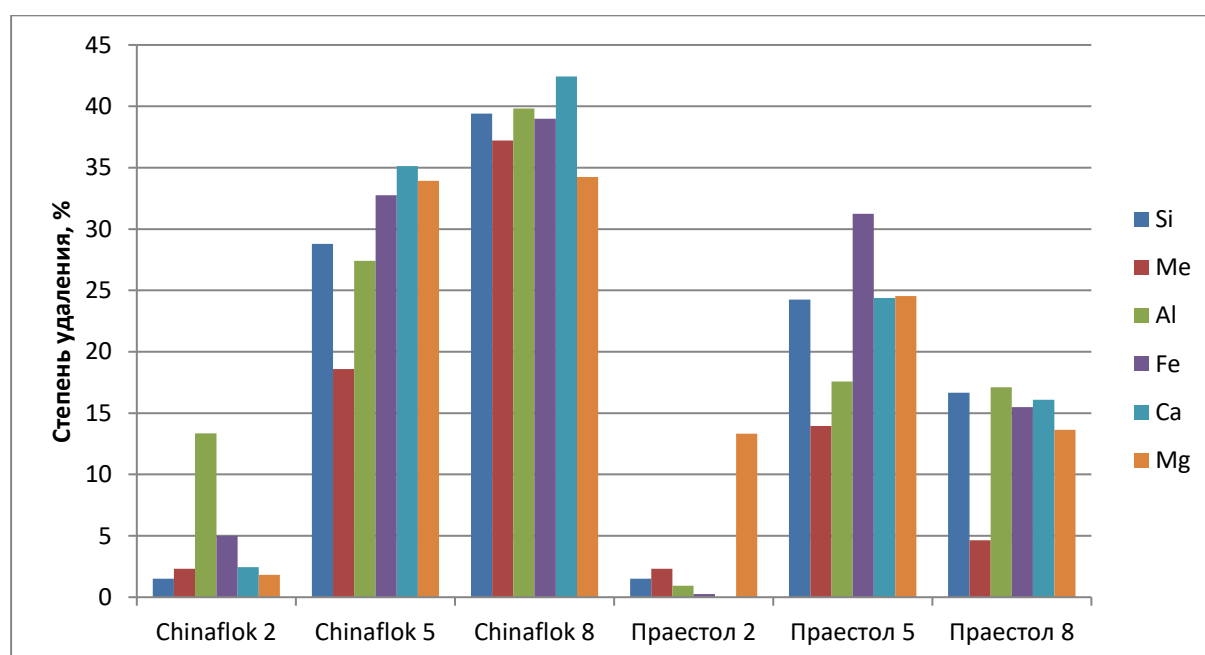


Рисунок – Результаты исследования зависимости снижения концентрации целевых элементов при добавлении в оборотный раствор флокулянтов на основе Chinaflok и Праестол при различных дозах

При увеличении дозы композиции флокулянта на основе Праестол от 2 мг/л до 5 мг/л степень удаления элементов сначала увеличивается (от 12 % до 30% в зависимости от элемента), затем при увеличении дозы с 5 мг/л до 8 мг/л значения степени удаления замедляется (от 5 до 15% в зависимости от элемента) (рис.).

В целом при всех дозах на аппарате «Ультра-флок тестер», лучшие показатели у

композиции флокулянта на основе Chinaflok по сравнению с композицией флокулянта на основе флокулянта Праестол.

Композиция флокулянта на основе Chinaflok при оптимальной дозировке на аппарате «Ультра-флок тестер» снижает концентрацию дисперсных фаз в оборотном растворе: кремния на 28%, алюминия на 27%, железа на 32%, магния на 34%, и кальция на 35%.

Результаты исследования зависимости эффективности флокуляции оборотного раствора от градиента скорости среды при добавлении полиакриламидных флокулянтов при различных скоростных режимах (1 000, 5 000 и 10 000 об/мин.) наблюдается снижение концентрации железа, кремния, алюминия и других. В более высоких диапазонах происходило снижение эффективности флокуляции. Видимо, в этих случаях чрезмерная турбулентность способствовала разрушению флокул. Оптимальное значение градиента скорости лежит в диапазоне 1 000 об/мин.

Установлено, что правильный подбор режима ультрафлокулярной обработки (градиента скорости среды и расхода флокулянта) позволяет значительно снизить содержание загрязняющих компонентов в оборотном растворе. Наилучший универсальный и практичный флокулянт при оптимальной дозировке на аппарате «Ультра-флок тестер» снижает концентрацию дисперсных фаз в оборотном растворе: кремния на 28%, алюминия на 27%, железа на 32%, магния на 34% и кальция на 35%.

## **БИОИНСПИРИРОВАННЫЕ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

**Джардималиева Г.И.**

*Черноголовка, ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и  
медицинской химии Российской академии наук  
Москва, ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (Национальный исследовательский  
университет)»  
[dzhardim@icp.ac.ru](mailto:dzhardim@icp.ac.ru)*

Самовосстанавливающиеся («самозалечивающиеся», «самооживляющиеся», «self-healing» англ.) материалы – это искусственно созданные вещества или системы, способные частично или полностью восстанавливать исходные характеристики после причиненных им повреждений. Недавние разработки самовосстанавливающихся материалов в области органической электроники успешно продемонстрированы в многочисленных перспективных приложениях, таких как, умные носимые и гибкие устройства [1, 2]. Достигнуты успехи в разработке и синтезе самовосстанавливающихся проводников, керамики и бетонных материалов, металлов и полимерных материалов [3].

Биоинспирированный подход основывается на идее, вдохновленной природой, и ее сознательный перенос в техническое приложение приводит к биоинспирированному приложению. Если дополнительно передаются функциональные принципы, то разрабатывается биомиметический продукт. И в целом, биоинспирированные самовосстанавливающиеся материалы – это материалы, созданные с учетом принципов организации, свойств, функций и структур живой природы.

Существующие системы самовосстановления можно в целом разделить на две группы, т. е. «неавтономные» и «автономные» стратегии, в соответствии с требованиями к запуску механизмам и характером процесса самовосстановления. При автономном самовосстановлении импульсом для запуска каких-либо процессов восстановления является само повреждение, и материал способен частично или полностью восстановить свои исходные характеристики без какого-либо дополнительного внешнего воздействия. Неавтономным

системам для самовосстановления требуются внешние триггеры, например, свет, тепло или химические вещества. Самовосстанавливающиеся материалы можно также концептуально разделить на «внешнее» и «внутреннее» самовосстановление в соответствии со стратегиями, с помощью которых восстанавливающая функциональность интегрируется в объемный материал (рис. 1).

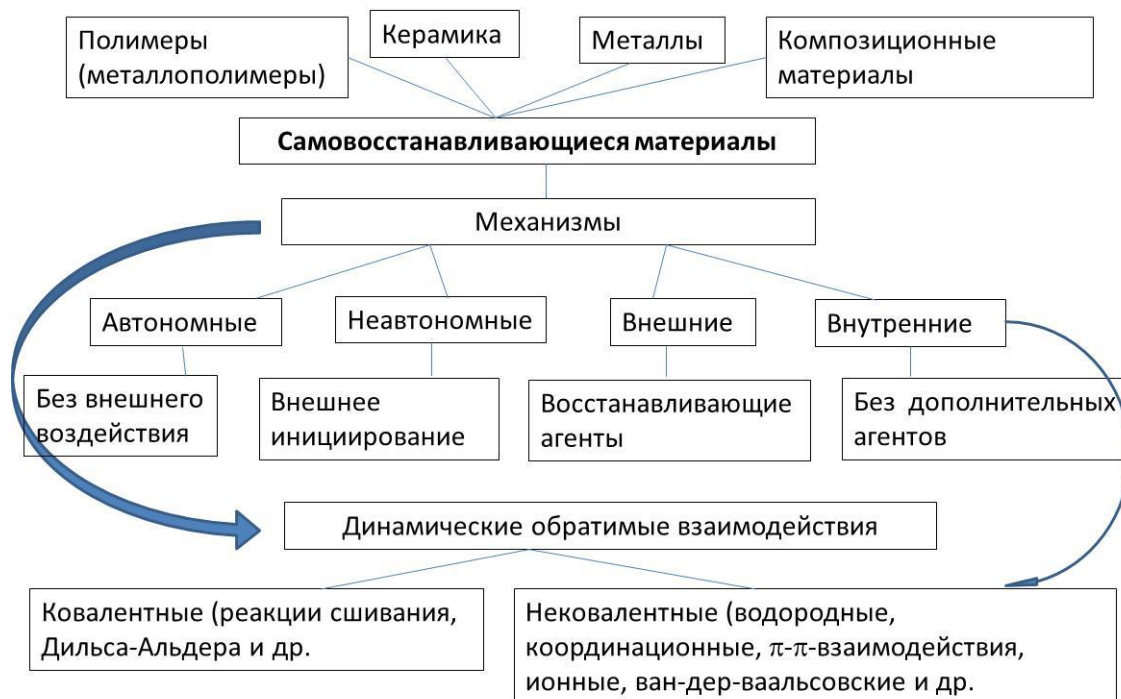


Рисунок 1 – Механизмы самовосстановления материалов

Полимеры, содержащие динамические связи, известны как ковалентные адаптируемые сетки (CAN). Реакции обмена связями в сетчатых полимерах происходят по одному из двух механизмов: либо *диссоциативный процесс*, при котором поперечные связи расщепляются на составляющие их реактивные фрагменты с последующей регенерацией, либо *ассоциативный процесс*, при котором подвешенная реакционноспособная группа вступает в реакции замещения с существующей поперечной связью, которые реализуются как реакции межцепного обмена. Ассоциативные CAN принадлежат к семейству супрамолекулярных полимеров, динамические свойства которых достигаются за счет межмолекулярных взаимодействий, таких как водородные связи, координация металл-лиганд и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия.

Макромолекулы, содержащие переходные металлы, являются перспективными кандидатами для разработки новейших материалов благодаря металлуцентру, который придает полимеру ряд функциональных свойств такие, как оптические, каталитические, магнитные, самовосстановление и др., благодаря которым металлополимеры широко используются в качестве полимерных светодиодов, катализаторов, магнитных, люминесцентных и сенсорных материалов, в качестве систем для доставки лекарств и других биомедицинских приложениях. Среди разработанных к настоящему времени самовосстанавливающихся полимеров значительное место занимают металлосупрамолекулярные полимеры, формирующиеся посредством металл-лигандного комплексообразования. Благодаря обратимости, высокой стабильности и скоростям образования координационных комплексов эта стратегия может быть использована для синтеза полимерных структур, способных к стимулированной самосборке, самовосстановлению и механической перестройке с использованием окислительно-восстановительных процессов, а также изменения pH или температуры и др. Следует отметить, что поиск автономного самовосстановления является актуальной проблемой для

материалов, которые проявляют одновременно улучшенные механические свойства и высокую способность к самовосстановлению.

Развитие новых гибридных технологий путем понимания сложности и элегантности биологических систем и их слияния с установленными принципами материаловедения позволит добиться огромных достижений. Материалы, способные автономно обнаруживать и устранять повреждения на начальном уровне, имеют большой потенциал и применение, особенно в тех случаях, когда необходимо обеспечить длительную надежность материалов в труднодоступных местах и, в конечном итоге, могут работать в более суровых рабочих условиях, таких как глубокое море или открытый космос, где трудоемкие процессы ремонта устройств могут быть устранены с использованием самовосстанавливающихся материалов.

**Благодарности:**

*Работа выполнена в соответствии с государственными заданиями, № государственной регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119032690060-9.*

**Литература:**

1. Yu Jun Tan, Jiake Wu, Hanying Li, and Benjamin C. K. Tee. Self-Healing Electronic Materials for a Smart and Sustainable Future // ACS Appl. Mater. Interfaces 2018, 10, P. 15331–15345.
2. Джардималиева Г., Уфлянд И., Кыдралиева К. Биоинспирированные и биомиметические самовосстанавливающиеся материалы. Глава в сб. «10 прорывных идей в энергетике на следующие десять лет» (доклад ассоциации «Глобальная энергия» на Петербургском международном экономическом форуме (ПМЭФ) 2023, 14-17 июня). Глобальная энергия, Москва, 2023, С. 63-85.
3. Irzhak V.I., Uflyand I.E., Dzhardimalieva G.I. Self-Healing of Polymers and Polymer Composites // Polymers. 2022. Vol. 14, 5404.

## НЕКОТОРЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ДИСТАНЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Джумадилов Т.К.

г.Алматы, Институт химических наук им А.Б.Бектурова.

E-mail: [jumadilovtalkybek@gmail.com](mailto:jumadilovtalkybek@gmail.com)

Исследования ряда лет удаленного взаимодействия функциональных полимеров в интерполимерных системах показали, что в результате бесконтактного взаимодействия образуются сорбенты с высокой скоростью ионного обмена и динамической емкостью при сорбции РЗМ и других элементов периодически системы.

Изучение активированных компонентов интерполимерной системы в изолированном и конденсированном состоянии также проявляют сверхкритические свойства. Под сверхкритическим состоянием в данном контексте подразумевается аномальное возрастание сорбционной активности, объемно-гравиметрических, электрохимических и других фундаментальных и прикладных свойств в несколько раз. Например, в одной из интерполимерных систем, степень сорбции активированных структур ионитов возросла свыше 7 раз, что не укладывается в привычные представления о свойствах ионообменных смол. Поскольку такие явления встречаются систематически, достоверность полученных результатов не вызывают сомнений. Очевидно, что конечные свойства определяются молекулярными, конформационными и другими параметрами исходных полиэлектролитов

Таким образом, "эффект удаленного взаимодействия" функциональных полимеров является основой синтеза сорбентов с «сверхкритическими» свойствами.

Полученные результаты позволяют прогнозировать расширение областей применения сорбентов нового поколения.

### Литература:

1. Jumadilov, T., Yskak, L., Imangazy, A., Suberlyak, O. (2021). Ion Exchange Dynamics in Cerium Nitrate Solution Regulated by Remotely Activated Industrial Ion Exchangers. *Materials*, 14(13), 3491. <https://doi.org/10.3390/ma14133491>.
2. Jumadilov, T., Khimersen, K., Malimbayeva, Z., Kondaurov, R. (2021). Effective Sorption of Europium Ions by Interpolymer System Based on Industrial Ion-Exchanger Resins Amberlite IR120 and AB-17-8. *Materials*, 14(14), 3837. <https://doi.org/10.3390/ma14143837>.
3. Jumadilov, T., Kondaurov, R., Imangazy, A. (2022). Application of the Remote Interaction Effect and Molecular Imprinting in Sorption of Target Ions of Rare Earth Metals. *Polymers*, 14(2), 321. <https://doi.org/10.3390/polym14020321>.
4. Jumadilov, T., Utesheva, A., Gražulevičius, J., Imangazy, A. (2023). Selective sorption of cerium ions from uranium-containing solutions by remotely activated Ion Exchangers. *Polymers*, 15(4), 816. <https://doi.org/10.3390/polym15040816>.
5. Imangazy, A., Jumadilov, T., Khimersen, K., Bayshibekov, A. (2023). Enhanced sorption of europium and scandium ions from nitrate solutions by remotely activated Ion Exchangers. *Polymers*, 15(5), 1194. <https://doi.org/10.3390/polym15051194>.
6. Jumadilov, T., Totkhuskyzy, B., Imangazy, A., Gražulevičius, J. (2023). Anomalous sorption of yttrium ions by the mutual activated hydrogels in the interpolymer system of poly(methacrylic acid) and poly(4-vinylpyridine). *Chemistry & Chemical Technology*, 17(1), 52–59.
7. Jumadilov T.K., Imangazy A.M., Khimersen K., Haponiuk J.T. Remote interaction effect of industrial ion exchangers on the electrochemical and sorption equilibrium in scandium sulfate solution. *Polym. Bull.* (2023). <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04800>.



## ПОТЕНЦИАЛ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИНОВ ПРИ ЛЕЧЕНИИ РАКОВЫХ КЛЕТОК

Қалдыбаева А.Б.<sup>1</sup>, Малмакова А.Е.<sup>1</sup>, Неборак Е.В.<sup>2</sup>, Ю В.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

e-mail: [altin\\_28.94@mail.ru](mailto:altin_28.94@mail.ru)

Полиамины (ПА) – это алифатические соединения с более чем двумя аминогруппами, которые играют важную роль в клеточной физиологии человека, и обычно представляют собой поликатионные алкиламины. Во всех живых клетках встречаются ПА в миллимолярных концентрациях. К наиболее распространенным относятся путресцин, спермидин и спермин. Гибкость в распределении заряда позволяет им сочетаться с различными отрицательно заряженными макромолекулами, в том числе ДНК, РНК, белки и кислые фосфолипиды. ПА накапливаются в больших количествах в тканях, подвергающихся быстрому росту, а нарушение регуляции биосинтеза полиаминов коррелирует с развитием ряда патологических состояний, таких как болезнь Альцгеймера и рак. Оказалось, что ПА накапливаются в опухолевых клетках, тканях, моче и/или сыворотке пациентов с раком [1, 2]. Более того, когда производство ПА снижается из-за мутаций и фармакологических средств, что приводит к старению раковых клеток и апоптозу [3]. Предполагается, что ПА могут служить мишенями противораковой терапии и способствовать разработке ингибиторов, воздействующих на биосинтез и транспорт ПА.

Нами с группой к.б.н., доцента Е.В. Неборак предприняты попытки создания новых серий производных биспидина, усиливающие катаболизма ПА (Put, Sd, Sm) для разработки противоопухолевой терапии [4]. Обнаружено, что синтезированные нами биспидины при концентрации 10 мкМ обладают цитотоксической активностью (рис. 1) и могут индуцировать апоптоз в раковых клетках НерG2, в то время как нормальные клетки практически нечувствительны к их активности.

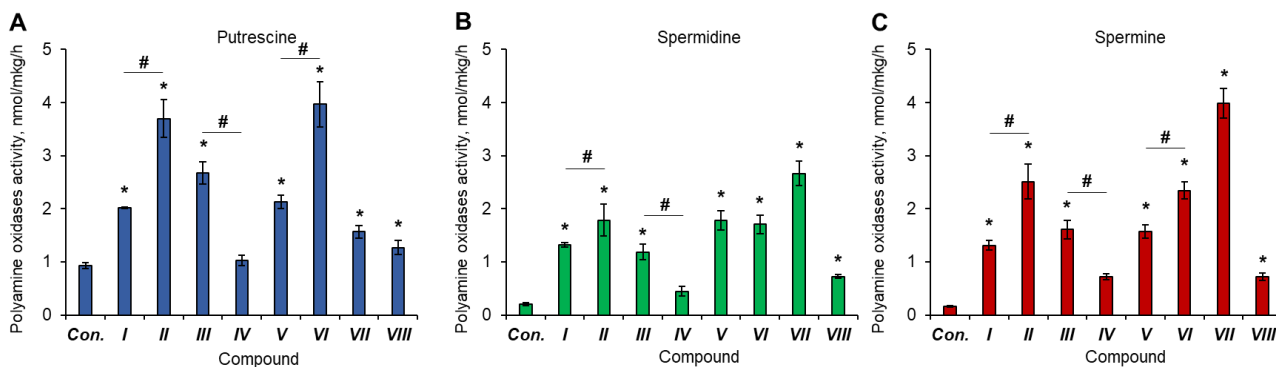


Рисунок 1 – Влияние испытуемых соединений на скорость окисления полиамина

Для проверки цитотоксической активности клетки карциномы печени человека НерG2 и нормальные фибробласты WI-38 культивировали в присутствии различных концентраций синтезированных соединений и измеряли жизнеспособность клеток и индукцию апоптоза через 72 ч инкубации. В таблице 1 представлены значения IC<sub>50</sub> для протестированных клеточных линий.

Таблица 1 - Определенные значения IC<sub>50</sub> (мкМ) для раковых и нормальных клеточных линий

Клеточная линия	Соединение							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
HepG2	16.0	15.6	12.7	11.1	9.3	6.6	12.5	3.5
WI-38	13.1	24.3	10.1	5.0	13.8	6.6	4.6	5.1

Бензоилоксимсодержащие препараты показали более высокую цитотоксичность для нормальных фибробластов WI-38 (рис. 2).

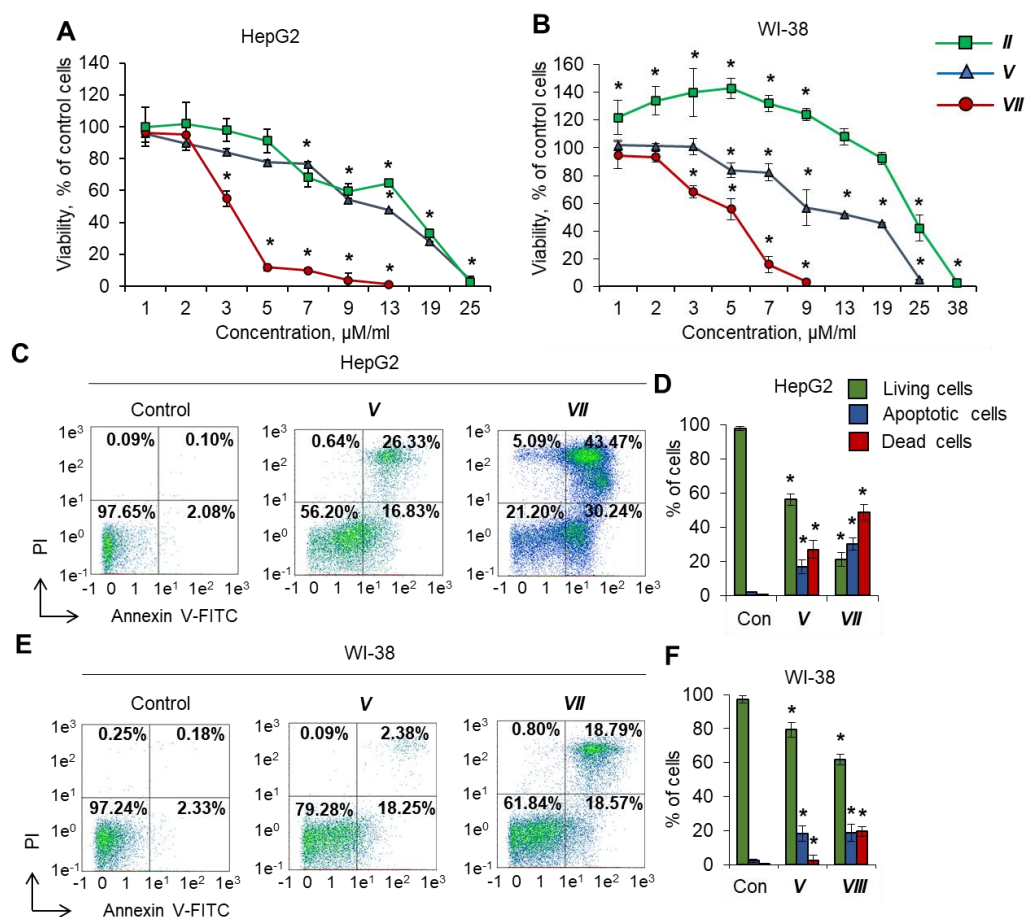


Рисунок 2 – Цитотоксическая активность производных диазабициклононана в отношении раковых клеток

Идеи разработки целевых средств с требуемыми свойствами могут быть реализованы на основе циклодекстриновых комплексов. Технология комплексообразования с β-циклодекстрином дает возможность улучшить растворимость, биодоступность лекарственных веществ, а также пролонгацию терапевтического действия. Поэтому такой подход является многообещающим и перспективным в разработке новых лекарств.

НИР выполнены в рамках гранта МНВО РК, AP19675500

#### Литература:

- Schulze A., Harris A.L. How cancer metabolism is tuned for proliferation and vulnerable to disruption // Nature. – 2012. – Vol. 491. – P. 364–373. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature11706>
- Asai Y., Itoi T., Sugimoto M., Sofuni A., Tsuchiya T., Tanaka R., Tonozuka R., Honjo M., Mukai S., Fujita M., Yamamoto K., Matsunami Y., Kurosawa T., Nagakawa Y., Kaneko M., Ota S., Kawachi S., Shimazu M., Soga T., Tomita M., Sunamura M. Elevated polyamines in saliva of pancreatic cancer // Cancers. – 2018.

– Vol. 10. – P. 1-11. DOI: <https://doi.org/10.3390/cancers-10020043>.

3. Evageliou N.F., Hogarty M.D. Disrupting polyamine homeostasis as a therapeutic strategy for neuroblastoma // Clin. Canc. Res. - 2009. – Vol. 15. – P. 5956–5961. DOI: <https://doi.org/10.1158/1078-0432.CCR-08-3213>

4. Neborak E.V., Kaldybayeva A.B., Bey L., Malmakova A.Y., Tveritinova A.S., Hilal A., Yu V.K., Ploskonos M.V., Komarova M.V., Agostinelli E., Zhdanov D.D. Anticancer cytotoxic activity of bispidine derivatives associated with the increasing catabolism of polyamines // Molecules. – 2022. – 27, 3872. – P. 1-21. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27123872>

## РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕЛЛАНА И ГЕЛЛАНОПОДОБНОГО ЭКЗОПОЛИСАХАРИДА ИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ НУЖД НЕФТЯНОЙ ОТРАСЛИ И ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РК

Кудайбергенов С.Е.<sup>1</sup>, Мукашева Т.Д.<sup>2</sup>, Бержанова Р.Ж.<sup>2</sup>, Татыханова Г.С.<sup>1,3</sup>,  
Гизатуллина Н.Н.<sup>1,3</sup>, Гусенов И.Ш.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт полимерных материалов и технологий, Алматы, [skudai@mail.ru](mailto:skudai@mail.ru)

<sup>2</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы

<sup>3</sup>Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы

Разработка отечественной технологии получения геллана и гелланоподобного экзополисахарида путем ферментации глюкозосодержащих продуктов, производимых Жаркентским и Бурундайским крахмалопаточными предприятиями, с помощью штамма *Sphingomonas raucimobilis*, в перспективе необходима для организации отечественного производства высоко- и низкоацилированного геллана (рис.1).

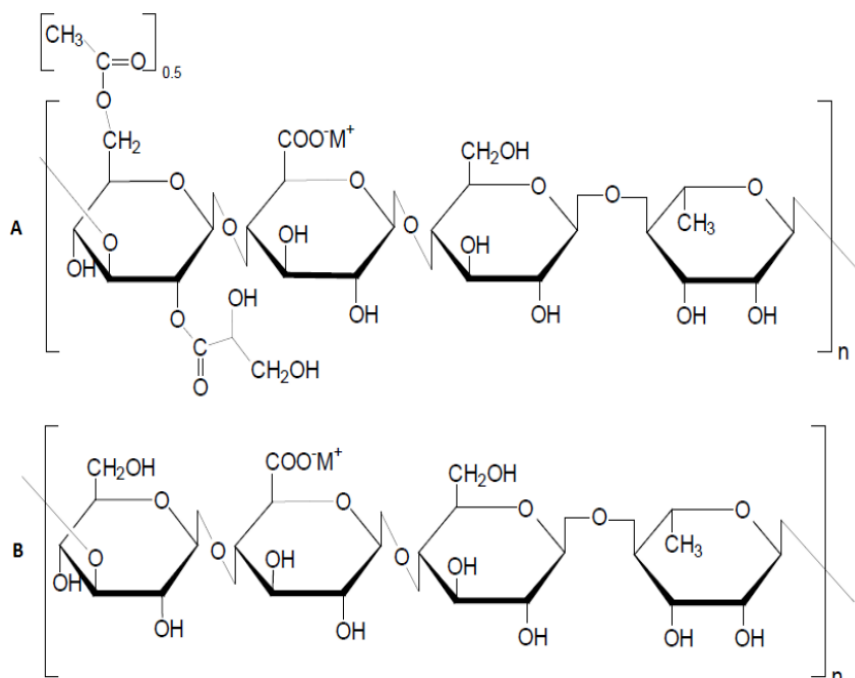


Рисунок 1 – Структура повторяющихся мономерных звеньев высокоацильного (А) и низкоацильного (В) геллана

Область применения геллана включает нефтяную отрасль [1-3], пищевую промышленность, биотехнологию [4, 5] и медицину [6-10]. Исследования проводятся

совместно с кафедрой биотехнологии Казахского национального университета имени аль-Фараби и ТОО «Biosclean». Планируется организация технологии производства микробного экзополисахарида – геллана непосредственно на нефтяных месторождениях РК для закачки в пласт с помощью передвижной модульной установки. Другим перспективным направлением использования геллана является пищевая промышленность, в которой он применяется в качестве загустителя пищевых продуктов. Геллан также является перспективным биополимером для медицины в качестве мукоадгезивных материалов, для иммобилизации лекарственных препаратов и стабилизации наночастиц металлов для лечения раковых клеток методом плазмонной фототермической терапии. Ниже приведен список публикаций авторов, посвященный применению геллана в нефтяной отрасли, биотехнологии и медицине.

**Литература:**

1. Gussenov I., Kudaibergenov S. E. Permeability reduction by gellan gum solutions. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2021, V.208, 109546. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109546>.
2. Кудайбергенов С.Е., Шахворостов А.В., Гусенов И.Ш., Татыханова Г.С., Кунакбаев Е.Т., Мукашева Т.Д., Бержанова Р.Ж., Ахметова М.В. О перспективе организации производства полисахарида – геллана из отечественного сырья для нефтегазовой отрасли. *Сборник трудов Международной онлайн конференции «Инновационные технологии в нефтегазовой отрасли. Опыт внедрения и перспективы развития»*. г. Актау, 19 ноября 2021 г., с. 136-142.
3. Kudaibergenov S.E., Tatykhanova G.S., Gizatullina N.N., Tuleyeva R.N., Kaldybekov D.B., Gussenov I.Sh., Berzhanova R.Zh., Mukasheva T.D., Vamvakaki M., Aseyev V.O., Khutoryanskiy V.V. Anionic polysaccharide – gellan as perspective polymer for potential application in medicine and oil recovery: A mini-review. *Uzbekistan Journal of Polymers*. 2023, V.2(2), P.39-56. DOI: <http://uzpolymerjournal.com/articles/article.php?id=230205>.
4. Kudaibergenov S. Advances in synthetic polyampholytes for biotechnology and medicine. *Review Journal of Chemistry*. 2020, V.10, Issue 1-2, P.12-39. <https://doi.org/10.1134/S2079978020010021>
5. Tatykhanova G.S., Aseyev V.O., Kudaibergenov S.E. Mucoadhesive properties of gellan and its modified derivatives. *Review Journal of Chemistry*. 2020, V.10, No.3-4, P. 140-157. DOI: 10.1134/S207997802003005X
6. Kudaibergenov S.E., Nurakhmetova Zh.A., Tatykhanova G.S. Immobilized anticancer agents and metal nanoparticles in a matrix of gellan: achievements and prospects. *Chemical Bulletin of Kazakh National University*. 2020, No.4, P.32-41. <https://doi.org/10.15328/cb1169>
7. Kudaibergenov S.E., Xu S., Tatykhanova G.S. Gellan gum immobilized anticancer drugs and gold nanoparticles in nanomedicine. *Academ. J. Polym. Sci.* 2019, V.2, Issue 3, 555588 (1-10). <http://AJOP.MS.ID.555588>
8. Agibayeva L.E., Kaldybekov D.B., Porfiryeva N.N., Garipova V.R., Mangazbayeva R.A., Moustafine R.I., Semina I.I., Mun G.A., Kudaibergenov S.E., Khutoryanskiy V.V. [Gellan gum and its methacrylated derivatives as in situ gelling mucoadhesive formulations of pilocarpine: In vitro and in vivo studies](#). *International Journal of Pharmaceutics*. 2020, V. 577, P. 119093.
9. Nurakhmetova Zh.A., Azhkeyeva A.N., Klassen I.A., Tatykhanova G.S. Synthesis and stabilization of gold nanoparticles using water-soluble synthetic and natural polymers. *Polymers*. 2020, V.12, 2625; doi:10.3390/polym12112625
10. Tatykhanova G., Aseyev V., Vamvakaki M., Khutoryanskiy V.V., Kudaibergenov S. Ophthalmic drug delivery system based on the complex of gellan and ofloxacin. *Chemical Bulletin of Kazakh National University*. 2022, No.2, P.4-12.

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Кудышкин В.О., Абрарова З.М., Бозоров Н.И., Жумартова У., Усманова М.М.,  
Рашидова С.Ш.

*Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент,  
Узбекистан*

E-mail: [persival2015@yandex.ru](mailto:persival2015@yandex.ru); [polymer@academy.uz](mailto:polymer@academy.uz)

Природный полисахарид хитозан (ХЗ) может быть использован в качестве основы для синтеза суперабсорбирующих гидрогелей с высокой гидрофильностью, нетоксичностью, биоразлагаемостью, биосовместимостью. Эти свойства позволяют использовать ХЗ в различных областях, таких как доставка лекарств, кондиционирование почвы, биочувствительность, инкапсуляция пищевых продуктов, замедленное высвобождение удобрений и т.д.

Целью данной работы является синтез привитых сополимеров АК на ХЗ трехмерной структуры и установление возможных механизмов влияния природного полисахарида на процесс формирования трехмерной структуры сополимера.

Для синтеза сополимеров ХЗ растворяли в водном растворе АК, а затем к раствору добавляли расчетное количество инициатора персульфата калия (ПСК) и далее раствор помещали в трехгорлую колбу. Синтез проводили при температуре 50°C в потоке азота. После потери текучести реакционную массу извлекали из колбы и сушили при температуре 60°C до постоянной массы. Сополимеры представляли собой нерастворимые в воде набухающие гидрогели.

Зависимость кинематической вязкости реакционной смеси от времени синтеза для различных концентраций ХЗ показывает, что увеличение концентрации полисахарида приводит к ускорению процесса увеличения вязкости реакционной среды, который заканчивается формированием трехмерной структуры, когда дальнейший контроль вязкости становится невозможным.

Ранее ряд авторов отмечали влияние хитозана как на скорость привитой сополимеризации акриловых мономеров, так и на формирование трехмерной структуры продуктов реакции. Это явление объяснялось диффузными факторами, связанными с повышением вязкости реакционной смеси в присутствии полисахарида, образованием активных центров на макромолекулах ХЗ, которые действуют как макрорадикалы для присоединения большего количества мономеров. Следует отметить, что помимо мономеров акрилового ряда, было отмечено также ускоряющее действие ХЗ на сшивку полимерной цепи при привитой сополимеризации N-винилпирролидона и N-винилпиридина на ХЗ [1,2]. Увеличение скорости полимеризации акриламида в присутствии ХЗ было объяснено проявлением концентрационного эффекта, т.е. увеличением концентрации акриламида в зоне роста цепи за счет образования Н-связей между молекулами акриламида и ХЗ [3].

Чтобы установить концентрационную неоднородность АК в присутствии ХЗ, был использован метод диализа. Установлено, что в присутствии ХЗ наблюдается увеличение концентрации АК в зоне, где присутствует полисахарид. Эти результаты подтверждают наличие концентрационной неоднородности. Эффект, вероятно, связан со взаимодействием мономера с аминогруппой ХЗ и образованием водородных связей между молекулами АК. Локальное увеличение концентрации мономера вблизи макромолекул ХЗ приводит к увеличению скорости полимеризации, выходу полимера и уменьшению времени формирования трехмерной структуры.

Вероятно, влияние ХЗ на процесс привитой сополимеризации обусловлено как выявленным эффектом концентрации, так и диффузными ограничениями на глубоких степенях превращения, но может ими не ограничиваться. Также может наблюдаться определенное влияние ХЗ на процесс иницирования привитой сополимеризации.

Активные центры привитой сополимеризации образуются за счет отделения атома

водорода от аминогруппы или гидроксильной группы полисахарида при взаимодействии с иницирующим радикалом. Кроме того, в присутствии инициатора ПСК имеет место формирование активных центров за счет разрушения гликозидной связи ХЗ.

УФ-спектроскопические исследования смеси ХЗ:АК показали наличие полосы поглощения при  $\lambda = 275$  нм, обусловленной электронными переходами  $n-\sigma^*$  атома азота в аминогруппе ХЗ и  $n-\pi^*$  кислорода карбоксильной группы АК. С увеличением концентрации ХЗ в растворе АК наблюдается сдвиг полосы поглощения в сторону меньших длин волн. Это связано с влиянием карбоксильных групп АК, которые изменяют положение и интенсивность полосы поглощения аминогрупп ХЗ. Полоса поглощения при  $\lambda = 310$  нм со значительно меньшей интенсивностью может быть связана с образованием водородных связей между молекулами АК.

В ИК-спектрах сополимера ХЗ:АК наблюдаются полосы поглощения, характеризующие оба компонента. Полоса поглощения при  $2854-2912$   $\text{см}^{-1}$ , характеризующая  $-\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}_2$ -группы ХЗ, менее интенсивна для привитых сополимеров и смещена в сторону высоких волновых чисел. Это связано с появлением  $-\text{O}-\text{C}$ -связей, образующихся при полимеризации АК по  $\text{OH}$ -группе ХЗ. С увеличением соотношения ХЗ:АК в сополимере наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения при  $2660$   $\text{см}^{-1}$ , эта полоса является обертоном полосы поглощения при  $1249$   $\text{см}^{-1}$ , указывающим на присутствие  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ - и  $-\text{C}-\text{O}$ - связей. При увеличении соотношения ХЗ:АК наблюдается расширение полосы поглощения с максимумом при  $3438$   $\text{см}^{-1}$  и уменьшение ее интенсивности, что указывает на образование водородных связей между карбоксильными группами АК и ХЗ. Наблюдается также небольшое смещение полос поглощения при  $1716$   $\text{см}^{-1}$  до  $1720$   $\text{см}^{-1}$ , соответствующее карбоксильной группе, связанной с аминогруппой.

Таким образом, синтезированы привитые сополимеры хитозана и акриловой кислоты. Установлено ускоряющее действие полисахарида на формирование трехмерной структуры при привитой сополимеризации. Одной из причин такого эффекта является локальное увеличение концентрации мономера в зоне роста привитой цепи. Это явление может быть использовано в качестве инструмента для регулирования скорости структурирования привитых сополимеров для получения набухающих в воде гидрогелей.

*Работа выполнена в рамках совместного Узбекско-Белорусского фундаментального проекта IL-4821091571 “Новые методы получения гибридных полимерных суперабсорбентов на основе полисахаридов и полиакрилатов”.*

#### **Литература:**

1. Ibrahim A.G., Sayed A.Z., El-Wahab H.A., Sayah M.M. Synthesis of Poly(Acrylamide-GraftChitosan) Hydrogel: Optimization of The Grafting Parameters and Swelling Studies. *American Journal of Polymer Science and Technology*. 2019; 5: 55-62. doi: 10.11648/j.ajpst.20190502.13
2. Tapdigov Sh Z., Zeynalov N.A., Tagiyev D.B., Safaraliyeva S.F., Gasimov E.M., Hasanova M.Kh., Nuraliyev A.F., Sultanov C.A. Optimal Conditions For Graft Radical Copolymerization of N-Vinylpyrrolidone and 4-Vinylpyridine into Chitosan. *Chemical Problems*. 2018; 16: 505-513. doi:10.32737/2221-8688-2018-4-505-513
3. Mochalova A.E., Zaborshchikova N.V., Knyazev A.A., [Smirnova L.A.](#), [Izvozchikova V.A.](#), [Medvedeva V.V.](#), [Semchikov Yu.D.](#) Graft polymerization of acrylamide on chitosan: Copolymer structure and properties. *Polym. Sci. Ser. A* **48**, 918–923 (2006). doi:10.1134/S0965545X06090069

## КРИОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ КАК ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ РАЗРАБОТКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Лозинский В.И.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской Академии Наук, Москва, РФ*

Криоструктурирование полимерных систем является эффективным методом создания таких макропористых материалов, как *криогели* и *криоструктураты* [1]. Криогели образуются, когда в объеме незамерзшей микрофазы макроскопически замороженного молекулярного или коллоидного раствора предшественников протекает формирование ковалентных или нековалентных узлов трехмерной полимерной сетки (такой процесс называют *криотропным гелеобразованием*). После размораживания системы получаются гетерофазные гели с системой взаимосвязанных макропор, поскольку кристаллы замороженного растворителя при образовании криогелей выполняют функцию порогенов [2,3]. Если подобная сетка не образуется, а кристаллическую фазу замороженного растворителя удаляют не оттаивая, например, сублимацией или криоэкстракцией, то в результате получают полимерные объекты, называемые *криоструктуратами*. Характерной особенностью и криогелей, и криоструктуратов является их макропористость. При этом большинство макропор взаимосвязаны, а их форма и размеры зависят от многих факторов, в частности, от типа используемого растворителя в системе предшественников, их химической природы, исходной концентрации и состава, а также от конкретных режимов всех стадий криогенного структурирования, а именно, условий замораживания, затем инкубации в замороженном состоянии и оттаивания либо удаления закристаллизованного растворителя. Подобная макропористая морфология, во многих случаях сочетающаяся с хорошими механическими свойствами различных криогелей и криоструктуратов, особенно тех, которые сформированы на основе биосовместимых полимеров, делает такие высокопористые матрицы перспективными материалами биомедицинского назначения [4-7].

В этом направлении исследования проводятся и в Лаборатории криохимии биополимеров ИНЭОС РАН, где была создана и совместно со специалистами биомедицинских дисциплин испытана серия новых криогелей и криоструктуратов [8], которые могут применяться в качестве эффективных носителей лекарственных средств, дренажных и кровоостанавливающих покрытий на раны и ожоги, материалов для костной и хрящевой хирургии, широкопористых подложек для объемного культивирования клеток (в том числе и стволовых), предназначенных для использования в клеточной и тканевой инженерии.

В частности, на основе физических (т.е. нековалентных) криогелей поливинилового спирта (ПВС) были разработаны так называемые временные имплантаты для санирования глубоких инфицированных ран [9]. Поскольку физико-химические свойства и макропористая морфология криогелей ПВС зависят от многих параметров процесса, то их влияние на показатели получаемого полимерного материала было изучено как функция характеристик самого полимерного гелеобразователя (молекулярная масса ПВС, содержание остаточных О-ацильных заместителей, тактичность цепей), состава исходной системы (используемый растворитель, концентрация полимера, присутствие растворимых и нерастворимых добавок), а также режимов криоструктурирования (скорость охлаждения при замораживании, температура криогенного воздействия, продолжительность выдерживания в замороженном состоянии, скорость нагревания при оттаивании, количество циклов криогенной обработки) [3,8]. В результате полученная информация позволила целенаправленно проводить «тонкую настройку» свойств таких временных имплантатов, требуемых для конкретных случаев биомедицинского применения [10].

Показано, что перспективными биомедицинскими материалами также являются и различные химически-сшитые (т.е. ковалентные) криогели, в частности, обладающие широкопористой морфологией белковые губки [11], формируемые из сывороточного

альбумина в условиях, когда параллельно с криогенным структурированием происходит разворачивание (денатурация) полипептидных цепей, сопровождающееся эстафетными реакциями тиол-дисульфидного обмена [12]. Получаемые в результате альбуминовые криогели не содержат включений посторонних (небелковых) сшивающих агентов, т.е. эти губки нетоксичны, легко нагружаются действующим началом, например, антибиотиками [13], бактерицидами [14] или биорегуляторами [15], а в организме быстро гидролизуются протеазами практически до свободных аминокислот [16].

Кроме того, большой интерес со стороны специалистов биомедицинских дисциплин также вызывают материалы на основе полимерных криоструктуратов, формирование которых включает последовательность следующих стадий [1]; приготовление раствора предшественников, его замораживание, удалением кристаллов замороженного растворителя их сублимацией [17-19] или криоэкстракцией [20], а затем переведение криогенно-структурированного полимера в нерастворимое состояние, т.е. задубливание. Примерами таких материалов являются желатиновые губки, сформированные в замороженной водной среде [19] или в среде закристаллизованного диметилсульфоксида [20] и затем задубленные действием различных сшивающих агентов. Полученные по этой схеме желатиновые губки хорошо себя зарекомендовали при их применении в качестве носителей для культивирования клеток человека и животных при разработке клеточно-инженерных и ткане-инженерных биоконструкций [19-22].

При использовании предшественников полиэлектролитной природы, в частности, ионных полисахаридов, например, альгинатов [23-28], хондроитин сульфатов [28], различных хитозанов [18,29] и др., переведение соответствующих лиофильно-сухих криоструктуратов в водонерастворимую форму осуществляется их обработкой сшивающими или перезаряжающими противоионами в среде нерастворителя для полимера [1,2,8]. В результате получают стабильные биосовместимые губки, способные служить носителями лекарственных веществ, быстро впитывать большой объем той или иной биологической жидкости и, как в случае Са-альгинатных криоструктуратов, выполнять функцию кровоостанавливающего материала.

Выводы:

1. С помощью приемов криоструктурирования можно получать макропористые полимерные материалы.
2. Конечными продуктами криотропного гелеобразования являются макропористые (часто губчатые) гелевые матрицы – *криогели*, продуктами криоструктурирования без гелеобразования - *криоструктураты*.
3. Свойства и структура (макропористая морфология) полимерных криогелей и криоструктуратов определяются типом и концентрацией предшественников, природой используемого растворителя, температурными режимами процесса и его продолжительностью, присутствием растворимых и нерастворимых добавок, а также рядом других факторов.
4. Полученные в проведенных исследованиях данные подтверждают широкие возможности методологии криоструктурирования для создания перспективных макропористых полимерных материалов биомедицинского назначения.

*Работа поддерживалась программами Государственного задания №075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования РФ.*

#### **Литература:**

- [1] Lozinsky V.I. // Gels **4**, #77 (2018).
- [2] Лозинский В.И. // Усп. химии **71**, 559-585 (2002).
- [3] Lozinsky V.I., Okay O. // Adv. Polym. Sci. **263**, 49-101 (2014).
- [4] *Supermacroporous Cryogels: Biomedical and Biotechnological Applications*. Kumar A., Ed. // CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 480 p. (2016).
- [5] Memic A., Colombani T., Eggermont L.J., Rezaeeyazdi M., Steingold J., Rogers Z.J., Navare, K.J., Mohammed H.S., Bencherif S.A. // Adv. Therap. **2**, #1800114 (2019).



- [6] Klivenko A.N., Mussabaeva B.K., Gaisina B.S., Sabitova A.N. // Bull. Univ. Karaganda - Chem. **103**, 4–20 (2021).
- [7] Omidian H., Chowdhury S.D., Babanejad N. // Pharmaceutics **15**, #1836 (2023).
- [8] Lozinsky V.I. // Gels **6**, #29 (2020).
- [9] Шайхалиев А.И., Коршаков Е.В., Колосова О.Ю., Краснов М.С., Лозинский В.И. // Пат. РФ № 2729929 (2020).
- [10] Kolosova O.Y., Shaikhaliev A.I. Krasnov M.S., Bondar I.M., Sidorskii E.V., Sorokina E.V., Lozinsky V.I. // Gels **9**, #113 (2023).
- [11] Лозинский В.И., Константинова Н.Р., Соловьева Н.И. // Пат. РФ № 2058083 (1994).
- [12] Rodionov I.A., Grinberg N.V., Burova T.V., Grinberg V.Ya., Lozinsky V.I. // Soft Matter **11**, 4921-4931 (2015).
- [13] Лозинский В.И., Родионов И.А., Цискарашвили А.В., Еськин Н.А. // Пат. РФ № 2637634 (2016).
- [14] Верная О.И., Шабатин В.П., Нурждина А.В., Звукова Н.Д., Хватов Д.И., Семенов А.М., Лозинский В.И., Шабатина Т.И., Мельников М.Я. // Изв. Акад. наук, сер. хим. (11) 2152-2156 (2017).
- [15] Краснов М.С., Шайхалиев А.И., Коршаков Е.В., Гасбанов Г.А., Корголов Р.С., Синуцкая Е.С., Сидорский Е.В., Ямскова В.П., Лозинский В.И. // Бюлл. эксперим. биол. мед. **170**, 800-804 (2020).
- [16] Lozinsky V.I., Shchekoltsova A.O., Sinitskaya E.S., Vernaya O.I., Nuzhdina A.V., Bakeeva I.V., Ezernitskaya M.G., Semenov A.M., Shabatina T.I., Melnikov M.Ya. // Int. J. Biol. Macromol. **160**, 583-592 (2020).
- [17] Rodionov I.A., Grinberg N.V., Burova T.V., Grinberg V.Ya., Shabatina T.I., Lozinsky V.I. // e-Polymers **17**, 263-274 (2017).
- [18] Сажнев Н.А., Дроздова М.Г., Родионов И.А., Кильдеева Н.Р., Балабанова Т.В., Марквичева Е.А., Лозинский В.И. // Прикл. биохим. микробиол. **54**, 455-464 (2018).
- [19] Lozinsky V.I., Kulakova V.K., Grigoriev A.M., Podorozhko E.A., Kirsanova L.A., Kirillova A.D., Novikov I.A., Vasok Y.V., Sevastianov V.I. // Gels **8**, #695 (2022).
- [20] Лозинский В.И., Кулакова В.К., Петренко А.Ю., Петренко Ю.А., Ершов А.Г., Суханов Ю.В. // Пат. РФ № 2594427 (2015).
- [21] Lozinsky V.I., Kulakova V.K., Ivanov R.V., Petrenko A.Yu., Rogulska O.Yu., Petrenko Yu.A. // e-Polymers **18**, 175-186 (2018).
- [22] Коровина Д.Г., Стаффорд В.В., Гулюкин А.М., Родионов И.А., Кулакова В.К., Лозинский В.И., Гулюкин А.М., Савченкова И.П. // Сельскохозяйственная биология **54**, 1214-1224 (2019).
- [23] Лозинский В.И., Сименел И.А., Чебышев А.В. // Пат. РФ № 2035476 (1994).
- [24] Petrenko Yu.A., Ivanov R.V., Petrenko A.Yu., Lozinsky V.I. // J. Mater. Sci., Mater. in Med. **22**, 1529-1540 (2011).
- [25] Katsen-Globa A., Meiser I., Petrenko Yu.A., Ivanov R.V., Lozinsky V.I., Zimmermann H., Petrenko A.Yu. // J. Mater. Sci., Mater. in Med. **25**, 857-871 (2014).
- [26] Zvukova N.D., Klimova T.P., Ivanov R.V., Ryabev A.N., Tsiskarashvili A.V., Lozinsky V.I. // Gels **5**, #25 (2019).
- [27] Лозинский В.И., Ражева Т.М., Звукова Н.Д., Кураков В.В. // Пат. РФ № 2762729 (2020).
- [28] Vernaya O.I., Ryabev A.N., Shabatina T.I., Karlova D.L., Shabatin A.V., Bulatnikova L.N., Semenov A.M., Melnikov M.Ya., Lozinsky V.I. // Polymers **14**, #3271 (2022).
- [29] Лозинский В.И., Зубов А.Л. // Пат. РФ № 2078099 (1994).

## ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИ(2-ЭТИЛ-2-ОКСАЗОЛИНА) С МОЛЕКУЛЯРНЫМ ИОДОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Махаева Д.Н.<sup>1</sup>, Ирмухаметова Г.С.<sup>1</sup>, Хуторянский В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Алматы, Казахский национальный университет им. аль-Фараби,

<sup>2</sup>г. Реддинг, Великобритания, Университет Реддинга.

[danelya.1993@gmail.com](mailto:danelya.1993@gmail.com)

На данный момент опубликовано большое количество работ по изучению полимерных иодофоров различными физико-химическими методами. Изучены механизм образования, природа взаимодействия иода с такими полимерами, как поливиниловый спирт, поливинилпиридон, полиэтиленгликоль, крахмал, хитозан, производные целлюлозы и пектин [1]. Полимерные иодофоры находят широкое применение в фармацевтике, сельском хозяйстве, медицине, производстве аккумуляторов, дисплеев и охране окружающей среды [2]. В свою очередь, поли(2-оксазолины) все больше находят широкое применение в медицине, так как на их основе можно создать новейшие лекарственные формы наноразмеров, способных доставлять лекарственные вещества в труднодоступные места организма человека [3]. Поэтому исследование комплексообразования иода с поли(2-оксазолинами) открывает большие перспективы для создания новых иодофоров и расширения сферы их применения.

Были получены новые комплексы поли(2-этил-2-оксазолина) (ПЭОЗ) молекулярной массой 50 и 500 кДа с иодом путем растворения полимеров в водном растворе иод/иодид калия при мольном соотношении [повторяющееся звено полимера]:[иод]= 1:1; 5:1 и 10:1 при постоянном перемешивании и комнатной температуре. Полученные растворы были изучены методами УФ-спектроскопии, капиллярной вискозиметрии и распределения в диффузионной ячейке.

Методом УФ-спектроскопии показано, что ПЭОЗ молекулярной массой 50 и 500 кДа образует комплексы с иодом, что приводит к более интенсивной окраске раствора и батохромному сдвигу с 350 нм до 358 нм. С увеличением мольного соотношения [ПЭОЗ]:[иод] наблюдается увеличение оптической плотности. Существенных различий между УФ-спектрами ПЭОЗ 50 и 500 кДа не обнаружено.

Способность связывания ПЭОЗ с иодом была определена и методом распределения в горизонтальной диффузионной ячейке. Значение коэффициента распределения для иодофоров ПЭОЗ-иод составило >1, что свидетельствует об удерживании иода в ячейке-донор из-за его специфического связывания полимерами. Иодофор на основе ПЭОЗ 50 кДа показал большую степень удерживания иода, по сравнению с ПЭОЗ 500 кДа.

С помощью капиллярной вискозиметрии были рассчитаны значения характеристической вязкости и было показано, что присутствие иода приводит к снижению характеристической вязкости и высокому значению константы Хаггинса. С увеличением температуры происходит уменьшение характеристической вязкости вследствие усиления гидрофобных взаимодействий в макромолекуле ПЭОЗ. Было установлено, что с увеличением молекулярной массы ПЭОЗ с 50 до 500 кДа уменьшает силу связывания с иодом из-за больших размеров макромолекулы.

### Литература:

1. Makhayeva D.N., Irmukhametova G.S., Khutoryanskiy V.V. Polymeric Iodophors: Preparation, Properties, and Biomedical Applications // Review Journal of Chemistry. - 2020. - Vol. 10. - P.40–57.
2. Kaiho T. Iodine chemistry and applications. - Hoboken: Wiley Blackwell, 2014. – 636 p.
3. Lorson T. et al. Poly(2-oxazoline)s based biomaterials: A comprehensive and critical update // Biomaterials. - 2018. - Vol. 178. - P. 204–280.

## НАНОХИТОЗАН *BOMBYX mori*

Милушева Р.Ю., Рашидова С.Ш.

Ташкент, Институт химии и физики полимеров АН РУз, e-mail: [rumilusheva@gmail.com](mailto:rumilusheva@gmail.com)

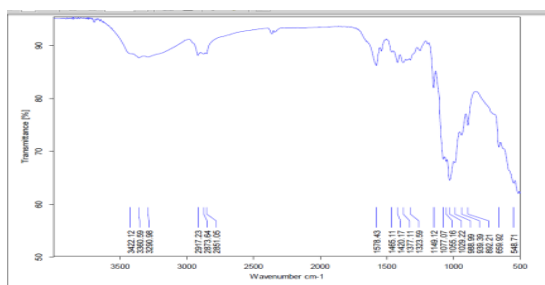
Перспективным компонентом для получения наноматериалов является природный биополимер-хитозан, характеризующийся, с одной стороны, регулярной структурой цепи и, с другой стороны, высокими хелатообразующими свойствами.

Растворы хитозана (ХЗ), находящиеся в наноразмерном диапазоне образуют истинные растворы одиночных макромолекул, которые при определенных условиях среды: рН, температура, соотношение компонентов исходных составляющих и др. факторов, могут агрегировать. Зная закономерности образования агрегатов ХЗ и факторы, определяющие их размер, можно направленно получать полимерные носители требуемого размера [1,2].

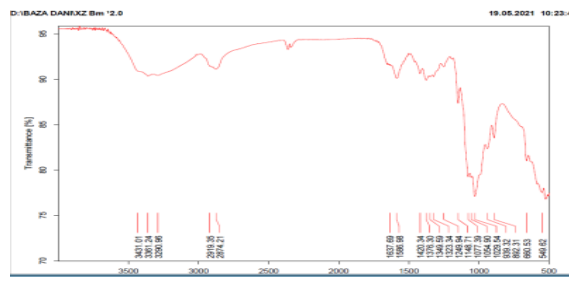
Хитозан, продукт деацетилирования хитина, который выделялся нами из куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori*, являющихся отходами производства натурального шелка. В исследовании для получения наночастиц (НЧ) были использованы такие методы: как метод дробного осаждения, ионотропного гелеобразования и метод осадительной коацервации.

### Метод дробного осаждения:

Синтез нанохитозана из хитозана *Bombyx mori* различной молекулярной массы осуществляли методом дробного осаждения из 2%-ной уксусной кислоты при рН 2.3—2.5, подщелачиванием 0.5 М раствором NaOH до рН 9–10 до образования опалесцирующей суспензии. Полученные НЧ ХЗ центрифугировали со скоростью 7000 об·мин<sup>-1</sup>. Размер частиц нанохитозана без ультразвукового диспергирования составляет 90–200 нм. Дополнительное ультразвуковое диспергирование позволяет получить нанохитозан с размером частиц 20–100 нм. ИК-спектры хитозанов различной молекулярной массы представлены на рис. 1. Полоса поглощения ОН- и NH, включенная в водородную связь проявляется в виде интенсивной широкой полосы в области 3600-3000 см<sup>-1</sup>. Наблюдается полоса 2880 см<sup>-1</sup>, соответствующая осевому растяжению С-Н и СН<sub>2</sub> - связей. Пик при 1645 см<sup>-1</sup> (в виде плеча) объясняется осевым растяжением связей С=О ацетамида (амид I) и полоса 1580 см<sup>-1</sup> – угловая деформация N-H аминокгруппы (амид II). Наблюдается полоса при 1375 см<sup>-1</sup> - симметричная угловая деформация СН<sub>3</sub>. Полосы 1160 -890см<sup>-1</sup> соответствуют полисахаридному скелету, включая колебания гликозидных связей С-О и С-О-С. Следует заключить, что каких-либо принципиальных различий спектров хитозанов с разной молекулярной массой не наблюдается.



1



2

Рисунок 1 – ИК-спектры образцов: 1- ХЗ с М<sub>η</sub>= 37 kDa, 2. ХЗ с М<sub>η</sub>= 75.2 kDa

Несмотря на то, что структурно хитозаны представляют собой полисахариды относительно невысокой сложности, их поведение в растворе довольно сложно, а их биологическая активность разнообразна. Поэтому очень важны исследования о параметрах их взаимодействия, которые управляют образованием наночастиц ХЗ. Одним из способов создания НЧ ХЗ с помощью самосборки является метод ионотропного гелеобразования.

**Метод ионотропного гелеобразования:** очищенный хитозан растворяли в 2%-ной уксусной кислоте в при различных концентрациях хитозана: от 0.5-10 мг·мл<sup>-1</sup>.

Комплексообразование проводили путем добавления раствора триполифосфата Na (ТПФ) в раствор ХЗ при 25 °С в присутствии стабилизатора. Наночастицы отделяли от рабочего раствора центрифугированием и лиофильно высушивали при температуре от –50 до –55 °С.

Методом ДЛС исследовано распределение полученных НЧ в растворах ХЗ. При использовании ХЗ с молекулярной массой 37 кДа, при уменьшении концентрации ХЗ при сохранении всех остальных условий происходит уменьшение размера НЧ.

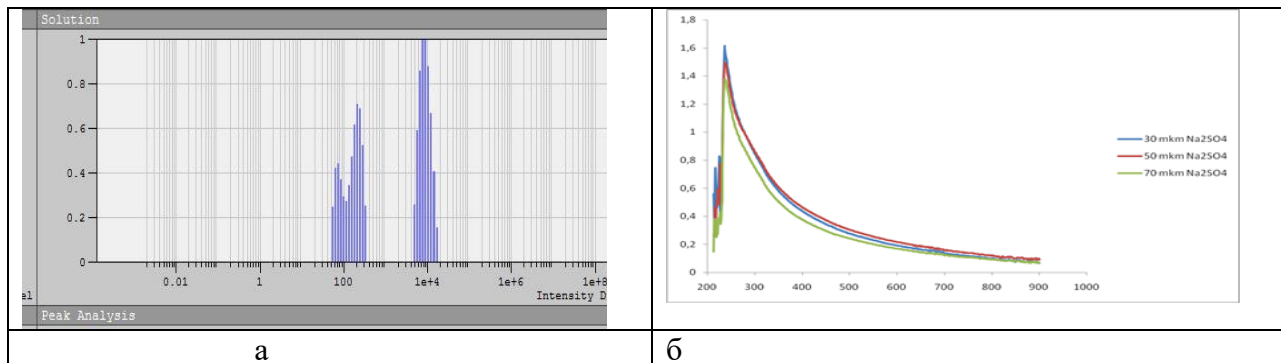


Рисунок 2 – а-DLS-снимок образца ХЗ М<sub>η</sub>= 37 кДа с концентрацией 0,5 мг/мл, б- УФ- спектры

Эти результаты можно объяснить тем, что при уменьшении концентрации ХЗ в растворе соответственно происходит уменьшение количества аминогрупп, ответственных за образование кооперативных сшивающих мостиков между группами -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> и ТПФ. Возможно, при этом происходит образование пространственных структур из-за формирования «петель», образованных локальными зонами, в которых отсутствует сшивка, что согласуется с данными, приведенными в работе [3].

**Метод осадительной коацервации** проведен при использовании неорганических солей- CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> варьированием их количества от 30 мкл до 70 мкл. На УФ-спектрах образцов (рис.2 б), в зависимости от количества используемого осадителя, меняется интенсивность пиков хитозана, т.е. с увеличением концентрации раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> возрастает интенсивность взаимодействия раствора ХЗ и осадителя.

Таким образом, при исследовании кинетических аспектов распределения размера НЧ от степени неравновесности процесса синтеза при использовании различных методов можно сделать следующие выводы: на размер НЧ ХЗ большое влияние оказывает концентрация осадителя, при увеличении которой происходит увеличение размеров НЧ до микронного уровня, а также большое значение на образование НЧ оказывает концентрация раствора ХЗ, которая варьировалась от 0,1 до 0,01 %, оптимальной является концентрация ХЗ - 0,01%. Молекулярная масса ХЗ не оказывает существенного влияния на размерность НЧ ХЗ, так, при ММ=37 кДа размер НЧ составляет -130-140 нм, а при ММ=75,2 кДа размер НЧ составляет 140-150 нм.

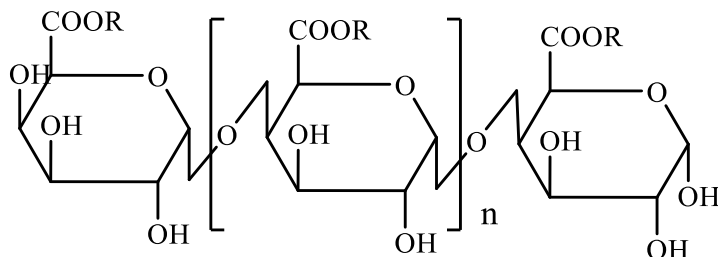
#### Литература:

1. Philippova O.E., Korchagina E.V., Volkov E.V., Smirnov A.V., Khokhlov A.R., Rinaudo M. "Aggregation of some water-soluble derivatives of chitin in aqueous solutions: Role of the degree of acetylation and effect of hydrogen bond breaker". Carbohydrate Polym. 2012, v.87, № 1, pp. 687-694.
2. Csaba, N., Garcia-Fuentes, M., and Alonso, M. J. The performance of nanocarriers for transmucosal drug delivery. Expert. Opin. Drug Deliv., 2006, v. 3, 463-478.
3. Agnihotri SA, Mallikarjuna NN, Aminabhavi TM. Recent advances on chitosan-based micro- and nanoparticles in drug delivery. J Control Release. 2004; v.100, pp.5-28. Doi:10.1016/j.jcon rel.2004.08.010

## IMMOBILIZATION OF OXYPHOSPHONATE ON PECTIC SUBSTANCES

**Ten A.Yu., Yu V.K., Kim Yu.Yu., Zharkynbek T.Y., Kystaubayeva N.U.**  
 Almaty, JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences", [ten-assel@mail.ru](mailto:ten-assel@mail.ru)

Pectin is a high-molecular-weight carbohydrate polymer which is present in virtually all plants where it contributes to the cell structure. Pectin is a polymer with linear structure in which few hundred to thousand galacturonic acid monomer units are linked via  $\alpha$ -(1→4)-glycosidic bond forming a backbone. The average molecular weight of pectin ranges between 50 and 150 kDa. [1]

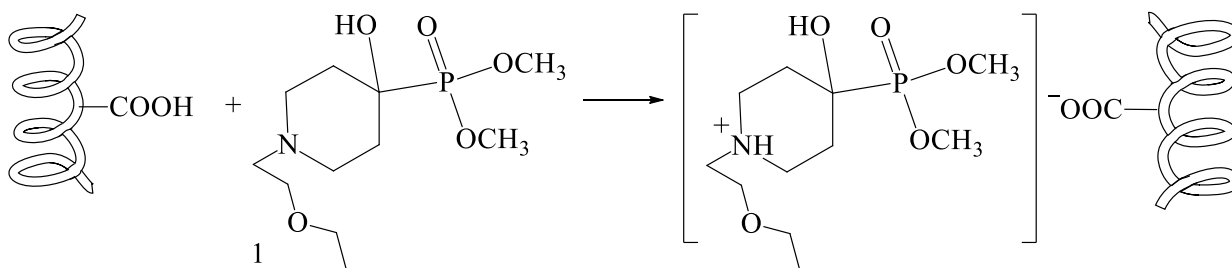


R=H – pectic acid  
 R=H и CH<sub>3</sub> – pectin  
 R=Me<sup>+</sup> – pectate  
 R=Me<sup>+</sup> и CH<sub>3</sub> – pectinate

The most important polyfunctional properties of pectins are their high bioavailability, good solubility and low toxicity. [2]

Pectic acids have a number of free carboxyl groups that can interact with nitrogenous bases in aqueous solutions. They can also act as a polymeric carrier of biologically active azaheterocycles of various types of action (painkillers, immunomodulators, plant growth stimulants, etc.). We have begun research to study the possibility of immobilization of previously synthesized oxyphosphonate – 1-(2-ethoxyethyl)-4-(dimethoxyphosphoryl)-4-hydroxypiperidine 1 [3] on pectin and pectic acid. This starting compound stimulates plant growth and drought tolerance at a concentration of 10-13%. Such immobilization will not only increase their bioavailability and reduce the toxic effect on the body but also possibly enhance the biological properties of the compounds under study.

The study of the possibility of immobilization of synthesized 1-(2-ethoxyethyl)-4-(dimethoxyphosphoryl)-4-hydroxypiperidine on natural polymers (pectin and pectic acid) is based on the reaction of quaternization of the nitrogen atom with a hydrogen ion over a lone pair of electrons with the formation of a carbocation synthesized 1-(2-ethoxyethyl)-4-(dimethoxyphosphoryl)-4-hydroxypiperidine, the counterion, respectively, is the anion of pectic acid or pectin:



A weighed portion of pectin/pectic acid is added to a 0.1% solution of compound 1 with constant stirring at the rate of 2 mass fractions of oxyphosphonate per 1 mass fraction of polymer, i.e. at a mass ratio of 2:1, then the next sample is added (1:1 ratio), etc. to the ratio of pectin: oxy phosphonate phosphonate=5:1. During the process, changes in the pH of the solution from the ratio of pectin:hydroxyphosphonate are recorded.

It turned out that the optimal ratio for the immobilization of oxyphosphonate on pectin and pectic acid is 1:2 for the oxyphosphonate:pectin system and 2:1 for the oxyphosphonate:pectic acid system.

Thus, a study has begun on the possibility of immobilizing oxyphosphonate (1-(2-ethoxyethyl)-4-(dimethoxyphosphoryl)-4-hydroxypiperidine) on such natural medical polymers as pectic acid and pectin. It turned out that a suitable method for monitoring the process of azaheterocycle

immobilization on pectic substances is pH-metry.

*This research has is funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP19675500)*

**References:**

1. Mudgil D. The Interaction Between Insoluble and Soluble Fiber // Dietary Fiber for the Prevention of Cardiovascular Disease. – 2017. – P. 35–59. doi:10.1016/b978-0-12-805130-6.00003-3
2. Popov S.V., Ovodov Yu.S. Polypotency of the immunomodulatory action of pectins (review) // Biochemistry. - 2013. - V. 78. - P. 1053–1068. (in Russian).
3. Yu V.K., Praliyev K.D., Prev. Pat. 5011 RK. 1-(2-Ethoxyethyl)-4-(dimethoxyphosphoryl)-4-hydroxypiperidine, which possesses plant growth stimulating activity; claimed. 28.12.95; publ. August 15, 1997. - Bul. №3. (in Russian).

## **ПРОЦЕССЫ ДЕЗАГРЕГАЦИИ В СУСПЕНЗИЯХ АКРИЛОВОГО СОПОЛИМЕРА**

**Островная Д.Ю., Островной К.А., Накиев Т.Р.**

*НАО «Северо-Казахстанский университет им. М. Козыбаева», г. Петропавловск*

Акриловые сополимеры (АС) являются важным классом полимерных материалов и находят широкое применение в различных отраслях, включая промышленность, строительство, медицину и многие другие [1]. Их уникальные свойства, такие как устойчивость к агрессивным средам, прочность и возможность модификации, делают их предметом интенсивных исследований и разработок [2,3]. Критическим фактором для обеспечения высокого качества акриловой краски является диспергирование частиц пигмента, поскольку производители всегда стремятся к оптимальной дисперсии, для обеспечения лучших результатов при ее использовании. Деагрегация, или разделение частиц, может существенно влиять на физические и химические свойства суспензии и, следовательно, на качество исходного продукта. Понимание процессов деагрегации в суспензиях акриловых сополимеров становится важной задачей для улучшения производственных процессов и создания лакокрасочных материалов с оптимальными характеристиками. В качестве диспергаторов в промышленности широко используются отходы бумажной промышленности – лигносульфонаты (ЛС) [4]. Таким образом, в настоящей работе рассматривается возможность использования промышленного лигносульфоната натрия в качестве диспергатора пигмента (диоксида титана) в водно-акриловых композициях.

В исследованиях процессов деагрегации частиц диоксида титана в системе акрилового сополимера ( $C_{AC}$ , %: 0-30) с лигносульфонатом натрия ( $C_{ЛС}$ , моль/дм<sup>3</sup>: 0-0,018) в качестве показателя деагрегации использовали расчетное значение среднестатистического диаметра ( $d_{ср}$ , мкм) [5-7].

На основании результатов эксперимента были построены точечные зависимости изменения среднестатистического диаметра частиц от содержания ЛС и акрилового сополимера (рис. 1).

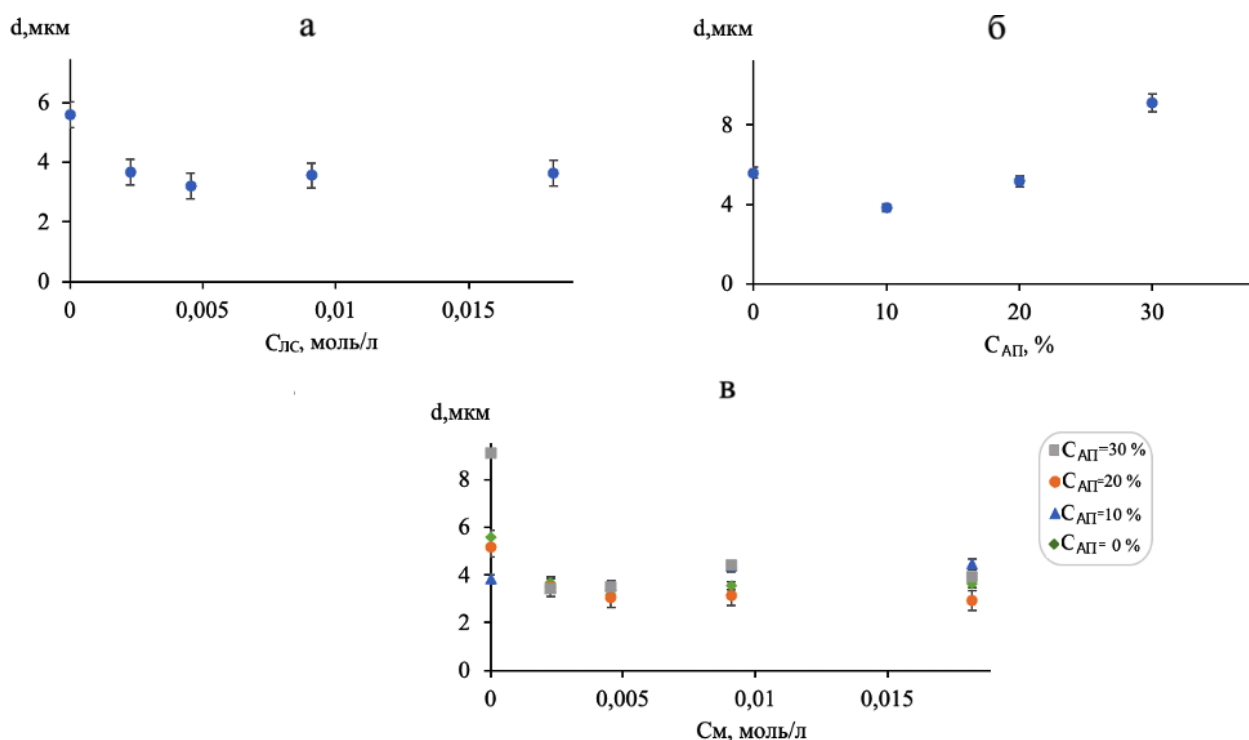


Рисунок 1 – Изменение среднестатистического диаметра частиц TiO<sub>2</sub> в системах «ЛС-вода-TiO<sub>2</sub>» (а), «АС-вода- TiO<sub>2</sub>» (б) и «ЛС-АС-вода-TiO<sub>2</sub>» (в)

ЛС обладает лучшей дезагрегирующей активностью по сравнению с АС (рис. 1, а, б). Процессы дезагрегации частиц пигмента наблюдаются при низких расходах ЛС вплоть до концентрации ЛС 0,005 моль/дм<sup>3</sup> где происходит понижение диаметра частиц на 2,5 мкм, для достижения того же показателя в акриловом сополимере необходимо использовать концентрированные растворы. (10% АП 1,8 мкм). В случае же смешанных систем вклад концентрации ЛС в изменение среднестатистического диаметра частиц усиливается по мере увеличения содержания акрилового лака (рис. 1 в). Так, максимальное изменение показателя дезагрегации относительно базового варианта без ПАВ, при 10% АС составило 0,37 мкм, а при 30% содержании значение  $\Delta d$  уже равнялось 5,68 мкм.

Установленные процессы дезагрегации в присутствии ЛС открывают перспективу их применения в составе эмали на основе акрилового сополимера в качестве диспергатора диоксида титана.

### Литература:

1. Катнов, В. Е. Разработка лакокрасочного материала антикоррозионного назначения на основе водных дисперсий акриловых сополимеров / В. Е. Катнов, Н. А. Ромахин, А. П. Светлаков // Актуальные проблемы науки о полимерах-2018 : Сборник трудов Всероссийской научной конференции, посвященной 60-летию юбилею кафедры Технологии пластических масс, Казань, 19–20 ноября 2018 года / Ответственный редактор О.Ю. Емелина. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2018. – С. 108. – EDN VSMMWG.
2. Авторское свидетельство № 1685950 А1 СССР, МПК C08F 220/58, C08F 2/08, C08F 220/18. Способ получения дисперсий акриловых сополимеров: № 4700494 : заявл. 21.04.1989 : опубл. 23.10.1991 / С. В. Наумова, Е. Б. Малюкова, Н. Л. Герасимова [и др.] ; заявитель московский институт тонкой химической технологии им.М.В.Ломоносова, московское научно-производственное объединение "ниопик", предприятие п/я г-4647. – EDN OWOWIO.
3. Патент № 2781644 С2 Российская Федерация, МПК C08L 33/06, C08K 3/26. Полимерная композиция, способ ее получения и ее применение : № 2018146786 : заявл. 07.06.2017 : опубл. 17.10.2022 / Р. Г. Смит, Р. Пирри, А. Верможан ; заявитель АРКЕМА ФРАНС. – EDN MGRTAZ.
4. Исимбаева С.Ж., Луговицкая Т.Н., Сергазина С.М. Смачивающее и диспергирующее действие модифицированных лигносульфонатов в суспензиях сульфида цинка и элементарной серы // Евразийский Союз Ученых. 2014. №8-5.

5. Дюрягина А.Н., Островной К.А., Козик Д.Ю. Модифицирующий эффект продуктов переработки отходов нефтехимии в процессах смачивания и стабилизации твердофазных частиц // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 12. – С. 164-172.

6. Исследование зависимости геометрических размеров частиц от увеличения компьютерно-микроскопических комплексов / Есауленко Т.Е., Дюсикеева А.К., Островной К.А., Дюрягина А.Н. // V Межд. студенческая научно-практическая конференция «Молодежь и наука – 2018». – Петропавловск, 2018. – С. 840-844.

7. Патент РК № 5646 Способ получения ингибитора кислотной коррозии металлов // Островной К.А., Дюрягина А.Н., Головкин Л.В.

## THE HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF THE TRIMERIZATION IN THE CRYSTAL STRUCTURE OF COPPER (I) DICHLORIDE WITH METHYLENE BLUE

**Yunuskhodjaev A.N., Sabirov V.Kh.\*, Kadirova M.X.**

*Pharmaceutical Institute of Education and Research, Tashkent, Uzbekistan*

### Annotation

The complex  $[\text{Cu}(\text{Mb})\text{Cl}_2]_3$  (where Mb is methylene blue cation or methylthioninium cation) was prepared by using the mechanochemical method and studied by using the single crystal X-ray diffraction method. The complex crystallized in monoclinic space group  $P2_1/n$ :  $a=15.1327(5)$ ,  $b=14.9456(3)$ ,  $c=16.5175(5)$  Å,  $\beta=115.236(4)^\circ$ ,  $Z=4$ . Crystal structure is built from trimeric molecule  $[\text{Cu}(\text{Mb})\text{Cl}_2]_3$  formed owing to the intermolecular  $\pi\cdots\pi$  interactions. These intermolecular interactions were described using the 3D Hirshfeld surface analysis. The 2D fingerprint plots confirmed the predominance of  $\text{H}\cdots\text{H}$  (39.5 %) intermolecular interactions and while a small contribution of  $\text{C}\cdots\text{C}$  contacts (8.0 %). Cluster of molecules within 3.8 Å radius were selected around a reference molecule to calculate pair-wise interaction energies in a crystal and energy frameworks were also carried out using HF-6-31G(d,p) method.

**Key words:** copper (I), methylene blue, c;ose contacts,  $\pi$ - $\pi$  stacking, Hirschfeld surfaces.

**Correspondence author:** Vahobjon Khusanovich Sabirov

**E-mail:** [v\\_sabirov@mail.ru](mailto:v_sabirov@mail.ru) or [vahobjonsabirov15@gmail.com](mailto:vahobjonsabirov15@gmail.com)

### Introduction

Methylene blue (MB, methylthioninium chloride), a phenothiazine known for its ability to cross the blood-brain barrier and exert neuroprotective effects, is considered a potential therapy, especially for neurodegenerative diseases [1, 2]. Among its beneficial properties, MB is a redox cycle stabilizer and an electron donor [1]. With the discovery of its antioxidant properties, it was proposed as a therapeutic agent in neurodegenerative and psychotic disorders with its features of mitochondrial dysfunction and redox cycle regulation. Methylene blue has been proven to inhibit the accumulation of tau proteins, which is considered among the causes of Alzheimer's disease (AD), treat mitochondrial dysfunction with its regulating effect on the redox cycle, and to inhibit formation of ROS molecules.

In given paper,  $\pi$ - $\pi$  intermolecular interactions between neighboring  $\text{MB}^+$  cations in trimeric molecule were analyzed by using the Hirshfeld surfaces analysis.

### Materials and methods.

The complex  $[\text{Cu}(\text{Mb})\text{Cl}_2]_3$  (1) was prepared by using the mechanochemical reaction of the copper (II) chloride with  $[\text{MB}]\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  by using of DMF as assistant-solvent. During reaction of the copper (2+) with Mb in the DMFA solution, copper (2+) was reduced to Cu (1+). Hirshfeld surfaces calculations and pair-wise interaction energies between neighboring  $\text{Mb}^+$  cations in the trimeric molecule were performed using the CrystalExplorer 21 program [3, 4].

### Results and discussions.



Title complex is one of the first complex structures to be investigated using the methods of X-ray crystallography. Crystals of (1) is monoclinic, space group  $P2_1/n$ :  $a=15.1327(5)$ ,  $b=14.9456(3)$ ,  $c=16.5175(5)$  Å,  $\beta=115.236(4)^\circ$ ,  $Z=4$ . Molecular and crystal structures are presented in Figure 1 and 2. The crystal structure of compound (I) is composed of the trimeric complexes  $[\text{Cu}(\text{Mb})\text{Cl}_2]$  complexes connected mutually via  $\pi\cdots\pi$  interactions with the mean interplanar distance 3.376 Å and close centroid-centroid distances between aromatic central rings lie in the range from 3.383 to 3.500 Å (Fig. 3).

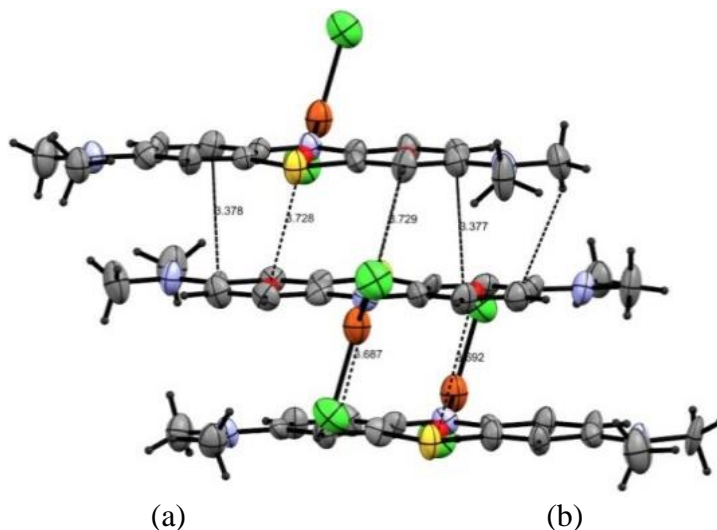


Figure 1 – Molecular structure of the trimeric molecule (I)

Molecules in crystal are arranged in the crystal in the parallel layers (Fig. 2) which are linked through intermolecular non-covalent weak interactions.

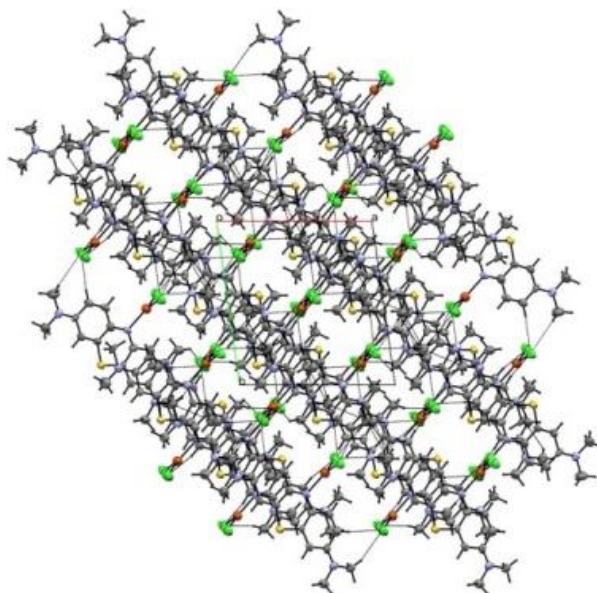


Figure 2 – The crystal structure of the complex (I). Dotted lines show close contacts

Any type of the intra- or intermolecular interactions can be demonstrated in detail by using Hirshfeld surface analysis of the crystal structure. In given paper, the crystal structure of complex (I) was studied by using of the Hirshfeld surface analysis to visualizing the short contacts between neighboring  $(\text{Mb})^+$  cations [3]. On the  $d_{\text{norm}}$  surface, the red spots represent the  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$  and  $\text{C-H}\cdots\text{C}$  weak interactions acting between the middle molecule and two neighboring molecules. The blue

colored area of that surface is the area which is completely free from close contacts (Fig. 3a).

In the shape-index of the complex (1) (Fig. 3b), convex blue regions represent hydrogen donor groups and concave red regions represent hydrogen acceptor groups in the weak interactions. As seen on this Figure, neighboring red and blue triangles confirm the existence of intermolecular interactions resulting from  $\pi$ - $\pi$  stacking between the aromatic rings in the crystal structures of the complexes.

On the 2D fingerprint plots, the blue areas show the groups of atoms involved in the close intermolecular contacts. To the right of each figure is a 2D fingerprint graph for each short contact. The 2D fingerprint plots confirmed the predominance of H...H (39.5 %) (Fig. 4a) intermolecular interactions and while a small contribution of C...C contacts (8.0 %) (Fig. 4b) between neighboring  $[\text{MB}]^+$  cations.

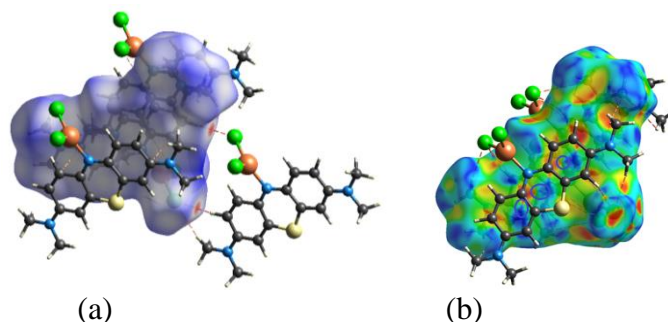


Figure 3 – (a) View of the three-dimensional Hirshfeld surface for the  $[\text{MB}]^+$  anion in the middle of trimer of the title compound plotted over  $d_{\text{norm}}$ . (b) Hirshfeld surface for the middle  $\text{Mb}^+$  cation of the complex (I) plotted over shape-index

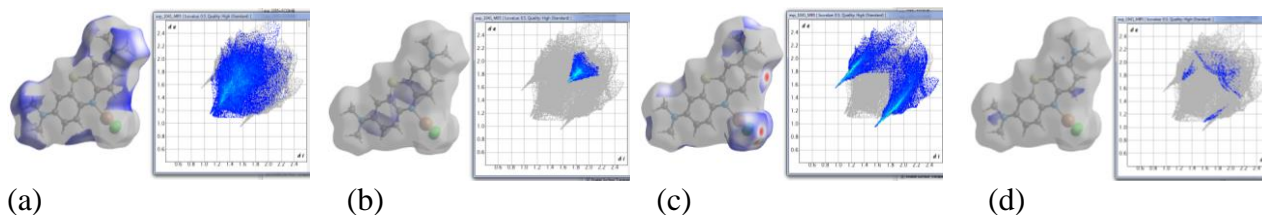


Figure 4 – 2D fingerprint plot for H...H (a), C...C (b), Cl...H/H...Cl (a) (29.3 %) and N...H (b) (1.5 %) contacts

### Conclusion.

Close contacts in the crystal structure of trimeric complex  $[\text{CuCl}_2(\text{Mb})]_3$  were studied by using the Hirshfeld surfaces and fingerprint plots analysis.  $\pi$ - $\pi$  stacking interaction is displayed on the shape-index surface of the complex.

### References:

1. Rojas J., Bruchey A. K., Gonzalez-Lima F. Prog Neurobiol. (2012). **96**, p.32-45.
2. Walter-Sack I., et al. Eur J Clin Pharmacol. (2009). **65**, p.179-89.
3. Spackman M A & Jayatilaka D, Cryst Eng Comm 11 (2009) 19.
4. Turner M. J., McKinnon J J, Jayatilaka D & Spackman M A, Cryst Eng Comm, 13 (2011) 1804.

## DISSOLUTION OF CELLULOSE IN IONIC LIQUIDS: PHASE SEPARATION UPON SOLVENT EXCHANGE AND UPON COOLING AND PREPARATION OF PARTICLES

Xia J., Leskinen M., Bardadym Y., King A., Kilpeläinen I., Aseyev V.

*Department of Chemistry, University of Helsinki*

*P.O. Box 55 (A.I. Virtasen aukio 1), FIN-00014 HY Helsinki, Finland, Vladimir.Aseyev@helsinki.fi*

Ionic liquids (ILs) have been used for dissolution of cellulose with its further regeneration in a form of fibers, for example, in the textile production. Organic electrolyte solutions (OESs) are used instead of pure ILs in some cases. OESs are binary mixtures of an IL and a polar aprotic co-solvent, which can show better dissolution capacity for cellulose than that of pure ILs. We have used OESs consisting of tetraalkylphosphonium acetate IL and dimethyl sulfoxide (DMSO) or  $\gamma$ -valerolactone (GVL) as co-solvents. Cellulose is first dissolved in these OESs at 120°C and then regenerated upon cooling in the course of micro and macro phase separation. This phenomenon resembles the upper-critical solution temperature (UCST) type thermodynamic transition though it is much slower, which allows for the cellulose crystallization. The regeneration process is a consequence of multi-parameter interdependence, where the polymer characteristics, OES composition, temperature, cooling rate and equilibration time all play their roles. Depending on the experimental conditions, cellulose regenerates in the form of either individual spherical particles/aggregates, or multi particles clusters or macroscopic gels. The formation of the spherical multi molecular aggregates below the phase separation boundary was systematically investigated. The regenerated cellulose particles are semi-crystalline and composed of Cellulose II and amorphous cellulose.

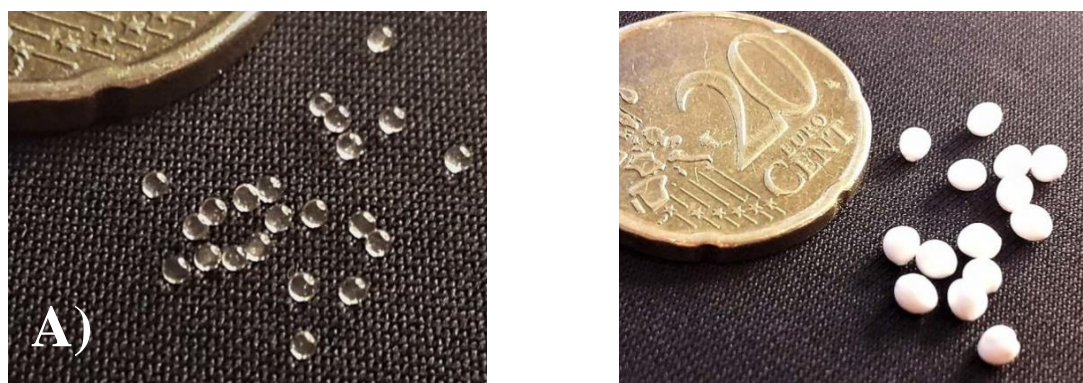


Figure 1 – A) The air-dried cellulose beads are small (diameter <1 mm), dense and transparent. B) The freeze-dried cellulose beads are large (diameter 2 mm), porous and opaque

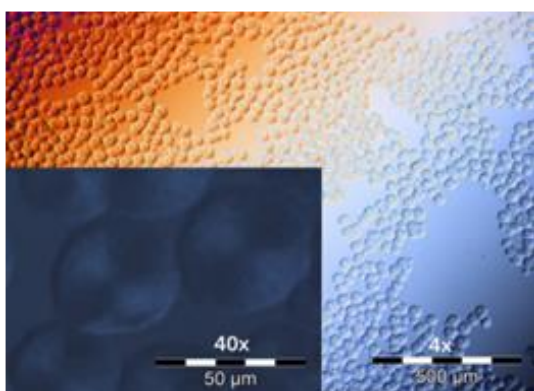


Figure 2 – Regeneration of cellulose upon cooling. The inset shows the morphology of cellulose particles below the phase separation temperature and studied at RT, 18 h after cooling. Crystallinity of cellulose molecules is demonstrated as a Maltese cross and plays role of vitrification providing colloidal stability of the particles?

**Acknowledgments:**

*Cross-sectioning of beads for SEM was performed by Antti Salminen and Mervi Lindman from Electron Microscopy Unit (EMBI) Institute of Biotechnology University of Helsinki. The facilities of the ALD center Finland research infrastructure were exploited for SEM imaging. The SAXS measurement were carried out by Dr. Sabine Rosenfeldt at the Bavarian Polymer Institute, Germany. Authors are thankful for the University of Helsinki, Doctoral School of Natural Sciences, Academy of Finland (Codes 310481 and 353886) and Business Finland (ValCel) for their financial support.*

**References:**

1. Xia, J.; King, A.W.T.; Kilpeläinen, I.; Aseyev, V. Phase-separation of cellulose from ionic liquid upon cooling: preparation of microsized particles. *Cellulose* **2021**, *28*(17), 10921-38. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04230-w>
2. Holding, A.J.; Xia, J.; Hummel, M.; Zwiers, H.; Leskinen, M.; Rico del Cerro, D.; Hietala, S.; Nieger, M.; Kemell, M.; Helminen, J.K.; Aseyev, V.; Tenhu, H.; King, A.W.T.; Kilpeläinen, I. Thermo-reversible cellulose micro phase-separation in mixtures of methyltributylphosphonium acetate and  $\gamma$ -valerolactone or DMSO. *Chem.Phys.Chem.* **2022**, *23*(7), e202100635. <https://doi.org/10.1002/cphc.202100635>
3. Xia, J.; Koso, T.; Heise, K.; Fliri, L.; Ressouche, E.; Maijonen, J.; Kostainen, M.; Hietala, S.; Hummel, M.; Aseyev, V.; Kilpeläinen, I.; King, A.W.T. Stable glycosylamines at the reducing ends of cellulose nanocrystals. *Chem.Comm.* **2023**, *59*(61): 9408-9411. <https://doi.org/10.1039/D3CC01329D>

**Направление 2**

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА  
ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ,  
ОРГАНИЧЕСКИХ И ПОЛИМЕРНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

## О ФУНГИЦИДНОМ СВОЙСТВЕ ПОЛИМЕРНОЙ ПРЕПАРАТИВНОЙ ФОРМЫ КУПРУМХИТА

**Абдурасулов А.Т., Вохидова Н.Р., Рашидова С.Ш.**

*Институт химии и физики полимеров АН РУз, г. Ташкент, ул. А. Кадыри, 7б, e-mail:  
polymer@academy.uz, телефон: (+998-71) 241-85-94*

В последние годы наблюдается особый интерес к исследованиям, направленным на синтез полимерметаллокомплексов на основе хитозана и его производных, поэтому синтез металлосодержащих систем, в частности, хитозановых полимерметаллокомплексов, приобретает особое значение в связи с их уникальной биологической активностью. Полимерметаллокомплексы хитозана *Bombux mori* с ионами меди (II) можно синтезировать химическим путем, контролируя pH раствора и соотношение компонентов [1].

Полимерные металлокомплексы, содержащие ионы  $Cu^{2+}$ , обладают высокими фунгицидными свойствами. Полимерная форма препарата - Купрумхит обладает хорошей пленкообразующей способностью и может быть использована для предпосевной обработки семян различных сельскохозяйственных культур по технологии капсулирования [2].

В полевых условиях Андижанской области проводились опыты на семенах озимой пшеницы в лаборатории защиты растений НИИ Зерновых и зернобобовых культур. В результате установлено положительное влияние 0,5% растворов  $X3/Cu^{2+}$  на профилактику и лечение жвачины пшеницы, а также на продуктивность растений [2] (табл. 1).

Таблица 1 – Влияние 0,5% растворов  $X3/Cu^{2+}$  на урожайность озимой пшеницы

№	Варианты	Норма расхода, л/т	Урожайность при различных повторности, ц/га				Средняя урожайность, ц/га
			I	II	III	IV	
1	0,5% $X3/Cu^{2+}$	2,0	51,1	50,9	51,3	50,7	51,0
2	Раксил (эталон)	0,7	49,5	49,2	49,6	49,0	49,3
3	Контроль	-	47,1	47,6	47,5	47,2	47,3

В результате исследований установлено, что при обработке озимой пшеницы 0,5% раствором  $X3/Cu^{2+}$  в четырех повторностях урожайность растений увеличилась на 3,4 ц/га и 3,7 ц/га по сравнению с контрольным вариантом.

Были проведены исследования по определению влияния 0,5% препарата  $X3/Cu^{2+}$  Купрумхита на заболевание паршой (табл. 2).

Таблица 2 – Влияние 0,5% растворов  $X3/Cu^{2+}$  на заболевание паршой пшеницы

№	Варианты	Норма расхода, л/т	количество колосьев зерна, выращенных на площади 1 м <sup>2</sup>	Степень поражения колосьев, %			
				Заражение пшеницы мучнистой росой		Заражение пшеницы твердой паршой	
				Итого	*БЭ, %	Итого	БЭ, %
1	0,5% $X3/Cu^{2+}$	20,0	370	0,2	95,5	0,3	94,5
2	Раксил (эталон)	0,7	363	0,35	91,5	0,5	91,2
3	Контроль	-	359	4	-	5	-

\* Биологическая эффективность

Как видно из таблицы, биологическая эффективность препарата Купрумхит против заражения грибами мучнистой росы в контрольном варианте составила 95,5%; также

эффективность против поражения спорами твердой паршой составила 94,5%, т.е. на 3% больше, чем эталона. В контроле, посаженном без обработки, отмечено, полное поражение растений.

Таким образом, препарат Купрумхит широко апробируется в различных климатических условиях Узбекистана как стимулятора роста с эффективным фунгицидным действием.

#### **Литература:**

1. Вохидова Н.Р. Дисс... докт.наук. «Синтез, свойства и применение полимерметаллокомплексов хитозана *Bombyx mori* и хитозанстабилизированных наночастиц d-металлов». Ташкент, 2016. – 212 стр.
2. Вохидова Н.Р., Мамедов Н.М., Югай С.М., Рашидова С.Ш. Применение полимерметаллокомплексов хитозана *Bombyx mori* для профилактики и лечения монилиоза плодовых культур//Достижения, проблемы и перспективы агробиологии сельскохозяйственных культур: Материалы республиканской научно-практической конференции. – Ташкент, 2015. – С. 115-117.
3. Abdurasulov AT, Vokhidova NR, Karimov N., Rashidova S.Sh. Study of the influence of the biological product Kuprumchit, produced on the basis of technological regulations, on the growth and development of wheat plants // Solid State Technology. -2020. - Vol. 63, No. 4. -P. 5059-5072.

## **НОВЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ В ЭКОЛОГИИ, ЭЛЕКТРОНИКЕ И «ЗЕЛЕННОЙ» ЭНЕРГЕТИКЕ**

**Акбаров Х.И., Катгаев Н.Т.**

*Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека*

E-mail: [akbarov\\_kh@rambler.ru](mailto:akbarov_kh@rambler.ru)

Уникальные свойства наноматериалов обуславливают поиск сфер их практического применения. Поэтому разработка и исследование наноматериалов является актуальной проблемой современного материаловедения и технологий. Основываясь на литературные данные CDs можно разделить в основном на пять категорий в зависимости от разнообразия углеродного ядра: графеновые квантовые точки, графитовые квантовые точки нитрида углерода, углеродные квантовые точки, углеродные наноточки, карбонизированные полимерные точки.

Графеновые квантовые точки (GQD), строго говоря, определяются как однослойный графен диаметром менее 10 нм. Однако на практике в GQD присутствуют несколько атомных слоев, содержащих функциональные группы по краям, или дефекты внутреннего слоя из-за неидеальности условий их приготовления. Толщина GQD может существенно изменить их физико-химические свойства (например, поглощение). Кроме того, в качестве графитового фрагмента GQD демонстрируют зарезервированные графитовые домены и имеют аналогичный интервал графитовой решетки в плоскости.

Квантовые точки из графитового нитрида углерода (g-CNQD) с графеноподобной 2D-структурой обычно рассматриваются как аналоги GQD и поэтому редко обсуждаются отдельно. Но это мнение следует скорректировать в связи с их существенно разным составом элементов и наноструктурой. На самом деле нитриды углерода имеют несколько аллотропов — и есть даже сообщения о квантовых точках  $C_3N$  — но графитоподобный нитрид углерода (g- $C_3N_4$ ) является выдающимся благодаря своей более стабильной наноструктуре в окружающей среде. Уникальный «поли(три-s-триазиновый)» каркас с сильно дефектными и обильными аминогруппами (-NH или -NH<sub>2</sub>) на концевых ребрах придает g-CNQD отличные каталитические и другие свойства.

Среди новых наноматериалов особое место занимают графитоподобные нитриды

углерода ( $g-C_3N_x$ ), которые являются самыми перспективными объектами квантового материаловедения. Они являются полупроводниковыми полимерами, имеющими слоистую структуру, расстояние между слоями равен 0,33 нм, значение ширины запрещенной зоны 2,7 эВ, поверхность богата электронами. Лучи света в таких материалах способны образовать электронно-дырочную пару (экситон), мобильность которой близок мобильности традиционного органического полупроводника, но время рекомбинации значительно высока. Самым большим открытием является то, что в таких материалах транспорт зарядов осуществляется перпендикулярно графитоподобным слоям одномерно. По этой причине обычные органические полупроводники не могут конкурировать нитридам углерода. Напротив, пользуясь их одномерным полупроводниковым свойством можно создать органические оптоэлектронные компоненты принципиально нового типа. Выращивание таких полимеров на основе графена представляется особо важным: может быть получена комбинация перпендикулярной слоям нитридов углерода проводимости с плоскостной проводимостью графена.

Нитриды углерода рассматриваются как эффективные материалы для получения водорода разложением воды, они разлагают органические красители и токсичные соединения. Ввиду высокой температуры конденсации  $g-C_3N_x$  термически устойчивы, а также устойчивы к действию кислот, оснований и органических соединений.

Синтез полимерных полупроводниковых нитридов углерода, активирующих реакцию выделения водорода под воздействием видимого света, экономически целесообразен, они нетоксичны, обладают химической и термической стабильностью, биологической совместимостью, водонепроницаемостью. Электронные устройства из них могут функционировать при очень высоких (до 500°C) температурах. На сегодняшний день для органической электроники не представляется возможным применение таких условий.

Фотокаталитическое выделение водорода происходит на границе образца и воды, поэтому фотокаталитическая активность зависит от размеров и формы, наноструктуры и дефектов образца. Кроме того, желаемого результата можно добиться, оптимизируя такие факторы, как уменьшение ширины запрещенной зоны, изменение морфологии, удельной поверхности образца, регулирование пористости с помощью темплатов, переходом от объемного материала к наноструктуре (квантовым точкам, нановолокнам и нанолентам).

К данному направлению проявляется огромный интерес научных центров во всем мире, что связано не только с фотокаталитическими свойствами нитридов углерода. Они эффективны как химические и электрохимические катализаторы. Самым важным является то, что нитридам углерода не требуется регенерации и они проявляют эффективность при многократном использовании.

В настоящее время на кафедре проводятся научно-исследовательские работы по оптимизации условий синтеза, функционализации и сужению ширины запрещенной зоны, повышению термической стабилизации и фотокаталитических свойств полупроводниковых графитовых фотокатализаторов нитрида углерода  $g-C_3N_x$  и разработке новых композитов на их основе для применения в реакциях, индуцированных видимым светом. В связи с этим структурный дизайн и исследование физико-химических свойств фотокатализаторов на основе наноразмерных графитоподобных  $g-C_3N_x$ ,  $g-C_2N_x$  и их композитов является актуальным.

На кафедре физической химии, наряду вышесказанному, особое внимание уделяется и другим новым научным направлениям по нанотехнологии. Это такие направления, как синтез квантовых точек на основе металлов и полимеров и разработка научных основ создания различных полупроводников, наноразмерных электронных средств, чипов, датчиков, солнечных элементов, фотолюминесцентных, повышающих частоту и синтез углеродных квантовых точек, и создание эффективных «зеленых» ингибиторов коррозии металлов. Синтез новых конъюгированных полиэлектролитов на основе производных политиофена и создание оптически активных (с несколькими флуорофорными центрами) мультифункциональных нанокомпозитов «конъюгированный полимер-квантовая точка» и применение их в качестве оптических мишеней (тест-систем) для молекул ДНК в медицине и пищевой



промышленности. Синтез молекулярно-импринтированного кремнезема с участием CdTe квантовых точек с целью получения биосенсоров. В направлении альтернативной энергетики осуществляется синтез двойных перовскитов и создание экологически чистых солнечных элементов и других электронных средств, удерживающих энергию. В области водородной энергетики проводятся исследования по созданию трехмерных, самонесущих, двухфункциональных катализаторов NiMP (M = Co, Fe, Cu) и изучению каталитического механизма выделения водорода при электролизе воды. Ведутся исследования по созданию высокоэффективных литий-полимерных аккумуляторов на основе полианилина. Синтез полимерных систем для электроники на основе полипиррола с высокой электропроводимостью и исключительными физико-химическими и физико-механическими свойствами. Получение полимеров с аминными свойствами на основе производных N-винилимидазола и создание эффективных хемосенсоров CO<sub>2</sub>. Создание сенсоров (метод PAD) на основе бумаги методом inkjet из наноструктурированных композитов целлюлоза-хитозан. Синтез и физико-химические свойства нанообъектов на основе пористого оксида никеля, чувствительных метану.

## **БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК**

**Атаханов А.А., Турдикулов И.Х., Саидмухаммедова М.К., Эргашев Д.,  
Мамадиев Б., Абдуразаков М., Ашуров Н.Ш., Рашидова С.Ш.**

*Ташкент, Институт химии и физик полимеров Академии наук Республики Узбекистан,  
[a-ataxhanov@yandex.com](mailto:a-ataxhanov@yandex.com)*

Пластмасса и пластиковая упаковка – неотъемлемая и важная часть мировой экономики. Согласно данным [1] производство пластмасс резко выросло за последние 50 лет до 311 миллионов тонн в год и, как ожидается, снова удвоится в течение следующих 20 лет, поскольку пластики начинают использоваться во все большем количестве сфер применения. Несмотря на множество преимуществ пластиковой упаковки, она также имеет некоторые недостатки, одним из которых является образование трудноразлагаемых отходов в естественных условиях. Около 14% пластиковой упаковки собирается для вторичной переработки. Пластмассы, которые все же перерабатываются, в основном перерабатываются в менее ценные области и после использования не подлежат переработке.

Создание биоразлагаемых полимерных материалов в настоящее время является приоритетным направлением, реализация которого позволит минимизировать загрязнение окружающей среды полимерными отходами. Отличительная особенность – способность быстро разлагаться под действием различных факторов окружающей среды (t, УФ, вода, O<sub>2</sub> воздуха и т.д.) до низкомолекулярных соединений, которые в дальнейшем потребляются различными микроорганизмами.

В докладе будут представлены результаты исследований по получению полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена и различных биополимеров. В качестве биополимеров были использованы модифицированные формы целлюлозы (микрористаллическая целлюлоза, наноцеллюлоза) [2], кукурузный крахмал [3] и яблочный пектин [4]. Кроме этого, были получены композиции с включением синтезированных нами прооксидантов, инициирующих разложение композиций под действием УФ-лучей [5]. Путем варьирования содержания природных полимеров в смеси (5...40 мас%) и оксо-добавок (0,5-4%) получены композиции различного состава. Для улучшения совместимости, а также равномерного распределения дисперсной фазы в полимерной матрице использовали компатибилизатор, который также был синтезирован авторами на основе низкомолекулярного полиэтилена и малеинового ангидрида [6]. Проведены физические, физико-химические,

механические исследования полученных композиций и предложены оптимальные составы с требуемыми эксплуатационными характеристиками и способных к деградации в условиях, приближенных к естественным природным условиям. Полученные результаты были успешно апробированы в производственных условиях и получены опытно-промышленные партии биоразлагаемых пленок.

**Литература:**

1. <http://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications>.
2. M.Q. Saidmuhamedova *et al.* Biodegradable polyethylene-based composites filled with cellulose micro- and nanoparticles. *Eurasian Journal of Chemistry*. 2023, 110(2), 94–106
3. I.H. Turdikulov *et al.* Study of structure and properties of biodegradable composite films based on thermoplastic starch. *E3S Web of Conferences*, 2023, 401, 03058
4. V.A. Mirzoirova *et al.* Obtaining of biodegradable composite films based on polyethylene and pectin. *Annals of the Romanian Society for Cell Biology*. 2021, 25(6), 7400–7413.
5. A.A. Atakhanov *et al.* Polyethylene-based oxo-degradable nanocomposite film. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2022, 95(8), 1161–1168.
6. I.H. Turdikulov *et al.* Functionalization of low-molecular-weight polyethylene by melt grafting of maleic anhydride for using as compatibilizer. *Chemistry and Chemical Technology*, 2023, 17(2), 347–356.

## НАНОСТРУКТУРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Ашуров Н.Р., Хакбердиев Э.О., Бердиназаров К.Н.**

*Институт химии и физики полимеров АН РУз г. Ташкент, Узбекистан, polymer@academy.uz.*

Исследования в области создания полимерных смесей и наполненных полимеров открывают широкие перспективы для получения новых конструкционных материалов. Эти изыскания получили значительное ускорение с появлением нанотехнологии. В Узбекистане в ИХФП АНРУ также были инициированы исследования в области создания наноструктурных полимерных смесей на основе полиамида – 6 и этилен бутиленового эластомера (ПА/ЭБЭ), поливинилхлорида с полиэтиленом (ПВХ/ПЭ), полиамида – 6 с полипропиленом (ПА/ПП) и нанокомпозитов на основе полиамида – 6, полиэтилена и полипропилена со слоистыми силикатами на примере модифицированного монтмориллонита (ОММТ).

Для смеси ПА/ЭБЭ по технологии реакционного инъекционного формования (т.е. в процессе анионной активированной полимеризации капролактама) с использованием в качестве компатибилизатора привитого сополимера полиамида – 6 с ЭБЭ удалось определить оптимальные условия формирования морфологии смеси с размерами частиц дисперсной фазы в интервале 50 – 150 нм. Выявлено усиление ударопрочности более 300%.

Определенный интерес представляют смеси полимеров в которых в процессе смешения наблюдаются макромолекулярные реакции между компонентами. Примером такой системы является смесь ПВХ/ПЭ. Выявлено, что дегидрохлорирование ПВХ и дегидрирование ПЭ при выбранных температурных условиях смешения способствуют формированию компатибилизатора в виде привитого сополимера ПВХ с короткими цепями ПЭ. Обнаружено, что реализация этих условий позволяет при малых содержаниях ПЭ сформировать наноструктурную морфологию (с размерами частиц ПЭ – сотни нанометров) с усилением модуля упругости более чем 40% при удовлетворительной деформативности.

Особый интерес вызывают смеси несовместимых кристаллизующихся полимеров. Нами продемонстрирована возможность создания наноструктурной морфологии в смеси ПА/ПП с использованием в качестве компатибилизатора малеинизированного ПП. Выявлено существенное усиление по модулю упругости и пределу текучести. Отмечается, что во всех проявлениях усиления эксплуатационных характеристик особая роль принадлежит компатибилизации смеси, направленное на снижение поверхностного натяжения и повышение межфазной адгезии.

Альтернативой описанным смесям полимеров являются термопласты, наполненные наноразмерными частицами неорганической природы именуемые в литературе нанокompозитами. Примером таких нанокompозитов являются термопласты с слоистыми силикатами, в частности, с модифицированным монтмориллонитом. Создание необходимых условий для интеркаляции макромолекул в межслоевое пространство ОММТ с последующей эксфолиацией частиц ММТ до индивидуальных наноразмерных частиц в виде дисков с толщиной 1 нм. и периметром несколько сот нм. позволяет получить рекордные характеристики по модулю упругости, температурных характеристик, огнестойкости и барьерных свойств конечного композита. Для неполярных полимеров, как например полиолефины, требуется введение компатибилизатора в виде функционазированной части матрицы.

Нами проведена серия таких исследований на полиэтилене и полипропилене с использованием в качестве компатибилизаторов малеинизированных ПЭ и ПП. Выявлено, что введение всего лишь 1-3% вес. модифицированного ММТ типа Cloisite 20А приводит к усилению модуля упругости в пределах 40 – 60% и термостойкости на 60 – 90 °С.

В настоящее время нами приводятся комплексные исследования по получению новых материалов в направлении одновременного использования двух нанотехнологических приемов. Предварительные результаты свидетельствуют об актуальности этих исследований в расширении возможностей получения новых материалов.

## ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА (IV)

Букичев Ю.С.<sup>1,2</sup>, Бубнова М.Л.<sup>1</sup>, Богданова Л.М.<sup>1</sup>, Джардималиева Г.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Черноголовка, ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

[uresbuki4eff@yandex.ru](mailto:uresbuki4eff@yandex.ru)

Эпоксидные нанокомпозиты, наполненные неорганическими наночастицами, являются перспективным и инновационным классом материалов, обладающих уникальными свойствами и значительными преимуществами по сравнению с нативными эпоксидными полимерами (ЭП). Их создание и применение активно разрабатываются и исследуются в различных областях науки и промышленности.

Наночастицы диоксида титана ( $n\text{-TiO}_2$ ) представляют перспективную добавку в эпоксидные смолы в силу своих уникальных структурных и химических свойств, дешевизны и доступности. Малые (нано) размеры и большая поверхностная активность способствуют усиленному взаимодействию с матрицей эпоксидной смолы. Добавление  $n\text{-TiO}_2$  может привести к улучшению механических и диэлектрических характеристик ЭП, повышению термической стабильности. Эти факты делают эпоксидные нанокомпозиты, наполненные наночастицами диоксида титана ( $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ ), перспективными для применения в областях с высокими требованиями к материалам, таких как авиационная, космическая и автомобильная промышленность, судостроение. Поскольку работа с такими материалами зачастую связана с вибрационными нагрузками в широком диапазоне температур целью данной работы стало изучение динамических механических характеристик  $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$  нанокомпозитов.

В качестве матрицы использовали эпоксидный олигомер диановой смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) (содержание эпоксидных групп 22.6 масс. %) и 4,4'-диаминодифенилметан (ДДМ) (Sigma-Aldrich) как отвердитель. Наполняли матрицу наночастицами диоксида титана ( $n\text{-TiO}_2$ ), полученными методом плазмохимического синтеза в ИПХФ РАН с характеристиками:  $d_{\text{ср}} = 46$  нм,  $S_{\text{уд}} = 42.5$  м<sup>2</sup>/г,  $\rho = 4.2495$  г/см<sup>3</sup>. Фазовый состав: 75% анатаз и 25% рутил.

Получены пленочные образцы толщиной 80-100 мкм с содержанием  $n\text{-TiO}_2$  до 5 масс. %. ДДМ предварительно растворяли в ЭД-20 при нагреве и перемешивании (компоненты брались в соотношении функциональных групп 1:1), после чего в смесь добавляли  $n\text{-TiO}_2$ . Для обеспечения диспергирования  $n\text{-TiO}_2$  смесь обрабатывалась в ультразвуковой ванне Sonorex Digital 10p (35 кГц, 20 мин). Смесь вакуумировали и заливали между двумя стеклянными пластинами, обработанными антиадгезивным составом. Толщина пленки задавалась с помощью прокладки между пластинами. Стекла в специальной форме помещали в нагревательную печь для двухступенчатого отверждения: по 3 часа при 90 °С и 160 °С.

Измерения динамических механических свойств образцов проводили с использованием прибора для динамического механического анализа DMA 242 C (фирмы Netzsch-Gerätebau GmbH, Германия) в режиме растяжения при непрерывном сканировании температуры от -140 до 210 °С со скоростью 2 °/мин в атмосфере гелия. К образцам прикладывалась синусоидальная осциллирующая сила, позволяющая развить максимальную амплитуду деформации 30 мкм, при фиксированной частоте нагружения 0.1 Гц.

Механические испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине Zwick/Roel Z010. Испытания на растяжение проводились в соответствии с ГОСТ 14236-81 со скоростью нагружения 1 мм/мин.

Термогравиметрический анализ проводили с помощью прибора для термогравиметрического и дифференциального термического анализа TGA/SDTA851e фирмы Mettler-Toledo GmbH (Швейцария) в атмосфере азота с постоянной скоростью 10 градусов в минуту в диапазоне температур 25-550 °С.

Из рисунка 1 видно, что в области стеклообразного состояния с повышением

температуры динамический модуль упругости ( $E'$ ) ЭП и  $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$  нанокомпозитов уменьшался вследствие увеличения колебательных степеней свободы за счет ослабления межмолекулярных взаимодействий между кинетическими единицами, что сопровождалось увеличением подвижности отдельных фрагментов макромолекул. Добавление  $n\text{-TiO}_2$  (1 масс. %) повышает температуру стеклования ( $T_g$ ) от 145 °С в ЭП до 162 °С, вероятно, из-за образования межфазных взаимодействий между матрицей и поверхностью нанонаполнителя.

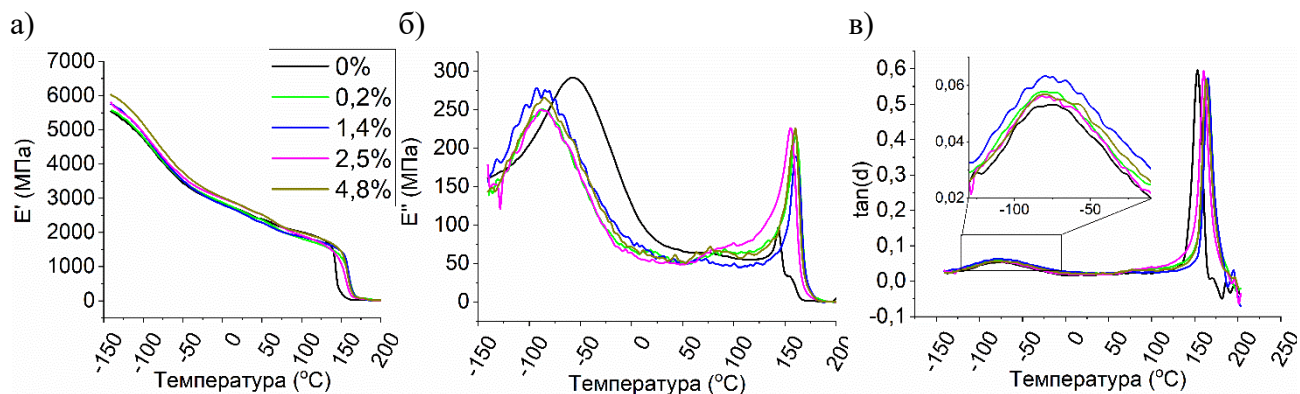


Рисунок 1 – Температурные зависимости: а) динамического модуля упругости ( $E'$ ), б) модуля потерь ( $E''$ ), в) тангенса угла механических потерь ( $\tan(\delta)$ ) при фиксированной частоте: 0,1 Гц для образцов с разным массовым содержанием  $n\text{-TiO}_2$

Включение  $n\text{-TiO}_2$  в эпоксидную матрицу привело к небольшому сужению пика  $E''$  в низкотемпературной области и сдвигу максимума в область более низких температур. Поскольку из-за неоднородности топологической и морфологической структуры полимерных объектов каждый релаксационный переход обусловлен размораживанием подвижности набора однотипных кинетических единиц с различающимися временами релаксации, такое сужение пика, по-видимому, говорит в пользу увеличения однородности сетчатой структуры и, как следствие, уменьшение набора кинетических единиц, ответственных за данный релаксационный переход. Понижение температуры перехода по сравнению с ЭП может быть связано с уменьшением времени релаксации кинетических единиц, отвечающих за низкотемпературный переход, вероятно, из-за большей локальной подвижности в композитах.

При этом  $E'$  композитов в области низкотемпературного перехода имеет тенденцию к увеличению с ростом содержания  $n\text{-TiO}_2$  в композите. Сдвиг максимума динамических потерь в области  $\alpha$ -перехода в более высокотемпературную область говорит о замедлении процессов релаксации, вероятно, связанном с образованием межфазных взаимодействий  $n\text{-TiO}_2$  с ЭП матрицей. Уширение пиков и увеличение их интенсивности, по-видимому, связано с большим разнообразием релаксантов, ответственных за данный  $\alpha$ -переход, что обусловлено наличием дополнительных межмолекулярных взаимодействий при введении нанонаполнителя.

Уширение пиков  $\tan(\delta)$  в области  $T_g$  для композитов свидетельствует об увеличении времени релаксации кинетических единиц за счет сниженной, по сравнению с эпоксидным полимером, подвижности полимерных цепей, что указывает на формирование областей с более высокой плотностью сшивки в нанокомпозитах. Полученные результаты согласуются с результатами других исследований [1, 2]. Наличие небольшого плеча на пиках  $\tan(\delta)$  для нанокомпозитов дополнительно свидетельствует о существовании двух областей с разной плотностью сшивки.

По данным физико-механических испытаний (рис. 2) включение  $n\text{-TiO}_2$  приводит к повышению модуля Юнга ( $E$ ). С увеличением концентрации  $n\text{-TiO}_2$  наблюдается практически линейный рост  $E$ , что также указывает на образование межфазного взаимодействия НЧ с матрицей. При этом предел прочности имеет небольшое увеличение до 3 масс. %  $n\text{-TiO}_2$ , после чего наблюдается резкое падение  $\sigma_p$ , что связано с активными процессами агрегации частиц,

как было показано нами ранее [3].

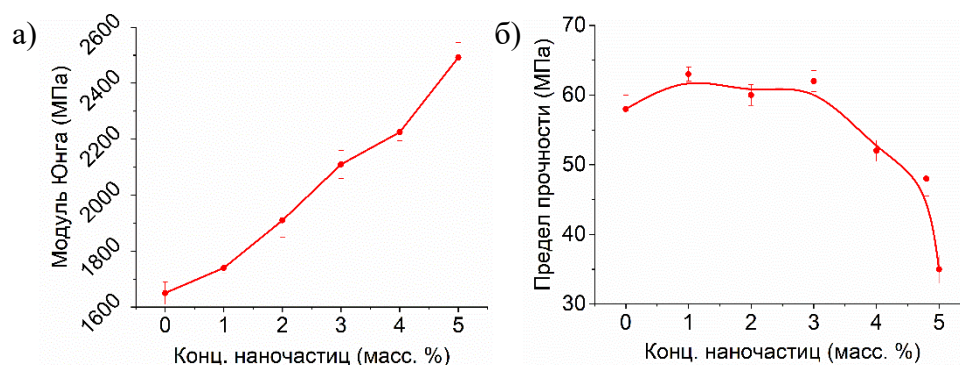


Рисунок 2 – Результаты физико-механических испытаний на разрыв  $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$  в зависимости от концентрации  $n\text{-TiO}_2$ : а) модуль Юнга и б) предел прочности.  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$

По результатам ТГА температура 5% потери массы (начала термического разложения) повышается с добавлением  $n\text{-TiO}_2$  на  $22\text{ }^\circ\text{C}$  по сравнению с ЭП, но при этом не изменяется с увеличением концентрации  $n\text{-TiO}_2$ .

Таблица 1 – Результаты ТГА для полученных  $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$  нанокомпозитов

Концентрация $n\text{-TiO}_2$ , масс. %	0	1	2	3	4	5
$t^\circ$ 5% потери массы, $^\circ\text{C}$	347	369	368	367	368	368

Таким образом, методом ДМА показано, что введение  $n\text{-TiO}_2$  в эпоксидную матрицу приводит к изменению процессов релаксации в  $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$  нанокомпозитах: ускорению в области низких температур и замедлению в области  $T_g$ , что влечет за собой рост  $T_g$ . Методом ТГА показано повышение температуры начала термического разложения более чем на  $20\text{ }^\circ\text{C}$  при внесении  $n\text{-TiO}_2$ .

**Благодарности:**

*Работа выполнена по теме Государственного задания № гос. регистрации АААА-А19-119101590029-0 и АААА-А19-119032690060-9 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.*

**Литература:**

1. Hazarika, A., Mandal, M., & Maji, T. K. (2014). Dynamic mechanical analysis, biodegradability and thermal stability of wood polymer nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 60, 568–576. doi:10.1016/j.compositesb.2013.12.046
2. Gabr, M. H., Okumura, W., Ueda, H., Kuriyama, W., Uzawa, K., & Kimpara, I. (2015). Mechanical and thermal properties of carbon fiber/polypropylene composite filled with nano-clay. *Composites Part B: Engineering*, 69, 94–100. doi:10.1016/j.compositesb.2014.09.033
3. Bukichev, Y.S.; Bogdanova, L.M.; Lesnichaya, V.A.; Chukanov, N.V.; Golubeva, N.D.; Dzhardimalieva, G.I. Mechanical and Thermophysical Properties of Epoxy Nanocomposites with Titanium Dioxide Nanoparticles. *Appl. Sci.* 2023, 13, 4488. <https://doi.org/10.3390/app13074488>

## ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА

Бурханова Н.Ж., Нургалиев И.Н., Рашидова С.Ш.

Ташкент, Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан,  
e-mail: nilufar-burhanova@mail.ru

В последние десятилетия наблюдается тенденция к увеличению доли природных полимеров в общем объеме производства и потребления полимерных материалов. Природные полимеры обладают свойственной только им совокупностью уникальных характеристик. Самым популярным биополимером считается целлюлоза, но в настоящее время актуальными являются исследования хитина (ХТ) и его производных. Уникальные свойства хитина и хитозана (ХЗ) способствуют распространению их применения во все области промышленности, медицины и сельского хозяйства. В отличие от ХТ, наличием в составе его мономерного звена аминогруппы, хитозан легко растворим в водных растворах некоторых минеральных и органических кислот. Экспериментальное изучение хитозана и его производных часто затруднено, поскольку он представляет собой смесь полимеров с различными характеристиками, получаемого из биологического сырья. Развитие и применение фундаментальных основ метода теории возмущений граничных орбиталей для интерпретации реакционной способности полисахаридов, влияние структурных факторов, электронных характеристик для описания процессов взаимодействия, химической и биологической активности являются актуальной задачей. В тоже время нерешенным является вопрос построения модели молекулярных систем, изучения их реакционной способности и прогнозирования свойств применительно к полисахаридам и их производным.

В данной работе проведено применение фундаментальных основ метода теории возмущений граничных орбиталей для интерпретации реакционной способности производных хитозана. Впервые показано, что хлорсульфоновая кислота была идентифицирована как одна из органических кислот с наибольшим потенциалом взаимодействия с хитозаном при получении сульфат производных в рамках анализа квантовой стабильности (рис. 1). Впервые получена математическая модель реакции сульфатирования хитозана.

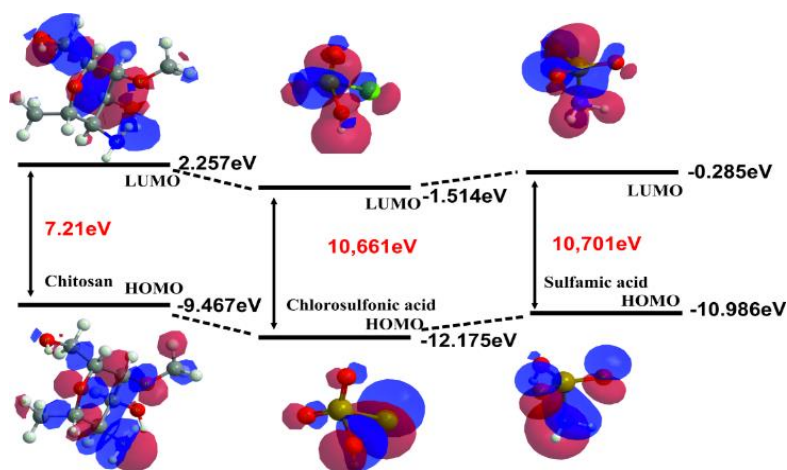


Рисунок 1 – Схематическое представление энергетической диаграммы занятых и вакантных орбиталей при взаимодействии ХЗ с хлорсульфоновой и сульфаминовой кислотами

Впервые получена модель наночастицы аскорбата хитозана. Полученные результаты устанавливают существование сильных донорно-акцепторных взаимодействия между хитозаном, аскорбиновой кислотой и триполифосфатом (рис. 2).

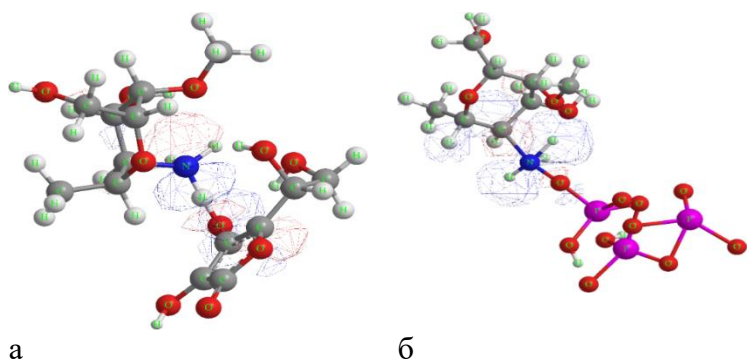


Рисунок 2 – Молекулярные орбитальные поверхности моделей взаимодействия хитозан-аскорбиновая кислота (а), хитозан-триполифосфат (б)

Впервые получены модели взаимодействия хитозана с аминокислотами, входящими в состав белка *Bombux mori*. Рассчитанные значения показателей реакционной способности и стабильности комплексов чувствительны к характеру функциональной модификации, а также к преобладающей среде.

Исследовано взаимодействие хитозан – серебро (рис. 3). Изучены биметаллические кластеры состава  $Cu_3Ag_m$  ( $3 \leq m \leq 20$ ) и показано, что они имеют тенденцию представлять сегрегированный образец субкластера, где атомы Ag образуют интерфейс с атомами Cu.

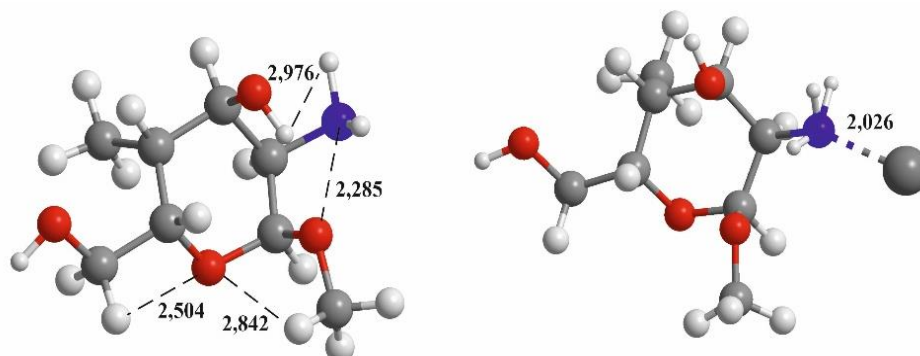


Рисунок 3 – Оптимизированные геометрии в газовой и водной фазах глюкозамина - мономера хитозана (X3) и X3-Ag. Цифрами обозначены расстояния между атомами в ангстремах

Показано, что полиэлектролитные комплексы хитозан-КМЦ образуются за счет электростатического взаимодействия между заряженными группами  $-NH_3^+$  и групп  $-COO^-$  КМЦ, на данный процесс влияет как pH раствора, так и степень дезацетилирования хитозана (рис. 4).



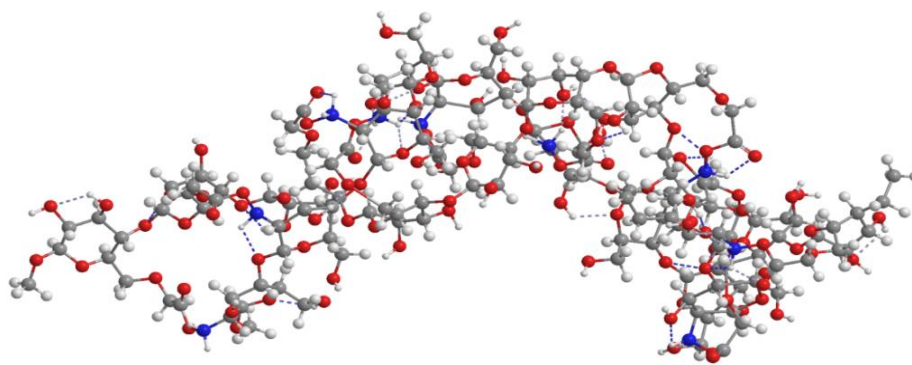


Рисунок 4 – Модель полиэлектролитного комплекса хитозан-КМЦ

Применение гидроксиапатита в качестве нанонаполнителя в матрице хитозана за счет сильных межфазных взаимодействий может повысить механическую стабильность нанокомпозита (рис. 5).

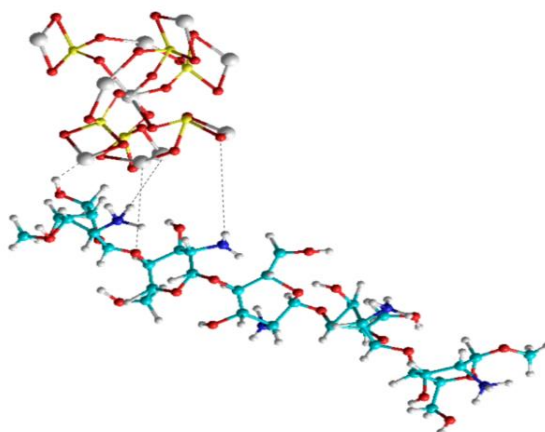


Рисунок 5 – Оптимизированная структура композита хитозан-гидроксиапатит в наиболее стабильной конфигурации

Анализ полученных в ходе исследований полученных результатов, а также литературных источников показывает, что полученные в результате квантово-химических расчетов электронные и энергетические характеристики производных ХЗ коррелируют с экспериментальными данными о реакционной способности. Сопоставление с результатами анализа показывает применимость данного подхода к описанию реакционной способности и биологической активности исследованных систем. Эти данные согласуются с результатом использования локальных индексов нуклеофильности и электрофильности как количественных характеристик направляющей силы заместителей и функциональных групп.

Полученные в работе результаты существенно дополняют и объясняют имеющиеся данные теоретических и экспериментальных работ по изучению физических свойств полимерных наносистем в Институте химии и физики полимеров АН РУз.. Все из представленных моделей, с описанием их характеристик, могут быть использованы в дальнейшем другими исследователями для расчета и предсказания физических свойств не только описанных, но и других подобных систем. Приведенные данные могут использоваться исследователями для интерпретации спектроскопических, структурных, электрофизических и других свойств наносистем на основе исследованных моделей, а также для конструирования новых наноструктурных материалов с заданными свойствами и перспективном использовании их в различных отраслях.

## ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА ПУТЕМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ БАМБУС[6]УРИЛОМ

Гусляков А. Н., Ухов А. Э., Губанков А.А., Федоришин Д. А., Бакибаев А.А.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, [guslyakov.aleksej@bk.ru](mailto:guslyakov.aleksej@bk.ru)*

Модифицированный гидроксиапатит (**НА**), обогащенный биологически активными соединениями – инструмент к созданию материалов, которые потенциально могут обладать заданными свойствами. Гидроксиапатит **НА** является основным компонентом костей (составляет примерно 50% от общей массы) и зубов (96% в эмали), при этом он может быть, как синтетическим, так и природным. В медицине синтетический гидроксиапатит **НА** применяется в качестве наполнителя для восстановления утраченных частей кости и как покрытие на имплантатах для стимуляции роста новой кости [1].

Для модификации поверхности пористых материалов подходящими исходными реагентами являются макромолекулярные системы на основе бамбусурилы (**Bu[6]**) - макроциклических соединений, состоящих из диметилгликолурильных звеньев, соединенных через метиленовые мостики вдоль экватора макроцикла (рис. 1) [2]. Эти макромолекулы способны инкапсулировать терапевтические агенты, образуя супрамолекулярные системы, и освобождать их контролируемо и устойчиво под воздействием различных факторов, таких как световое излучение, рН и температура [3]. Бамбус[6]урил (**Bu[6]**) образует слабые водородные связи с анионами в своей гидрофобной полости [4]. Более положительная электростатическая область **Bu[6]** притягивает анионы, тогда как порталные карбонильные атомы кислорода создают отрицательную область, которая может притягиваться к положительно заряженным частицам.

В данной работе нами исследовано влияние макромолекулярного соединения – бамбус[6]урилы (**Bu[6]**) на биосовместимость гидроксиапатита (**НА**) с целью создания матрицы для перспективных биокомпозиционных материалов медицинского назначения.

Для нанесения **Bu[6]** на гидроксиапатит использовался метод погружения в раствор. Для реализации такого методологического подхода приготовили дисперсный раствор **Bu[6]** в воде в количестве 15 мг на 15 мл деионизированной воды. Носитель **НА** погружали в раствор **Bu[6]** и выдерживали в течении 40 минут. После этого раствор сливали и образец композита **НА+Bu[6]** высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Полученный композиционный материал исследовали с помощью ИК-спектроскопии и СЭМ, а количество нанесенного **Bu[6]** оценивали весовым методом.

На ИК-спектре **НА** с **Bu[6]** наблюдаются характерные для **Bu[6]** полосы поглощения - при  $1716\text{ см}^{-1}$  и  $1696\text{ см}^{-1}$ , которые соответствует валентным колебаниям карбонильных ( $\text{C}=\text{O}$ ) групп в звеньях гликолурилы. Два сигнала свидетельствуют о наличии неэквивалентных карбонильных групп **Bu[6]** –  $\text{Me}_2\text{Urea}$  (фрагмент диметилмочевины) и  $\text{Urea}$  (фрагмент мочевины). В спектре **НА+Bu[6]** наблюдается смещение характеристических полос поглощения функциональных групп  $\text{>C}=\text{O}$  на  $40\text{ см}^{-1}$  в коротковолновую область относительно исходного **Bu[6]**, что свидетельствует о взаимодействии с поверхностью **НА** через карбонильные группы порталов бамбусурилы.

Кроме того, полученный композит был охарактеризованы с помощью СЭМ. На поверхности **НА** образца **Bu[6]** + **НА** отчетливо обнаружен конгломерат ансамбля молекул **Bu[6]** (рис.2) размером около 10 мкм (результат самосборки отдельных **Bu[6]**), что надежно подтверждает его наличие на поверхности композиционного материала.

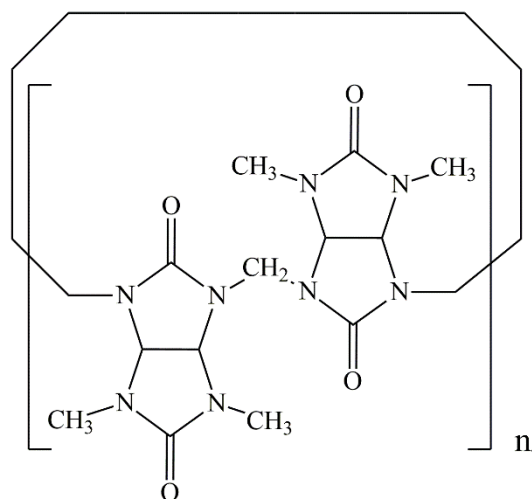


Рисунок 1 – Структурная формула бамбусурилы, где  $n = 4,6$

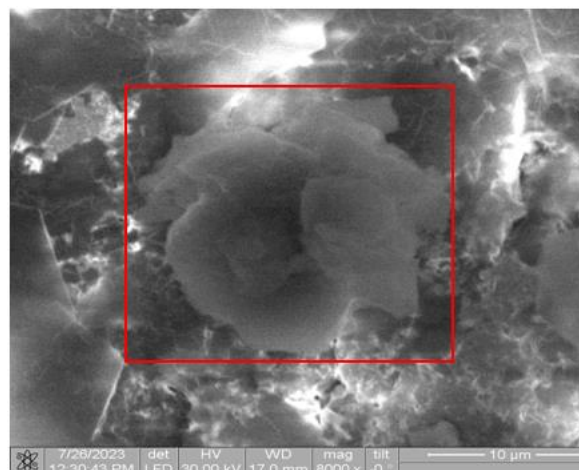


Рисунок 2 – СЭМ снимок образца **Bu[6] + HA**, где красным квадратом выделен конгломерат ансамбля молекул **Bu[6]**

В ходе биологических испытаний установлено понижение уровня гемолиза и адсорбции белков плазмы крови при модификации гидроксиапатита бамбус[6]урилом. Этот эффект объясним вследствие изменения поверхностных свойств материала, таких как поверхностное натяжение, свободная поверхностная энергия, шероховатость и гидрофильность. При осаждении **Bu[6]** на поверхности пористых материалов их заряд поверхности изменяется, становясь близким к аналогичному показателю крови. Адсорбция белков плазмы при этом уменьшается, что снижает тромбогенность и увеличивает гемосовместимость разработанных биокомпозитов.

В ходе проведенных исследований впервые получены новые биокомпозитные материалы на основе гидроксиапатита и перспективного макроцикла – бамбус[6]урилы. Полученный композиционный материал **Bu[6] + HA** охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии и СЭМ, определен гемолитический эффект, адсорбция белка плазмы на поверхности, проведена оценка антибактериальной активности материала. Исследования показали, что бамбус[6]урил присутствует в материале **Bu[6] + HA** в виде конгломерата ансамбля молекул **Bu[6]**, что позволяет снизить адсорбцию белка из плазмы крови и увеличить гемосовместимость данного материала. Полученный биокомпозит имеет реальную перспективу для тонкой модуляции биологических эффектов посредством взаимодействия «гость-хозяин» на основе **Bu[6]**, закрепленного на подходящем носителе, что является предметом наших дальнейших исследований.

*Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).*

#### Литература:

1. Antoniac, I. Handbook of Bioceramics and Biocomposites; Springer: Berlin, Germany, 2016; pp. 967 – 987.
2. Lizal, T.; Sindelar, V. Bambusuril anion receptors. J. Chem. 2018, V. 58, pp. 326 – 333.
3. Das, D.; Assaf, K. I.; Nau, W. M. Applications of cucurbiturils in medicinal chemistry and chemical biology. Frontiers in chemistry 2019, V. 7, pp. 619.
4. Cova, T.F.G.G.; Nunes, S.C.C.; Valente, A.J.M.; Pinho e Melo, T.M.V.D.; Pais, A.A.C.C. Properties and patterns in anion-receptors: A closer look at bambusurils. J. Mol. Liq. 2017, V. 242, pp. 640–652.

## ФОСФАТСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОМОНОФОСФАТА КАЛИЯ

Джусипбеков У.Ж., Чернякова Р.М., Кайынбаева Р.А., Султанбаева Г.Ш.,  
Шакирова А.К., Кожабекова Н.Н.

АО «Институт химических наук им.А.Б. Бектурова», г. Алматы, ул. Ш.Уалиханова 106,  
[jussipbekov@mail.ru](mailto:jussipbekov@mail.ru)

В настоящее время защита оборудования от коррозии – одна из важнейших проблем, как с технологической, так и с экономической точки зрения. Наиболее экономичным и простым способом борьбы с коррозией является использование ингибиторов коррозии. Все более расширяется область применения новых материалов, синтезированных на основе индивидуальных фосфатов или сложных фосфатных систем. Одним из перспективных направлений является использование фосфатов в практике водоподготовки для снижения коррозионной активности различных водных сред. Фосфаты в частности ортофосфаты, пирофосфаты, трифосфаты, полифосфаты относятся к эффективным противокоррозионным материалам, которые способны к образованию защитной пленки на металле [1]. Растворимость фосфатов можно повысить путем введения в их состав катионов или анионов, например цинка (II), борат-ионов [2, 3]. Наиболее высокими противокоррозионными свойствами обладают пленки, образующиеся на металле в композиционных растворах, одновременно включающих несколько компонентов [4, 5].

Защитный эффект индивидуальных монофосфатов и композиций на их основе не зависит от содержания в воде хлоридов [6]. Известно, что борат- и сульфатсодержащие соли доступны, синтезируются в мягких условиях, однако в научной литературе недостаточно данных об их ингибирующих свойствах. Поскольку фосфаты относятся к эффективным противокоррозионным материалам, то были проведены исследования их коррозионного воздействия на малоуглеродистую сталь Ст 3.

Исследование ингибирующей способности растворов дигидромонофосфата калия и борной кислоты проводили в статических условиях в водопроводной воде.

Выявлено, что дигидромонофосфат калия в водной среде проявляет защитные свойства (табл. 1).

Таблица 1 – Влияние концентрации монофосфата калия  $\text{KН}_2\text{PО}_4$  на коррозию стали в водопроводной воде

$\text{С}_{\text{КН}_2\text{PО}_4}$ , мг/л	Потеря массы $\Delta m$ кор, г	Получ. масса, г	V корр.			Z, %
			V корр., г/см <sup>2</sup> сут	V корр. мм/год	Vотл., мг/см <sup>2</sup> сут	
2	0,0367	0.0492	0,2585	0,2866	0.3465	-
4	0,0274	0.0318	0,1929	0,2139	0.2239	15,69
6	0,0251	0.0311	0,1768	0,1960	0.2190	22,76
8	0,0219	0.0357	0,1542	0,1710	0.2510	32,61
10	0,0251	0.0373	0,1767	0,1959	0.2630	22,76
$\text{H}_2\text{O}$ водопр	0,0325	0.0397	0,2289	0,2538	0.2796	-

Скорость коррозии и солеотложения с повышением концентрации  $\text{KН}_2\text{PО}_4$  сначала уменьшается, а затем возрастает. Соответственно степень защиты увеличивается, а затем снижается. В водопроводной воде степень защиты относительно невысокая, максимально высокая Z в водопроводной воде достигается при  $\text{С}_{\text{КН}_2\text{PО}_4}$  равной 8 мг/л ( $Z=32.61\%$ ).

Из результатов таблицы 2 следует, что повышение концентрации  $\text{H}_3\text{BО}_3$  в водопроводной  $\text{H}_2\text{O}$  с 2 до 6 мг/л повышает эффективность снижения скорости коррозии и образования коррозионных отложений. Дальнейшее повышение содержания  $\text{H}_3\text{BО}_3$  увеличивает  $V_{\text{корр.}}$  и  $V_{\text{отлож.}}$  осадка, а степень защиты снижается. Степень защиты достигается до значения 21,54%.

Таблица 2 – Влияние концентрации  $H_3BO_3$  на коррозию стали в водопроводной воде

$C_{H_3BO_3}$ , мг/л	Потеря массы $\Delta m$ кор, г	Получ. масса, г	V корр.			Z, %
			V корр., г/см <sup>2</sup> ·сут	V корр. мм/год	V отл., мг/см <sup>2</sup> ·сут	
2	0,0376	0.0736	0,2649	0,2936	0.5183	-
4	0,0348	0.0724	0,2451	0,2717	0.5099	-
6	0,0485	0.0729	0,3415	0,3787	0.5134	-
8	0,0320	0.0505	0,2254	0,2499	0.3556	1,54
10	0,0255	0.0492	0,1796	0,1991	0.3465	21,54
H <sub>2</sub> O водопр	0,0325	0.2542	0,2289	0,2538	1.7901	-

Таким образом, выявлено, что на антикоррозионные свойства индивидуальных солей  $KH_2PO_4$  и борной кислоты  $H_3BO_3$  оказывает влияние природа иона используемого соединения. В водопроводной воде наиболее эффективным является дигидрофосфат калия  $KH_2PO_4$ . Скорость коррозии и солеотложения в водопроводной воде уменьшается по ряду:  $V_{KH_2PO_4}$  ( $Z=32.61\%$ ) >  $V_{H_3BO_3}$  ( $Z=21.54\%$ ). Проведенные исследования показали, что в водопроводной  $H_2O$  эффективность  $KH_2PO_4$  и  $H_3BO_3$  близка и ингибирующие свойства показывает в области концентраций 8-10 мг/л.

**Литература:**

- 1 Серазетдинов Д.З., Менлибаев А.М., Синяев В.А. и др. Химия и технология плавленых полифосфатов. – Алма-Ата: Наука. - 1989. - 176 с.
- 2 Электронный ресурс: 9.1.2 Защита металлов от коррозии ингибиторами. [studfile.net/preview/6144952/page:28/](http://studfile.net/preview/6144952/page:28/) (дата обращения 22.05.23).
- 3 Патент № 2 355 820 RU, C1 МПК C23F 11/14, C23F 14/02. Водорастворимый ингибитор коррозии металлов / Гайдар С. М. Патентообладатели: ЗАО Фирма "Автоконинвест" , Опубликовано: 2009.05.20. Электронный ресурс: [yandex.ru/patents/doc/ RU 2355820C1\\_20090520](http://yandex.ru/patents/doc/RU_2355820C1_20090520) (дата обращения 25.05.23).
- 4 Хохлачева Н. М., Ряховская Е.В., Романова Т.Г. Коррозия металлов и средства защиты от коррозии. Учебное пособие. - М.: ИНФРА-М. - 2016. - 118 с.
- 5 Хашимова М.А., Егорова Н.А., Мукольянц А.А. Результаты исследований ингибиторов коррозии стали полимерного типа на основе фосфорсодержащих соединений и полиэлектролитов // Молодой ученый. - 2017.- № 13 (147). - С. 101-104. URL: <https://moluch.ru/archive/14741185> (дата обращения 12.05.2023).
- 6 Электронный ресурс: Влияние способа изготовления отливок из стали на ...[elar.rsvpu.ru/bitstream/123456789/25043/1/RSVPU...](http://elar.rsvpu.ru/bitstream/123456789/25043/1/RSVPU...)(дата обращения 27.05.23).

## **ВОЗМОЖНОСТЬ СОЗДАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ УГЛЕОТХОДОВ**

**Жакина А.Х., Арнт О.В., Василец Е.П., Элжанқызы А.**

*ТОО Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, oxana230590@mail.ru*

Возможности синтеза молекулярно-импринтированных полимеров с заданными свойствами и их применение практически неисчерпаемы. Это обусловлено тем, что в качестве матрицы могут использоваться соединения многих классов, способные поглощать загрязнения как из органической, так и из водной среды. Так, в работах авторов [1-3] имеются сведения об исследовании материалов на основе полимеров с молекулярными отпечатками. Их специфика и разнообразие материалов и физических форм, в которых они могут быть изготовлены, благодаря своим физико-химическим свойствам делают их идеальными компонентами для сенсорных платформ, функциональные свойства которых, в основном, основаны на следующих методах: оптические (флуоресцентные, фосфоресцентные, хемилюминесцентные), электрохимические, электромеханические, химико-резистивные и т.д. Также, внимание многих ученых сосредоточено на создании молекулярно-импринтированных полимеров для твердофазной экстракции [4-5], доставки лекарств [6-7], очистки и разделении сточных вод на основе мембран [8-9].

Большой интерес исследователей привлекают импринтированные полимеры на основе природных полимеров, поскольку такие материалы являются функциональными аналогами естественных природных материалов. Наиболее перспективным и привлекательным сырьем природных полимеров являются гуминовые кислоты – продукты переработки углеотходов [10]. Как известно, гуминовые кислоты все большее применение находят в качестве природных сорбентов для очистки техногенных сред от тяжелых металлов. Наличие множества разнообразных кислородсодержащих функциональных групп в сочетании с ароматическими, гетероциклическими и другими группировками обеспечивает способность гуминовых кислот вступать практически в любые виды взаимодействий: ионные, окислительно-восстановительные, донорно-акцепторные и сорбционные взаимодействия.

Многочисленными исследованиями доказано, что гуминовые кислоты характеризуются широким спектром полезных свойств и могут связывать практически все виды экотоксикантов, включая ионы тяжелых металлов. Анализ литературных данных по синтезу и свойствам импринтированных полимеров на основе гуминовой кислоты указывает на то, что работы в этом направлении только начинаются [10]. Интерес к данной проблеме связан, в первую очередь, с тем, что фундаментальные работы аналогичных направлений по получению молекулярно-импринтированных полимеров из углеотходов и заявляемым областям их применения в Республике не ведутся. Работы по получению импринтированных сорбентов из углеотходов являются приоритетными для Республики, а продукты не имеют мировых аналогов.

Разработка молекулярно-импринтированных полимеров, способных к распознаванию и связыванию молекул-мишеней (тяжелых металлов) в сточных водах, решение техногенных проблем в области защиты окружающей среды и утилизации углеотходов очень актуальна. Сырьем для разработки импринтированных полимеров являются углеотходы Карагандинского региона. Продукты молекулярно-импринтированных полимеров на основе гуминовых кислот являются новыми и не имеют отечественных и зарубежных аналогов, хотя и будут получены из известных полимеров и шаблона. Технологии ультразвукового воздействия на выбранные объекты относятся к неизученным и являются новыми. Предполагается разработать новые экологически безопасные и экономичные способы получения импринтированных полимеров на основе гуминовых кислот с использованием технологии молекулярного импринтинга, методов полимеризации и ультразвуковой химии. Подобные работы с такими объектами в литературе неизвестны.

Предлагаемые нами импринтированные полимеры основаны на полимеризации (поликонденсации) природного полимера, в присутствии синтетических полимеров,

виниловых мономеров и специально введенных целевых молекул-темплатов, с которых предполагается снять «отпечатки», соответствующие шаблону как по размеру, так и по форме. В качестве природного полимера будут использованы гуминовые кислоты, синтетических полимеров – поливиниловый спирт и поливинилпиридон, а в качестве целевых молекул-темплатов – Zn (II) и Pb (II). Продукты реакции будут обладать комплексным действием, а область применения для очистки воды будет являться новой.

Новые импринтированные полимеры будут отличаться доступностью, исключительным богатством гидрофильных и гидрофобных фрагментов, и функциональных группировок, что повысит их сорбционные свойства. В этой связи результаты исследований послужат базой для создания в Казахстане импринтированных сорбентов отечественного производства, являющихся альтернативой дорогостоящим сорбционным материалам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РК по теме гранта AP19678338 «Фундаментальные основы создания молекулярно-импринтированных полимеров из углеотходов».

#### **Литература:**

1. Kadhem A.J., Gentile G.J., Figalga de Cortalezzi M.M. Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) in Sensors for Environmental and Biomedical Applications: A Review. // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26. – No. 20. – P. 6233-6267. <https://doi.org/10.3390/molecules26206233>
2. Liu Q., Wan J., Cao X. Synthesis of core-shell molecularly imprinted polymers (MIP) for spiramycin I and their application in MIP chromatography // *Process Biochemistry*. – 2018. – Vol. 70. – P. 168-178. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2018.04.001>
3. Wei W., Zhou T., Wu S., Shen X., Zhu M., Li S. An enzyme-like imprinted-polymer reactor with segregated quantum confinements for a tandem catalyst // *RSC Advances*. – 2018. – Vol. 8. – P. 1610-1620. <https://doi.org/10.1039/c7ra12320e>
4. Roldão M.V., Melo L.P., Miranda L.F.C., Resende M.G., Queiroz M.E.C. Development of Molecularly Imprinted Polymers for Solid Phase Extraction of Parabens in Plasma Samples and Analysis by UHPLC-MS/MS // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2017. – Vol. 28. – No. 2. – P. 257-265. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160172>
5. Binsalom A., Chianella I., Campbell K., Zourob M. Development of Solid-Phase Extraction Using Molecularly Imprinted Polymer for the Analysis of Organophosphorus Pesticides-(Chlorpyrifos) in Aqueous Solution // *Journal of Chromatography and Separation Science*. – 2016. – Vol. 7 (6). – P. 1-6. <https://doi.org/10.4172/2157-7064.1000340>
6. Liu R., Poma A. Advances in Molecularly Imprinted Polymers as Drug Delivery Systems // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26. – P. 1-25. <https://doi.org/10.3390/molecules26123589>
7. Rodríguez-Arco L., Poma A., Ruiz-Pérez L., Scarpa E., Ngamkham K., Battaglia G. Molecular bionics – engineering biomaterials at the molecular level using biological principles // *Biomaterials*. – 2019. – Vol. 192. – P. 26-50. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2018.10.044>
8. Ghasemi S., Nematollahzadeh A. Molecularly imprinted ultrafiltration polysulfone membrane with specific nano-cavities for selective separation and enrichment of paclitaxel from plant extract // *Reactive and Functional Polymers*. – 2018. – Vol. 126. – P. 9-19. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.02.012>
9. Gao B., Li Y., Cui K. Molecularly imprinted membrane with innovative structure and high performance for chiral separation of amino acids *International Journal of Polymeric Materials*. – 2017. – Vol. 67 (8). – P. 517-527. <https://doi.org/10.1080/00914037.2017.1354198>
10. Zhakina A.K., Muldakhmetov Z., Zhivotova T.S., Rakhimova B.B., Vassilets Y.P., Arnt O.V., Alzhankyzy A., Zhakin A.M. Synthesis of a Polymer Composite Based on a Modified Aminohumic Acid Tuned to a Sorbed Copper Ion // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15 (6), 1346. – P. 1-13.

## ГУМИНДІ ҚОСЫЛЫСТАРДЫ АЛЮМИНИЙ ФОСФАТТАРЫМЕН ТҮРЛЕНДІРУ

**Жүсіпбеков Ө.Ж., Нұрғалиева Г.О., Баяхметова З.К., Дүйсенбай Д., Ақсақалова Ұ.Б.**

*Алматы қ., «Ә.Б.Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ,*

*e-mail: [N\\_gulzipa@mail.ru](mailto:N_gulzipa@mail.ru)*

Гуминді заттар құрамы мен құрылымының ерекшеліктеріне, көпфункционалдылығына байланысты түрлі реакцияларға қатысады, бұл олардың қасиеттерінің әртүрлілігінің және көп салаларда қолданылуының себебі болып табылады [1, 2]. Гуминді заттардың химиялық белсенділігі жоғары болғандықтан, бағытталған химиялық түрлендіру арқылы олардың құрамын өзгертуге және қажетті қасиеттері бар жаңа өнімдерді синтездеуге мүмкіндік береді, бұл олардың қолдану аясын кеңейтеді. Гуминді заттарды түрлендіру әртүрлі бейорганикалық және органикалық реагенттерді қолдану арқылы жүзеге асырылады. [3,4] авторлары  $H_2O_2$ -мен химиялық түрлендіру көміртегінің әртүрлі түрлері мен парамагниттік орталықтардың мөлшерінің, гуминді қышқылдардың гидрофобтық индексінің төмендеуіне және карбоксил мен карбонил топтарының мөлшерінің жоғарылауына ықпал ететінін анықтады. [5] жұмыста 3-аминопропилтриэтоксисиланмен түрлендірілген гуминді заттарды топырақты қалпына келтіруге қолдануға болатындығы көрсетілген. Магнетитпен ( $Fe_3O_4$ ) түрлендірілген гуминді қышқылды адсорбент ретінде қолдануға болатыны анықталды [6, 7], ал гуминді қышқылдың фенолформальдегид конденсациясының әртүрлі прекурсорлармен түрлендіру олардың бейорганикалық және органикалық экотоксиканттарға қатысты сорбциялық қабілетін арттыратындығы айқындалды [8].

Осыған байланысты натрий гуматын алюминий дигидро- және ортофосфаттарымен түрлендіру үдерісі зерттелді. Тәжірибелер натрий гуматының 1,5% концентрациясымен түрлендіргіш ретінде  $Al(H_2PO_4)_3$  болғанда Қ:С=1:0,5÷1,5, ал түрлендіргіш –  $AlPO_4$  болғанда Қ:С=1:5÷15 массалық қатынасында термостатталған стаканда 20-80°C температура диапазонында 10-120 мин үздіксіз араластыру арқылы жүргізілді. Органоминералды композициялық материалдардың синтезделген үлгілерінде бос гуминді қышқылдардың ( $HA^{daf}$ ) шығымы, жалпы  $P_2O_5$  және азот мөлшері анықталды [9, 10].

Эксперименттік нәтижелер қоспаның табиғатына және Қ:С қатынасына қарамастан барлық температурада уақыттың 10-нан 120 мин дейін ұлғаюы  $HA^{daf}$ ,  $P_2O_5$  және азот мөлшерінің жоғарылайтындығын көрсетті. Мысалы, 20°C температурада және Қ:С=1:0,5 қатынасында  $Al(H_2PO_4)_3$  түрлендіргіш ретінде пайдаланылған кезде  $HA^{daf}$  шығымы 15,0-ден 17,12%-ға,  $P_2O_5$  мөлшері – 35,23-тен 37,81%-ға және N мөлшері – 1,71-ден 1,90% дейін артты.  $AlPO_4$ -пен түрлендіргенде Қ:С=1:5 қатынасында  $HA^{daf}$ ,  $P_2O_5$  и N мөлшерінің мәндері сәйкесінше 30,36; 31,09 және 0,71% жетті (Қ:С=1:5).

Жүргізілген тәжірибелер температураның 20-дан 80°C-қа дейін жоғарылауы синтезделген үлгілердің сипаттамаларына бірдей әсер ететінін көрсетті, яғни, бұл көрсеткіштердің өсуі байқалады. Мәселен, Қ:С=1:1,5 қатынасында үдерістің 60 мин натрий гуматы алюминий дигидрофосфатымен түрлендірілгенде  $HA^{daf}$  – 21,07-ден 24,65%-ға,  $P_2O_5$  – 33,26-дан 38,57%-ға және N – 1,28-ден 1,11%-ға дейін артады, ал алюминий ортофосфатымен түрлендірілгенде Қ:С=1:15 қатынасында, сәйкесінше 40,30-дан 44,20%-ға, 26,68-ден 31,81%-ға және 0,82-ден 1,15%-ға дейін артады. Бұл ортаның тұтқырлығының төмендегенінен диффузия жағдайының жақсаруына және бастапқы компоненттердің өзара әрекеттесу жылдамдығының арттыруына байланысты.

Натрий гуматын алюминий дигидро- және ортофосфаттармен түрлендіргенде олардың жүйедегі қатынасының өзгеруі бос гуминді қышқылдардың, фосфатты формалардың және азоттың сандық мәніне әртүрлі әсер ететіні анықталды. Тәжірибе нәтижесінде әрбір зерттелген температура мен уақыт ішінде Қ:С қатынасын өзгерту екі түрлі түрлендіргішті қолданғанда да  $HA^{daf}$  жоғарылауына және  $P_2O_5$  мөлшерінің төмендеуіне әкелетіндігі анықталды. Мысалы, натрий гуматын алюминийдің дигидрофосфатымен 20°C температурада 120 мин түрлендіргенде Қ:С қатынасын 1:1,5-ке жоғарылату  $HA^{daf}$ -тың 22,0%-ға дейін өсуіне ықпал етеді, ал ортофосфатымен Қ:С=1:15 түрлендіргенде – 41,0% болды. Дәл осындай жағдайларда



P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> мөлшері сәйкесінше 33,75% және 27,21% дейін төмендейді. Жүйеге Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> енгізген кезде азот мөлшерінің 1,90-нан 1,25%-ға дейін төмендеуі гуминді заттардың бейтараптандыру қабілетіне байланысты аммиак шығынының азаюынан болады. Ал AlPO<sub>4</sub> пайдаланғанда азот мөлшері 0,85%-ға дейін артады, өйткені ортаның қалдық қышқылдығы натрий гуматымен бейтараптандырылады. Бұл ортаның қалдық қышқылдығын жою үшін қымбат аммиак немесе басқа бейтараптандырғыш заттардың мөлшерін шектеуге мүмкіндік береді.

Сонымен, алынған нәтижелер гуминді қосылыстарды алюминий фосфаттарымен түрлендіру арқылы жаңа өнімдер – орғано-минералды композициялық материалдар алуға болатынын көрсетті. Түрлендіруден кейін өнімдер фосфор және азотпен байытылатыны, ион алмастырғыш, кешентүзгіштік, сорбциялық, протекторлық, тыңайтқыштық және өсуді ынталандыру қасиеттеріне ие болатындықтары анықталды.

#### **Қолданылған әдебиеттер:**

- 1 Klavins M., Grandovska S., Obuka V., Ievinsh G. Comparative Study of Biostimulant Properties of Industrially and Experimentally Produced Humic Substances // *Agronomy*. – 2021. – No.11(6). – P. 1250–1263.
- 2 Qin S., Xu C., Xu Y., Bai Y., Guo F. Molecular Signatures of Humic Acids from Different Sources as Revealed by Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry // *Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 2020. – P. 1–11.
- 3 Zhou L, Yuan L, Zhao B, Li Y, Lin Z. Structural characteristic of humic acids derived from Chinese wheat herb coal under different oxidizing conditions // *PLoS ONE*. – 2019. – No.14(5). – P. 1–15.
- 4 Жеребцов С.И., Мальшенко Н.В., Вотолин К.С., Шпакодраев К.М., Исмагилов З.Р. Биологическая активность нативных и модифицированных гуминовых кислот // *Химия твердого топлива*. – 2020. – № 4. – С. 3–7.
- 5 Kulikova N.A., Volikov A.B., Filippova O.I., Kholodov V.A., Yaroslavtseva N.V., Farkhodov Y.R., Yudina A.V., Roznyatovsky V.A., Grishin Y.K., Zhilkibayev O.T., Perminova I.V. Modified humic substances as soil conditioners: laboratory and field trials // *Agronomy*. – 2021. – No.11 (1). – P. 150–168.
- 6 Basuki R., Rusdianto B., Santosa S.J., Siswanta D. Magnetite-Functionalized Horse Dung Humic Acid (HDHA) for the Uptake of Toxic Lead(II) from Artificial Wastewater // *Adsorption Science & Technology*. – 2021. – Vol. 2021. – P. 1–15.
- 7 Rahmayanti M., Yunita E., Putri N.F.Y. Study of Adsorption-Desorption on Batik Industrial Dyes (Naphthol Blue Black) on Magnetite Modified Humic Acid (HA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) // *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*. – 2020. – Vol. 23, No.7. – P. 244–248.
- 8 Дмитриева Е.Д. Закономерности связывания и детоксикации гуминовыми кислотами неорганических и органических экотоксикантов: автореф. дис. докт. химич. наук. Иваново, 2022. – 32 с.
- 9 ГОСТ 9517-1994. Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. – Введ. 1997-01-01. – Минск.: Изд-во стандартов, 1996. – 8 с.
- 10 Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / под ред. И.К. Кротовой. – М.: Химия, 1975. – 134 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА НИЗКОВЯЗКОЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Йулдошов Ш.А., Гойибназаров И.Ш., Сарымсаков А.А.

Ташкент, Институт химии и физики полимеров АН РУз, [sherzodbek\\_y@mail.ru](mailto:sherzodbek_y@mail.ru)

В настоящее время в мире активно развиваются исследования по синтезу КМЦ высокой и средней вязкости на основе целлюлозы, а низковязкие образцы получают дополнительной деструкцией с помощью химического гидролиза готовой продукции. Это приводит к усложнению процесса, снижению качества продукции и увеличению ее себестоимости. Одной из приоритетных задач является проведение целенаправленных исследований в таких направлениях, как оптимизация способов синтеза низковязкой КМЦ с применением научно-обоснованных подходов, изучение ее физико-химических свойств, разработка высокоэффективной перспективной технологии.

В нашей Республике ключевую роль в сохранении высоких темпов экономического роста играет поддержка отечественных производителей, где особое внимание уделяется вопросам создания импортозамещающей и экспорториентированной продукции, достижение значительных результатов в сфере получения простых эфиров целлюлозы и продуктов на их основе. В связи с этим, актуальными являются исследования синтеза низковязкой технической и очищенной КМЦ для нефтегазовой, горно-металлургической, пищевой и фармацевтической промышленности на основе местных источников сырья – хлопковой целлюлозы (ХЦ), микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и порошковой целлюлозы (ПЦ) – твердофазным и суспензионным способами, а также изучение состава, свойств, технологии производства и возможные области применения полученной КМЦ на их основе.

Целью исследования является изучение способов синтеза, состава, свойств, технологии производства низковязкой КМЦ и возможности применения ее в биомедицине.

Нами определены оптимальные условия и кинетические параметры получения КМЦ из МКЦ и ПЦ суспензионным и твердофазным способом.

Сущность твердофазного способа получения КМЦ заключается в щелочной обработке целлюлозы используя расчетное количество раствора гидроксида натрия. Поэтому в данной технологии отсутствует стадия отжима щелочной целлюлозы.

Преимущество твердофазного способа заключается в исключении отдельной стадии мерсеризации, а также оборудования для диализаторов, используемых при регенерации отработанной щелочи. При этом исключается необходимость в громоздкой содовой станции для приготовления и хранения растворов щелочи. Все это приводит к значительному уменьшению численности обслуживающего персонала, освобождению полезной площади, сокращению технологических стадий, аппаратного оформления производства, снижению энергетических и материальных затрат и, соответственно, снижению себестоимости продукции.

Полученные данные показывают, что эффективная степень замещения (СЗ) КМЦ из МКЦ при расходе алкилирующего агента 0,9-1,1 моль на элементарное звено исходной МКЦ и ПЦ, в зависимости от степени её полимеризации и степени дисперсности, достигается при значении СЗ=0,38-0,48. При этом в аналогичных образцах КМЦ из ХЦ эффективные значения СЗ, способствующей полному растворению КМЦ в воде, достигаются при расходе МАН 1,8-2,0 моль на элементарное звено исходной целлюлозы. Это объясняется тем, что размер частиц МКЦ и ПЦ значительно меньше, чем у ХЦ. Поэтому, ее реакционная поверхность имеет значительно высокие значения, чем у ХЦ. При реакции карбоксиметилирования МКЦ и ПЦ с МАН доступность алкилирующего агента очень высока. А в случае ХЦ реакционная поверхность значительно меньше, чем у МКЦ и ПЦ, алкилирующий агент до достижения внутренней структуры частиц ХЦ подвергается гидролизу с избытком раствора щелочи.

На основе проведенных исследований нами разработан усовершенствованный способ получения очищенной КМЦ, сущность которой заключается в том, что процесс очистки технической КМЦ раствором этилового спирта проводится с использованием 0,3-0,6 %

уксусной кислоты.

Добавление уксусной кислоты в состав промывающего агента способствует нейтрализации свободного гидроксида натрия в технической КМЦ и уменьшению pH среды, а также снижению расхода этилового спирта в два раза.

Для получения Na-КМЦ, отвечающей требованиям фармацевтической и пищевой промышленности, нами также разработан новый способ очистки технических марок КМЦ, обеспечивающий необходимый уровень чистоты посредством её обработки водным раствором минеральных кислот с последующей промывкой продукта водой и обработкой спиртовым раствором щелочи из нерастворимой в воде Н-КМЦ в водорастворимую Na-КМЦ. Сущность данного способа заключается в том, что на первой стадии процесса очистки Na-КМЦ переводится в кислую водонерастворимую форму Н-КМЦ путем ее обработки водными растворами минеральных кислот. Затем нерастворимая в воде Н-КМЦ промывается водой, откуда удаляется основное количество неорганических и органических примесей. После чего Н-КМЦ переводится в Na-КМЦ путем обработки расчетным количеством спиртового раствора NaOH.

При варьировании условий обработки Н-КМЦ спиртовыми растворами щелочи различной концентрации щелочи возможно регулирование растворимости Na-КМЦ, что позволяет получать образцы Na-КМЦ с заданными значениями их pH растворов в зависимости от области их практического применения.

Также, изучены кинетические зависимости скорости реакции карбоксиметилирования ХЦ, ПЦ и МКЦ в твердой фазе и в среде этилового спирта в адиабатических условиях. Установлено, что энергии активации реакции карбоксиметилирования ХЦ, ПЦ и МКЦ в твердой фазе равняются 31118, 15722, 19753 Дж/моль и в среде этилового спирта – 59948, 23680, 26153 Дж/моль соответственно.

Установлено, что применение разработанного способа очистки более эффективно и менее трудоемко, так как процесс очистки протекает значительно быстрее по сравнению с другими способами.

На основе полученных результатов разработаны технологии производства низковязкой технической и очищенной КМЦ и внедрены на базе ООО «Promxim Imprex» с мощностью 400 тонн в год.

Исследовано применение низковязкой, высокоочищенной КМЦ в производстве фармацевтических препаратов и медицинских изделий. При этом для получения ряд лекарственных средств в качестве полимерной матрицы были использованы образцы низковязкой, высокоочищенной КМЦ, полученные усовершенствованным и новым способом.

Краткая информация о результатах исследования:

Установлены корреляционные зависимости между условиями реакции карбоксиметилирования целлюлозосодержащего сырья различными способами;

Изучены кинетические зависимости скорости реакции карбоксиметилирования и изменения содержания основного вещества при очистке технических образцов КМЦ;

Разработаны технологии производства низковязкой технической КМЦ, а также разработана технология производства усовершенствованного и нового способа получения очищенной КМЦ, которая внедрена на базе ООО «Promxim Imprex» с мощностью 400 тонн в год;

Изучена возможность использования низковязких высокоочищенных образцов КМЦ в получении фармацевтических препаратов, где в качестве полимеров-носителей и пролонгаторов использована очищенная КМЦ.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ АО «ШУБАРКОЛЬКОМИР»

**Кайнарбаева Ж. Н., Еспенбетов А.А., Усков Г.А., Кадирбеков К.А.,  
Тусупкалиев Е.А., Оралбаев Н.**

*г. Алматы, АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова»*

e-mail: [zhaniya.kn@gmail.com](mailto:zhaniya.kn@gmail.com)

В данной работе объектом исследования явилась среднетемпературная каменноугольная смола (КУС) АО «ШубаркольКомир». Проведены газовые хромато-масс-спектрометрические исследования дистилляционных фракций КУС (до 170°C (легкая, выход - 3,6 %), 170-230°C (фенольно-нафталиновая, выход – 18,4 %) и 230-280°C (поглотительная, выход - 19,3 %)). Кроме того, выделена антраценовая фракция (280-360°C, выход - 17,2 %) и Пек (до 405°C (в жидкой фазе), выход – 36,5 %)). Потери составили 5,0 %. В таблице приведены данные по составу фракций. На основании проведенных исследований установлено, что все фракции и ПЕК имеют схожие составы и содержат в себе в разных соотношениях фенол и его алкилзамещенные производные, нафталин и его алкилзамещенные производные (за исключением легкой фракции), алифатические и алкеновые углеводороды, бициклические углеводороды ароматического и полуароматического характера (производные индана и индена).

Таблица – Компонентный состав по данным газовой хромато-масс-спектрометрии

Соединение	Содержание по фракциям с Т.кип. °С, масс %		
	до 170	170-230	230-280
<b>Производные бензола</b>			
Толуол	2,87		
п-Ксилол	4,99		
м-Ксилол	2,53		
1-Этил-3-метилбензол	3,21		
1-Этил-2-метилбензол	2,37		
1,3,5-Триметилбензол	2,22		
1,2,3-Триметилбензол,	5,37		
1,4-Диэтилбензол	2,22		
1-Этинил-3-этилбензол	1,90		
1-Этинил-4-этилбензол	3,31		
1,3-Диэтил-5-метилбензол		1,03	
4,5-Диметил-1,3-диоксибензол			2,44
4-Этил-1,3-диоксибензол			3,67
2,4,6-Триметилбензальдегид			2,06
3-Изопропилбенз-альдегид			2,78
1-(1-Бутенил)-4-метоксибензол			2,44
1,3,5-Триэтилбензол			1,69
Общее содержание	30,99	1,03	15,08
<b>Производные фенола</b>			
Фенол	8,27	10,66	
2-Метилфенол	7,18	7,73	1,84
4-Метилфенол	10,30	15,71	5,81
2,6-Диметилфенол	2,40	1,72	
2-Этилфенол	2,03	1,95	
3,5-Диметилфенол	5,55	7,16	

**«СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУКИ О ПОЛИМЕРАХ»**

3-Этилфенол	2,23	1,58	5,01
4-Этилфенол		7,95	
3,4-Диметилфенол		0,80	1,36
2,4,6-Триметилфенол	1,84	0,78	1,46
2-(1-Метилэтил)фенол	1,49	1,34	
2-Метил-5-(1-метилэтил)фенол			1,99
1-Этил-2-метилфенол		1,34	1,86
3-Этил-5-метилфенол		3,04	2,63
2-Пропилфенол		3,09	4,30
2-Метил-4-пропилфенол			
3,4-Диэтилфенол		0,81	
2-Метокси-3-метилфенол			1,74
2,3,6-Триметилфенол		0,75	
2,7-Диметилфенол		1,83	
2-Этил-6-метилфенол	2,09		
Общее содержание	43,38	68,24	28,00
<b>Насыщенные и ненасыщенные углеводороды</b>			
Ундекан	3,59		
1-Додецен	1,78		
Додекан	4,68	3,92	
Тридекан	2,69	2,81	
1-Тетрадецен		0,71	
Тетрадекан	2,13	3,37	
1-Пентадецен		0,75	
Пентадекан		2,61	3,16
Гексадекан		0,76	2,76
Гептадекан			1,89
Октадекан			2,01
Нонадекан			1,14
Эйкозан			1,42
Общее содержание	14,87	14,93	12,38
<b>Производные нафталина</b>			
Нафталин	2,87	2,26	1,46
1-Метилнафталин		2,86	4,15
2-Метилнафталин		4,16	4,75
1-Этилнафталин			1,29
1,6-Диметилнафталин		0,99	4,54
2,7-Диметилнафталин		0,75	3,01
Нафтол-1			1,99
2,3,6-Триметилнафталин			3,48
1,6,7-Триметилнафталин			2,16
1,6-Диметил-4-(метилэтил)нафталин			2,71
Аценафтен			2,23
Общее содержание	2,87	11,02	31,77
<b>Производные индана и индена</b>			
Индан	3,44		
1Н-Инден	2,09		
2,3-Диметил-1Н-инден	2,37		
2,3-Дигидро-4-метил-1Н-инден		0,69	
2,3-Дигидро-2,2-диметил-1Н-		0,78	

инден			
2,3-Дигидро-1,1,3-триметил-1Н-инден		0,71	
2,3-Дигидро-3,3,5,6-тетраметил-1Н-инден		0,83	
2,3-Дигидро-3,3,5,6-тетраметил-1Н-инден-4-он			3,20
2,3-Дигидро-1Н-инденол-5			1,42
6-Метил--4-оксииндан			1,66
Общее содержание	7,90	3,01	6,28
<b>Прочие соединения</b>			
1-(4-Этилфенил)этанон		0,72	
1-(3,4-Диметилфенил)этанон		1,05	
7-Изопропенил-бицикло[4,2,1]нона-2,4,7-триен			1,97
1,7,7-Триметил-2-винилбицикло[2.2.1]гептене-2			1,78
Флуоренол-9			1,17
4-Метилдибензофуран			1,59
Общее содержание		1,78	6,51

Наличие фенола и его алкилпроизводных в высококипящих фракциях, превышающих по температурам температуры кипения индивидуальных соединений, свидетельствуют, что многокомпонентность состава КУС значительно влияет на концентрирование индивидуальных компонентов в отдельных фракциях. Это обстоятельство связано с образованием азеотропных смесей и комплексов в составе КУС. В связи с чем примеси фенола и нафталина появляются в бензольной фракции, а нафталин содержится в фенольной фракции и др. Примечательно, что в составах исследованных фракций отсутствуют фактически серу-, азот- и кислородсодержащие соединения, присутствие которых наблюдается в разных по природе КУС и находится в антраценовой фракции и пеке.

Полученные данные о групповых и индивидуальных составах фракций КУС подтверждают необходимость их использования в качестве сырьевого источника получения ценных ароматических углеводородов, их смесей и товарных продуктов на их основе при получении красителей, лаков, удобрений, взрывчатых и фармацевтических веществ, пластических масс, пропитывающих и связывающих пеков.

**ЛИНЕЙНЫЕ И ПЕРЕГРУППИРОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ  
НИТРОБЕНЗОЛСУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЯ  
β-АМИНОПРОПИОАМИДОКСИМОВ, ОБЛАДАЮЩИЕ  
ПРОТИВОДИАБЕТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ\***

Каюкова Л.А.<sup>1</sup>, Вологжанина А.В.<sup>2</sup>, Байтурсынова Г.П.<sup>1</sup>, Ергалиева Э.М.<sup>1</sup>,  
Шульгау З.Т.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> г. Алматы, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», e-mail: [lkayukova@mail.ru](mailto:lkayukova@mail.ru);

<sup>2</sup> г. Москва, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, e-mail:  
[vologzhanina@mail.ru](mailto:vologzhanina@mail.ru);

<sup>3</sup> г. Нур-Султан, РГП «Национальный центр биотехнологий» МЗ РК,  
e-mail: [shulgau@biocenter.kz](mailto:shulgau@biocenter.kz)

Гетероциклические соединения представляют большой интерес для химиков, работающих в области медицинской химии. Среди новых препаратов, одобренных FDA в 2021 году, почти 50% составляют вещества с азотсодержащими гетероциклами [1].

Спиропиразолины со спироциклическим гидразиновым фрагментом, представляют собой жесткие асимметричные гетероциклические структуры с центрами хиральности: атомами углерода C-5 в наиболее изученных 1,2-дiazоспиро- и 2,3-дiazоспиропиразолинах или аммонийным атомом азота N(+)-5 в 1,5-дiazоспиропиразолиновых системах (рисунок 1). Эти соединения обладают большим синтетическим и исследовательским потенциалом благодаря возможности способов синтеза, изучения энантиомерного преимущества, региоизомерного состава, реакционной способности, таутомерных превращений. В основном 1,2- и 2,3-спиро-1-пиразолины существуют в виде спиро-2-пиразолинов ( $\Delta 2$ -изомеры) [2]; хотя в растворах они обнаруживают равновесие иминной и енаминной форм [3]. Как известно, соли спиропиразолиния с 1,5-дiazоспиро-1-ен-5-им фрагментом, полученные нами гидролизом 3-( $\beta$ -гетероамино)этил-5-арил-1,2,4-оксадиазолов и арилсульфохлорированием  $\beta$ -аминопропиоамидоксимов, в стандартных условиях существует в виде  $\Delta 2$ -изомера [4].

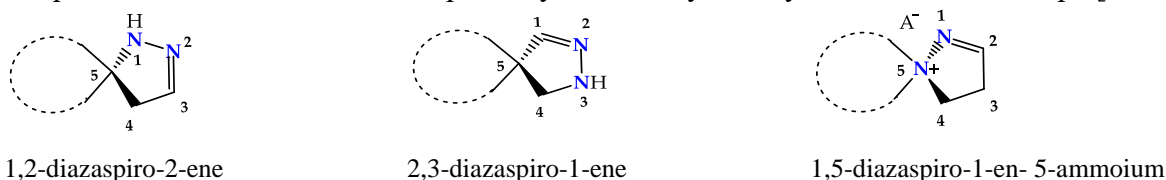


Рисунок 1 – Структурные изомеры спиропиразолинов.

Взаимодействие  $\beta$ -аминопропиоамидоксимов (**1–5**) с *орто*-, *пара*-нитробензолсульфохлоридами в  $\text{CHCl}_3$  проводили при комнатной температуре и нагревании реакционной смеси до температуры кипения растворителя. Изменение электронных свойств сульфохлорирующего агента – переход от тозилхлорида к *орто*-, *пара*-нитробензолсульфохламам приводит к увеличению времени реакции при к.т. от 15–20 ч при тозилровании [5] до 38–120 ч при *пара*-бензолсульфохлорировании и до 25–104 ч при *орто*-бензолсульфохлорировании. Нагревание реакционной смеси до температуры кипения  $\text{CHCl}_3$  сокращает время реакции до 19–36 ч и до 24 ч для *пара*- и *орто*-нитробензолсульфохлорирования, соответственно. Завершение арилсульфохлорирования  $\beta$ -аминопропиоамидоксимов и строение выделенных продуктов (**6–14**) подтверждено физико-химическими данными (ТСХ, элементным анализом, т.пл.), а также их ИК и ЯМР ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) спектрами и рентгеноструктурными данными.

В случае нитробензолсульфохлорирования  $\beta$ -аминопропиоамидоксимов с шестичленными гетероциклами в  $\beta$ -положении (**1–4**) основными продуктами были нитробензолсульфонаты спиропиразолиновых соединений **6–12**, **13a**, и **14**; однако, когда субстратом был  $\beta$ -(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксим (**5**) единственным продуктом *пара*-нитробензолсульфохлорирования является продукт по атому кислорода амидоксима (схема).

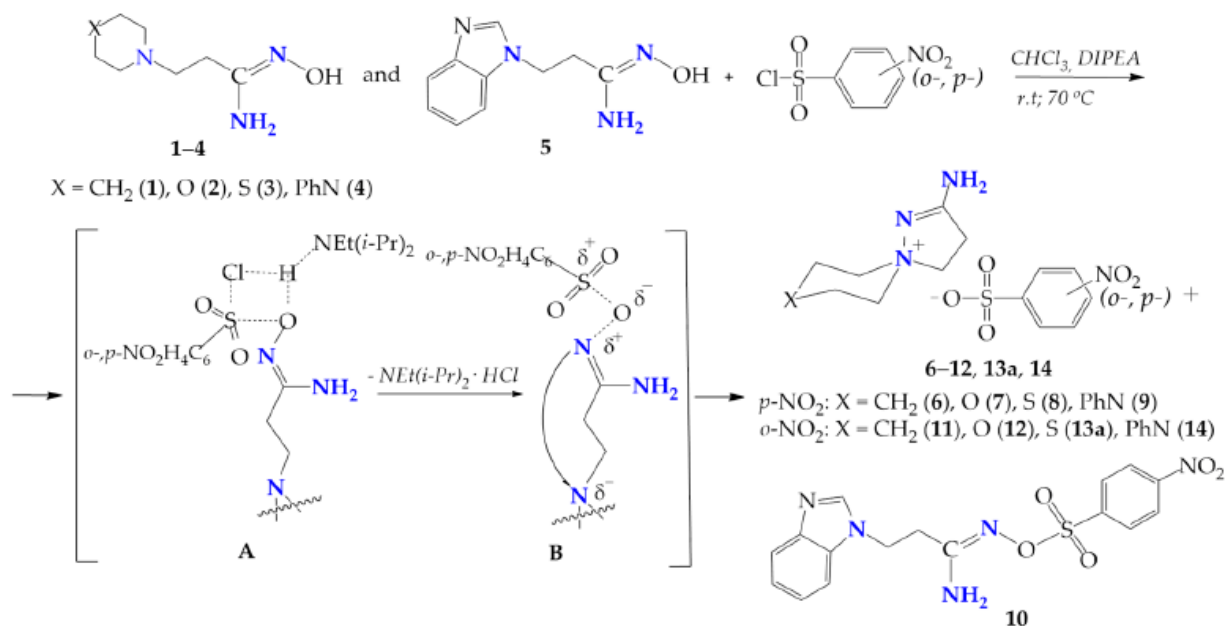


Схема – Нитробензолсульфохлорирование β-аминопропиоамидоксимов.

Предполагается, что в случае нитробензолсульфохлорирования β-аминопропиоамидоксимов **1–4**, в качестве промежуточных продуктов образуются О-нитробензолсульфонаты β-пропиоамидоксимов **В**, которые из-за термодинамического преимущества арилсульфонатов 2-аминоспиропиразолиниевых соединений по сравнению с продуктами О-арилсульфохлорирования β-пропиоамидоксимов [6], перегруппировывается в нитробензолсульфонаты 2-аминоспиропиразолиниевых соединений **6–12, 13a, 14**. Лишь в случае производного бензимидазола интермедиат **В** остается стабильным и дает О-*пара*-нитробензолсульфонат **10**.

Кроме того, *орто*-нитробензолсульфохлорирование β-(тиоморфолин-1-ил)пропиоамидоксима (**3**) при комнатной температуре дает смесь *орто*-нитробензолсульфоната и хлорида 2-аминоспиропиразолиламмония (**13a** и **13b**), а при проведении реакции при 70°C образуется только хлорид **13b** (рисунок 2).

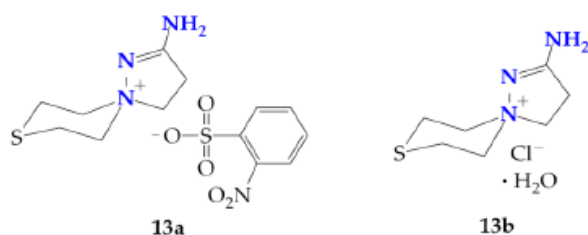


Рисунок 2 – Соли **13a** и **13b**, выделенные при *орто*-нитробензолнитробензолсульфохлорировании β-(тиоморфолин-1-ил)пропиоамидоксима (**3**)

Очевидно, в этом случае *орто*-нитрофенилсульфонат-анион в первично образовавшемся *орто*-нитрофенилсульфонате 2-амино-1,5-дiazаспиро[4.5]дец-1-ен-5-ия (**13a**) был заменен на хлорид-анион из DIPEA·HCl, высвобождая *орто*-нитробензолсульфовую кислоту и **13b**. Стехиометрия реакции не предусматривает образования гидрата. Мы полагаем, что получение гидрата **13b** можно объяснить длительным контактом маточного раствора при получении монокристаллов продукта *орто*-нитрофенилсульфохлорирования амидоксима **3** с атмосферной влагой.

Данные РСА показывают, что конформации катионов в спиропиразолиниевых соединениях соответствуют разному взаимному расположению шестичленных и



пятичленных колец и, в общем случае, подразделяются на три группы: (а) **7** (оранжевый), **11** (красный), **13a** (фиолетовый); (б) **6** (зеленый), **12** (синий) и **13b** (черный); (с) **9** (серый) и **14** (голубой) (рисунок 3). Группа **b** представляет собой первый пример инвертированной конформации кресла шестичленного гетероцикла, зафиксированного методом РСА.

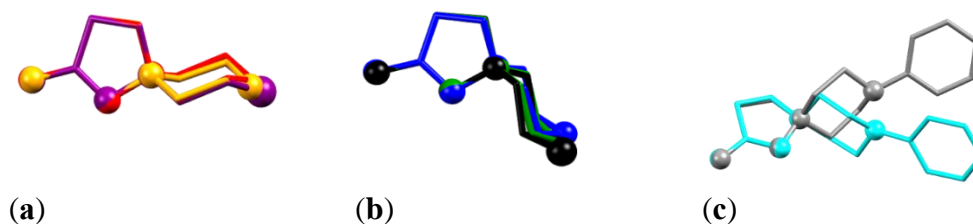


Рисунок 3 – Взаимное расположение конформаций пиразолиниевых и шестичленных гетероциклов в 2-аминоспиропиразолиниевых соединениях **6–12**, **13a**, **13b**, **14**

Определена *in vitro*  $\alpha$ -глюкозидазная и  $\alpha$ -амилазная противодиабетическая активность соединений **6–12**, **13a**, **13b**, **14**; препаратом сравнения была акарбоза. Все тестированные соединения проявили среднюю  $\alpha$ -амилазную активность со значениями активности, меньшими, чем активность акарбозы. В отношении  $\alpha$ -глюкозидазы продукты *para*-нитрофенилсульфохлорирования **8** и **10** показали высокую ингибирующую активность (61.0% and 67.1%); тогда как соединения **7** and **9** показали среднюю ингибиторную активность в 36.5% и 48.1%. Препарат сравнения акарбоза проявил стандартную ингибирующую активность 58.9% и 50.3% в отношении  $\alpha$ -глюкозидазы и  $\alpha$ -амилазы, соответственно.

*Работа выполнена по гранту от КН МНВО с ИРН AP14870011.*

#### Литература:

1. de la Torre, B.G.; Albericio, F. The Pharmaceutical Industry in 2021. An Analysis of FDA Drug Approvals from the Perspective of Molecules. *Molecules* **2022**, *27*, 1075. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27031075>
2. Lévai, A.; Simon, A.; Jenei, A.; Kálmán, G.; Jek'o, J.; Tóth, G. Synthesis of spiro-1-pyrazolines by the reaction of exocyclic  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -unsaturated ketones with diazomethane. *Arkivoc* **2009**, *12*, 161–172. DOI: <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0010.c14>
3. Dadiboyena, S.; Valente, E.J.; Hamme, A.T., II. Synthesis and Tautomerism of Spiro-Pyrazolines. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *5514*, 2208–2211. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.02.052>
4. Kayukova, L.A.; Vologzhanina, A.V.; Ergaliyeva, E.M. Spiropyrazolinium compounds as a result of  $\beta$ -aminopropioamidoximes intramolecular rearrangements (Monograph). *Daryn, Kazakhstan, Almaty*, **2022**; 156 p. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-ebook>.
5. Kayukova, L.A.; Baitursynova, G.P.; Yergaliyeva, E.M.; Zhaksylyk, B.A.; Yelibayeva, N.S.; Kurmangaliyeva, A.B. Arylsulphonates of spiropyrazolines and O-tosilate  $\beta$ -(benzimidazol-1-yl)propioamidoxime as the products of  $\beta$ -aminopropioamidoximes tosylation. *Chem. J. Kaz.* **2021**, *2*, 22–32. DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.25>
6. Yergaliyeva, E.M.; Kayukova, L.A.; Bazhykova, K.B.; Gubenko, M.A.; Langer, P. Computational studies of the products of tosylation and *para*-nitrobenzenesulfochlorination. *J. Struct. Chem.* **2021**, *62*, 1969–1975. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0022476621120167>

\* Содержание тезиса основано на опубликованной статье: Kayukova, L.; Vologzhanina, A.; Dorovatovskii, P.; Baitursynova, G.; Yergaliyeva, E.; Kurmangaliyeva, A.; Shulgau, Z.; Adekenov, S.; Shaimerdenova, Z.; Akatan, K. Reaction Products of  $\beta$ -Aminopropioamidoximes Nitrobenzenesulfochlorination: Linear and Rearranged to Spiropyrazolinium Salts with Antidiabetic Activity. *Molecules* **2022**, *27*, 2181. DOI: [10.3390/molecules27072181](https://doi.org/10.3390/molecules27072181)

## БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СОКРИСТАЛЛИЗАТНЫХ АКРИЛАМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (III)

Кугабаева Г.Д.<sup>1,2</sup>, Голубева Н.Д.<sup>1</sup>, Кыдралиева К.А.<sup>2</sup>, Джардималиева Г.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Черноголовка, ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук

<sup>2</sup>Москва, ФГБОУ ВО “Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)”

[kugabaeva@icp.ac.ru](mailto:kugabaeva@icp.ac.ru)

Материалы, содержащие магнитные наночастицы являются важной основой при разработке современных технических приложений, таких как: носители магнитной записи высокой плотности, катализаторы, контрастные агенты, гипертермия и системы доставки лекарств в биомедицине. Среди этих наноматериалов биметаллические наночастицы Fe-Co и Fe-Ni особенно интересны, благодаря их многообещающим магнитным свойствам, которыми можно управлять в зависимости от метода их получения, состава и соотношения компонентов в системе. Особый интерес, в том числе, и для каталитических целей, представляют элемент-допированные наноконпозиты, в частности, N-допированные металл-углеродные наноконпозиты. Разработка биметаллических наночастиц рассматриваемого типа имеет общее значение для создания эффективных гетерогенных катализаторов.

Нами предложен оригинальный метод получения металл/N-допированных углеродных наноконпозитов посредством сопряженного процесса фронтальной полимеризации и контролируемого термолиза акриламидных комплексов нитратов металлов [1-3]. В настоящей работе развит оригинальный подход получения FeCo- и FeNi/N-допированных углеродных наноконпозитов, заключающийся в твердофазной полимеризации молекулярных сокристаллизатных акриламидных комплексов и последующего контролируемого термолиза формирующихся металлополимеров в условиях самогенерируемой атмосферы и в изотермическом режиме при 400-700 °С. Подробно изучены структурные характеристики получаемых наноконпозитов методами рентгенофазового анализа (РФА), электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и термического анализа. Анализируются магнитные и каталитические свойства полученных наноконпозитов.

### **Благодарности:**

*Работа выполнена в соответствии с государственными заданиями, № государственной регистрации АААА-А19-119032690060-9.*

### **Литература:**

1. Dzhardimalieva, Gulzhian I.; Uflyand, Igor E. Conjugated Thermolysis of Metal-Containing Monomers: Toward Core-Shell Nanostructured Advanced Materials. J. Inorg. Organometal. Polym. Mater. 2020. Vol. 30. N 1. P. 88-110.
2. Lava Kumar Gupta, Kuldeep Kumar, Samiksha Sikarwar, B. C. Yadav, Nina D. Golubeva, Vitaly A. Shershnev, Gulzhian I. Dzhardimalieva, Shripal. Frontal polymerization synthesis of scandium polyacrylamide nanomaterial and its application in humidity testing. Colloid and Polymer Science. 2022. Vol. 300. N 3. P. 191-202.
3. Priyanka Chaudhary, Dheeraj Kumar Maurya, Samiksha Sikarwar, B.C. Yadav, G.I. Dzhardimalieva, Rajiv Prakash. Development of nanostructured nickel reinforced polyacrylamide via frontal polymerization for a reliable room temperature humidity sensor. Europ. Polym. J. 2019. Vol. 112. P. 161–169.

## ЭФФЕКТ МНОЖЕСТВЕННОЙ ЭКСИТОННОЙ ГЕНЕРАЦИИ В НАНОСТРУКТУРАХ

**Марасулов М.М., Тураева Н.Н., Нургалиев И.Н.**

*Ташкент, Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан,  
e-mail: [polymeruz@gmail.com](mailto:polymeruz@gmail.com)*

Множественная экситонная генерация (МЭГ) является одним из наноэффектов, когда при поглощении одного высокоэнергичного фотона рождаются несколько носителей заряда, и контролируемая размером запрещенная зона.

МЭГ при поглощении одиночного фотона потенциально может повысить предельную эффективность преобразования энергии выше 40%, то есть выше значения порога Шокли-Квизера (33%) [1]. Таким образом, максимальное термодинамическое значение эффективности конверсии по Шокли-Квизеру на одном солнце может быть резко увеличено до 65% для солнечного элемента с горячими носителями с полным их извлечением и до 46% для солнечного элемента с идеальным случаем эффекта МЭГ.

Экспериментальные наблюдения МЭГ были зарегистрированы во многих квантовых точках, как PbSe, PbS, PbTe, Si, CdSe, InAs. Можно сравнить значения эффективности генерации электронно-дырочной пары для объемных полупроводников и КТ на основе параметра  $\eta_{e-h}$ , который определяется как энергия запрещенной зоны, деленная на фактическую энергию создания электрон-дырочной пары,  $\eta_{e-h} = E_g/\varepsilon_{e-h}$ , и  $\eta_{e-h}$  меньше 1. Например, для объемного PbSe  $\eta_{e-h} = 0.2$ , а для PbSe КТ  $\eta_{e-h} = 0.4$  или для объемного Si  $\eta_{e-h} = 0.4$ , а для Si КТ  $\eta_{e-h} = 0.9$  [2]. Практически во всех случаях эффективность для КТ выше, чем для объемных полупроводников. В целом, два важных фактора эффекта МЭГ, пороговая энергия фотонов и энергия создания электронно-дырочной пары, в КТ меньше, чем в объемных аналогах, и они ответственны за усиление эффекта МЭГ в КТ.

В рамках статистической теории эффекта МЭГ, которая была разработана на основе подхода Ферми [3] к одновременному рождению мезонов при нуклеон-нуклеонном столкновении и базировалась на идее очень быстрого вовлечения в процесс передачи энергии фотона сразу нескольких электронов в валентной зоне из-за их сильной корреляции в квантовой точке. В связи с этим можно весьма достоверно рассчитывать не только среднюю множественность рожденных экситонов, но и распределение флуктуаций этой множественности. Отметим, что более последовательная статистико-гидродинамическая теория множественной генерации частиц была развита в работах Померанчука [4] и Ландау [5]. Однако, при соотношении энергии фотона и ширины запрещенной зоны, характерной для изучаемых нами систем, более приемлемым оказывается именно подход Ферми [3].

Идея применения статистического подхода Ферми [3] к эффекту МЭГ состоит в том, что относительную вероятность множественного рождения  $n$  частиц, определяемую на основе квантовой механики и равную

$$R_{\text{кс}}(n) = \frac{W_n}{\sum_n W_n}, \quad (1)$$

можно заменить на вероятность  $R_{\text{ст}}(n)$ , определяемую на основе статистической физики:

$$R_{\text{ст}}(n) = \frac{S_n}{\sum_n S_n} \quad (2)$$

Здесь 
$$W_n = \frac{2\pi}{\hbar} |M_n|^2 \prod_{i=1}^n \frac{\Omega d\vec{P}_i}{8\pi^3} \delta(E - \sum_i E_i) \quad (3)$$

квантовомеханическая вероятность рождения  $n$  частиц,  $M_n$  – соответствующий множественному переходу матричный элемент,  $\Omega$  – объем, где происходит рождение  $n$  частиц,  $E$  и  $E_i$  полная и парциальная энергия частиц.

Соответственно, для статистического веса образовавшихся  $n$  частиц в объеме  $\Omega$  имеем

$$S_n = \left( \frac{\Omega}{8\pi\hbar^3} \right)^n \frac{dQ}{dE} . \quad (4)$$

Здесь Q – объем импульсного пространства n частиц в состоянии с полной энергией E. Таким образом постулируется, что

$$R_{кв}(n) = R_{ст}(n) \quad (5)$$

и вся проблема сводится к нахождению производной dQ/dE.

Этот подход, поразительно оправдавший себя в физике высоких энергии (см. [3]), оказался весьма продуктивным и в физике МЭГ, что позволило согласовать теорию с экспериментом для различных материалов, размеров квантовых точек и энергии фотонов. Однако, при поглощения энергичного фотона в квантовой точке могут одновременно рождаться не только экситоны, но и фононы. Последнее обстоятельство требует более точного расчета S(n), нежели в [6].

Обобщая алгоритм расчета S, разработанный Ферми [3], и учтя одновременное рождение трех типов частиц (n/2 электронов, n/2 дырок и p фононов) с различными законами дисперсии ( $\varepsilon_e = P_e^2 / 2m_e$ ),  $\varepsilon_h = P_h^2 / 2m_h$ ,  $\varepsilon_{ph} = C_s P_{ph}$ , где  $C_s$  – скорость звука,  $P_e$ ,  $P_h$ ,  $P_{ph}$  – импульсы электрона, дырки и фонона соответственно) для статистического веса получим новое выражение (по сравнению с [7]):

$$S(n, p) = \frac{(m_0)^{3n} (f_e f_n)^{\frac{3}{4}n} \Omega^{\frac{n+1}{2}}}{2^{\frac{3n}{2}} \pi^{\frac{n}{2} + \frac{2}{3}} \hbar^{\frac{3n}{2} + 1} C_s^{\frac{-3n}{2} + 1} (3S + \frac{3n}{2} - 1)!} \left[ \frac{\Omega^{\frac{1}{3}} (h\nu - n\tilde{E}_g)}{\pi^{\frac{2}{3}} \hbar C_s} \right]^{3S + \frac{3}{2}n + 1} ! \quad (6)$$

На основе (6) легко подсчитывается средняя множественность генерированных электронов, дырок и фононов:

$$\bar{n}_e = \bar{n}_h = \langle N_{ex} \rangle ; \quad (7)$$

$$\bar{n}_e = \bar{n}_h = \sum_{n,p} n S(n, p) / 2 \sum_{n,p} S(n, p) \quad (8)$$

$$\bar{n}_{ph} = \sum_{n,p} p S(n, p) / \sum_{n,p} S(n, p) \quad (9)$$

Используя данные о размерах квантовой точки и энергиях фотона, для квантовых точек из PbSe, где наблюдался эффект МЭГ [6], можно построить графики распределений экситонов R(n). Можно легко показать, что основной критерий распределения флуктуаций по Пуассону {  $n^2 = (\bar{n})^2 + \bar{n}$  } в трактовке МЭГ по статистической теории (формула 6) не выполняется.

На сегодняшний день множественные носители (МН) наиболее широко исследованы для сферических полупроводниковых нанокристаллов (НК) или квантовых точек (КТ).

Другим потенциально интересным классом НК материалов являются удлиненные наночастицы или наностержни (НС), квазиодномерные (1D) наноструктуры, в которых усиленные кулоновские взаимодействия между носителями могут привести к повышению эффективности МН. Дальнейшее улучшение эффективности может быть связано с пониженной симметрией в этих структурах, что повысит количество мультиэкситонных состояний, доступных через процесс МН. Использование НС также может позволить уменьшить многоэкситонные потери на оже-рекомбинацию, поскольку за счет удлинения частицы можно снизить эффективную плотность зарядов (и, следовательно, скорость оже-распада) при одновременном сохранении значительной степени пространственного ограничения, т.е. контролируется, в первую очередь, размером поперечного сечения НС.

Тот факт, что формула (6) для вероятности генерации экситонов включает несколько факторов, зависящих от радиуса КТ (т.е.  $m(R_0)$ ,  $\Omega(R_0)$  и  $E_g(R_0)$ ) позволяет найти оптимальное значение  $R_0$ , которое максимизирует квантовую эффективность эффекта МЭГ. Для этого достаточно найти экстремум  $\ln S(n)$ .

С учетом следующих размерных зависимостей:

$$m \approx \frac{m_0}{5} \left[ 1 + \frac{4}{5} \chi^2 \left( \frac{a^2}{R_0^2} \right) \right] \quad E_g = E_g^0 + \frac{\hbar^2 \chi^2}{2m_0 a^2} \left( \frac{a^2}{R_0^2} \right) \quad (10)$$

$$\Omega = \frac{4\pi}{3} a^3 \left( \frac{R_0^3}{a^3} \right)$$

Мы находим:

$$\ln S(n = const. + \frac{3n}{2} \ln \left[ 1 + \frac{4}{5} \chi^2 \left( \frac{a^2}{R_0^2} \right) \right] + 3n \ln R_0 + \left( \frac{3n}{2} - 1 \right) \ln \left[ 1 - \frac{n}{2} \frac{E_g^0 + \frac{\hbar^2 \chi^2}{2m_0 a^2} \left( \frac{a^2}{R_0^2} \right)}{h\nu} \right] \quad (11)$$

Условие  $\frac{d \ln(S(n))}{d R_0} = 0$  дает в первом приближении следующее значение для оптимизированного размера КТ:

$$R_0^{opt} = a \chi \left( 1 - \frac{5}{24} \left( \frac{3}{2} n - 1 \right) n \frac{1}{h\nu} \frac{\hbar^2}{2m_0 a^2} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Из формулы (12) видно, что  $R_0^{opt}$  возрастает с ростом энергии фотона. Тип материала учитывается межатомным расстоянием  $a$ ; второе приближение дает нам зависимость  $R_0^{opt}$  от  $E_g^0$  и  $a$ . Таким образом, размерная зависимость вероятности генерации экситонов в КТ имеет вид кривой с максимумом при оптимизированном значении размера КТ.

Ферми статистическая модель представлена для объяснения эффекта размерности на МЭГ, установленного в экспериментах [8-9]. Согласно модели, высокий эффективный объем и большая кинетическая энергия электрон-дырочных пар из-за меньшего энергетического порога МЭГ в наностержнях приводят к более высоким квантовым выходам МЭГ по сравнению с таковыми в КТ, что находится в согласии с экспериментальными результатами. Модель может быть использована для оценки эффективности МЭГ в низкоразмерных наноструктурах при известных значениях энергетического порога фотонов МЭГ и энергии создания дополнительной электрон-дырочной пары.

#### **Литература:**

1. Shockley W., Queisse, H.J. Detailed balance limit of efficiency of p - n junction solar cells// J. Appl. Phys. 1961. - Vol. 32(3), - P. 510.
2. Beard M.C. Multiple Exciton Generation in Semiconducting Quantum Dots// The journal of Physical Chemistry Letters. 2011. - Vol. 2, - P. 1282-1288.
3. Fermi E. Nuclear physics// Progress of Theoretical Physics. 1950. -Vol. 5, - P. 570.
4. Померанчук И.Я. К теории образования многих частиц в одном акте// ДАН СССР 1951. -Vol. 78, - P. 889.
5. Ландау Л. Д. О множественном образовании частиц при столкновениях быстрых частиц// Изв. АН СССР Сер. физ. 1953. -Vol. 17, - P. 51.
6. Schaller R.D., Agranovich V.M., Klimov V.I. High-efficiency carrier multiplication through direct photogeneration of multi-excitons via virtual single-exciton states// Nature Physics. 2005. -Vol. 1, - P. 189-194.
7. Oksengendler B.L., Turaeva N.N., Rashidova S.S. Statistical theory of multiple exciton generation in quantum dot solar cells// Applied Solar Energy. 2009. -Vol. 45 (3), - P. 162-165.
8. Padilha L.A., Stewart J.T., Sandberg R.L., et al. Aspect ratio dependence of Auger recombination and carrier multiplication in PbSenanorods// Nano Lett. 2013. -Vol. 13, - P. 1092-1099.
9. Padilha L.A., Stewart J.T., Sandberg R.L., et al. Carrier multiplication in semiconductor nanocrystals: influence of size, shape, and composition// Accounts of Chemical Research. 2013. -Vol. 46 (6), - P. 1261-1269.

## СИНТЕЗ БИООРГАНИЧЕСКОГО СТИМУЛЯТОРА РОСТА РАСТЕНИЙ

Маркина<sup>1</sup> Д.Б., Шакибаева<sup>2</sup> Ж.М., Касен<sup>2</sup> Ж.Г., Муканова<sup>1</sup> М.С.

<sup>1</sup>Алматы, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», [chem\\_mukan@mail.ru](mailto:chem_mukan@mail.ru)

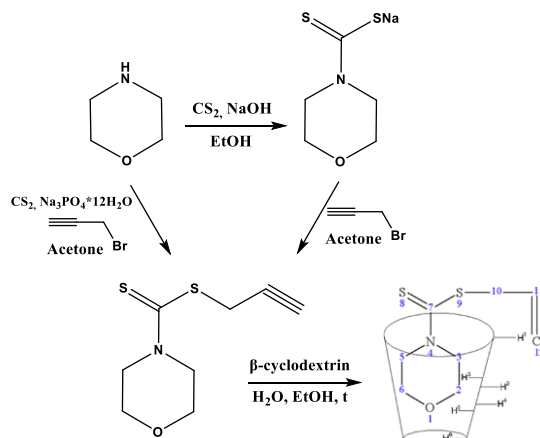
<sup>2</sup>Алматы, Назарбаев интеллектуальная школа химико-биологического направления

Одной из актуальных задач развития сельского хозяйства является повышение урожайности, качества зерна и устойчивости сельскохозяйственных культур к вредителям и болезням с помощью регуляторов роста растений (РРР) и других средств защиты растений – природных или синтетических низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ, которые при малых концентрациях дают существенные изменения в жизнедеятельности растений. Известно, что природные высокомолекулярные полисахариды (в частности, арабиногалактан, пектин и  $\beta$ -циклодекстрин) применяют в качестве биополимеров для сельского хозяйства.

Мы предлагаем использовать уникальные свойства циклодекстрина для получения более эффективного и экологически безопасного биологического отечественного стимулятора роста растений, который будет превосходить по показателям известные аналоги. В лаборатории химии физиологически активных соединений АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» на протяжении многих лет проводятся исследования по созданию новых высокоэффективных отечественных экологически безопасных биопрепаратов ростстимулирующего, гербицидного и фунгицидного действия для сельского хозяйства.

Нами синтезирован биокомплекс, структурный состав которого включает в себя полисахарид  $\beta$ -циклодекстрин, выступающий в роли матрицы-носителя, т.е. «молекулы хозяина» и включенного субстрата активного вещества – ацетиленового эфира дитиокарбамата морфолина, который является «молекулой гостем».

Синтез субстрата - пропаргилового эфира морфолиндитиокарбаминовой кислоты проводили двумя методами. Классической реакцией получения дитиокарбамата путем взаимодействия морфолина с сероуглеродом в присутствии щелочи, с последующим пропаргилрованием полученного дитиокарбамата натрия бромистым пропаргиллом и получением эфира S-проп-2-инил-морфолилдитиокарбамата с выходом 76 %.



Второй метод «one-pot» синтеза применен с целью оптимизации и экологичности процесса. Синтез пропаргилового эфира морфолиндитиокарбаминовой кислоты осуществляли трёхкомпонентной «one-pot» реакцией взаимодействия морфолина, сероуглерода и бромистого пропаргила в присутствии 12-водного фосфата натрия в среде ацетона при комнатной температуре. В результате получен S-проп-2-инил-морфолилдитиокарбамата с выходом 73%.

Получение биокомплекса включения проводили взаимодействием проп-2-инилморфолиндитиокарбамата с  $\beta$ -циклодекстрином в водно-спиртовой среде при температуре  $55^\circ\text{C}$  в течение 10 часов. Комплекс включения синтезирован с выходом 61%.

Структура промежуточных соединений и конечного продукта установлена с помощью

методов ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

Исследована ростстимулирующая активность биокомплекса включения проп-2-инилморфолиндитиокарбамата с  $\beta$ -циклодекстрином на семенах пшеницы. Способность комплекса включения к стимулированию роста пшеницы оценивали по энергии прорастания и лабораторной всхожести (рис.1), и по морфологическим характеристикам (рис. 2).

По полученным результатам показано, что наилучший результат в сравнении с контролем (вода) и известным аналогом (КН-2) комплекс включения проявил при концентрации 0,001%. Энергия прорастания и лабораторная всхожесть семян пшеницы составили 90 и 98%, соответственно. Хороший результат был достигнут и при концентрации 0,01% комплекса включения – 88%, 94%, соответственно (рис. 1):

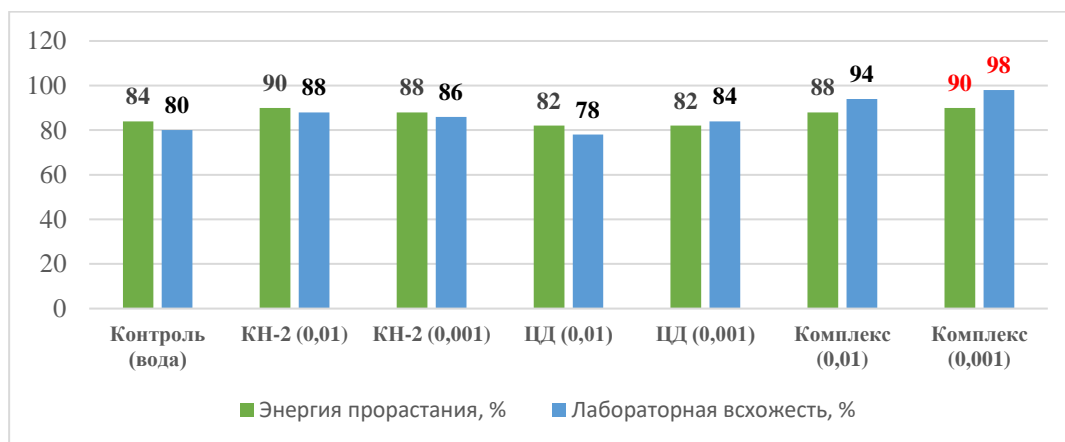


Рисунок 1 – Влияние изучаемых препаратов на всхожесть семян пшеницы на 3 и 7 сутки

Результаты измерений морфологических характеристик (рис. 2), таких как количество и длина корней, длина ростков показали, что препарат намного превзошел по показателям существующий аналог КН-2.

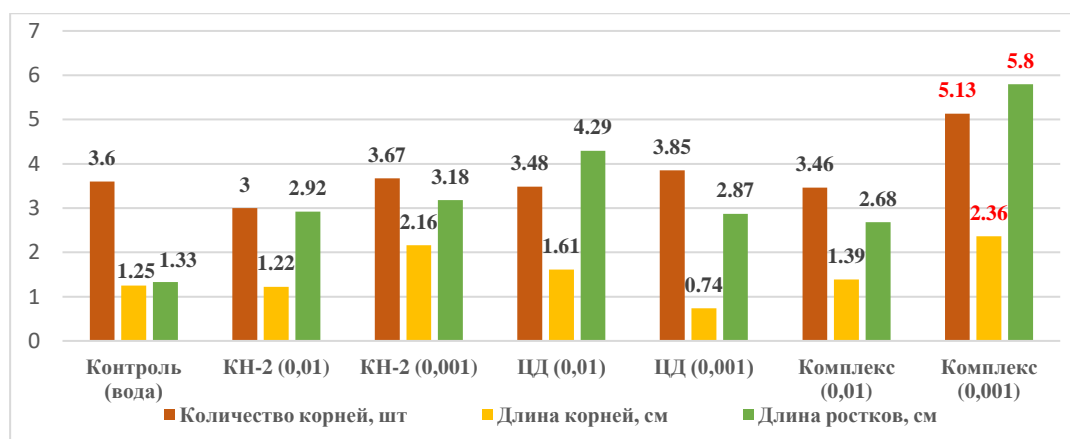


Рисунок 2 – Морфологическая характеристика проростков семян пшеницы

При обработке семян пшеницы раствором комплекса с концентрацией 0,001% среднее количество корней составило 5,13 шт. у одного семени, длина корней – 2,36 см, а длина ростка – 5,8 см, в то время как у аналога КН-2 при той же концентрации эти показатели составляют 3,67 шт., 2,16 см, 3,18 см, соответственно.

Таким образом, исходя из полученных результатов биоскрининга, можно сделать

заклучение, что комплекс включения проп-2-инилморфолиндитиокарбамата с  $\beta$ -циклодекстрином обладает высокой ростстимулирующей активностью при концентрации 0,001% на семенах пшеницы, значительно улучшает морфологические характеристики зерновой культуры, превосходит по всем параметрам известный аналог КН-2 и является более экологически безопасным в получении. Разработанный биоорганический стимулятор роста растений может быть рекомендован для использования в сельском хозяйстве с целью повышения урожайности и посевных качеств пшеницы.

*Работа выполнена в рамках программы целевого финансирования КН МНВО РК № BR18574042 «Инновационные методы синтеза и технологии получения функциональных неорганических и органических веществ и материалов из природного и техногенного сырья».*

## **CrNaFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> КҮРДЕЛІ ФЕРРИТІН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ФИЗИКА – ХИМИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ**

**Матаев М.М., Патрин Г.С., Мәдиярова А.М., Абдраймова М.Р.**

*Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы [mediyarova.altynai@mail.ru](mailto:mediyarova.altynai@mail.ru)*

*Мақалада алғаш рет жоғары температуралы Золь – Гель әдісі арқылы синтезделініп алынған CrNaFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> синтездеу, рентгенографиялық және электронды микроскопиялық зерттеу қарастырылған. Алғаш рет CrNaFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> құрамды ферритінің құрылысын рентгендік фазалық талдау және сканерлеуші электронды микроскоп әдістерімен зерттелді, сингония типі, элементар ұяшық параметрлері, рентгенографиялық және пикнометрлік тығыздықтары, элементтік талдаулары анықталды: CrNaFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> -  $a=5,0289$ ,  $b=5,0289$ ,  $c=13,6938$  Å,  $\rho_{\text{рентг.}}=5,327$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{пикн.}}=5,331$  г/см<sup>3</sup>. Бастапқы заттардың кристалдық ұяшық параметрлері мен алынған күрделі ферриттердің кристалдық ұяшық параметрлері арасындағы байланысына салыстырмалы талдау жүргізілді. Сканерлеуші электронды микроскоп арқылы CrNaFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> типті кристалиттің әр түрлі бөліктерінен микросынамалар алынып, кристалдардың элементтік құрамына талдау жасалынды, күрделі ферриттің беттік қабатының жалпы түрі көрсетілді. Нәтижесінде қосылыстың бір фазадан тұратындығы, құрылысының айқындылығы топография мен қосылыстың химиялық құрамымен анықталды. Нәтижесінде жаңа синтезделініп алынған күрделі ферриттер CrNaFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> формуласына сәйкес келетіні анықталды. Түзілген қосылыстардың бөліктері сәйкесінше көрсетілген өлшемге ие (200 нм, 20.0 нм және 5 нм, аралығында). Элементтік талдау нәтижелері қосылыстың құрамына сәйкес келетіндігін көрсетеді.*

**Түйін сөздер:** Золь – Гель әдісі; ферриттер; сингония; рентгенография; пикнометрлік тығыздық; элементарлы ұяшықтың параметрлері

### ***Кіріспе***

Магниттік материалдар, әсіресе наноөлшемді ферриттер, наноматериалдар бетінің көлемге қатынасы жоғары болғандықтан, олардың көлемдік аналогтарынан айырмашылығы физикалық, электрлік және магниттік қасиеттердің айтарлықтай өзгеруін көрсетеді. Феррит нанобөлшектері соңғы жылдары магниттік қасиеттері мен қолданудың кең ауқымына байланысты ғылыми және технологиялық маңызға ие болды [1]. Барлық магниттік материалдардың ішінде ферриттер ең пайдалы болып табылады, өйткені олар магниттік қасиеттерден басқа жақсы электр энергиясын тарату желілері болып табылады [2]. Олар жоғары жиілікті трансформаторлардың өзектерін, өзек антенналарын және радиожилік катушкаларын жасау үшін пайдаланылды [3-4]. Магнит өрісінің әсерінен өзгертілген электрлік поляризацияны немесе электр өрісінің әсерінен өзгертілген магниттелуді көрсететін мультиферроикалық материалдар жақында спинтроника, деректерді сақтау, датчиктер және т.б. сияқты жаңа көпфункционалды құрылғыларда әлеуетті қолданылуына байланысты үлкен қызығушылық тудырды [5].

Поликристалды ферриттер микротолқынды жиіліктерде кеңінен қолданылатын өте жақсы диэлектрлік материалдар болып табылады. Диэлектрлік қасиеттерді зерттеу локализацияланған электр зарядының тасымалдаушыларының сипаттамасы туралы құнды ақпарат береді және материалдағы диэлектрлік поляризация мен электр өткізгіштік



құбылысын түсіндіре алады. Осы материалдарды өндіруде қолданылатын эксперименттік әдістер алынған феррит нанобөлшектерінің қасиеттеріне қатты әсер етеді. Осы себепті нанобөлшектерді алу кезінде бірнеше әдістер қолданылды, мысалы, бірлескен тұндыру әдісі [6-7], золь-гель әдісі [8-10], гидротермиялық әдіс [11-12], микротолқынды агломерация әдісі [13], бүрку-айналдыру-жылыту-жабу әдісі [14] және автоматты түрде жағу әдісі [15]. Жоғарыда аталған барлық зерттеу әдістерінің ішінен Золь-Гель әдісі біртекті бөлшектерді алу арқылы наноферритті көлемдік масштабта синтездеудің қолайлы әдісі және нанобөлшектерді синтездеудің ең ыңғайлы әдісі болып табылады. Себебі бұл әдістің қарапайымдылығы, арзан прекурсорлары, қысқа уақытта күйдіру процесінің жүргізілуі, кристаллит мөлшерін жақсы бақылау және материалдардың басқа қасиеттері [26] болып табылады.

### ***Эксперименттік бөлім***

Күрделі аралас құрамды жаңа аралас ферритті синтездеудің тиімді жолы ретінде Золь - Гель әдісі қолданылды. Золь - Гель әдісімен алынған жаңа күрделі аралас ферриттің құрамын анықтау мақсатында рентгендік фазалық зерттеу, ал сандық және сапалық талдау жүргізу мақсатында сканерлеуші электронды микроскопта зерттеу жүргізілді.

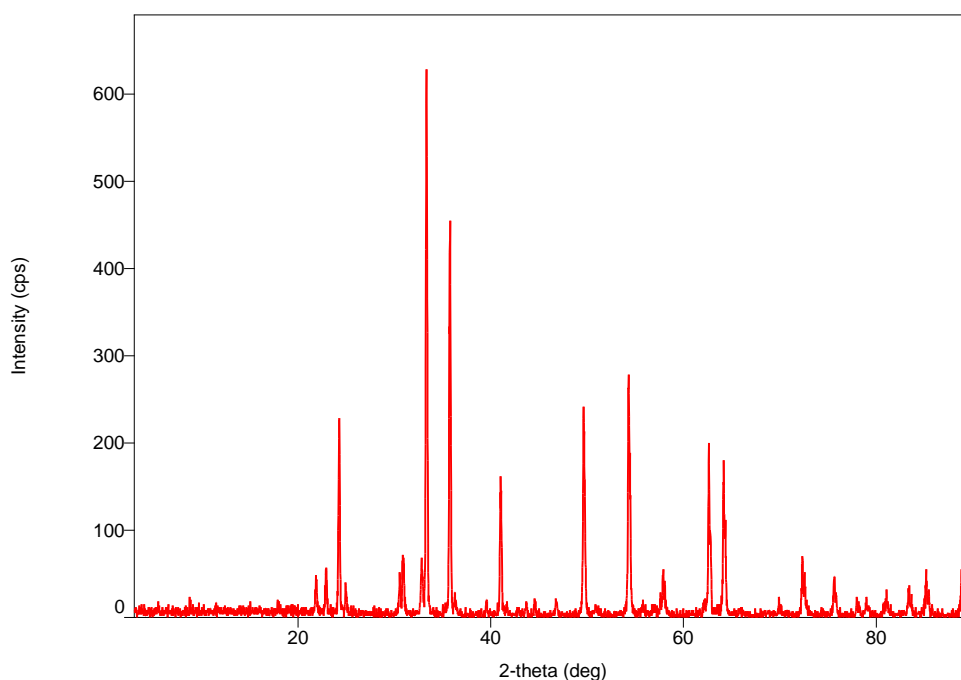
Рентгенофазалық талдау Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университетінде Miniflex/600 (Rigaku) дифрактометрінде жүргізілді. Талдау  $\text{CuK}\alpha$ -сәулесін пайдалау арқылы ( $U=30$  кВ,  $J=10$  мА, айналу жылдамдығы секундына 1000 импульс, уақыт тұрақтысы  $t=5$  сек.,  $2\theta$  бұрыштар интервалы 5 пен 900 аралығында болатын) фильтрмен сүзілген Miniflex 600 RIGAKU құрылғысында жүргізілді.

Элементтің таралу спектрі, сандық және сапалық талдау жүргізу, эменеттердің пайыздық құрамын зерттеу үшін сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) (APPLICATION Note командасы, Брукер, Германия) әдісімен зерттеу жүргізілді.

Бастапқы шикізат ретінде хром (III) оксиді («х.т.») маркалы, темір (III) оксиді («х.т.») маркалы және натрий конбанаты («х.т.») маркалы, дистилденген су қолданылды. Лимон қышқылы мен глицеринді тұндырғыш ретінде қолдану үлгілердің біртекті фаза түзуіне оң әсер етеді. Оксидтердің стехиометриялық мөлшері біртекті қоспа алғанға дейін ағат келісінде ұсақталып, араластырылды. Алынған қоспаға тазартылған су, глицерин және лимон қышқылы қосылды. Гельді алу үшін масса электр пешінде қыздырылды. Осыдан кейін түзілген гель муфель пешінде 600-1100°C температура аралығында сағатына 100°C жоғарылатумен бірнеше рет күйдіруге ұшырады. Күйдіру алты кезеңге бөлінді. Бірінші кезең – 600°C, екінші кезең – 700°C, үшінші кезең – 800°C, төртінші кезең – 900°C, бесінші кезең – 1000°C, алтыншы кезең – 1100°C, жалпы ұзақтығы – 39 сағат. Синтездеудің әр кезеңінен кейін аралық ұнтақтау жүргізілді [17].

### ***Нәтиже және талқылау***

Хромитті – ферритті РФТ әдісі барысында алғашқы бірінші сатысынан кейін түсірілген рентгенограммадан бастапқы компоненттердегі карбонаттың ыдырау процесінің аяқталмағанын және үлгі аморфты күйде, кристалдану процесі басталмағандығын, золь-гель реакциясы жүрмегендігі байқалды. Бірінші түсірілген рентгенограммадан кейін бастапқы компоненттердегі карбонаттың ыдырау процесінің аяқталуының және үлгі аморфты күйден кристалдану процесіне өту үшін золь-гельді реакцияның жүруін және синтез уақытын ұзарту қажеттігін көрсетті. Екінші және кейінгі сатыларда, 700-1100°C аралығында синтезделген аралас күрделі хромитті-ферриттерді рентгендік бақылау барысында үлгілерде аморфты күйдің төмендегенін, кристалдану процесінің толығымен жүру кезеңінде екендігі, золь-гель реакциясының жүру кинетикасы төмен екенін байқатты. Сонымен қатар, төменде көрсетілген дифрактограммадан үлгілердің аморфты күйден толығымен поликристалды күйге ауысқанын, дербес фазаның толығымен түзілгені дәлелденді.



1 сурет – CrNaFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> күрделі ферритінің рентгендік дифрактограммасы

Төменде рентгенографиялық анализ арқылы зерттелініп отырған күрделі ферритінің дифрактограммасын Ритвельд әдісімен индицирлеу нәтижелері келтірілген. Синтезделген поликристалды ұнтақтардың рентгенографиясы Ритвельд әдісімен индикацияланған. Ферриттің пикнометриялық тығыздығы әдіс бойынша анықталды [18]. Толуол мен тазартылған су индифферентті сұйықтық ретінде пайдаланылды. Композициялық материалдың тығыздығы 5 рет өлшенді және орташа мәндер есептелді.

1 кесте– Зерттелетін ферриттің бірлік ұяшық параметрлерінің мәндері

№	Қосылыстың атауы	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	V(Å <sup>3</sup> )
1	CrNaFe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,0289	5,0289	13,6938	90	90	120	299,91

2 кесте – Тор тұрақтылары

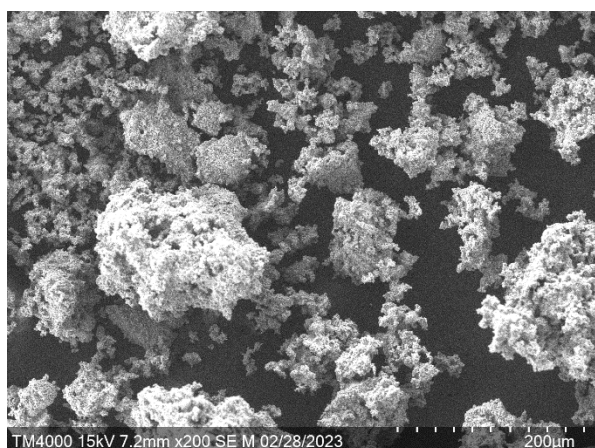
№	Қосылыстың атауы	Ұяшық түрі	Z	Рент.тығыздығы (g/cm <sup>3</sup> )	Пик.тығыздығы (g/cm <sup>3</sup> )*
1	CrNaFe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	гексагонал	6	5,327	5,331

Рентгендік фазалық талдау әдісімен CrNaFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> құрамындағы күрделі аралас феррит синтезінің температуралық режимі анықталды. Рентгенографиялық әдіспен сингония типі және бірлік ұяшықтардың параметрлері бөлінеді. Күрделі аралас феррит Кристал кубты сингонияда лизиске ұшырайтыны анықталды (1 кесте келтірілген), ферриттің рентгендік зерттеулерінің нәтижелерінің дұрыстығы рентгендік және пикнометриялық тығыздықтардың шамаларының сәйкестігімен расталды. Феррит рентгенограммасын индикациялау нәтижелері 2 кестеде келтірілген.

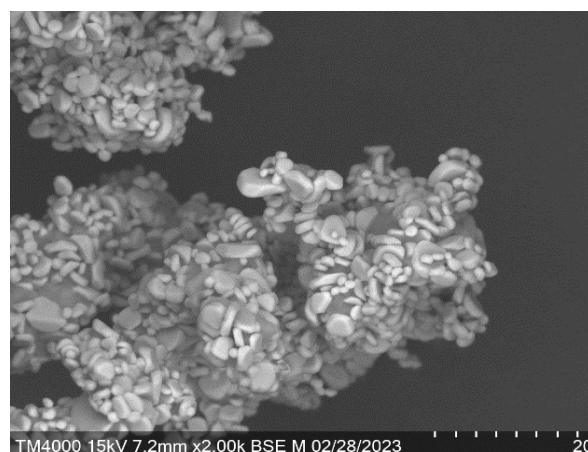
Сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) нысан бойынша бағытталған электронды сәулемен сканерлеу және электрондардың өзара әрекеттесуі нәтижесінде пайда болатын сигнал детекторын тіркеу арқылы нысанның үлкейтілген бейнесін алуға арналған. Зондтың кішкентай диаметрі, тіпті төмен үдеткіш кернеулер мен жоғары тоқтарда да, талданатын

аймақтың өлшемдері бірнеше ондаған нанометрмен үлгілерді элементтік талдауға мүмкіндік береді. Сәуленің тоқ детекторы микроскоптың бағанасында объективті линзаның саңылауынан төмен орналасқан, бұл талдау кезінде кез-келген уақытта сәуленің тоғын бақылауға болады.

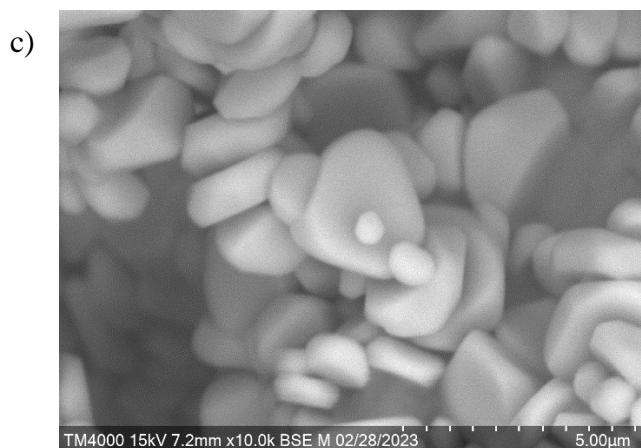
Золь-гель әдісімен синтезделіп алынған жаңа күрделі аралас феррит үлгілерінің беттік қабатының морфологиясын зерттеу үшін, электрлік дифракцияның суреті жарықтаушы микроқұрылымдарын сканерлейтін электрондық микроскопты қолдану арқылы зерттеу жүргізілді. Қосылыстың кескіндеуші электрондық микроскопта алынған электронды моносуреттері 2 а), б), с) – суреттерде келтірілген.



a)



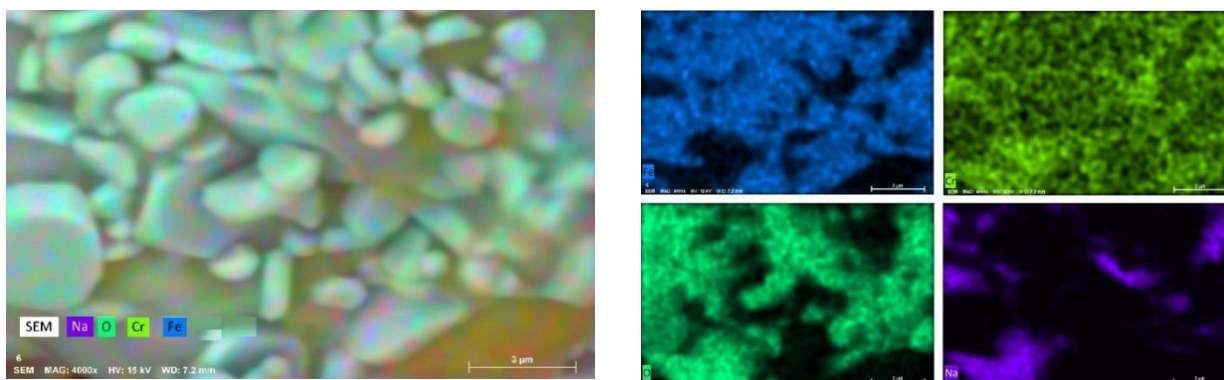
b)



c)

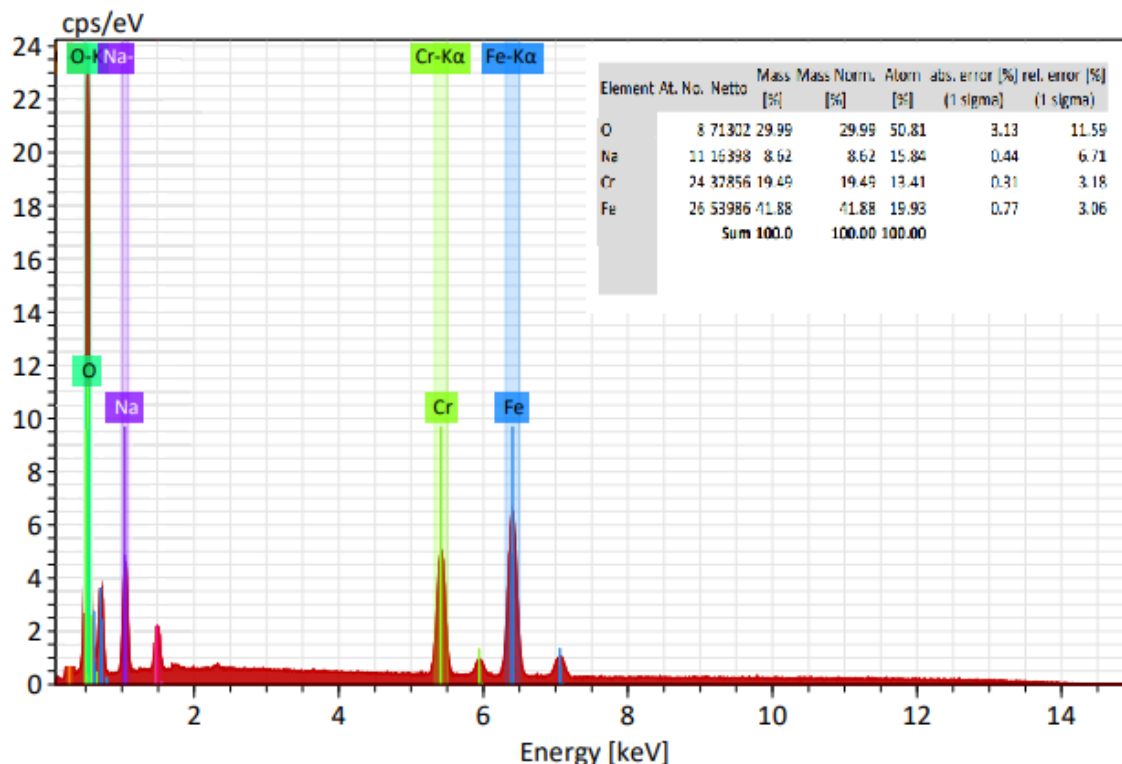
2 сурет–  $\text{CrNaFe}_2\text{O}_5$  жаңа аралас күрделі ферритің үш түрлі микрометр дәлдігімен өлшеген бейнесі

Жоғарыда келтірілген суреттерде 200  $\mu\text{m}$ , 20.0 $\mu\text{m}$  және 5  $\mu\text{m}$  есе үлкейтіліп түсірілген микро суреттердің нәтижелері көрсетілді, сонымен қатар, күрделі ферриттің беттік қабатының жалпы түрі көрсетілді. Нәтижесінде қосылыстың бір фазадан тұратындығы, құрылысының айқындылығы топография мен қосылыстың химиялық құрамымен анықталды.



3 сурет –  $\text{CrNaFe}_2\text{O}_5$  жаңа аралас күрделі ферриттің құрамындағы элементтердің таралу картасы (Cr, Fe, Na, O элементтерінің орналасу реті және картадағы түсі)

Элементтердің таралу картасы негізінде, кристалдану сипатын шешу негізінде микроқұрылысымен химиялық құрамы және хром, темір, натрий, оттегі атомдарының таралу аймақтары зерттелді. Сандық элементтік құрамды зерттеу нәтижесінде темір, хром, натрий металдары, оттегі атомдары  $3 \mu\text{m}$  аймақтарында (3 сурет) таралғанын тұжырымдауға болады. Кескіндеуші электронды микроскопта ұнтақ күйіндегі қатты заттардың наноөлшемдерін алуға болады.



4 сурет –  $\text{CrNaFe}_2\text{O}_5$  қосылысының спектр үлгілері. Элементтік талдау нәтижелері кіріктірілген

Элементтің таралу спектрі, сандық және сапалық талдау жүргізу, элементтердің пайыздық құрамын зерттеу үшін сканерлеуші электронды микроскоп әдісімен зерттеу

жүргізілді. Элементтік талдау нәтижелері қосылыстың құрамына сәйкес келетіндігін көрсетеді. Синтезделіп алынған жаңа аралас күрделі ферриттің спектр үлгілері және элементтік талдау нәтижелері 4 суретте көрсетілген.

#### **Қорытынды**

Зерттеу нәтижесін қорытындылай келе Золь – Гель әдісімен алғаш рет  $\text{CrNaFe}_2\text{O}_5$  құрамды жаңа аралас күрделі ферриті синтезделініп алынды. Алынған жаңа күрделі аралас ферриттің құрамын анықтау мақсатында рентгендік фазалық зерттеу, ал сандық және сапалық талдау жүргізу мақсатында сканерлеуші электронды микроскопта зерттеу жүргізілді.

Алғаш рет рентгенофазалық талдау әдісімен синтезделген күрделі аралас ферриттің элементар ұяшықтарының сингония типтері мен параметрлері анықталды.  $\text{CrLiFe}_2\text{O}_5$  (гексагональды,  $a=5,0289$ ,  $b=5,0289$ ,  $c=13,6938$  Å,  $Z=2$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=5,327$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=5,331$  г/см<sup>3</sup>); Рентгенографиялық зерттеу нәтижелері синтезделген қосылыс поликристалды екенін көрсетті. Кристаллохимиялық мәліметтердің дәлдігі рентген және пикнометрлік тығыздықтардың қанағаттанарлық сәйкестігімен дәлелденеді

Сканерлеуші электронды микроскоп арқылы  $\text{CrNaFe}_2\text{O}_5$  типті кристаллиттің әр түрлі бөліктерінен микросынамалар алынып, кристалдардың элементтік құрамына талдау жасалынды, күрделі ферриттің беттік қабатының жалпы түрі көрсетілді. Нәтижесінде қосылыстың бір фазадан тұратындығы, құрылысының айқындылығы топография мен қосылыстың химиялық құрамымен анықталды. Нәтижесінде жаңа синтезделініп алынған күрделі ферриттер  $\text{CrNaFe}_2\text{O}_5$  формуласына сәйкес келетіні анықталды. Түзілген қосылыстардың бөлшектері үлкен өлшемге ие (200 μm, 20.0 μm және 5 μm, аралығында). Элементтік талдау нәтижелері кесте түрінде ұсынылды.

#### **Пайдаланылған әдебиеттер:**

1. Modi, K.B., Gajera, J.D., Chhantbar, M.C., Saija, K.G., Baldha, G.J. and Joshi, H.H. (2003) Structural Properties of Magnesium and Aluminium Co-Substituted Lithium Ferrite. *Materials Letters*, 57, 4049-4053. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00263-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00263-5)
2. M. Lakshmi, K. Vijaya Kumar, K. Thyagarajan. An investigation of structural and magnetic properties of Cr–Zn ferrite nanoparticles prepared by a sol–gel process. *J Nanostruct Chem* (2015) 5:365–373. DOI 10.1007/s40097-015-0168-8
3. Ravi Kumar, G., Vijaya Kumar, K. and Venudhar, Y.C. (2012) Synthesis, Structural and Magnetic Properties of Copper Substituted Nickel Ferrites by Sol-Gel Method. *Materials Sciences and Applications*, 3, 87-91. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2012.32013>
4. Ghasemi, A., Ekhlasi, S. and Mousavinia, M. (2014) Effect of Cr and Al Substitution Cations on the Structural and Magnetic Properties of Ni<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>Fe<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>/2Al<sub>x</sub>/2O<sub>4</sub> Nanoparticles Synthesized Using the Sol-Gel Auto-Combustion Method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 354, 136-145. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.10.022>
5. Mataev M. M, Patrino G. S., Seitbekova K. Zh., Tursinova Zh. Y., M. R. Abdramova., Synthesis and Analysis of Chromium and Calcium Doped YMNO<sub>3</sub>// *Oriental journal of chemistry*, – India. 2019.- Vol. 35, No. (3). – P. 1162-1166.
6. Tirupanyam, B.V., Srinivas, Ch., Meena, S.S., Yusuf, S.M., Satish Kumar, A., Sastry, D.L. and Seshubai, V. (2015) Investigation of Structural and Magnetic Properties of Co-Precipitated Mn-Ni Ferrite Nanoparticles in the Presence of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 392, 101-106. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.05.010>
7. Dey, S., Dey, S.K., Majumder, S., Poddar, A., Dasgupta, P., Banerjee, S. and Kumar, S. (2014) Superparamagnetic Behavior of Nanosized Co<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Synthesized by a Flow Rate Controlled Chemical Coprecipitation Method. *Physica B: Condensed Matter*, 448, 247-252. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2014.03.073>
8. Pradeep, A., Priyadharsini, P. and Chandrasekaran, G. (2008) Sol-Gel Route of Synthesis of Nanoparticles of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and XRD, FTIR and VSM Study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 2774-2779. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.06.012>
9. Hashim, M., Kumar, S., Shirsath, S.E., Kotnala, R.K., Shah, J. and Kumar, R. (2013) Synthesis and Characterizations of Ni<sup>2+</sup> Substituted Cobalt Ferrite Nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 139, 364-374. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.09.019>
10. Li, D.-Y., Sun, Y.-K., Xu, Y., Ge, H.-L., Wu, Q. and Yan, C. (2015) Effects of Dy<sup>3+</sup> Substitution on the Structural and Magnetic Properties of Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Prepared by a Sol-Gel Self-

- Combustion Method. Ceramics International, 41, 4581-4589.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.156>
11. Meng, Y.Y., Chen, D.Y., Sun, Y.T., Jiao, D.L., Zeng, D.C. and Liu, Z.W. (2015) Adsorption of Cu<sup>2+</sup> Ions Using Chitosan-Modified Magnetic Mn Ferrite Nanoparticles Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. Applied Surface Science, 324, 745-750.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.028>
12. Anwar, H., Asghari M. and Gul, I.H. (2015) Effect of Synthesis on Structural and Magnetic Properties of Cobalt Doped Mn-Zn Nano Ferrites. Journal of Alloys and Compounds, 626, 410-414.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.177>
13. Kumar, P., Juneja, J.K., Prakash, C., Singh, S., Shukla, R.K. and Raina, K.K. (2014) High DC Resistivity in Microwave Sintered Li<sub>0.49</sub>Zn<sub>0.02</sub>Mn<sub>0.06</sub>Fe<sub>2.43</sub>O<sub>4</sub> Ferrites. Ceramics International, 40, 2501-2504. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.063>
14. Liu, M., Obi, O., Lou, J., et al. (2009) Strong Magnetoelectric Coupling in Ferrite/Ferroelectric Multiferroic Heterostructures Derived by Low Temperature Spin-Spray Deposition. Journal of Physics D: Applied Physics, 42, 045007. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/42/4/045007>
15. Roy, P.K. and Bera, J. (2006) Effect of Mg Substitution on Electromagnetic Properties of (Ni<sub>0.25</sub>Cu<sub>0.20</sub>Zn<sub>0.55</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ferrite Prepared by Auto Combustion Method. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 298, 38-42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.03.007>
16. Srivastava, M., Chaubey, S. and Ojha, A.K. (2009) Investigation on Size Dependent Structural and Magnetic Behavior of Nickel Ferrite Nanoparticles Prepared by Sol-Gel and Hydrothermal Methods. Materials Chemistry and Physics, 118, 174-180. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.07.023>
17. Mataev M. M, Patrin G. S., Seitbekova K. Zh., Tursinova Zh. Y., M. R. Abdraimova., Synthesis and X-ray diffraction study of the Chromite Manganites of the composition Y(1-X)MeCr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (Me = Mg, Ba, Sr, x≈0,7)//Chemical journal of Kazakhstan, Almaty, 2019. 3 (67), – P. 207-216.
18. Е.С.Мустафин, М.М. Матаев, Р.З.Касенов, А.М.Пудов, Д.А.Кайкенов, Ж.К.Богжанова// Рентгенографическое исследование ферритов YbMII<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (MII – Mg, Ca,Sr) Журнал «Неорганические материалы» 2014.т.50.№5.с.672-675.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ХИТОЗАНОВЫХ НАНОВОЛОКОН

Нургалиев И.Н., Бурханова Н.Ж., Рашидова С.Ш.

Ташкент, Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан,  
e-mail: polymeruz@gmail.com

Актуальной проблемой современной науки является разработка новых материалов биомедицинского назначения с комплексом уникальных свойств. Существует три основных подхода к решению этой задачи: синтез новых соединений, обладающих заданными свойствами, модификация материала и регулирование его надмолекулярной структуры и создание смесей и композитов на основе двух или нескольких уже известных веществ. Электроспиннинг и электроспрей – два метода получения высокодисперсных материалов с комплексом уникальных свойств, которые неразрывно связаны друг с другом. На настоящий момент электроспиннинг можно назвать передовым способом получения нановолокон из различных материалов: полимеров, композитов, полупроводников, металлов и даже керамики. Процесс электроформования из раствора довольно прост и не требует применения высоких температур, что делает его чрезвычайно привлекательным при создании нановолокон. Полученные полимерные нетканые материалы обладают многими интересными свойствами, прежде всего, за счет очень большого отношения площади поверхности к объему. В качестве основы прядильных растворов для электроформования (ЭФ) могут быть использованы различные полимеры и растворители, выбор которых очень широк. Свойства получаемых материалов и характеристики процесса их получения будут во многом определяться физико-химическими свойствами исходных составляющих раствора, параметрами установок для электроформования и режимами их работы. Поэтому основным вопросом исследований становится вопрос об определении таких условий, при которых можно добиться устойчивого эффективного процесса ЭФ из конкретного вида раствора и оценки их свойств. В данной работе выполнено молекулярно-динамическое моделирование (МД) образования нановолокон хитозана.

Истекающую из капилляра струю полимерного раствора можно рассмотреть, как Максвелловскую вязкоупругую жидкость в электрическом поле. Следует отметить, что феноменологическая модель Максвелла адекватно описывает реологию концентрированных полимерных растворов. Такой подход, в конечном итоге, подразумевает под модельной системой пружина-поршень взаимодействие в растворе полимерных клубков, на которые накладывает свое действие электрическое поле. В качестве модели для рассмотрения процесса электроформования использовали взаимодействие двух соприкасающихся полимерных цепей в растворе при действии на них постоянной силы, помещенных в электрическое поле. Задача заключалась в вычислении энергии взаимодействия между полимерными цепями во времени в таком процессе. В качестве методики расчета был выбран метод МД, в котором рассматриваемая система имела модельный гамильтониан  $H$ .

Если обозначить состояние системы как  $\tilde{x} = (x_1, \dots, x_n)$ , где  $n$  - число степеней свободы, то множество состояний системы составит доступное ей фазовое пространство  $\Omega$ . При этом рассчитываемая величина  $E$  будет функцией состояний системы. Для вычисления  $E$  необходимо определить функцию распределения, тогда величина  $E$  будет определяться как

$$\langle E \rangle = Z^{-1} \int_{\Omega} E(\tilde{x}) f(H(\tilde{x})) d\tilde{x}, \quad (1)$$

$$Z = \int_{\Omega} f(H(\tilde{x})) d\tilde{x} \quad (\text{статистический интеграл}) \quad (2)$$

Функция распределения определяет для исследуемой задачи соответствующий ансамбль. Усреднение по ансамблю, однако, не достижимо в компьютерном эксперименте. Тем не менее, можно не вычислять величину  $E$  путем усреднения по большому числу подобных систем, а вычислить ее вдоль траектории в фазовом пространстве. Эта процедура представляет собой временное усреднение:

$$\bar{E}_t = (t - t_0)^{-1} \int_{t_0}^t E(\tilde{x}(\tau)) dt \quad (3)$$

Следуя гипотезе об эргодичности, можно заменить усреднение по ансамблю, усреднением по времени:

$$\langle E \rangle = \bar{E}_\infty \approx \bar{E}_t \quad (4)$$

Для моделирования релаксационного поведения МД цепей хитозана в растворе уксусной кислоты был выбран программный пакет Chem3D. Химическая связь между двумя атомами  $i$  и  $j$  описывалась гармоническим потенциалом, зависящим от расстояния  $r_{i,j}$  между ними:

$$Q_b(r_{i,j}) = 1/2 k_{i,j}^b (r_{i,j} - b_{i,j})^2 \quad (5)$$

Угловые колебания между  $i$ ,  $j$  и  $k$  атомами также описывались гармоническим потенциалом, зависящим от угла  $\Theta_{i,j,k}$ :

$$U_a(\Theta_{i,j,k}) = 1/2 k_{i,j,k}^\Theta (\Theta_{i,j,k} - \Theta_{i,j,k}^0)^2 \quad (6)$$

Торсионный потенциал между  $i$ - $j$ - $k$ - $l$  атомами задавался как потенциал Рикаерта-Бельмана:

$$U_{id}(\phi_{ijkl}) = \sum_{n=0}^5 C_n (\cos(\phi))^n \quad (7)$$

Взаимодействие между  $i$  -  $j$  атомами задавалось потенциалом Леннарда-Джонса:

$$U_{LG}(r_{ij}) = \frac{c_{ij}^{(12)}}{r_{ij}^{12}} - \frac{c_{ij}^{(6)}}{r_{ij}^6} \quad (8)$$

Методами неравновесной МД, моделировался процесс взаимодействия двух полимерных цепей, находящихся в воде. Для этого хитозановые цепочки располагались на расстоянии слабого перекрывания друг с другом и затем помещались в ячейки в форме параллелепипедов. Равновесной молекулярной динамикой рассчитывалось по 200000 конфигураций для каждой из ячеек. Получались фибриллы вытянутой формы, затем в направлении оси  $Z$  системы координат каждому атому первой макромолекулы полимерной цепи придавалось ускорение  $0,1 \text{ nm/ps}^2$ , а каждому атому второй макромолекулы полимерной цепи придавалось ускорение  $-0.1 \text{ nm/ps}^2$ . В остальных направлениях  $X$  и  $Y$  ускорение равнялось нулю. Кроме того, в направлении оси  $Z$  задавалось постоянное электростатическое поле напряженностью  $1529,41 \cdot 10^{-6} \text{ V nm}^{-1}$ .

Для оценки различной ориентации и положений цепи хитина с по отношению к четырем поверхностным хитозановым цепочкам (рис.) было проведено молекулярно-динамическое моделирование. В частности, углы исходных ориентаций хитозановой цепи относительно к хитиновым цепочкам брали от  $0^\circ$  до  $180^\circ$ , где угол  $0^\circ$  соответствует ориентации цепочек хитозана параллельно остовам цепочек хитина в кристаллите. Для цепи хитозана с углом ориентации, равным  $0^\circ$ , мы также проверили несколько исходных положения цепи хитозана на поверхности, которые были получены сдвигая цепь по поверхности в направлении, перпендикулярном остов цепи (4 позиции одиночной хитозановой цепи на поверхность точно над каждой из 4 поверхностных хитиновых цепочек и 3 положения хитозановой цепи на



поверхности точно между каждой парой из этих 4 хитиновых цепочек. Провели минимизацию энергии этих систем, затем взяли несколько конфигураций с низкой энергией от каждого МД моделирования и сделали вторую минимизацию, чтобы получить самую низкую энергию конфигураций для каждой системы. Полученные модели нановолокон хитозана представлены на рисунке. Результаты представлены в таблице. Для большинства конфигураций результаты силовых полей близки по значениям в таблице показаны средние значения энергии взаимодействия между цепочками. Цепи хитозана ориентированы непараллельно друг другу и слабо взаимодействуют с друг с другом (значения  $E_{\text{взаим}}$  для большинства этих конфигураций находятся в пределах от -4 до -8 ккал/моль). Однако если ориентировать цепи перпендикулярно друг другу, то энергия возрастает, что энергетически невыгодно. Хитиновая цепочка в параллельном относительно других цепей положении имеет самое сильное притяжение. Этот расчётный результат согласуется с экспериментальными результатами.

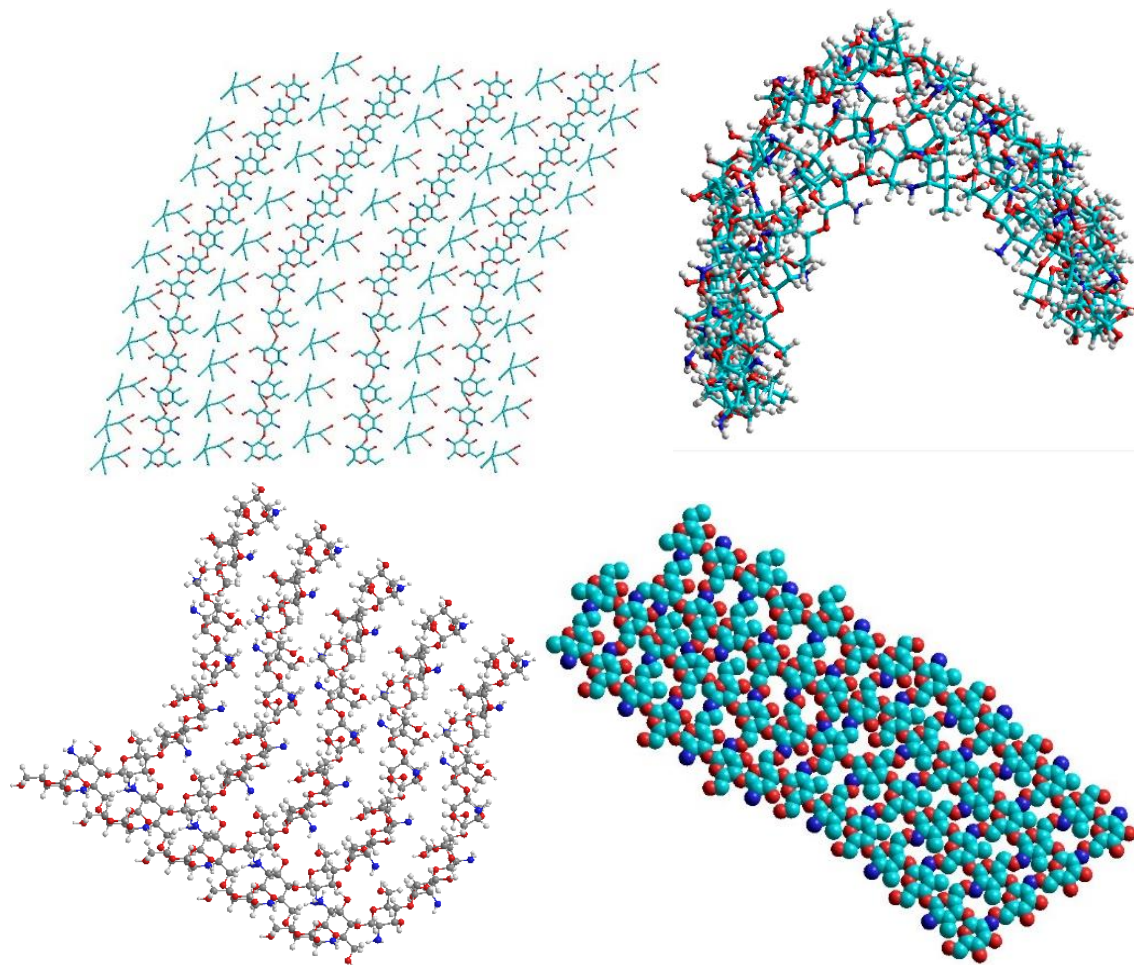


Рисунок – Полученные модели нановолокон хитозана

Таблица – Результаты минимизации энергии взаимодействия цепей

Число цепей	Ориентация, Позиция цепи, °	$E_{\text{взаим}}$ , (ккал/моль)
1	15	-4,91
2	30	-4,96
3	45	-4,97
4	90	-6,59
5	180	-8,97

При изучении взаимодействия полимерных цепей хитозана в растворе уксусной кислоты при наличии постоянного электрического поля нашло подтверждение предположение о влиянии межмолекулярного взаимодействия на их релаксационные свойства и, как следствие, влияние этих свойств на процесс электрогидродинамического распыления растворов. Моделирование показало, что цепи в воде при наличии постоянного электрического поля образуют фибриллярную структуру.

*Данная работа выполнена в рамках проекта FZ-4721055613 «Фундаментальные аспекты формирования нановолокон на основе высокомолекулярных систем: условия, структурообразование, свойства», финансируемым Министерством Инновационного Развития РУз.*

## **СВОЙСТВА НАНОАСКОРБАТ ХИТОЗАНА *BOMBUX MORI***

**Пирниязов К.К., Рашидова С.Ш.**

*Институт химии и физики полимеров АН РУз, г.Ташкент, Узбекистан  
Institute of Polymer Chemistry and Physics, Tashkent, Uzbekistan, e-mail: polymer@academy.uz,  
тел: (8-10-998-71) 241-85-94*

**Введение.** Применение нанопроизводных хитозана распространено, в основном, в медицине и сельском хозяйстве в качестве росторегулятора растений и средства защиты от микроорганизмов, вызывающих заболевания в организме человека и сельскохозяйственных культурах [1-3]. Наночастицы производных хитозана получают рядом методов: ионотропным гелеобразованием, распылительной сушкой и осадительной коацервацией. Вышеуказанные способы иногда включают в себя много этапов и являются затратоемкими. Метод ионотропного гелеобразования протекает при комнатной температуре в водном растворе и не требует проведения перекристаллизации и диализа полученных веществ [4, 5, 6]. Нановолокна производных хитозана, в частности аскорбат хитозана, обладают антимикробными и антивирусными барьерными свойствами, проявляют водопроницаемость и паропроницаемость, а также используются для создания перевязочных материалов при лечении обширных ожоговых поверхностей различного происхождения, незаживающих ран и трофических язв. Кроме того, при образовании наночастиц происходит улучшение свойств, таких как стабильность и адгезивность. Для получения наноструктурных производных хитозана широко используются триполифосфат или метафосфат натрия как ионносшивающие агенты.

Нанопроизводные хитозана с органическими кислотами являются малотоксичными и обладают противомикробными, ростостимулирующими свойствами, позволяют уменьшить поражаемость корневой гнилью по сравнению с эталоном и необработанными семенами [7]. Применение и исследование физико-химических свойств биологически активных наноструктурных комплексов хитозана с органическими кислотами малоизучены. С этой целью впервые получен наноаскорбат хитозана на основе хитозана *Bombux mori* и исследованы физико-химические свойства наноструктурных комплексов хитозана с аскорбиновой кислотой.

### ***Результаты и их обсуждение.***

Структурные характеристики полученных наноаскорбат хитозана исследованы ИК-спектроскопическим методом на спектрометре *IR Bruker (Germany)*. Для изучения изменения размеров частиц полученных образцов проводили АСМ – исследования с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Agilent 5500. Рентгеноструктурным исследованием на дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония) с использованием монохроматического  $\text{CuK}\alpha$ -излучением, выделенным никелевым фильтром с длиной волны  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  при 40 кВ и силой тока 15 мА.

Реакцию образования наноаскорбат хитозана (НАХЗ) *Bombyx mori* (В.М.) проводили методом ионотропного гелеобразования с варьированием соотношения компонентов - хитозана и аскорбиновой кислоты (АК), pH раствора, при температуре от 40 до 50<sup>0</sup>С. В качестве стабилизатора наночастиц использовали 0,5 % раствор триполифосфата натрия (ТПФNa), поскольку он нетоксичен и данный подход является технологически эффективным.

Для формирования нановолокон из смеси аскорбат хитозана и поливинилпирролидона подготовлены растворы аскорбат хитозана в 80 %-ной уксусной кислоте смешиванием их при комнатной температуре в соотношении компонентов хитозана, аскорбиновой кислоты и ПВП – 1:1:1. Электроформование нановолокна осуществлялось на установке *Electrospinning/spraysystem "ES-robot"*. Напряжение электрического поля составляло 25 Вт, расстояние между анодом и катодом 14 см. Скорость подачи раствора регулировалась в интервале от 2 до 5 мкл/мин.

Установлено, что с варьированием соотношения компонентов ХЗ:АК и концентрации стабилизатора триполифосфата натрия (ТПФNa) возможно контролирование размеров частиц НАХЗ, и 0,5 % раствор стабилизатора при образовании НАХЗ является оптимальным. Определены структурные характеристики и размеры частиц полученных образцов НАХЗ В.М. Размеры частиц полученных образцов находятся в пределах 16-100 нанометров.

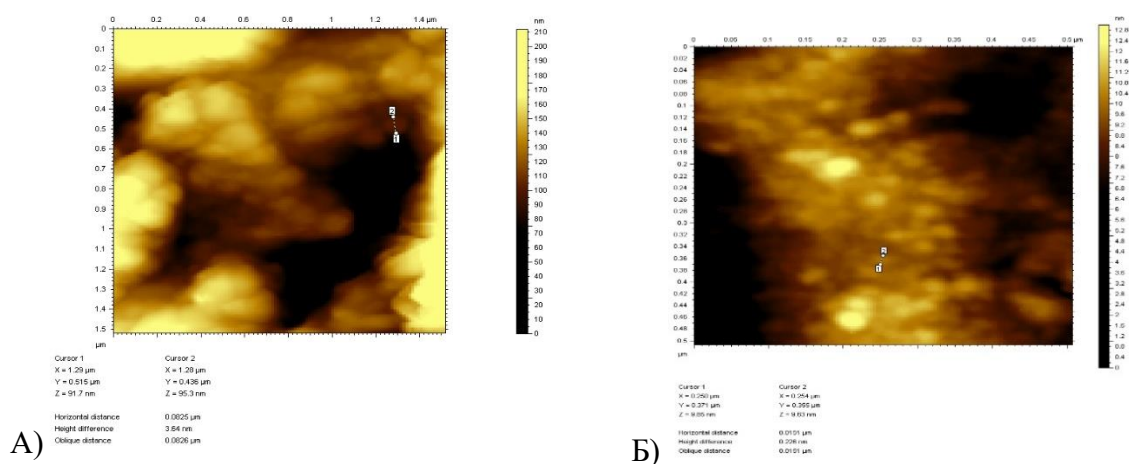


Рисунок 1 – А) АСМ-снимки НАХЗ в соотношении компонентов ХЗ:АК:ТПФNa 4:1:0,5, Б) АСМ-снимки НАХЗ в соотношении компонентов ХЗ:АК:ТПФNa 4:1:0,25

Полученные результаты подтверждают, что в интервале соотношений компонентов ХЗ:АК:ТПФNa 4:1:0,5 - 4:1:0,25 обнаружен высокий выход конечных продуктов и размеры наночастиц находятся в пределах 16 - 100 нанометров соответственно.

Также проводили структурные исследование полученных нановолокон аскорбат хитозана с помощью методов рентгеноструктурного и СЭМ анализа.

Рентгеноструктурный анализ хитозановых нановолокон показал, что обнаружено аморфное гало и слабые рефлексы, характерные для кристаллической структуры хитозана при  $2\theta = 17.5^\circ, 22.3^\circ, 28.9^\circ$  и  $38^\circ$ , свидетельствующие о большей аморфизации структуры. Нарушение надмолекулярной структуры хитозана и НАХЗ можно объяснить появлением беспорядочного распределения водородных связей вдоль макромолекулярной цепи, которое связано с условиями электроформования раствора хитозана и НАХЗ.

Проведены электронно-микроскопические исследования с помощью электронного микроскопа JSM-IT200 с вольфрамовыми катодами. Установлено, что толщина полученных нановолокон аскорбат хитозана с ПВП колеблется в диапазоне 60-260 нм.

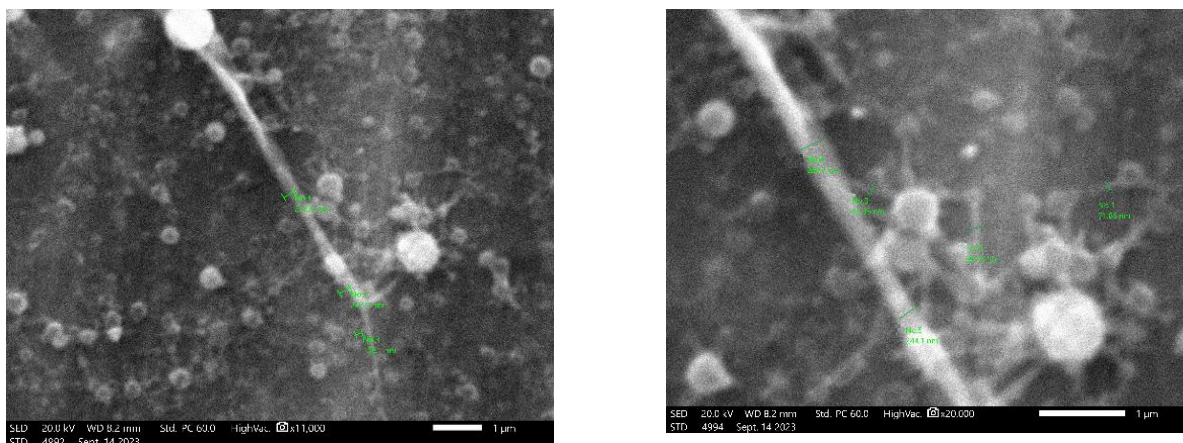


Рисунок 2 – СЭМ-снимки нановолокон аскорбат хитозана *Bombyx mori* с поливинилпирролидоном

При электроформовании 5% раствора аскорбат хитозана с поливинилпирролидоном, растворенного в 80 % уксусной кислоте, наряду с нановолокнами, встречаются участки полимера в виде узлов (глобул) (рис. 2.). Выявлено, что для формирования нановолокон определяющим параметром является концентрация полимера. Для аскорбат хитозана *Bombyx mori* необходимой концентрацией является более высокая концентрация полимера, которая составляет не менее 5 %. На основе полученных результатов предполагаем, что для электроформования аскорбат хитозана и получения из них полимерных волокнистых материалов необходимо увеличить концентрацию ПВП.

Установлено, что в присутствии стабилизатора главную роль играют соотношение компонентов и концентрация стабилизатора. Изучены структурные характеристики наноаскорбат хитозана с помощью, АСМ-исследования, обосновано образование наночастицы аскорбат хитозана методом ионотропного гелеобразования.

#### Литература:

1. Милушева Р.Ю., Рашидова С.Ш. Хитин, хитозан *Bombyx mori* и наносистемы на их основе // Издательство «Фан» АН РУз. -2016. 247 с.
2. Пирниязов К.К., Рашидова С.Ш. Синтез аскорбата и наноаскорбата хитозана и их биологически активные свойства // Наука и инновационное развитие. -2020. -№ 5. –С. 47-62
3. Рашидова Д.К., Амантурдиев Ш.Б. Рашидова С.Ш. Действие наноаглополимерных препаратов на содержание в семенах и растениях сои микро и макроэлементов. Материалы Международной научно-практической конференции, проведенной в рамках Международного научно-практического форума, посвященного 75-летию Победы в Великой Отечественной войне 1941-1945 гг. – Волгоград, 2020. -С. 293-298.
4. Nayak B. Evolution of antioxidant and anticancer efficacy of chitosan based nanoparticles // Thesis submitted to National institute of technology master degree in life science. – 2015. – P. 48.
5. Alishahi A., Mirvaghefi A. Shelf life and delivery enhancement of vitamin C using chitosan nanoparticles// Food chemistry. – 2011. – pp. 935-940; Doi:10.1016/j.foodchem.2010.11.086
6. Ваел Ш.М. Наночастицы хитозана как носители биологически активных веществ: автореф. дисс. ... канд. мед. наук. 02.00.06-высокомолекулярные соединения. – М., 2012.
7. К.К. Пирниязов, академик АН РУз С.Ш. Рашидова «Синтез и биологически активные свойства наноаскорбат хитозана *Bombyx mori*» ДАН РУз. -2021. –С. 71-76.

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА

Серебрянская А.П., Кадирбеков К.А.

г. Алматы, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»

E-mail: [srbr-anna@mail.ru](mailto:srbr-anna@mail.ru)

Поиск новых катализаторов остается одним из приоритетных направлений в области катализа. В лаборатории химии нефти и нефтехимического синтеза АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» проводятся исследования по созданию катализаторов для различных каталитических процессов, таких как окисление и окислительный аммонолиз алкилпиридинов, алкилирования ациклических углеводородов и крекинга.

Выбор катализатора процесса играет важную роль, от которого зависит выход и качество целевых продуктов.

Ранее установлено, что наиболее перспективными катализаторами для процессов алкилирования и этерификации спиртов являются каталитические системы, получаемые путем нанесения полимерметаллических комплексов на твердые неорганические носители. Показано, что полимерные лиганды закрепляют комплексы металла на поверхности, но при этом сохраняют относительную структурную подвижность. Такие системы характеризуются не только улучшенными технологическими качествами, но и высокой активностью.

Современное состояние экологии характеризуется опасным загрязнением окружающей среды. Основными факторами негативного воздействия являются промышленные отходы.

В Республике Казахстан наблюдается заметная тенденция роста объемов промышленных отходов, в том числе от производства феррохром [1]. При этом лишь не более 20 % отходов перерабатывается и повторно используется.

Среди твердых, жидких и газообразных отходов различных предприятий заслуживают внимания шлаки ферросплавного производства. Шлаки содержат значительное количество ценных компонентов, используемых в различных отраслях промышленности.

С целью поиска альтернативного сырья для катализаторов алкилирования алкил-трет-бутиловых эфиров изучена возможность использовать промышленные отходы Актюбинского завода ферросплавов.

В данной работе использовали высокоуглеродистый феррохром в качестве альтернативы природным и синтетическим цеолитам. Сравнительный химический состав высокоуглеродистого феррохрома (ВУФХ) и природного цеолита (табл. 1) показал схожий состав. Отличительной особенностью ВУФХ стало высокое содержание оксида магния 45,33% против 2,12% в составе цеолита.

Таблица 1 – Сравнительный химический состав высокоуглеродистого феррохрома и природного цеолита, %

Оксиды, %	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>
ВУФХ –	45,33	15,93	33,30	0,13	2,30	0,12	1,14	1,04	-	0,71
сумма										100,00
Цеолит Шанханай ского месторожд ения	0,0- 2,12	14-15	60-74	0,66- 4,03	0,13 - 6,40	0,07- 0,7	-	-	1,40- 5,83	-
Сумма										~100,00

В продолжение исследований нами подготовлен модельный ряд композиционных каталитических систем, в основу которых взят шлак от производства высокоуглеродистого феррохрома на АО «Актюбинский завод ферросплавов», модифицированный полиакриловой кислотой с нанесением кремнийвольфрамовой и фосфоромолибденовой гетерополикислот.

Физические характеристики и пористую структуру приготовленных катализаторов исследовали методом адсорбции азота при низкой температуре (методом БЕТ) который показал, что катализаторы имеют небольшую удельную поверхность, которая изменяется в ряду ВУФХ – ВУФХ/1ПАК – ВУФХ/1ПАК/5SiW<sub>12</sub>-ГПК – ВУФХ/1ПАК/5PMo<sub>12</sub>-ГПК = 0,0224 – 1,0141 – 6,4530 – 7,2662 м<sup>2</sup>/г, площадь поверхности 0,0354 – 1,3589 – 8,8406 – 7,6295 м<sup>2</sup>.

Анализ распределения пор по размерам (Таблица 2), в приготовленных композиционных каталитических системах показал преобладание мезо пор и небольшое количество микропор.

Таблица 2 – Распределение пор по размерам, рассчитанных по методу ВЖ

Катализатор	Радиус пор, Å	Объем пор, Е-04 мл/г	Площадь пор, Е-01 м <sup>2</sup> /г
ВУФХ <sub>исх</sub>	7.8512-13.3969	0.6197-1.3829	1.5785-2.0645
ВУФХ/1ПАК	7.8465-13.4369	1.2371-3.8430	3.1532-5.7201
ВУФХ/1ПАК/5SiW <sub>12</sub> -ГПК	7.8505-13.4821	1.1820-3.2984	3.0113-4.8930
ВУФХ/1ПАК/5PMo <sub>12</sub> -ГПК	7.9138-13.3175	4.0139-6.2662	1.0144-0.9411

Наименьший объем и площадь пор у катализатора приготовленного из исходного ВУФХ. Данные показатели увеличиваются в ходе модифицирования полиакриловой кислотой и гетерополикислотами и достигает 6 кратного увеличения на катализаторе с использованием PMo<sub>12</sub>-ГПК.

Каталитическую активность определяли в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора, объемом 7 см<sup>3</sup>. Опыты проводили при подаче изобутилена 40 нмл/мин и постоянном объеме этилового спирта 20 мл. Продолжительность опыта составляла 20 минут.

Однако катализаторы, на основе высокоуглеродистого феррохрома, испытанные в реакции алкилирования этил-третбутилового эфира (ЭТБЭ) показали свою неэффективность. Основными продуктами реакции были этиловый спирт и изобутилен. Этил-третбутиловый эфир получен не был.

Инертность данных композиционных каталитических систем в данном процессе вероятно можно объяснить наличием небольшой удельной поверхности, которая не обеспечивает доступность для адсорбции реагентов и продуктов внутри пор.

*Работа выполнена в рамках научно-исследовательской программы BR10965255 «Инновационные материалы полифункционального назначения на основе природного сырья и техногенных отходов» на 2023 год.*

#### **Литература:**

1. Козловских Е.Ю., Доронин А.В., Богомолова А.Л., Земляной К.Г. Гидрометаллургическая переработка отходов с мокрой газоочистки ферросплавных заводов. - 2015/Электронный ресурс: [indinn.ru/...gidrometallurgicheskaya-pererabotka...s...](http://indinn.ru/...gidrometallurgicheskaya-pererabotka...s...) (Дата обращения 17.11.2021).

## МАГНИТОАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MOF ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗИТЕЛЕЙ

Сидоров В.Л.<sup>1,2</sup>, Баймуратова Р.К.<sup>2</sup>, Джардималиева Г.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, E-mail: [bobik\\_132@mail.ru](mailto:bobik_132@mail.ru)

<sup>2</sup>Черноголовка, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, E-mail: [rozab@icp.ac.ru](mailto:rozab@icp.ac.ru)

Магнитоактивные композиты Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MOF, представленные наночастицами магнетита/маггемита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в оболочке из металл-органического каркаса (MOF) на основе оксо-центрированных комплексов железа, способны эффективно разлагать органические красители в присутствии перекиси водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). При взаимодействии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с MOF происходит образование гидроксильных радикалов, вызывающих разложение красителя [1]. Магнитное ядро, в свою очередь, обеспечивает возможность отделения композита посредством магнитной сепарации.

В данной работе для серии ранее синтезированных композитов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MOF изучалось влияние применяемого в структуре MOF MIL-88b/MIL-101(Fe) лиганда на эффективность разложения метиленового синего (МВ). Концентрация МВ составляла 10 мг/л, в качестве среды использовался ацетатный буфер (рН ~ 4.6). Показано, что композиты, имеющие в структуре ароматические поликислоты разлагают метиленовый синий в 3-5 раз эффективнее (рис.1).

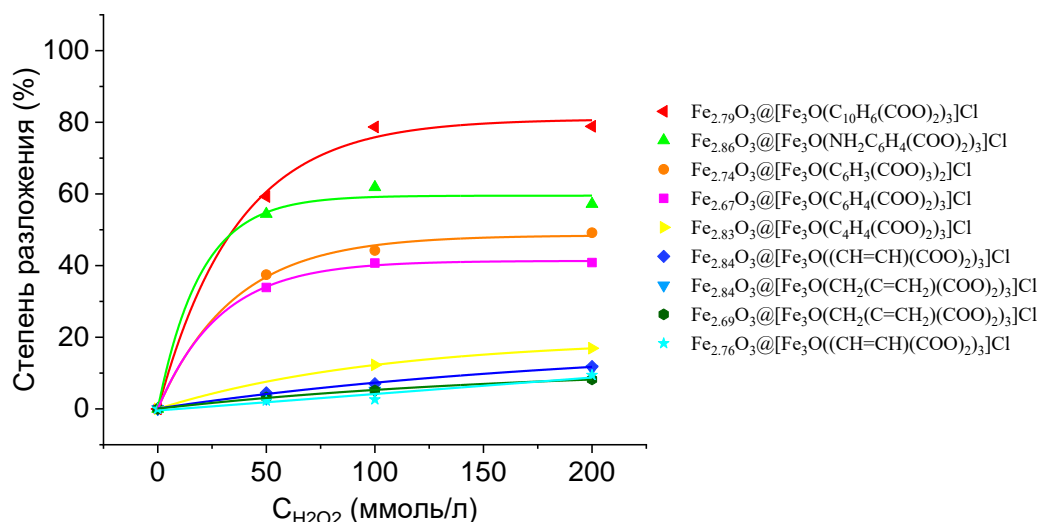


Рисунок 1 – Зависимости степени извлечения МВ от концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> для серии композитов

Образцы были охарактеризованы с помощью рентгенофазового и термогравиметрического анализов. Содержание магнетита составило от 1,9 до 58,5 масс.%, декарбоксилирование композитов с ароматическими поликислотами происходило выше 250-300 °С. Поверхность, определенная методом низкотемпературной сорбции азота, варьировалась от 46,5 до 179,7 м<sup>2</sup>/г. В дальнейшем, композиты, показавшие наибольшую активность, будут использованы для разложения фенола и его производных. Работа выполнена по теме государственных заданий № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4 и ААААА19119032690060-9.

### Литература:

[1] Cong Gao, et. al. J. Catal., Vol. 356, 2017, pp. 125-132, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.09.015>.

## ИМПРЕГНАТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФИНОКСИДА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИОБИЯ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Солодовников М.А., Трошкина И.Д.

Москва, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
[solodovnikovmaksim1@gmail](mailto:solodovnikovmaksim1@gmail.com)

При переработке ниобиевого минерального, а также техногенного сырья и отходов производства применяют гидрометаллургические методы, в том числе экстракцию и сорбцию. Сорбционные процессы основаны на использовании сильно- и среднеосновных ионитов, экстракционные – нейтральных экстрагентов (трибутилфосфат) и анионообменных – солей аминов, например, триалкиламина. Недостатки этих методов, такие как малая производительность в случае сорбции и потери экстрагента при экстракционном извлечении, могут быть в определенной степени устранены при использовании материалов, совмещающих свойства сорбентов и экстрагентов. Среди этих материалов можно выделить две группы – твэкссы и импрегнаты, отличающиеся методом получения. Импрегнаты получают пропитыванием носителя экстрагентом, а твэкссы – при введении экстрагента в процессе синтеза полимерной матрицы. Эти материалы обладают лучшими кинетическими характеристиками, чем традиционные иониты и не набухают в водных растворах.

Для получения импрегнатов, содержащих технический триалкиламин (ТАА), использовали метод пропитывания им носителя (неподвижной фазы) в статических условиях. В качестве такой фазы были использованы макропористые полимерные носители: сферически гранулированные слабокислотный катионит (ТУ 2227-019-72285630-2009) и сополимер стирола с дивинилбензолом – Поролас-Т (ТУ 24.1-30168850-048-2005) с размером гранул  $0,63 \div 1,6$  мкм. Основные характеристики их приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики полимерных носителей

Наименование носителя	Функциональные группы	Матрица	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Катионит слабокислотный	-COOH	Акрилдивинилбензольная	–
Поролас-Т	–	Стиролдивинилбензольная	700–900

Пропитку полимерных носителей осуществляли в избытке экстрагента. По истечении времени импрегнирования насыщенные экстрагентом носители переносили на вакуумный фильтр и промывали этиловым спиртом. Сушку отмытых от избытка экстрагента импрегнатов проводили при 50 °С в течение 5 ч в сушильном шкафу. Содержание экстрагентов в импрегнате оценивали по разнице масс исходного полимерного носителя и полученного импрегната согласно формуле:

$$\omega = (m_{\text{импр}} - m_{\text{исх}}) / m_{\text{импр}} \cdot 100 \%,$$

где  $\omega$  – массовая доля экстрагента в импрегнате, %,  $m_{\text{импр}}$  – масса импрегната, г;  $m_{\text{исх}}$  – масса исходного носителя, г.

Содержание экстрагентов в импрегнатах на основе слабокислотного катионита (И-ФОР-ТАА) и сополимера Поролас Т (ИП-ФОР-ТАА) составило 42 и 48 %, соответственно.

Для выбора сорбционного материала с подвижной фазой экстрагента в статических условиях изучена сорбция ниобия из солянокислых растворов следующими сорбентами: твэксом-ТБФ, твэксом-ФОР, импрегнатами И-ФОР-ТАА и ИП-ФОР-ТАА.

Емкостные характеристики импрегнатов и твэкссов при извлечении ниобия из солянокислых растворов представлены в таблице 2.



Таблица 2 – Сорбция ниобия импрегнатами и твэксами из солянокислых растворов  
Условия: [Nb] – 100 мг/л; [HCl] – 10 моль/л, соотношение фаз Т: Ж 1:100 (0,1 г:10 мл)

Сорбент	Сорбционная емкость по ниобию, СЕ, мг/г	Коэффициент распределения ниобия в сорбенте $K_d$ , мл/г	Степень извлечения, %
Твэкс-ТБФ	10,8	386	79,4
Твэкс-ФОР	11,8	659	86,9
И-ФОР-ТАА	11,7	603	85,7
ИП-ФОР-ТАА	11,6	583	85,4

Анализ емкостных характеристик сорбентов при извлечении ниобия (табл. 2), показал, что сорбционная емкость твэкса-ФОР и импрегната на основе макропористого катионита И-ФОР-ТАА, и, соответственно, коэффициент распределения ниобия (>603 мл/г) в них имеют наибольшее значение. Степень извлечения ниобия за один контакт в выбранных условиях сорбции превысила 85,7 %.

Изотермы сорбции ниобия твэксом-ФОР и импрегнатом И-ФОР-ТАА из солянокислых растворов с концентрацией 10 моль/л представлены на рисунках 1 и 2.

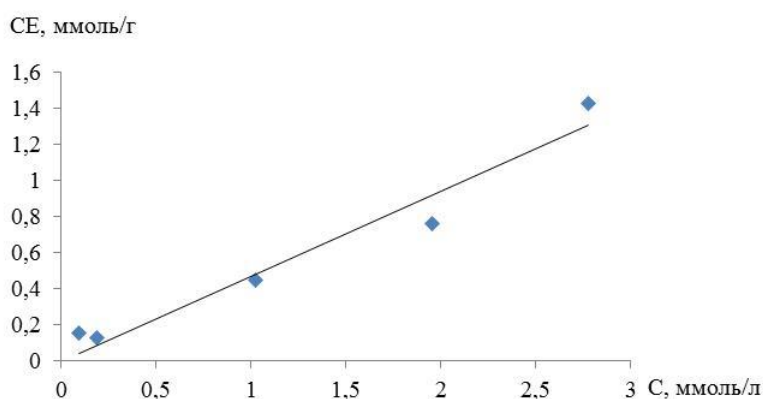


Рисунок 1 – Изотерма сорбции ниобия твэксом-ФОР из солянокислых растворов (10 моль/л)

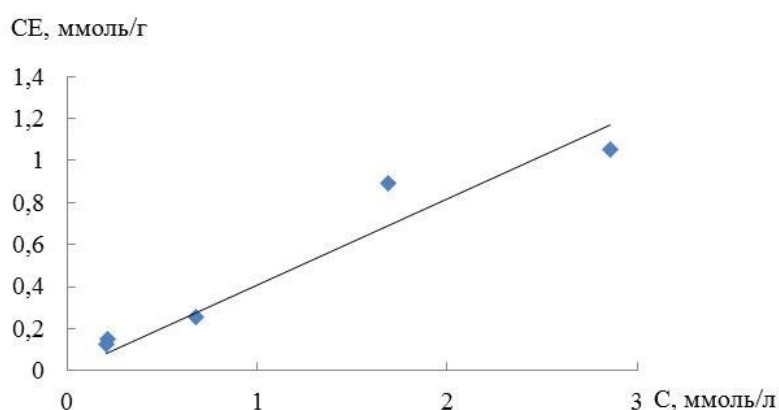


Рисунок 2 – Изотерма сорбции ниобия импрегнатом И-ФОР-ТАА из солянокислых растворов (10 моль/л)

На основании полученных в работе равновесных характеристик сорбции ниобия (V) для его извлечения из солянокислых растворов высокой концентрации могут быть использованы твэкс-ФОР и импрегнат И-ФОР-ТАА.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ПОЛИЛАКТИДА ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ РИФАМПИЦИНОМ И ИЗОНИАЗИДОМ

Тажбаев Е.М., Галиева А.Р., Жумагалиева Т.С., Дәрібай А.Т.

Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Институт химических проблем,  
e-mail: [tazhbaev@mail.ru](mailto:tazhbaev@mail.ru); [aldana\\_karaganda@mail.ru](mailto:aldana_karaganda@mail.ru)

Современная медицина продолжает активно развиваться, опираясь на передовые технологии и инновационные методы, чтобы более эффективно справляться с различными заболеваниями. Использование наночастиц на основе биоразлагаемых полимеров для доставки лекарственных препаратов открывает новые возможности для повышения эффективности лечения заболеваний. Основными преимуществами наночастиц по сравнению со свободными лекарственными препаратами являются повышенная биодоступность, устойчивое и контролируемое высвобождение препарата, возможность снижения вводимых доз, а значит, и связанных с ними побочных эффектов и частоты введения [1-2]. Одной из областей, где потенциал наночастиц особенно значим, является их применение в медицинской практике для борьбы с серьезными инфекционными заболеваниями, такими как туберкулез.

Туберкулез остается одной из самых серьезных глобальных проблем в области здравоохранения. Это инфекционное заболевание, вызываемое бактерией *Mycobacterium tuberculosis*, преимущественно поражает легкие, но может также повредить другие органы [3]. Несмотря на длительные усилия, эффективное лечение туберкулеза по-прежнему остается сложной задачей из-за возможного развития лекарственной устойчивости и высокой степени побочных эффектов препаратов.

Нанотехнологии позволяют создавать частицы с размерами, сравнимыми со размерами бактерий, и функционализировать их для точной доставки лекарственных препаратов. Это способствует более эффективному проникновению лекарственных веществ в пораженные ткани, что может значительно увеличить эффективность лечения и снизить риск нежелательных побочных эффектов.

Нами проведены исследования по иммобилизации изониазида (INH) и рифампицина (РИФ) в наночастицы полилактида и подобраны оптимальные условия синтеза наночастиц с удовлетворительными характеристиками. Методом двойной эмульсии получены наночастицы ПЛА, иммобилизованные INH и РИФ и исследовали влияния различных факторов, таких как соотношение лекарства и полимера, концентрация стабилизатора, вид растворителя, соотношение органической и водной фазы и времени гомогенизации. Для стабилизации наночастиц использовали поливиниловый спирт. Физико-химические характеристики частиц были определены с помощью фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) (рис. 1).

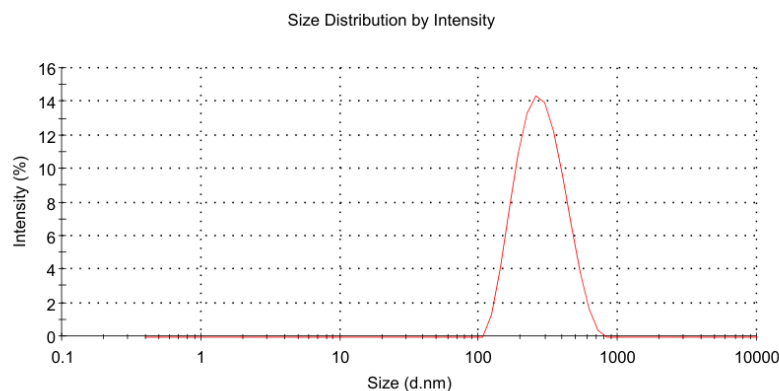


Рисунок 1 – Распределения размеров НЧ PLA-INH-RIF, измеренные методом ФКС после оптимизации

Полученные наночастицы имеют удовлетворительные физико-химические характеристики. Было установлено, при применении дихлорметана в качестве растворителя уменьшается средний размер наночастиц, а при использовании диметилсульфоксида (ДМСО)

увеличивается. Это может связано с низкой растворимостью полимера в ДМСО.

Изучена кинетика *in vitro* высвобождения лекарственных препаратов из полимерных НЧ полилактида в условиях, моделирующих биологические, а именно, в фосфатно-буферном растворе при pH 7,4 и T=37°C. Результаты исследования показали, что процесс высвобождения изониазида и рифампицина из матрицы наночастиц полилактида носит пролонгированный характер.

Иммобилизация рифампицина и изониазида в наночастицы полилактида представляет собой многообещающий подход к разработке новых противотуберкулезных препаратов. Этот метод обладает потенциалом для усиления эффективности лечения, снижения дозы препарата, уменьшения побочных эффектов и преодоления лекарственной устойчивости микобактерий. Дальнейшие исследования и клинические испытания позволят более подробно оценить эффективность и безопасность данного подхода для лечения туберкулеза.

*Исследование выполнено в рамках программно-целевого финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан, ИРН AP14871344 «Разработка коллоидных систем доставки лекарств на основе биополимеров для химиотерапии туберкулеза».*

### **Литература:**

1. Baranyai, Z., Soria-Carrera, H., Alleva, M., Millán-Placer, A. C., Lucía, A., Martín-Rapún, R., Aínsa, J. A., & la Fuente, J. M. (2020). Nanotechnology-Based Targeted Drug Delivery: An Emerging Tool to Overcome Tuberculosis. *Advanced Therapeutics*, 4(1), 2000113. Portico. <https://doi.org/10.1002/adtp.202000113>
2. Galiyeva, A.R., Tazhbayev, Ye.M., Zhumagaliyeva, T.S., Sadyrbekov, D.T., Kaikenov, D.A., Karimova, B.N., & Shokenova, S.S. (2022) Polylactide-co-glycolide nanoparticles immobilized with isoniazid: Optimization using the experimental Taguchi method. *Bulletin of the University of Karaganda – Chemistry*, 105(1), 69-77. <https://doi.org/10.31489/2022Ch1/69-77>
3. Galiyeva, A.; Daribay, A.; Zhumagaliyeva, T.; Zhaparova, L.; Sadyrbekov, D.; Tazhbayev, Y. Human Serum Albumin Nanoparticles: Synthesis, Optimization and Immobilization with Antituberculosis Drugs. *Polymers* 2023, 15, 2774. <https://doi.org/10.3390/polym15132774>
4. Yusuf, A.; Almotairy, A.R.Z.; Henidi, H.; Alshehri, O.Y.; Aldughaim, M.S. Nanoparticles as Drug Delivery Systems: A Review of the Implication of Nanoparticles' Physicochemical Properties on Responses in Biological Systems. *Polymers* 2023, 15, 1596. <https://doi.org/10.3390/polym15071596>

## **ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И НАНОЧАСТИЦ МЕДИ**

**Таусарова Б. Р., Самадун А.И.**

*Алматинский технологический университет. Алматы. Казахстан*

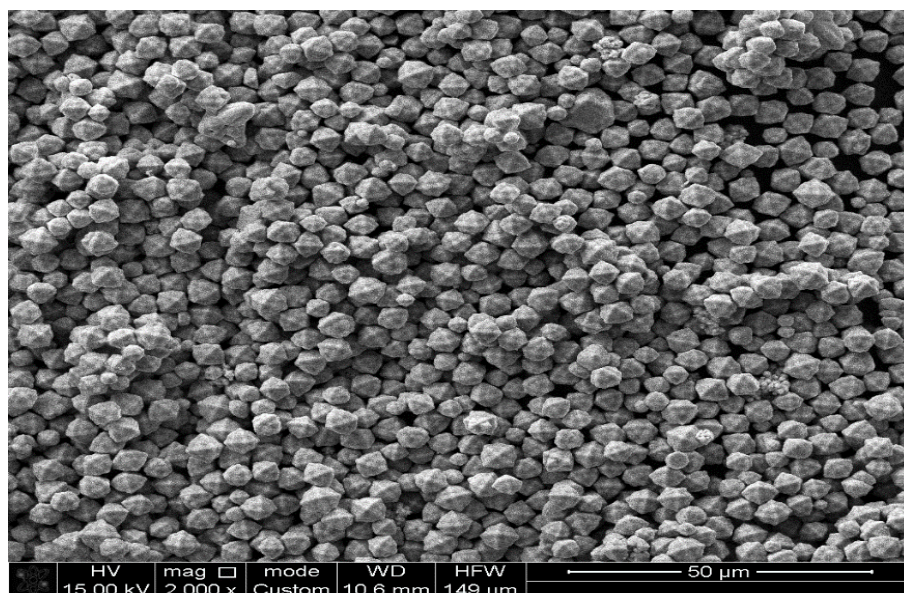
*E-mail: [birtausarova@mail.ru](mailto:birtausarova@mail.ru)*

В настоящее время загрязнение окружающей среды стало серьезной опасностью, угрожающей здоровью человека. Брошенные упаковочные материалы для пищевых продуктов являются основным источником загрязнения. Большое количество упаковочных материалов для пищевых продуктов выбрасывается и попадает в почву и море, создавая серьезную угрозу здоровью человека. Чтобы изменить эту ситуацию, в последние годы в области упаковки пищевых продуктов все чаще стали использовать биоразлагаемые материалы. Этот растущий интерес обусловлен широким спектром их практического применения в медицине, биотехнологии и упаковочной промышленности[1-3]. Наиболее широко используемыми в настоящее время биоразлагаемыми полимерами является полилактид, который сегодня производится в больших масштабах. Основным преимуществом полилактида является то, что его можно обрабатывать теми же методами, которые используются для обычных полимеров, а также разрешен в качестве упаковочного материала для пищевых продуктов. Упаковочные материалы играют важную роль в обеспечении безопасности и сохранности пищевых продуктов, продления срока годности, эффективности затрат, экологических проблем и удобства для потребителей.

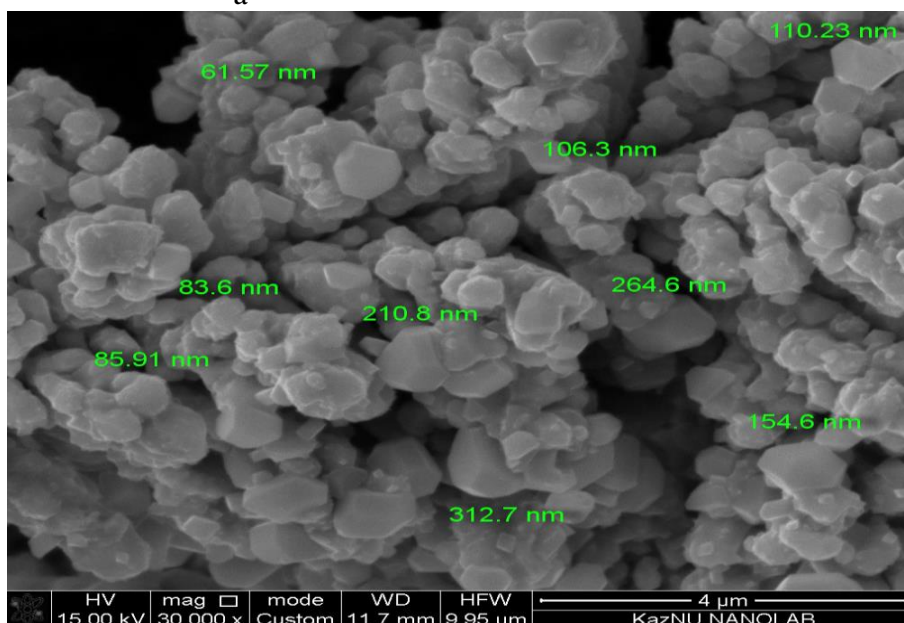
Развитие нанотехнологий позволило получать материалы, обладающие уникальными свойствами и идеально подходящими на роль упаковочных материалов, способных значительно увеличить сроки хранения пищевых продуктов [4]. Одним из инновационных способов влияния на безопасность продуктов питания является ввод в упаковочный материал добавок, обладающих антимикробной и антиоксидантной активностью. Наночастицы меди в настоящее время представляют значительный интерес и способны заменить более дорогие благородные металлы в наноформе [5]. Это связано с тем, что данные частицы обладают уникальным набором ценных свойств, таких как выраженная биологическая антимикробная активность, в отношении всех биологических объектов. В настоящее время наблюдается увеличение интереса к получению упаковочных материалов с антибактериальными свойствами на основе полилактида и наночастиц металлов[6-9].

Целью работы является получение упаковочных материалов с антимикробными свойствами на основе полилактида и наночастиц меди.

Синтез наночастиц меди проводился путем восстановления водного раствора хлорида меди. В качестве восстановителя использовали аскорбиновую кислоту, стабилизатора – желатин. Исследования, показали, что образующиеся наночастицы частицы стабильны, не осаждаются и не меняют окраску в течение нескольких недель, а также имеют различную форму, диаметром 85-320 нм. (рис. 1).



a



b

Рисунок 1 – Фотографии наночастиц меди, полученные с помощью ЭСМ различного разрешения

Образцы полилактидных пленок подвергались обработке растворами различных концентраций наночастиц меди. Исследования, проведенные методом электронной сканирующей микроскопии, подтвердили наличие наноразмерных частиц на поверхности полилактидной пленки. Антимикробное действие оценивали по степени угнетения роста бактерий через разное время инкубации по сравнению с контрольными образцами. Разработанная антимикробная композиция на основе наночастиц меди для упаковочных материалов из полилактида предотвращает порчу пищевых продуктов, подавляя развитие микроорганизмов, что, в конечном итоге, позволяет увеличить срок хранения пищевых продуктов.

**Литература:**

1. Mangaraj S., Yadav A., Bal L.M. et al. Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry. A Comprehensive Review. J. Package Technol. 2019.V. 3. P.77-96. <https://doi.org/10.1007/s41783-018-0049-y>.

2. Fahmy H.M, Eldin R.E.S., Serea E.S.A. et al. Advances in nanotechnology and antibacterial

properties of biodegradable food packaging materials. RSC Adv. 2020 V.10. P. 20467–20484. <https://doi.org/10.1039/d0ra02922j>

3. Khalil A.H.P.S, Banerjee A., Saurabh C. K. et al. Biodegradable Films for Fruits and Vegetables Packaging Application: Preparation and Properties. Food Engineering Reviews 2018. V. 10. P. 139–153. <https://doi.org/10.1007/s12393-018-9180-3>.

4. Adeyemi J.O., Fawole O.A. Metal-Based Nanoparticles in Food Packaging and Coating Technologies: A Review. Biomolecules 2023, 13, 1092. <https://doi.org/10.3390/biom13071092>.

5. Din M.I., Arshad F., Hussain Z., Mukhtar M. Green Adeptness in the Synthesis and Stabilization of Copper Nanoparticles: Catalytic, Antibacterial, Cytotoxicity, and Antioxidant Activities. Nanoscale Research Letters. 2017. V.12. 638. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2399-8>.

6. Chu Z., Zhao T., Li L. et al. Characterization of Antimicrobial Poly (Lactic Acid)/Nano-Composite Films with Silver and Zinc Oxide Nanoparticles. Materials. 2017. V.10. 659. <https://doi.org/10.3390/ma10060659>.

7. Li W., Zhang C., Chi H. et al. Development of Antimicrobial Packaging Film Made from Poly (Lactic Acid) Incorporating Titanium Dioxide and Silver Nanoparticles. Molecules. 2017. V.22. P. 1170. <https://doi.org/10.3390/molecules22071170>.

8. Mulla M.Z., Rahman Md R.T., Marcos B. et al. Review Poly Lactic Acid (PLA) Nanocomposites: Effect of Inorganic Nanoparticles Reinforcement on Its Performance and Food Packaging Applications. Molecules 2021. V.26. P.1967. <https://doi.org/10.3390/molecules26071967>.

9. Nabgui A., Follain N., Vidovic E. Preparation and study of the thermal, barrier and antibacterial properties of Polylactic acid-Fluorophlogopite-Silver nanoparticles nanocomposite films. Progress in Organic Coatings. 2022. V. 171. P. 107041. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107041>.

## ПОВЫШЕНИЕ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ КОНОПЛИ

Таусарова Б.Р., Сулейменова М.Ш., Срымова А.Б.

Алматинский Технологический Университет. г. Алматы. Казахстан

E-mail: [birtausarova@mail.ru](mailto:birtausarova@mail.ru)

Актуальной проблемой на сегодняшний день является утепление домов и нежилых помещений. Для хорошей теплоизоляции необходим материал, который бы не только прекрасно сохранял тепло, но и не вызывал негативных последствий для здоровья. Природные материалы активно занимают лидирующие позиции и вытесняют синтетические [1-2]. Спрос на натуральные изоляционные материалы растет, и особое внимание уделяется использованию материалов из возобновляемых источников. Натуральные изоляционные материалы оказывают огромное влияние на экологическое развитие и повышение энергоэффективности зданий. Таким инновационным материалом сегодня является утеплитель из конопляного волокна. На сегодняшний день конопля является одним из наиболее перспективных и широко используемых теплоизоляционных материалов, известных своей долговечностью и экологичностью [3]. Конопля получается из местных натуральных волокон и может быть использована в инновационном производстве материалов. Устойчивые теплоизоляционные материалы, изготовленные из конопляных волокон, обеспечивают жизнеспособную альтернативу пластиковым изоляционным пенопластам. Существенным недостатком изоляционных материалов, является их воспламеняемость. Огнезащитные покрытия стали перспективными вариантами обработки для улучшения огнестойкости материалов благодаря их эффективным, экономичным и экономическим преимуществам, имеют низкую токсичность и низкое образование дыма во время горения. Для улучшения огнестойкости теплоизоляционных материалов на основе возобновляемых ресурсов использовали антипирены различного состава.

Исследования по применению огнезащитных покрытий показали, что эти покрытия защищают изоляционные материалы от повреждения огнем и улучшают их механические свойства [4-7].

Целью настоящего исследования является придание огнестойкости конопляным утеплительным материалам.

Обработку утеплительных материалов проводили огнестойкой золь-гель композицией на основе силиката натрия с добавлением тиомочевины и полифосфата аммония. Обработку исходных материалов осуществляли двухстадийно: сначала образцы пропитывали в ванне с жидким стеклом в течение 1 минут, в качестве катализатора использовалась  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1-3 мл/л, далее следовала подсушка  $75^\circ\text{C}$  -  $80^\circ\text{C}$  в течении 5-8 мин. Затем обработанный материал подвергалась термообработке при  $100^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$ ,  $140^\circ\text{C}$  в течении 4 минут. На второй стадии после обработки силикатом натрия, образцы пропитывали в водном растворе полифосфата аммония 200-300-400г/л и тиомочевины 60 г/л в течении 4-5 минут. После высушивание при  $75^\circ\text{C}$  в течении 3 мин в термошкафу, с последующей промывкой в дистиллированной воде и высушивался при комнатной температуре.

Образец конопляного материала размером  $100 \times 100$  мм после определения точной массы на аналитических весах подвергался пропитке в 3-х концентрациях, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Золь-гель состав для придания свойств огнестойкости утеплительного материала

Номер образца	Концентрация, г/л			
	Силикат натрия	Полифосфат аммония	Тиомочевина	Уксусная кислота
1	50	200	60	2
2	100	300	60	2
3	150	400	60	2

Показано (табл.2), что композиции составов 1-3 обеспечивают максимальные значения привеса, что объясняется присутствием высокой степенью фиксации полифосфатом аммония и тиомочевины.

Таблица 2 – Изменение массы образцов после пропитки золь-гель композицией

Композиция	Масса необработанного образца ткани, г	Масса обработанного аппретом образца ткани, г	Привес, %
1	7,47	8,90	1,43
2	6,90	8,25	1,35
3	7,90	8,97	1,07

Исходный необработанный образец утеплительного материала (рис.1а) размером 100 x 100мм при испытании на воспламеняемость при времени зажигания 15 секунд, сгорает полностью за 60 секунды. У образцов, обработанных композицией, содержащих 200-400 г/л ПФА, 60 г/л тиомочевины при испытании на огнестойкость самостоятельное горение сводится к нулю (рис. 1b, c, d)

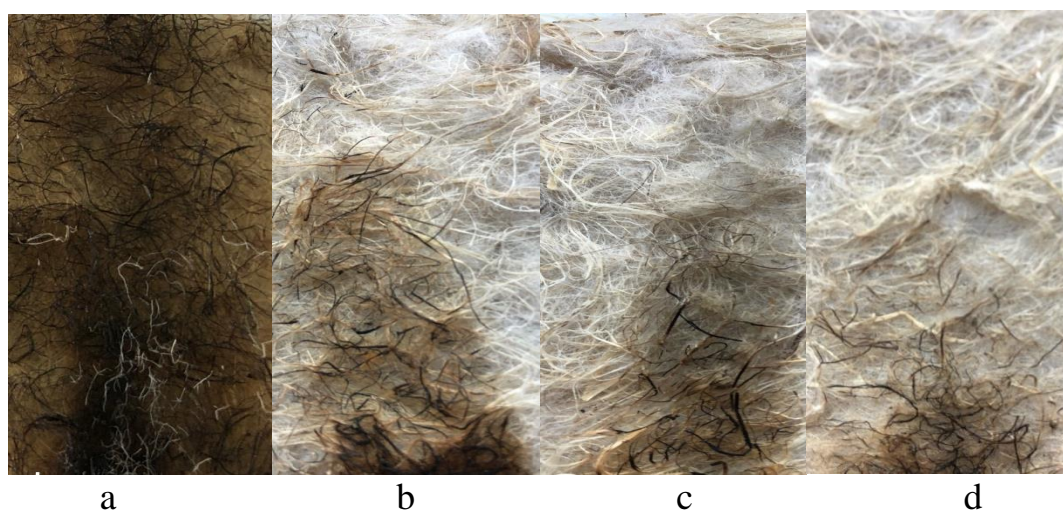


Рисунок 1 – Образцы утеплительных материалов из конопляного волокна необработанных (а) и обработанных огнестойкой золь-гель композицией различного состава после испытания (b,c, d)

Разработан состав на основе силиката натрия, тиомочевины и полифосфата аммония для придания утеплительным материалам огнезащитных свойств. Подобраны оптимальные условия обработки утеплительных материалов. Показано, что у утеплительных материалов модифицированных предлагаемой композициями повышаются огнезащитные свойства.

### Литература:

1. Schiavoni S., Alessandro F.D., Bianchi F., Asdrubali F. Insulation materials for the building sector A review and comparative analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016. 62. P. 988–1011. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.045>.
2. Zou Si, Li H., Liu L. et al Experimental study on fire resistance improvement of wheat straw composite insulation materials for buildings. *Journal of Building Engineering*. 2021. V. 43. P. 103172. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.103172>



3. Gaujena B., Agapovs V., Borodinecs A., Strelets K. Article. Analysis of Thermal Parameters of Hemp Fiber Insulation. *Energies*. 2020. V. 13. P. 6385. <https://doi.org/10.3390/en13236385>.
4. Li M-E., Yan Y-W., Zhao H-B. et al. A facile and efficient flame-retardant and smoke-suppressant resin coating for expanded polystyrene foams. *Composites Part B: Engineering*. 2020. V.185. <https://doi.org/10.1016/j.combuildmat.2020.119445>.
5. Michałowski S., Pielichowski K. 1, 2-Propanediolizobutyl POSS as a co-flame retardant for rigid polyurethane foams. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* .2018. V.134.P.1351–1358. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7537-8>.
6. Zheng C., Li D., Eke M. Improving fire retardancy of cellulosic thermal insulating materials by coating with bio-based fire retardants. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. 2019. 34(1). P. 96–106. <https://doi.org/10.1515/npprj-2018-0031>.
7. Cheng H., Hong C., Zhang X. et al. Super flame-retardant lightweight rime-like carbon-phenolic nanofoam. *Scientific Reports*. 2016. 6. 33480. <https://doi.org/10.1038/srep33480>.

## УГЛЕРОДНЫЙ КОМПОЗИТ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ФТОРПОЛИМЕРОМ

Трошкина И.Д., Бардыш А.В.

Москва, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
[troshkina.i.d@muctr.ru](mailto:troshkina.i.d@muctr.ru)

Свойства углеродных композитов различного состава способствуют расширению областей применения углеродных материалов. Одно из направлений их использования – переработка полиметалльного минерального сырья. Для извлечения элементов востребованы гидрометаллургические методы в промышленности.

К эффективным гидрометаллургическим методам извлечения элементов из разбавленных растворов относится сорбция активированными углями, неорганическими сорбентами и синтетическими ионитами.

Известно, что органофильный рений, платиновые элементы хорошо адсорбируются активированными углями. К недостаткам этого материала можно отнести невысокую механическую прочность, которая приводит к его потерям при эксплуатации. При обработке поверхности углей специфическими реагентами можно добиться упрочнения углеродного материала.

В работе методом пропитывания получен углеродный композит, модифицированный политетрафторэтиленом (ПТФЭ). В качестве углеродного материала использовали активированный уголь марки ВСК (ОАО «ЭНПО «Неорганика»). Массовая доля фторполимера в модифицированном композите составила 1,005 мас. %. Исходный активированный уголь представляет собой пористый гранулированный материал черного цвета (рисунок, а), модификация ПТФЭ не приводит к изменению внешнего вида. В модифицированном образце регистрируются глобулы полимера (рисунок, б).

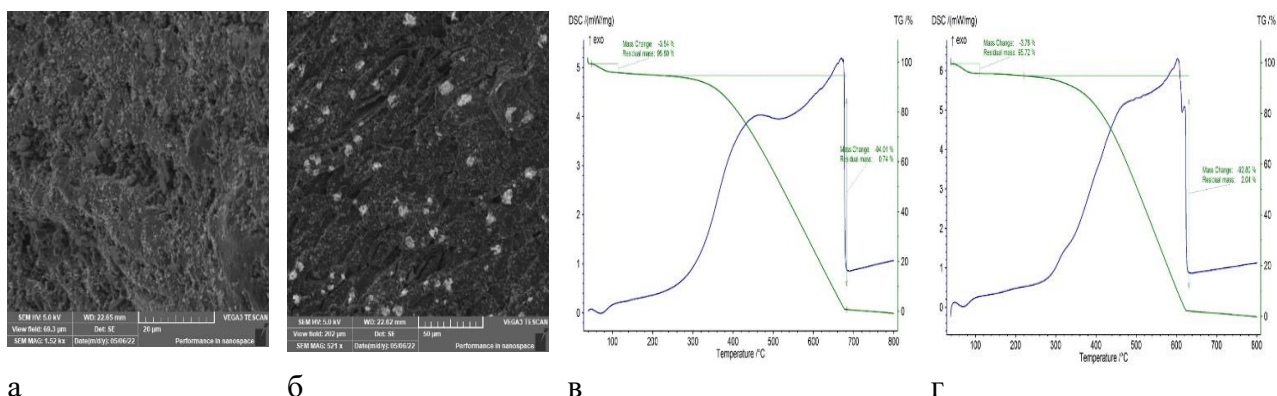


Рисунок – Микрофотографии поверхности и термограммы исходного угля (а, в) и углеродного композита, модифицированного политетрафторэтиленом (б, г)

Для изучения физико-химических свойств углеродного композита использованы методы сканирующей микроскопии, инфракрасной спектроскопии, адсорбции азота и динамической термогравиметрии.

Анализ термограмм исходного активированного угля (рисунок, в) и углеродного композита (рисунок, г), полученных с использованием прибора для синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (Германия) показывает, что операция модифицирования активированного угля приводит к уменьшению температуры разложения материала с 680 до 620 °С.

Образцы углеродного композита были апробированы в процессах сорбции рения и платиновых элементов из модельных и технологических растворов различного состава. Их использование показало, что модифицирование угля фторполимером приводит к улучшению сорбционно-десорбционных показателей.

## ПОЛУЧЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И КРАХМАЛА

Турдикулов И.Х.<sup>1</sup>, Саидмухамедова М.Қ.<sup>1</sup>, Атаханов А.А.<sup>1</sup>, Дебердеев Т.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и физики полимеров АН РУз, г. Ташкент

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань  
*i.turdiqulov@mail.ru*

Синтетические полимеры широко используются в различных сферах жизни человека. Более 36% производимых пластмасс используются в качестве упаковочных материалов. Пластиковые упаковочные материалы не разлагаются в естественной среде, и это создает проблему пластиковых отходов. Одним из способов решения проблемы пластиковых отходов является использование биоразлагаемого сырья. Использование крахмала как добавка к полиолефиновым полимерам является технически и экономически эффективным [1]. По данным литературы, замена одной тонны пластика биополимерами снижает количество выбрасываемого в природу CO<sub>2</sub> на 3,2 тонны [2]. Цель работы – получение композиционных материалов на основе полипропилена марки J-520 и крахмала для использования в производстве биоразлагаемых одноразовых упаковочных материалов.

Предварительно кукурузный крахмал был темопластифицирован с использованием смеси полиолов (глицерин, сорбитол). Процесс желатинизации проводили в одношнековом лабораторном экструдере при температурах 105-115-125°C и скорости вращения шнека 50 об/мин. Полимерную композицию на основе полипропилена и термопластичного крахмала получали в двухшнековом экструдере, где в качестве компатибилизатора был использован малеинизированный полипропилен. Последний был синтезирован авторами, со степенью прививки до 5%, который позволил обеспечить технологическую совместимость, смешение полярного и неполярного полимеров, и равномерное распределение термопластичного крахмала в полимерной матрице полипропилена. Состав композиции варьировали, изменяя содержания составляющих компонентов полипропилен: термопластичный крахмал: компатибилизатор – 67:30:3 (образец №1); 45:50:5 (образец №2) и 23:70:7 (образец №3).

Рентгеноструктурный анализ полученных композиций показал, что увеличение количества термопластичного крахмала в составе композиции приводит к снижению степени кристалличности в ряду №1 – №2 – №3. Наблюдалось ухудшение механических свойств плёнок на основе разработанных композиций, но их способность к биоразложению повышалась. Найдено, что композиционный состав (образец №2), содержащий 50% термопластичного крахмала является более приемлемым составом для получения одноразовых упаковочных материалов с требуемыми эксплуатационными свойствами.

### Литература:

[1] Pavlovskaya, N. E., Gorkova, I. V., Gagarina, I. N., & Gavrilova, A. Y. Creation of new polymer composite bioplastics to produce disposable tableware based on starch. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 422, 012120. (2020).

[2] Wang N, Yu J, Ma X and Wu Y The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch linear low-density polyethylene blends Carbohydrate Polymer 67 446-453 (2007).

## ВОЗМОЖНОСТИ ЗАМЕНЫ ПЛАСТИФИКАТОРОВ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ ОТХОДАМИ НЕФТЕДОБЫЧИ

Туребекова Г.З.<sup>1</sup>, Куйбаков Б.Б.<sup>2</sup>, Ажибеков К.Ж.<sup>1</sup>, Пусурманова Г.Ж.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> г.Шымкент, Южно-Казахстанский университет им.М.Ауезова,

<sup>2</sup> Ташкентский государственный технический университет им И.Каримова  
[g.ture@mail.ru](mailto:g.ture@mail.ru)

Резиновая промышленность Казахстана располагает весьма ограниченным ассортиментом ингредиентов резиновых смесей. Важным научным направлением нефтехимии является производство пластификаторов, мягчителей, вулканизирующих агентов, наполнителей на основе техногенных отходов. Это позволяет расширить сырьевую базу, использовать большие запасы отходов нефтепереработки, уменьшить экологическую нагрузку на природу и решить проблему производства импортозамещающих мягчителей для резиновой промышленности Казахстана.

Получение полимерных материалов с определенным комплексом свойств связано не только с синтезом полимеров различного химического строения. Одним из важнейших методов модификации полимеров является пластификация. Суть ее состоит в изменении свойств полимеров путем введения в них добавок низкомолекулярных веществ - пластификаторов, изменяющих вязкость системы, гибкость молекул, подвижность надмолекулярных структур. Пластификаторы вводят в полимеры с целью повышения их эластичности или пластичности при переработке и эксплуатации.

Действие пластификаторов очень многообразно. В применении к полимерам, находящимся в застеклованном состоянии, пластификацию обычно связывают с понижением температуры стеклования и (или) температуры текучести. При пластификации каучуков изменяются температура стеклования, вязкотекучие и некоторые другие свойства, определяющие переработку смесей, а также эластические и другие свойства вулканизатов. В связи с понижением вязкости при введении пластификаторов уменьшаются затраты энергии при смешении каучуков с ингредиентами и при формовании резиновых смесей, снижается температура переработки и, следовательно, уменьшается опасность преждевременной вулканизации. Кроме того, уменьшение вязкости резиновой смеси позволяет увеличивать содержание в ней наполнителей и, таким образом, снижать ее стоимость. Некоторые пластификаторы оказывают специфическое влияние на свойства резиновых смесей - повышают клейкость, уменьшают усадку при формовании и вулканизации. Введение пластификаторов существенно изменяет свойства вулканизатов и, в некоторых случаях, позволяет увеличивать их динамическую выносливость, сопротивление различным видам старения, стойкость к набуханию в воде, негорючесть и др. В то же время при введении пластификаторов практически во всех случаях снижаются прочностные свойства, напряжение при удлинении и твердость резины.

Вещества, которые облегчают переработку, снижают температуру текучести и уменьшают вязкость резиновых смесей, а также придают некоторые специфические свойства резинам, но не влияют на их морозостойкость, обычно называют мягчителями. Обязательным условием, определяющим возможность практического применения низкомолекулярного вещества в качестве пластификатора, является его совместимость с полимером, то есть способность растворяться в полимере с образованием истинного раствора. Вещества, используемые в качестве пластификаторов, должны быть технически доступными (наличие сырьевой базы, освоенной технологии и др.) и обладать следующими общими свойствами: совместимостью с полимером; химической и термической стойкостью во всех процессах производства и при эксплуатации резиновых изделий; малой летучестью (низким парциальным давлением паров) и отсутствием неприятного запаха; минимальным изменением вязкости при изменении температуры; отсутствием токсического действия; возможно меньшим влиянием на поведение ингредиентов резиновых смесей (не изменять длительность вулканизации, окраски светлоокрашенных резин и др.). Важным требованием к

пластификаторам является их низкая стоимость. При производстве резиновых изделий желательно применять такие пластификаторы, которые бы в процессах переработки оказывали пластифицирующее действие и улучшали технологические свойства резиновых смесей, а в процессе вулканизации структурировались и практически не изменяли свойства вулканизата. Так как действие пластификаторов различается в зависимости от природы полимера, то обычно пластификация в резиновых смесях и резинах определяется путем сравнения свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе данного каучука без пластификатора и с различным его содержанием. Число продуктов, применяемых в качестве пластификаторов, очень велико. Большинство пластификаторов относится к продуктам органического происхождения и имеет весьма сложный состав. В резиновой промышленности наиболее распространена классификация пластификаторов по их происхождению: продукты переработки нефти; продукты переработки каменного угля и горючих сланцев; продукты растительного и животного происхождения; синтетические вещества.

Разработка рецептуры резин для различных изделий основывается на результатах работы в области механики изделий из резин, физико-химии наполненных резин, материаловедения. Кроме того, разработка рецептур для различного назначения должна проводиться на основе анализа режима и условий нагружения резин и требований к изделиям.

Главная задача при разработке рецептуры резин состоит в отыскании оптимального баланса между физико-механическими свойствами резины, обеспечивающими поставленные требования, технологическими свойствами, удовлетворяющими условиям действующего производственного процесса и экономической эффективностью. При этом следует стремиться к максимальной унификации резин.

Рецептура резин должна составляться с учетом технологического процесса. Поэтому справедливо говорить об общем рецептурно-технологическом подходе к созданию резин. При разработке рецептур резины обычно проходят несколько стадий проверки и отработки, включая отработку на промышленном оборудовании, а также проверку на стендовых дорожных и эксплуатационных испытаниях. В настоящее время при разработке рецептуры с требуемыми свойствами широко применяются различные методы планирования эксперимента и математические модели, позволяющие найти оптимальное решение задачи при сокращении объема эксперимента.

Все нефти содержат в своём составе некоторое количество парафинов, содержание их колеблется от 0,2 до 30% массы и более. Нефть как сырьё для получения топлива и масел по содержанию парафинов подразделяется на 3 вида: малопарафинистые (до 1,5% парафинов), парафинистые (от 1,5 до 6,0%) и высокопарафинистые (свыше 6,0%). Парафины ограниченно растворимы в нефтях. На их растворимость больше всего влияет температура, с ростом которой возрастает растворимость. Кроме температуры, на растворимость парафинов влияют давление, состав нефти, количество и состав растворённого газа, состав парафинов. Важной характеристикой нефти является температура насыщения её парафинами, при которой из нефти начинают выделяться первые кристаллы парафина. Особенностью нефтей Казахстанских месторождений является высокое содержание в них парафинов. Выпадение парафинов из раствора отрицательно сказывается при разработке нефтяных месторождений. На образующихся кристаллах парафинов осаждаются смолы, асфальтены, масла и другие компоненты нефти. Размеры таких конгломератов становятся соизмеримыми с размерами пор коллектора (3-10 мкм и более), и при фильтрации каналы малых размеров будут забиваться парафинами, резко снижая проницаемость продуктивного пласта (в предельном случае – до полного прекращения фильтрации). Выпадение парафинов из нефти отрицательно сказывается не только на призабойной зоне: осаждение парафинов на стенках скважин (парафинизация скважин) и трубопровода (парафинизация трубопровода) приводит к потере ценного продукта переработки нефти (парафин) и мешает нормальному процессу добычи и транспортировки нефти. Для устранения и предупреждения этого предусмотрен ряд мер: промывка скважин горячей нефтью, подогрев нефти при её транспортировке, добавление в нефть растворителей парафина, поверхностно-активных веществ, препятствующих парафинизации скважин, трубопроводов и др. Отложение парафинов из нефти в призабойной

зоне пласта и на поверхности нефтепромыслового оборудования является одним из серьёзных осложнений при эксплуатации скважин. Парафиновые отложения снижают фильтрационные характеристики пласта, закупоривают поры, уменьшают полезное сечение насосно-компрессорных труб и, как следствие, значительно осложняют добычу нефти, увеличивают расход электроэнергии при механизированном способе добычи, приводят к повышенному износу оборудования.

В данной работе показаны результаты испытаний парафина, выделенного из нефтешлама ТОО «ПетроКазахстаОйлПродактс» в рецептурах резиновых смесей на основе каучуков общего назначения в качестве мягчителей, с заменой традиционно используемых мягчителей – масла ПН-6Ш и мягчитель АСМГ. По результатам определения технологических свойств было установлено, что парафин оказывает пластифицирующий эффект.

Общепринятым является применение в рецептурах резиновых смесей органических и неорганических низкомолекулярных соединений. По эффективности действия полимеры и изделия низкомолекулярных соединений делят на мягчители и пластификаторы. Мягчителями называются низкомолекулярные соединения, снижающие температуру текучести и не влияющие на температуру стеклования каучуков. Пластификаторами являются низкомолекулярные соединения, снижающие температуру стеклования и температуру текучести каучуков.

Важным требованием к пластификаторам и мягчителям является их низкая стоимость. Большое значение придается также доступности исходного сырья, используемого для их получения. Различные другие требования к пластификаторам и мягчителям (отсутствие вымываемости водой, маслами и т.д.) определяются конкретными условиями, в которых будет работать готовое изделие, содержащее пластификатор и мягчитель.

Путем последовательного изучения влияния на свойства резин содержания каждого из компонентов в отдельности (парафинов разной плотности) при фиксированных количествах других ингредиентов была проведена оптимизация разработанных резиновых смесей для изготовления наполнительного шнура борта легковых шин.

Таблица 1 – Рецепт оптимальной резиновой смеси для изготовления наполнительного шнура с заменой ингредиента Масло ПН-6

Наименование ингредиентов	На 100 масс.частейкаучука					
	Образец	Исследуемый вариант				
СКИ-3	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
СКД	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Сера техническая	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Сульфенамид «Ц»	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Сантогард РУ	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Белила цинковые	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Кислота стеариновая техн.	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Мягчитель АСМГ	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Парафин	-	4,0	5,0	6,0	6,5	7,0
Масло ПН-6Ш	4,0	-	-	-	-	-
Ацетонанил Р	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Диафен ФП	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Углерод технический	70,0	60,0	55,0	50,0	45,0	40,0

С целью выявления оптимального количества парафина в составе резиновых смесей были получены резиновые смеси с различным содержанием парафинов. Пластификаторы и мягчители были заменены на парафины. Также в рецептурах резиновых смесей в качестве вулканизующего агента была использована смесь полимерной и коллоидной серы тенгизского месторождения. Рецепты резиновых смесей, применяемой при изготовлении наполнительного

шнура приведена в таблице 1. Вулканизационные характеристики резиновых смесей, полученные на реометре «Монсанто» подтвердили тот факт, что различные дозировки парафинов в качестве мягчителей не оказывают значительного влияния на кинетику вулканизации резиновых смесей. Добавление парафинов в резиновые смеси приводит к уменьшению минимальной вязкости и жесткости системы эластомерной матрицы. Это снижение прямо пропорционально процентному содержанию парафинов. Оптимальное соотношение компонентов, приводящее к снижению минимальной вязкости и увеличению времени начала вулканизации, характеризующие лучшие технологические свойства резиновых смесей, наблюдаются при 5 и 6 массовых частях парафинов для резиновых смесей, предназначенных для наполнительного шнура. Из анализа вулканометрических кривых резиновых смесей следует, что оптимальным временем достижения вулканизации резиновой смеси для резиновой смеси наполнительного шнура составляет 23 минуты. Физико-механические испытания опытных резин привели к выводу о наибольшей целесообразности использования парафинов в рецептурах резиновых смесей для наполнительного шнура бортовых крыльев, так как при замене традиционно используемых мягчителей на парафины показатели свойств резин, соответствует нормам контроля.

Таблица 2 – Свойства вулканизатов наполнительного шнура с добавками парафина вместо мягчителя Масло ПН-6

Наименование показателей	Нормы контр.	1	2	3	4	5
Условная прочность при растяжении, кгс/см <sup>2</sup> не менее	92	107	104	109	111	111
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	270	270	300	310	310	295
Твердость по Шору А, усл. ед	70	75	77	77	78	75

Наилучшие результаты наблюдаются при дозировке 5-6 массовых частях парафинов для резиновых смесей, предназначенных для наполнительного шнура. Зависимости основных физико-механических показателей вулканизатов резин наполнительного шнура от дозировки парафинов приведены в таблице 2. Незначительное снижение прочностных показателей и повышение эластических свойств резин при увеличении дозировки парафинов может быть объяснено механизмом пластифицирующего действия низкомолекулярных соединений парафинов, которые проникают между макромолекулами, тем самым снижая межмолекулярное взаимодействие макромолекул каучука. Незначительное снижение прочностных свойств резин наполнительного крыла не принципиально, так как основную прочность конструкции бортовых крыльев придают бортовые кольца из латунированной проволоки. Таким образом, результаты расширенных испытаний показали возможность замены традиционно используемых в резиновых смесях мягчителей на парафины.

## МОДИФИКАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИРОДНЫМИ ЦЕОЛИТАМИ КАЗАХСТАНСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Туребекова Г.З.<sup>1</sup>, Хайдаров А.А.<sup>2</sup>, Туребеков Е.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> г.Шымкент, Южно-Казахстанский университет им.М.Ауезова,

<sup>2</sup>Бухарский инженерно-технологический институт

[g.ture@mail.ru](mailto:g.ture@mail.ru)

Ассортимент выпускаемых изделий резиновой промышленности все время расширяется и достигает в настоящее время нескольких сот тысяч наименований. Резины являются одним из основных материалов, применяемых в экономике для производства изделий самого различного назначения. Благодаря своим специфическим свойствам – эластичности, упругости в сочетании с высокими прочностными показателями, долговечностью, стойкостью к воздействию различного рода агрессивных сред и т.д., изделия из резины используются во всех областях производственной деятельности и быта человека. Столь широкому использованию резиновых изделий способствует не только специфические свойства последних, но и относительная простота, доступность их получения, возможность практически неограниченного варьирования свойствами резин, следовательно, резиновых изделий. Широкому использованию резин способствует и то обстоятельство, что они относительно просто крепятся к другим материалам, таким как металлы, дерево, бетон, и поэтому они применяются как связующий, упругоэластичный элемент в сложных конструкциях деталей и машин. Вследствие того, что резиновые изделия выпускаются в большом ассортименте и больших количествах, резиновое производство является многотоннажным производством с использованием сырья различного физического состояния – от жидких до твердых, сыпучих веществ. Эта особенность производства резиновых изделий требует определенных условий технологических процессов, аппаратного оформления, использования разных видов энергии, наличия транспортных систем и т.д. К технологическим факторам интенсификации процессов в производстве шин и резиновых технических изделий относятся сокращение продолжительности процессов смешения и вулканизации в результате совершенствования рецептуры резиновых смесей (в том числе применения активных химических добавок) и внедрение зеленых технологий.

В настоящее время основными направлениями проводимых исследований являются:

- Разработка композиционных эластичных материалов с применением ингредиентов полифункционального назначения с модификационными эффектами;
- Создание конструкционных материалов на основе фотополимеризационно способных полимер-мономерных систем;
- Поверхностная диффузионная модификация изделий резинотехнической промышленности:
- Создание новых систем по материаловедению полимерных композиций.

Для улучшения технологических свойств резиновых смесей, улучшения технических свойств резин, а также из экономических соображений широко применяется совмещение различных каучуков, а также совмещение каучуков с пластиками. Многими исследованиями показано, что в абсолютном большинстве полимеры термодинамически несовместимы и при смешении нерастворимы друг в друге. Смеси полимеров представляют собой, как правило, микрогетерогенные системы и могут рассматриваться как дисперсии одного компонента в среде другого, причем полимер, образующий непрерывную структуру, будет являться дисперсионной средой, а другой, диспергированный в нем, дисперсной фазой. Свойства таких дисперсий определяются свойствами и соотношением компонентов, их взаимодействием, а также структурой полученной смеси полимеров, которая в свою очередь, зависит от множества факторов. При введении в смеси полимеров других компонентов, например, ингредиентов, последние, как правило, неравномерно распределяются между полимерами, что приводит также к существенному изменению структуры и свойств смеси. Из широко распространенных полимеров установлена совместимость НК и СКБ, а также СКН-40 и



поливинилхлорида. При получении резин на основе смесей каучуков обычно исходят из предположения, что их свойства, а также свойства резиновых смесей будут пропорциональны (аддитивны) соотношению каучуков в смеси. Практика показывает, что это предположение не всегда выполняется, часто можно получить свойства лучше аддитивных, причем изменение различных свойств происходит неодинаково.

Введение небольших количеств маловязких каучуков в более вязкие позволяет существенно снизить вязкость резиновых смесей. Обычно резиновые смеси на основе комбинаций каучуков имеют небольшую усадку, хорошо формуются. Для получения вулканизатов на основе смесей каучуков с высокими механическими свойствами необходимо подобрать вулканизирующие вещества, обеспечивающие близкие кинетические характеристики вулканизации каучуков в смесях. Это не представляет большого труда при получении резин на основе смесей каучуков, обладающих примерно одинаковой непредельностью.

Важной особенностью резин на основе смесей несовместимых каучуков является их повышенная по сравнению с резинами на основе индивидуальных каучуков динамическая выносливость, которая объясняется особенностями роста микродефектов в таких микрогетерогенных системах. Одним из способов модификации свойств резин является совмещение каучуков с пластиками и смолами.

Одним из эффективных способов модификации свойств полимерных материалов является их наполнение – введение твердых жидких или газообразных веществ – наполнителей, которые, равномерно распределяясь в объеме получающейся композиции, образуют четко выраженную границу раздела с полимерной средой. Наибольшее практическое применение получили твердые тонкодисперсные порошкообразные наполнители органического или неорганического происхождения.

Введение наполнителей способствует улучшению физико-механических и технологических свойств полимеров, а также увеличению объема материала (разбавление полимера), т.е. снижению его стоимости. Кроме того, наполнители применяют для изменения окраски полимера.

Действие наполнителя определяется множеством факторов – формой и размером частиц, особенностями взаимодействия с полимером, особенностями взаимодействия между частицами наполнителя в среде полимера, количеством наполнителя и другими. При введении наполнителей в полимер между полимером и наполнителем возможно адсорбционное, а в некоторых случаях и химическое взаимодействие на границе двух фаз. Это взаимодействие тем сильнее, чем больше поверхность контакта полимера с наполнителем, т.е. чем меньше размер частиц наполнителя и, соответственно, больше его поверхность. Адсорбционное и химическое взаимодействие на границе раздела фаз существенно зависят от природы полимера и наполнителя, от свойств поверхности наполнителя, наличия на ней низкомолекулярных веществ, а также от условий смешения полимера с наполнителем.

Введение наполнителей приводит к изменению практически всех свойств полимерных материалов. Но наиболее важной особенностью влияния наполнителей на эластомеры является их усиление. Усиление каучуков заключается в том, что при введении тонкодисперсных наполнителей в резиновые смеси происходит существенное увеличение прочности и улучшение некоторых физико-механических свойств вулканизатов в высокоэластическом состоянии: сопротивления истиранию и раздиру, модулей и т.п.

В резиновой промышленности применяются различные природные минералы в основном в качестве наполнителей, реже в качестве модификаторов эластомеров или ингредиентов полифункционального действия. Концепция модификации ингредиентов заключается в повышении функциональной активности и экологической безопасности кристаллических порошкообразных компонентов серных вулканизирующих систем и стабилизаторов путем целенаправленного изменения их физических, физико-химических и химических свойств. В зависимости от глубины протекания процессов в бинарных и сложных системах ингредиентов, способствующих повышению их эффективности в резиновых смесях и резинах, различают физический, физико-химический и химический способы модификации. Физическая модификация ингредиентов предполагает повышение функциональном

активности и экологической безопасности компонентов за счет образования в бинарных системах простых эвтектических смесей с дефектными и дисмерными кристаллами с низкой температурой плавления, улучшения их распределения, диспергирования и растворимости в каучуке и повышения совместимости друг с другом в резиновых смесях. На диаграммах состояния при физической модификации ингредиентов в бинарных системах появляется лишь эвтектическая точка, соответствующая равновесию расплава с двумя кристаллическими компонентами. Температура, соответствующая эвтектической точке, называется эвтектической температурой. При этой температуре эвтектические расплавы хорошо гранулируются с образованием прочных, легкоплавких и непыляющих гранул.

Значительный интерес представляют способы модификации порошкообразных компонентов серных вулканизирующих систем с применением минеральных масел и полимерных связующих, например:

– получение дисперсий порошкообразных компонентов в минеральных маслах в виде паст различной консистенции. Применение таких паст облегчает диспергирование компонентов в резиновых смесях за счет предварительного смачивания их маслом и предотвращает выделение пыли при смешении. Однако получение и применение вязкотекучих паст связано с трудностями технологического характера;

– смешение порошкообразных компонентов с полимерными связующими, в том числе капсулирование в микрокапсулы из аминсодержащих высокомолекулярных соединений, которые расплавляются при температурах вулканизации резиновых смесей, а также в капсулы из полимера на основе ацетата целлюлозы. Однако получение таких микрокапсул является сложным процессом. Физико-химическая модификация ингредиентов происходит в бинарных и сложных расплавах с образованием молекулярных комплексов между компонентами, проявляющими по отношению друг к другу нуклеофильные и электрофильные свойства. При этом на диаграмме состояния появляется перитектическая точка, свидетельствующая об образовании в расплаве молекулярных комплексов. Такая модификация обуславливает повышение тиофильности ускорителей к сере, улучшение распределения, диспергирования и растворения ингредиентов в резиновых смесях, замедление их диффузии и миграции из резиновых смесей и резин. Легкоплавкие расплавы молекулярных комплексов образуют такие же гранулы, как и эвтектические системы. Химическая модификация ингредиентов характеризуется тем, что в результате целенаправленной химической реакции (фосфорилирование и др.) ускорителя вулканизации или другого компонента образуется соединение полифункционального действия, способное диссоциировать при температурах вулканизации на исходные компоненты, проявляющие высокую функциональную активность за счет проявления внутримолекулярного синергизма. Значимость соединений полифункционального действия заключается в том, что одно такое соединение в рецепте резиновых смесей способно заменить несколько порошкообразных компонентов одним соединением полифункционального действия, количество которого значительно меньше суммарного количества заменяемых ингредиентов. В результате уменьшаются выделение пыли на подготовительном производстве и концентрация вторичных аминных групп в резиновых смесях за счет исключения из рецепта порошкообразных аминсодержащих ингредиентов, приводящих к образованию канцерогенных нитрозоаминов.

В настоящее время актуальна принципиально новая стратегия по экологическому преобразованию промышленных предприятий – зеленая экономика, зеленые технологии. Проводятся исследования по возможности расширения ассортимента наполнителей и модификаторов за счет использования природных минералов (цеолит, шунгит, волластанит и др.). Положительные стороны применения их в резинах в качестве модификаторов эластомеров очевидны: природные минералы экологически безопасны, доступны, недороги и обладают определенной физико-химической активностью, что позволяет улучшить свойства резиновых изделий и снизить техногенную нагрузку на экологию. По результатам проведенных нами исследований можно сказать, что из природных минералов наиболее перспективно использование в резинах цеолита. Это объясняется тем, что цеолит благодаря своему химическому составу и структуре обладает уникальными свойствами: природные

цеолиты являются пористыми кристаллами, их алюмосиликатный каркас пронизан регулярными полостями и каналами, в которых находятся катионы натрия, калия, лития кальция магния, бария и др. Кроме замещений в составе катионов существует изоморфизм тетраэдрических атомов каркаса. Практическое использование цеолитов основано на специфических особенностях в поведении этих минералов, обусловленных их кристаллохимическим строением и составом, а именно, соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в составе цеолита, а также видом минерала – клиноптилолит. Цеолиты являются уникальными адсорбентами. Чтобы реализовать эту способность, необходимо освободить полости цеолита от молекул воды, которые находятся там при атмосферном давлении и комнатной температуре. Дегидратация осуществляется обычно путем нагрева до температуры до 350 – 400<sup>0</sup>С. В отличие от адсорбентов других типов каркасная структура цеолитов предопределяет строго однородное по размеру распределение пор, входы в которые контролируются окнами постоянного для всех пор округлого или эллипсоидного контура. Размер окон определяется числом тетраэдров в кольце, окружающем окно. Таким образом, действие цеолита сопровождается несколькими видами механизмов воздействия:

- адсорбционное взаимодействие между цеолитом и эластомером – каучуком, зависящее от дисперсности цеолита и равномерности распределения его в конечной композиции;

- химическое взаимодействие на границе раздела каучука и цеолита по активным функциональным группам, при этом происходит усиление эластомеров, т.е. увеличивается прочность, сопротивление разрыву и истиранию, причем усиление эластомеров наступает при определенном оптимуме;

- усиление эластомеров при введении цеолитов обусловлено также высокой сорбционной способностью цеолитов, имеющих 50 % по объему пор и каналов, с развитой активной удельной поверхностью;

- введение цеолитов приводит к возникновению модифицированных надмолекулярных структур, т.е. надмолекулярных блоков различной протяженности, состоящих из связанных между собой молекул СКИ-3 – цеолит;

- образующиеся надмолекулярные структуры имеют определенный порядок в системе, что приводит к уменьшению дефектности структуры, ответственной за разрушение вулканизационной сетки в процессе эксплуатации, в связи с этим введение цеолитов и образование структур с меньшей дефектностью увеличивает долгосрочность эксплуатации изделия.

- наибольший эффект от действия цеолитов связан с их уникальной сорбционной способностью, а именно: а) способностью адсорбировать в каналах и порах, б) способностью к иному обмену, в) способностью катализировать химическое взаимодействие, г) устойчивостью в различных химических средах, д) способностью замедлять процессы преждевременной вулканизации и старения, е) устойчивостью к маслу и бензину, обусловленную заполнением цеолитов межмолекулярного пространства.

Поиск новых экологически чистых соединений для резиновой промышленности в качестве ингредиентов полифункционального действия является важной задачей современного материаловедения.

С целью замены труднодоступного сырья в работе было предложено использование цеолита Чанканайского месторождения Республики Казахстан в качестве наполнителя и модификатора для шинных резин. С целью усиления поверхностно-активных свойств цеолита предложена его модификация ПАВ.

В резиновые смеси цеолиты вводились для частичной или полной замены белой сажи и технического углерода. Рецепты протекторных и бреккерных резиновых смесей с токсичными ингредиентами приведены в таблице 1. В таблице 2 приведены рецептуры с природными минералами.

Таблица 1 – Рецепты резиновых смесей с традиционными ингредиентами, применяемых в производстве резин

№	Наименование	Масс. ч. на 100 масс. ч. каучука	
		Протекторная смесь	Брекерная смесь
1	СКИ-3	50	100
2	СКД	50	-
3	Органические компоненты	1,5	1,3
4	Воск ЗВИ	1,0	-
5	Масло ПН-6Ш	4,0	4,0
6	Белая сажа БС -120	12	10
7	Технический углерод П 245	55,0	50,0

Таблица 2 – Рецепты резиновых смесей с природными минералами

№	Наименование	Масс. ч. на 100 масс. ч. каучука	
		Протекторная смесь	Брекерная смесь
1	СКИ-3	50	100
2	СКД	50	-
3	Органические компоненты	30	30
4	Воск ЗВИ	1,0	-
5	Масло ПН-6Ш	4,0	4,0
7	Технический углерод П 245	55,0	50,0
8	Модифицированный цеолит	3- 15	1-10

Технология подготовки природных минералов к смешению состояла из следующих стадий: размол цеолита, просеивание его через сито и прокаливание. Резиновые смеси готовились в две стадии в резиносмесителях ЦЗЛ ОАО «ЭКОШина». Цеолит вводили в резиновую смесь на I стадии смешения. Серу вводили на лабораторных вальцах. Проведенные опыты показали, что технология смешения, переработка резиновых смесей и вулканизация при добавлении природного минерала практически не отличается от стандартного режима, указанного в технологическом регламенте. Вулканизацию образцов проводили при температуре 155<sup>0</sup>С в течение 15 минут.

Для определения характера действия цеолита большое значение имеет его дозировка в резиновых смесях. При дозировках менее 10 масс.ч. наблюдается преимущественно модификация эластомерных цепей, в этом случае цеолит будет играть роль модификатора. При больших дозировках в эластомерах возникает гетерофаза гомополимера, химически связанная с каучуком и играющая роль активного наполнителя. При использовании цеолита в качестве наполнителя для брекерных и протекторных смесей его добавляли в смеси в количестве 1-10 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

Для определения технологических свойств резиновой смеси с цеолитом и физико-механических свойств их вулканизатов был проведен ряд испытаний согласно стандарту и технологического регламента на соответствующем оборудовании в заводских условиях. Результаты опытов приведены в таблицах 3,4.

Таблица 3 – Физико-механические свойства протекторных резин

№	Показатели	при мен	Содержание цеолита масс. ч на 100 масс. ч. каучука					
			3,0	4,0	6,0	10,0	13,0	15,0
1	Напряжение при удлинении 300%, МПа	8,9	8,9	8,7	8,5	8,4	8,4	8,3
2	Условная прочность при растяжении, МПа	19,9	19,9	20,8	21,2	22,1	22,0	21,3
3	Относительное удлинение при разрыве, %	650	650	644	645	640	640	650
4	Сопротивление раздиру, кН/м	72	72	68	75	81	75	70
5	Истираемость, кДж/м <sup>3</sup>	48	48	45,7	44,5	43,1	46	47
6	Твердость по Шору А, усл.ед.	53	53	53	51	51	50	51

Установлено, что оптимальное содержание модифицированного цеолита составляет 10 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука. При этом улучшаются прочностные свойства протекторных и брекерных резин (табл. 4). Повышается износостойкость протекторных резин (табл.3 ), что, по-видимому, вызвано непосредственным взаимодействием функциональных групп, находящихся на поверхности цеолита с каучуком на структурообразование эластомерной матрицы. Как видно из данных, представленных в таблице 4, введение цеолитов приводит к увеличению одного из важнейших показателей для брекерных резин – прочности связи с кордом.

Таблица 4 – Физико-механические свойства брекерных резин

№	Показатели	при мен	Содержание цеолита масс. ч на 100 масс. ч. каучука					
			1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
1	Напряжение при удлинении 300%, МПа	9,7	9,7	9,8	10,0	10,1	10,2	10,0
2	Условная прочность при растяжении, МПа	20,1	20,2	20,6	20,8	20,9	21,2	20,5
3	Относительное удлинение при разрыве, %	520	520	521	525	525	525	520
4	Сопротивление раздиру, кН/м	60	60	60	61	62	64	63
5	Прочность связи по Н-методу, Н	430	430	431	443	440	440	435

При использовании цеолита в качестве модификатора для брекерных и протекторных смесей его добавляли в смеси в количестве 1-10 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука и 3-15 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука соответственно.

Ранее при исследовании влияния цеолитов на качество резиновых смесей, было выявлено, что цеолит уступает по поверхностной активности техническому углероду и не может заменить его полностью, поэтому нами были проведены работы по модификации самого цеолита с целью повысить его поверхностную активность. Для этой цели нами были синтезированы несколько новых ПАВ – ТЭПАН, МЭПАН на основе отходов волокна полиакрилонитрила (ПАН) и эпоксилитановых смол ТЭК и ЭКС. Эта композиция обладает модифицирующим эффектом, благодаря наличию оксидных, гидроксильных и аминных

групп. Для активации цеолитов были использованы также синтезированные ранее и известные уже смолы ЭКС -20.

Модификацию цеолита проводили по следующему механизму: прокаливание цеолита, обработка водными растворами ПАВ и сушка под вакуумом. При этом на поверхности каждой частицы цеолита, а также в его порах и каналах образуется тончайшая пленка из ПАВ, которая и повышает поверхностную активность цеолита. Опытным путем был определен оптимум концентрации водного раствора ПАВ, которым обрабатывали цеолит.

Влияние цеолита, обработанного смолами ЭКС-20 и синтезированными ПАВ на кинетику вулканизации и прочностные свойства протекторных резин – максимальный модуль при удлинении и прочность при растяжении резин наблюдается при времени вулканизации 20 минут. Прочность при растяжении у резин, содержащих модифицированные цеолиты, гораздо выше, чем у резин, модифицированных обычным цеолитом и резин, содержащих в качестве модификатора модификатор РУ. При этом эти показатели выше у резин, содержащих цеолиты, обработанные ПАВ. Это вызвано тем, что ПАВ снижает поверхностное натяжение между цеолитом и каучуком, при этом находящиеся на поверхности цеолита полярные функциональные группы эффективнее взаимодействуют с макромолекулами каучука. Прочностные свойства резин зависят также и от концентрации цеолита в смеси. Максимальное относительное удлинение при разрыве резин наблюдается при содержании цеолита в смеси – 3 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука

По результатам проведенных исследований было выявлено, что использование природных цеолитов приводит к улучшению физико-механических свойств резин: прочностных и адгезионных, что связано с влиянием цеолитов на надмолекулярную структуру каучуков.

## **СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИТЕТРАГИДРОФУРАНА**

**Турлыбай Г.Е.<sup>1</sup>, Нургазиева Э.К.<sup>1</sup>, Ментбаева А.<sup>2</sup>, Бакенов Ж.Б.<sup>1,2</sup>, Калыбеккызы С.<sup>2</sup>\***

<sup>1</sup> *Национальная лаборатория Астана, пр. Кабанбай Батыра, 53, Астана, Казахстан,*

<sup>2</sup> *Школа инженерии и цифровых наук, Назарбаев университет, пр. Кабанбай Батыра, 53, Астана, Казахстан*

[gulnur.turlybay@nu.edu.kz](mailto:gulnur.turlybay@nu.edu.kz)

Повышение безопасности и производительности литий-ионных аккумуляторов породило идею использования твёрдого электролита для создания полностью твердотельных аккумуляторов. Разработка твёрдых электролитов с высокой ионной проводимостью, высокой электрохимической и термической стабильностью и отличной совместимостью с электродами является важнейшей задачей для высокопроизводительных полностью твердотельных литий-ионных батарей [1].

Твёрдые электролиты считаются многообещающим кандидатом на замену жидких электролитов из-за их превосходных механических свойств (полезных для подавления или устранения неравномерного электроосаждения лития и замедления последующего образования дендритов) и широкого диапазона электрохимической стабильности. В дополнение к твёрдым неорганическим керамическим электролитам, твёрдые полимерные электролиты становятся все более привлекательными, в которых полимеры смешиваются с солями лития. К сожалению, низкая ионная проводимость таких электролитов при комнатной температуре ограничивает их применение в коммерческих литий-ионных батареях. Чтобы преодолеть эту проблему, было широко исследовано несколько стратегий, включая использование сополимеров, введение пластификаторов и добавление керамических наполнителей [2].

Среди них добавление керамических наполнителей в полимеры может эффективно увеличить ионную проводимость при одновременном повышении электрохимической стабильности и механических свойств.

Исследовательская группа Минг Энджи с помощью электроформования получили композитный твёрдый электролит на основе поливинилиденфторид-гексафторпропилен (PVDF-HFP) с добавлением керамического наполнителя  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  (LLZTO) с ионной проводимостью  $9,5 \cdot 10^{-4}$  См/см при комнатной температуре [3]. Так же другие исследователи получили подобный электролит с высокой механической стабильностью и ионной проводимостью  $3,3 \cdot 10^{-4}$  См/см при 40 °С на основе полиэтилен оксида (PEO) и PVDF-HFP, где в качестве наполнителя использовали LLZTO [1].

Добавление структурированных керамических наполнителей в модифицированный политетрагидрофуран (ПТНФ) могут значительно повысить ионную проводимость твёрдого полимерного электролита. В нашей работе изучается получение и исследование характеристик композитного твёрдого полимерного электролита на основе  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) и метакрилизованного политетрагидрофурана (ПТНФ) в качестве матрицы.

Политетрагидрофуран (ПТНФ) по структуре похож на PEO, но имеет меньше гетероатомов кислорода в основной цепи [4]. В данной работе для улучшения механической стабильности полимера ПТНФ было проведено реакция метакрилизации с помощью 2-изоцианатноэтилметакрилата и с добавлением катализатора дибутилтин диацетата, где в качестве растворителя использовался дихлорметан [5].

Модифицированный ПТНФ смешивали в различных соотношениях с солью LiTFSI и керамического нанонаполнителя LATP, затем воздействовали УФ-излучению (365 нм). Смесь компонентов разливали между двумя предметными стёклами и подвергали воздействию ультрафиолетового излучения в течение 15 минут. Все работы были сделаны в перчаточном боксе заполненным аргоном.

Самая высокая ионная проводимость структурированного электролита NASICON до настоящего времени была зарегистрирована для  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP), где  $x$  равна 0,4 [2]. Керамический наполнитель LATP для получения композитных электролитов было получено методом самосборки вызванной испарением (EISA) [6].

Таким образом было получено композитный полимерный электролит для литий-ионной батареи на основе модифицированного политетрагидрофурана, где в качестве наполнителя использовался LATP. Ионная проводимость полученных композитных электролитов составляет  $2,8 \cdot 10^{-6}$  См/см при 80 °С.

*Данное исследование финансировалось в рамках проекта №AP14871520 «Синтез ультратонких композитных полимерных электролитов с улучшенными характеристиками для литий-ионных батарей» Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.*

#### **Литература:**

1. Zhengkun Xie, Zhijun Wu, Xiaowei An, Xiyan Yue, Pairuzha Xiaokaiti, Akihiro Yoshida, Abuliti Abudula, Guoqing Guan, Journal of Membrane Science, February 2020.
2. Qian Zhang, Kun Liu, Kang Liu, Junpeng Li, Chunjie Ma, Liang Zhou, Yaping Du, Journal of Colloid and Interface Science, November 2020, 389-398.
3. Yang Li, ‡ Wei Zhang, ‡ Qianqian Dou, Ka Wai Wong, Ka Ming Ng, The Royal Society of Chemistry, 2019, 7, 3391–3398.
4. M. Alamgir, R. D. Moulton, K. M. Abraham, Electrochim. Acta 1991, 36, 773.
5. David G. Mackanic, Wesley Michaels, Minah Lee, Dawei Feng, Jeffrey Lopez, Jian Qin, Advanced Energy Materials, July 2018.
6. Xingang Liu, Ju Fu and Chuhong Zhang, Nanoscale Research Letters (2016), 11, 551

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ И ПОРИСТЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ухов А. Э., Гусяков А. Н., Федоришин Д. А., Губанков А.А., Бакибаев А.А.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет,  
[artyryxov1@gmail.com](mailto:artyryxov1@gmail.com)

Один из потенциально перспективных материалов представляет собой модифицированный гидроксиапатит (ГА), который обогащен биологически активными соединениями [1]. Гидроксиапатит является ключевым компонентом в составе костей (составляет приблизительно 50% от общей массы) и зубов (составляет 96% эмали) и может быть использован как синтетический, так и естественный материал. В области медицины синтетический ГА находит применение в качестве наполнителя для восстановления утраченных участков кости и как покрытие на имплантатах для стимуляции роста новой кости.

Другим многообещающим материалом является диатомит (ДА) – это окаменелые остатки диатомовых планктонных водорослей, которые процветают в различных водных средах нашей планеты. Основным компонентом диатомита является диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ) [2,3]. Этот материал не содержит токсичных веществ, не обладает запахом, широко распространен в природе и может быть легко подвергнут очистке, при этом его стоимость относительно невысока. Диатомит обладает уникальными характеристиками, такими как высокая пористость (10-100 нм), проницаемость, мелкий размер частиц, большая поверхность ( $29 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и объем пор ( $0,09 \text{ см}^3/\text{г}$ ) [2]. Именно благодаря этим свойствам диатомит находит применение в различных областях, таких как строительство, фильтрация воды, сельское хозяйство и многие другие. Его широко используют как контактный инсектицид в сухих климатических условиях, а также в сельском хозяйстве как модификатор почвы и добавку в корма для животных, а также в пищевых продуктах для людей [3].

Для модификации поверхности пористых материалов успешно используют макромолекулярные системы, которые базируются на СВ[6] – макроциклах, обладающих широким спектром потенциальных применений (рис. 1). Эти системы способны не только формировать комплексы "хозяин-гость" с катионными молекулами, но также находят применение в различных областях науки и технологий. На данный момент в полости СВ[6] можно включать противоопухолевые, антибактериальные и антихолинергические препараты, антиоксиданты, нейротрансмиттеры, реактиваторы холинэстеразы и множество других соединений [4].

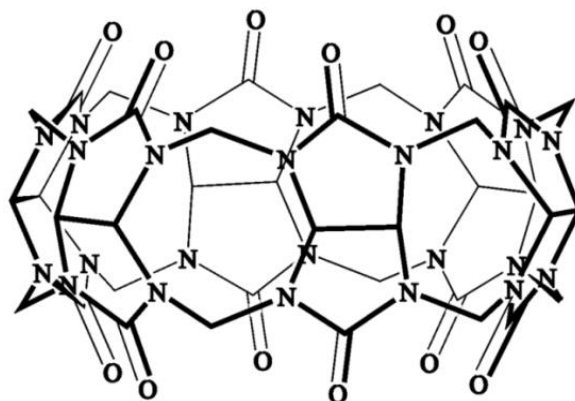


Рисунок 1 – Структурная формула СВ[6]

СВ[6] обладает способностью избирательно взаимодействовать с различными органическими молекулами-гостями с помощью гидрофобного взаимодействия, водородных связей, силы Ван-дер-Ваальса,  $\pi$ - $\pi$ -стакинга и ионно-дипольного эффекта, образуя комплексы



включения [5]. Сборка биологически активных функциональных молекул с использованием химии "хозяин-гость" в гидрофобной полости **СВ[6]** вызывает большой интерес среди исследователей, которые видят потенциал использования этой системы в адресной доставке лекарств, а также в области диагностики заболеваний и других областях [6].

В данной работе нами исследовано влияние макроциклического соединения – кукурбит[6]урилы (**СВ[6]**) на биосовместимость пористых неорганических соединений с целью создания новых композиционных материалов с их последующим применением в различных областях.

Для получения материалов использовался метод погружения неорганической подложки в раствор **СВ[6]**. Для реализации данного подхода был приготовлен дисперсный раствор **СВ[6]**, который имеет частичную растворимость, в деионизированной воде, с концентрацией 1 мг на 1 мл, и объемом 15 мл. В полученный раствор погружался носитель и выдерживался в течении 40 минут. После этого раствор сливали и образцы композитов **ГА\СВ[6]** и **ДА\СВ[6]** высушивались при комнатной температуре до постоянной массы. Полученные композиционные материалы были охарактеризованы с помощью ИК – спектроскопии и СЭМ (рис. 2), а количество нанесенного вещества оценивали весовым методом.

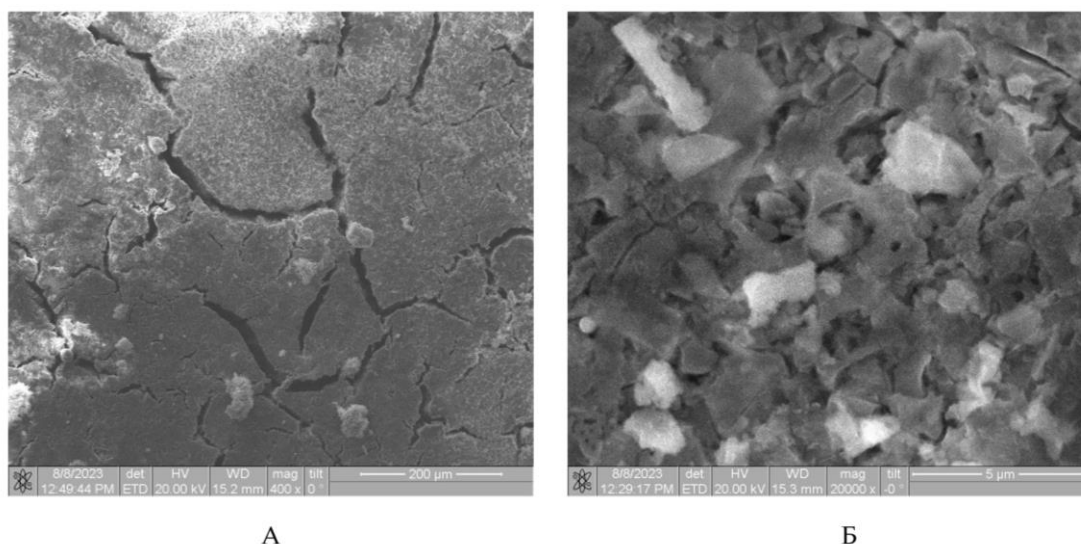


Рисунок 2 – СЭМ снимки поверхности композитов **ГА\СВ[6]** (А) и **ДА\СВ[6]** (Б)

В результате биологических исследований было установлено, что модификация изучаемых пористых носителей (**ГА** и **ДА**) кукурбит[6]урилом (**СВ[6]**) приводит к снижению уровня гемолиза и адсорбции белков плазмы крови, что повышает биосовместимость полученных композитов.

В ходе проведенных исследований были получены новые биокомпозитные материалы, основанные на гидроксиапатите и диатомите, с использованием перспективного макроцикла – кукурбит[6]урилы (**СВ[6]**). Эти композиционные материалы, **ГА\СВ[6]** и **ДА\СВ[6]**, были характеризованы с помощью инфракрасной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Также был оценен гемолитический эффект, адсорбция белка плазмы на поверхности материала, и проведена оценка антибактериальной активности материала.

Исследования показали, что кукурбит[6]урил (**СВ[6]**) присутствует в материалах **ГА\СВ[6]** и **ДА\СВ[6]** в виде конгломерата ансамбля частиц (рис. 2), что способствует снижению адсорбции белка из плазмы крови и увеличению гемосовместимости данного материала. Полученные биокомпозиты обладают потенциалом для тонкой модуляции биологических эффектов с использованием взаимодействия "гость-хозяин" на основе **СВ[6]**, закрепленного на соответствующем носителе, что является объектом дальнейших исследований.

*Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).*

**Литература:**

1. Antoniac, I.V. Handbook of Bioceramics and Biocomposites; Springer: Berlin, Germany, 2016; ISBN 978-3-319-12461-2
2. Sharma, A.; Sharma, U.S. Liposomes in drug delivery: Progress and limitations. Int. J. Pharm. 1997, V. 154, pp. 123–140.
3. Svenson, S.; Tomalia, D.A.; Adv. Dendrimers in biomedical applications--reflections on the field. Adv. Drug Deliv. Rev. 2005, V. 57, pp. 2106–2129.
4. Wheate, N.J.; Buck, D.P.; Day, A.I.; Collins, J.G. Cucurbit[n]uril binding of platinum anticancer complexes. Dalton Trans. 2006, 3, pp. 451–458.
5. Yang M.X., Tang Q., Yang M., Wang Q., Tao Z., Xiao X., Huang Y. pH-stimulus response dye-cucurbituril sensor for amino acids in aqueous solution. Spectrochim. Acta, Part A, 2020, pp. 230
6. Corda E., Hernandez M., Sanchez-Cortes S., Sevilla P., Cucurbit[n]urils (n = 6–8) used as host molecules on supramolecular complexes formed with two different drugs: Emodin and indomethacin, Colloids Surf. A, 2018, V. 557, pp. 66-75.

**ҚАҢҚАСЫНДА АЗАГЕТЕРОЦИКЛ ФРАГМЕНТІ БАР  
ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ЖОҒАРЫ ФАРМАКОЛОГИЯЛЫҚ ӘСЕРЛІЛІГІ**

**Үдербаева Г.Д.<sup>1</sup>, Тоғызбаева Н.Ә.<sup>2</sup>, Отегулова К.<sup>1</sup>, Малмакова А.Е.<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup> Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup> Қорқыт Ата атындағы Қызылорда Университеті, Қызылорда, Қазақстан

<sup>3</sup> Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты, Алматы, Қазақстан

[malmakova@mail.ru](mailto:malmakova@mail.ru)

Фармацевтика өнеркәсібінде рөлі маңызды азагетероцикл фрагменттерін болжамды дәрілік заттар құрамына енгізу потенциалды препараттардың фармакологиялық белсенділігі мен уыттылығын басқаруға жол ашып, кең спектрлі биологиялық белсенді қосылыстар қатарын толықтырады. Көп жылдар А.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты Синтетикалық және табиғи дәрілік заттар химиясы зертханасында жүргізілген зерттеулер нәтижелері азагетероциклді фрагменттері бар қосылыстар болашағының үлкен биопотенциалының бар екенін дәлелдеді. Атап айтқанда, пиперидин мен азагетероцикл фрагменттерін бір молекулада синтетикалық «жинақтау» жаңа қосылыста белгілі бір биологиялық қасиеттің пайда болуына әкелді.

Зерттеулер имидазол циклді моно- және бициклді пиперидин қосылыстарының β-циклодекстрин кешендері бидай тұқымдарының сабақ пен тамыр өсімінің өсуін арттыратынын [1], пиридин орынбасқан нонан-9-онның О-бензоилоксимі β-циклодекстрин кешенінен миелоидты және лимфоидты пролиферативті белсенділігін бірдей тиімді ынталандырып, лейкоциттер мен эритроциттердің бөлінуін жеделдететінін көрсетті [2]. Циклопропан құрамды бициклді пиперидиндер β-циклодекстрин кешендері медицинада қолданылатын трамал, тримекаин, лидокаин, новокаин және дикаинмен салыстырғанда, жоғары анальгетикалық және жергілікті анестетикалық белсенділік көрсетіп, толық анальгезияға ие болды [3].

ІІІ азот атомында пиперазин орынбасқан 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан қосылысының β-циклодекстрин кешенінің миелді ынталандырғыш әсері морфолин орынбасқан 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан қосылысының β-циклодекстрин кешенінен айқынырақ болды. Пиперазин фрагменті бар β-циклодекстрин кешені жоғары миелді ынталандырғыш белсенділігімен бірге лейкопоз және иммун ынталандырғыш қасиеттерді көрсете отырып [4]., өткір уыттылықтың төменгі мәніне ие болып, пиперазин орынбасқан бициклононан ісікке

жасушаларының апоптозын тудырса, пиперазинді диметил[(4-бензгидрилпиперазин-1-ил)(*p*-, *m*- және *o*-фторфенил)метил]фосфонаттар инфильтрациялық және өткізгіштік анестезия көрсеткіштерін жақсартты.

Азациклдердің әрбірі өзіндік әмбебаптығының биологиялық икемділігіне сәйкес біз күткендей биологиялық қасиеттер көрсетті. Нәтижесінде осы азагетероциклді қосылыстар эталонды препараттармен салыстырғанда төмен уытты болып шықты және одан ары тереңірек биологиялық зерттелеулерге ұсынылды.

*Зерттеу жұмыстары ҚР ҒЖБМ АР19675500 гранты аясында жүргізілді.*

**Әдебиеттер:**

1. Yu Valentina K., Kaldybayeva Altynay B., Malmakova Aigul Ye., Li Tamara, Ten Assel Yu., Seilkhanov Tulegen M., Praliyev Kaldybay D., Berlin K. Darrell. Novel complexes of 3-(1H-imidazol-1-yl)alkylbispidines with cyclodextrin as coating stimulators of wheat seed sprouting. *Molecules*, 2022, 27, 7406.
2. Malmakova A.E., Yu V.K., Iskakova T.K., Dauletbay P., Praliyev K.D., Baktybaeva L.K. Synthesis and myelostimulatory activity of  $\beta$ -cyclodextrin complexes of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one derivatives. *Pharm. Chem. J.*, 2020, 54, 582–587.
3. Malmakova A.Y., Yu V.K., Praliyev K.D., Kaldybayeva A.B., Amirkulova M.K. Synthesis, structure, and biological activity of novel bispidine derivatives. *Intern. J. of Appl. Pharmaceutics*, 2021, 13, 1, 69-74.
4. Бактыбаева Л.К., Ю В.К., Малмакова А.Е., Пралиев К.Д. Лейкопоз- и иммуностимулирующее свойство комплекса *o*-бензоилоксима 3-(3-этоксипропил)-7- [2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диазабцикло[3.3.1]нонан-9-она с  $\beta$ -циклодекстрином. *Хим. Журнал Каз.*, 2020, 1, 38-47.

## ИЗУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ НОВЫХ БИОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА *IN VITRO*

Федоришин Д.А., Ухов А.Э., Губанков А.А., Бакибаев А.А., Курзина И.А.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, [strix187@yandex.ru](mailto:strix187@yandex.ru)

**Введение.** Гидроксиапатиты являются основными неорганическими компонентами костной ткани, которые можно использовать в качестве компонентов для биоконструкций и покрытий для хирургических имплантатов.

Однако при этом остро стоит проблема дальнейшего повышения физиологической совместимости. Существует много путей решения данной проблемы. Одним из таких путей является придание имплантируемым материалам биоподобия [1]. Создание биоподобных материалов – весьма сложная задача. Некоторое время назад открыта группа азотсодержащих соединений, называемых кукурбитурилами. Особенностью данных соединений является их биоподобность, что обеспечивает высокую вовлеченность в естественные биологические процессы, и, как следствие, высокую биосовместимость [2].

**Материалы и методика исследования.** В данном исследовании использовались образцы, представляющие собой прессованные скаффолды из гидроксиапатита (НА), имеющие форму цилиндра диаметром 20 мм и высотой 2 мм. Образцы представляли собой прессованные таблетки из гидроксиапатита с нанесенным различными способами кукурбит[6]урилом (СВ[6]). Модификация поверхности представленных на исследование образцов представляла собой нанесение на них СВ[6] и осуществлялась 4 методами – окунанием (n = 3), (ИМ); вакуумным нанесением (n = 3), (ВАС); ультразвуковой (n = 3), (УЗ); и СВЧ-модификацией (n = 3), (УМФ). Во всех методах использовался 1 % раствор СВ[6] в дистиллированной воде. Время экспозиции во всех случаях составляло 40 мин. При окунании образцы окунали в раствор в СВ[6] с последующим высушиванием на воздухе при комнатной температуре. Вакуумное нанесение осуществлялось путем экспозиции скаффолдов в растворе СВ[6] при давлении воздуха 7,5 мбар при комнатной температуре. Ультразвуковое нанесение (УЗ) осуществлялось с помощью ультразвуковой ванны ПСБ-1360-05 (Экотон, Россия) (60 кГц, 75 Вт). СВЧ-нанесение осуществлялось при 50 °С с помощью лабораторной системы для микроволнового синтеза Speedwave four Microwave Digestion Systems (Berghof Products, Germany) при 95 % мощности.

Для оценки гемосовместимости образцов применялась стандартная методика, предусмотренная ISO 10993-4:2017 [3].

Для оценки цитотоксичности образцов *in vitro* использовали клетки иммунной системы – лейкоцитарную фракцию, обогащенную моноцитами согласно методике, предложенной J. Kzhyshkowska с коллегами [4]. Стерилизацию образцов биоконструкций осуществляли путем ультрафиолетового облучения в парах хлорной извести. Для исследования влияния материалов на жизнеспособность мононуклеарных клеток был использован стандартный тест с AlamarBlue.

В качестве положительного контроля (CTRL 100 %) использовали клетки, культивированные на подложке без образцов, в качестве отрицательного – среду X-VIVO без клеток (CTRL 0 %). В качестве референта использовали образцы не модифицированного гидроксиапатита (НА), подвергнутые тому же воздействию, что и экспериментальные. Расчет процента выживших клеток осуществлялся по формуле:

$$\text{Living cells, \%} = \frac{IF_{\text{test}} - IF_{\text{control}}^{\text{negative}}}{IF_{\text{control}}^{\text{positive}} - IF_{\text{control}}^{\text{negative}}} \times 100\%$$

где IF – интенсивность флуоресценции.

**Результаты и обсуждение.** В данной работе нами впервые исследована гемосовместимость ряда перспективных биокомпозиционных материалов для медицинских целей на основе СВ[6] в зависимости от метода нанесения на гидроксиапатит (НА).

Как следует из данных таблицы, все исследованные образцы проявили гемолитическую активность, что было подтверждено статистически ( $p < 0.001$ ). При этом гемолитическую активность показали, как модифицированные кукурбит[6]урилом (НА+СВ[6]), так и не модифицированные образцы (НА). Установлено, что гемолитическая активность всех изученных образцов ниже 5 %, что соответствует требованиям, предъявляемым к медицинским материалам (табл. 1) [3].

Также установлено, что гемолитическая активность исследованных образцов различается в зависимости от метода их модификации с помощью кукурбит[6]урила (СВ[6]) (табл.). Наибольшим уровнем гемолитической активности отличались образцы группы НА+СВ[6] IM, наименьшей – группы НА+СВ[6] VAC. Однако уровень гемолиза образца НА+СВ[6] IM составлял  $2.4601 \pm 0.0265$  %, что свидетельствует о низкой гемолитической активности (Таблица 1).

Не модифицированный СВ[6] гидроксиапатит (НА) также проявил гемолитическую активность, различающуюся в зависимости от метода обработки. Наибольшим уровнем гемолитической активности отличались образцы, модифицированные методом осаждения суспензии кукурбит[6]урила (НА+H<sub>2</sub>O IM), наименьшим – образцы, модифицированные ультразвуковым методом (НА+H<sub>2</sub>O US).

Таблица – Уровень гемосовместимости изученных образцов в зависимости от метода нанесения

№	Образец	% гемолиза	№	Образец	% гемолиза
1	НА+СВ[6] IM	$2.4601 \pm 0.0265^*$	6	НА+H <sub>2</sub> O UHF	$0.5149 \pm 0.0006^{**}$
2	НА+H <sub>2</sub> O IM	$1.6814 \pm 0.0055^{**}$	7	НА+СВ[6] US	$0.5958 \pm 0.0006^{**}$
3	НА+СВ[6] VAC	$0.4761 \pm 0.0010^{**}$	8	НА+H <sub>2</sub> O US	$0.3960 \pm 0.0003^{**}$
4	НА+H <sub>2</sub> O VAC	$1.1053 \pm 0.0022^{**}$	9	CTRL 100 %	100
5	НА+СВ[6] UHF	$0.6035 \pm 0.0010^{**}$	10	CTRL 0 %	0

Примечание:

\* – уровень гемолиза статистически значимо отличается от отрицательного контроля ( $p < 0.05$ ).

\*\* – уровень гемолиза статистически значимо отличается от отрицательного контроля ( $p < 0.001$ ).

Согласно литературным данным, в случае разницы между величиной положительного потенциала между медицинским материалом и кровью материала вероятность тромбообразования повышается [5]. Предположительно, под воздействием всех примененных в данном исследовании методов обработки гидроксиапатита уменьшается разница положительного потенциала между поверхностью образца и кровью, что приводит к снижению гемолиза (рис.). При этом обработка методом погружения в раствор, предположительно, не так сильно уменьшает разницу положительного потенциала, что приводит к гемолизу. В связи с этим поиск не увеличивающих процент гемолиза средств для функционализации биосовместимых материалов представляется особо актуальным.

По результатам исследования гемосовместимости была изучена цитотоксичность биокомпозиционного материала (НА+СВ[6]) для клеток иммунной системы (рис.). Функционализацию образцов гидроксиапатита (НА) при этом осуществляли методом погружения в раствор. Данный метод был выбран по причине высокой эффективности и низкой трудозатратности.

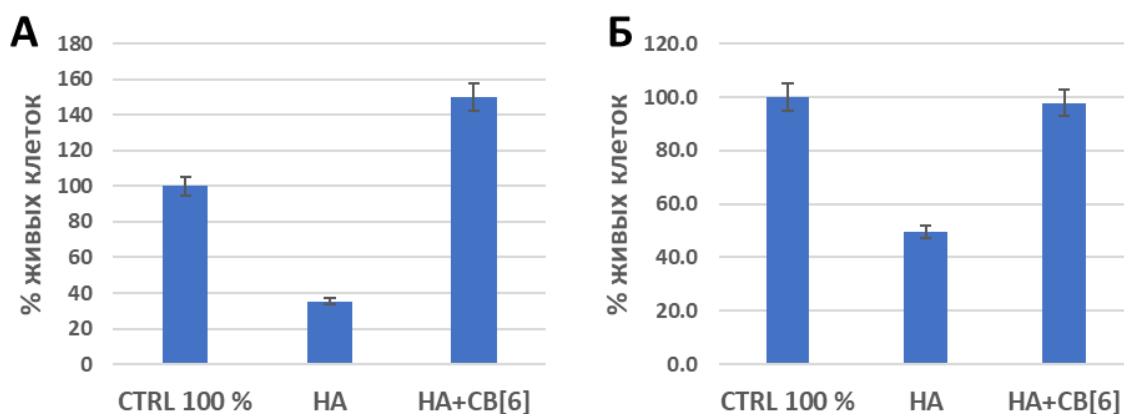


Рисунок – Влияние биокompозитов на жизнеспособность клеток иммунной системы. **А** – донор 1; **Б** – донор 2.  
**HA** – гидроксиапатит; **CB[6]** – кукурбит[6]урил

Как следует из данных рисунка, образец не модифицированного гидроксиапатита (**HA**) оказал токсическое воздействие на клетки иммунной системы обоих доноров. Вероятно, это является следствием незначительной фоновой цитотоксичности гидроксиапатита, что было подтверждено в результате экспериментов по изучению гемосовместимости образцов [1].

Образец **HA+CB[6]** увеличил выживаемость клеток иммунной системы на 50.4 % у донора 1 и уменьшил на 2.2 % у донора 2 по сравнению с положительным контролем.

Все изученные образцы биокompозиционного материала (**HA+CB[6]**) показали высокую биосовместимость, как для эритроцитов, так и для мононуклеаров. Возможно, функционализация гидроксиапатита макроциклическим азотсодержащим веществом (**CB[6]**) уменьшает его сорбционную емкость и сродство белков плазмы к поверхности материала. Это, в свою очередь, ведет к увеличению биосовместимости, что согласуется с литературными данными [5].

Также можно предположить, что различия в уровне выживаемости полученных от различных доноров клеток после инкубации и исследуемыми материалами могут быть обусловлены различным уровнем их иммунной реактивности.

**Заключение.** В результате данного исследования были разработаны и валидированы новые методы функционализации поверхности гидроксиапатита с помощью **CB[6]**. Тесты *in vitro* подтвердили высокую биосовместимость и низкую токсичность полученных биокompозиционных материалов. Методы модификации, использованные для осаждения **CB[6]** на пористую поверхность гидроксиапатита не только улучшили гемосовместимость его поверхности, но и обеспечили ее функционализацию.

*Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).*

#### **Литература:**

1. Mucalo, M. Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2015; ISBN 978-1-782-42033-0.
2. Das D., Assaf K.I., Nau W.M. Applications of Cucurbiturils in Medicinal Chemistry and Chemical Biology // *Front. Chem.* – 2019. – V. 7. – P. 1–23.
3. ISO 10993-4:2017. Biological evaluation of medical devices — Part 4: Selection of tests for interactions with blood - Technical Committee: ISO/TC 194, pp. 69.
4. Pro- and anti-inflammatory control of M-CSF-mediated macrophage differentiation / A. Popova, J. Kzhyshkowska, D. Nurgazieva [et al.] // *Immunobiology.* – 2011. – Vol. 216, is. 1–2. – P. 164–172
5. Manfred F.M. [et al.] The blood compatibility challenge. Part 4: Surface modification for hemocompatible materials: Passive and active approaches to guide blood-material interactions, *Acta Biomaterialia*, Volume 94, 2019, Pages 33-43, <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.06.019>.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСА $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНА С БРОМФЕНАЦИЛЬНЫМ ПРОИЗВОДНЫМ АЛИЗАРИНА

**Харламова Т.В.**

*г. Алматы, Республика Казахстан*

*АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»*

В последние десятилетия быстрыми темпами развиваются технологии, направленные на разработку векторных способов доставки лекарственных веществ, улучшение растворимости и биодоступности БАВ, их стабилизации к действию внешних факторов и др. В ряду наноразмерных частиц большое внимание привлекли циклодекстрины, которые отличаются высокой стабильностью, достаточно большим диаметром внутренней полости и хорошей переносимостью организмом [1,2]. Тремя распространенными типами циклодекстринов являются  $\alpha$ -циклодекстрин ( $\alpha$ -CD),  $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ -CD) и  $\gamma$ -циклодекстрин ( $\gamma$ -CD), которые состоят из шести, семи и восьми молекул глюкозы соответственно, связанных между собой  $\alpha$ -1,4-гликозидные связи [3].

В данной работе был выбран  $\beta$ -CD, поскольку его полость подходит для молекулы-гостя с молекулярной массой от 200 до 800 г/моль [4], и он является наиболее доступным вариантом среди циклодекстринов [5]. Его структура представляет собой усеченную молекулу в форме правого цилиндрического конуса высотой 7,9 Å с полой конической полостью, размеры широкого и узкого отверстий которой составляют 6,5 Å и 6,0 Å соответственно [3]. В настоящее время описано и применяется несколько методик получения супрамолекулярных комплексов включения биологически активных соединений с капсулирующими агентами. Одним из них является метод сорастирания физических смесей компонентов, сорастирание смесей с добавлением растворителей, метод соиспарения и метод соосаждения. Исследование комплексообразования проводилось при молярном соотношении компонентов 1:1, а для контроля комплексообразования проводился анализ ИК-спектров исходного соединения «гостя»,  $\beta$ -ЦД, физической смеси  $\beta$ -ЦД и исходного бромфенацильного производного, а также полученного комплекса. Для ИК спектров антрахинонов наиболее характеристичными являются валентные колебания C=O групп, которые для бромфенацильного заместителя прописываются при  $1692\text{ см}^{-1}$ , а карбонильные группы антрахиноновой системы проявляются в виде одной полосы смещенной в низкочастотную область -  $1580\text{ см}^{-1}$ . Анализ интенсивности и смещения полос валентных колебаний -ОН и C=O групп в спектрах использовался в качестве маркера для оценки образования комплекса.

Доклад посвящен анализу применяемых методик, используемых растворителей, температурного режима и данных ИК спектроскопии для получения комплекса.

### **Литература:**

1. Davis M.E, Brewster M.E. Cyclodextrin-based pharmaceuticals: past, present and future. // Nat. Rev. Drug Discov. – 2004. – Vol. 3. – P. 1023–1035.
2. Suvarna V., Gujar P., Murahari M. Complexation of phytochemicals with cyclodextrin derivatives – An insight // Biomedicine & Pharmacotherapy. – 2017. - Vol. 88. – P. 1122–1144 <http://dx.doi.org/10.1016/j.biopha.2017.01.157>
3. Jansook P., Ogawa N., Loftsson T. Cyclodextrins: structure, physicochemical properties and pharmaceutical applications. // Int. J. Pharm. – 2018. – 535(1-2). – P. 272-284. doi: 10.1016/j.ijpharm.2017.11.018
4. Waleczek K.J., Marques H.M., Hempel B., Schmidt P.C. Phase solubility studies of pure (-)-alpha-bisabolol and camomile essential oil with beta-cyclodextrin. // Eur. J. Pharm. Biopharm. – 2003. – Vol.55(2). – P.247-251. doi: 10.1016/s0939-6411(02)00166-2.
5. Ncube P., Krause R.W., Mamba B.B. Fluorescent sensing of chlorophenols in water using an azo dye modified  $\beta$ -cyclodextrin polymer. // Sensors (Basel). – 2011. – Vol.11(5). – P. 4598-608. doi: 10.3390/s110504598.

## ТЕНДЕНЦИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ В ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА

**Харламова Т.В.**

*г. Алматы, Республика Казахстан*

*АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»  
Республика Казахстан, г. Алматы, ул Ш. Уалиханова, 106*

Циклодекстрины (CDs) представляют собой замечательный класс супрамолекулярных макроциклических соединений-хозяев. Являясь универсальными базовыми компонентами, они превратились в многообещающие строительные блоки для разработки функциональных материалов, которые привлекли широкое внимание исследователей различных областей [1]. Эти олигосахариды связаны  $\alpha$ -1,4-гликозидными связями и состоят из шести, семи и восьми D-глюкозных единиц, образуя соответственно  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -CDs. Их структура в виде усеченного конуса, имеющая гидрофильную оболочку и гидрофобную полость, облегчает образование комплексов включения с широким спектром молекул-«гостей». Размер макроциклической полости и модификация внешней поверхности циклодекстринов оказывают влияние на протекание процессов комплексообразования. Например, 2-гидроксипропилбета-циклодекстрин (HP $\beta$ CD) является альтернативой  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -CDs ввиду улучшенной растворимости в воде [2,3]. Среди важных свойств комплексов включения следует отметить улучшение растворимости в воде плохо растворимых лекарств, повышение проницаемости лекарств через биологические мембраны и улучшение биодоступности. Уникальные солюбилизующие свойства, низкая токсичность и коммерческая доступность CDs делает их перспективными производными для применения в медицине и химических технологиях [4,5].

Учитывая высокую практическую значимость и биологическую активность ряда производных антрахинона в последние годы появилось значительное число исследований посвященных изучению их взаимодействия с циклодекстринами, характеристикам комплексов включения, их биоактивности, а также использованию в аналитических методах исследования. Структурные параметры антрахинона хорошо согласуются с размерами циклодекстринов, поскольку их внутренняя полость соответствует геометрическим размерам молекул. Доклад посвящен анализу научных публикаций и освещению современных тенденций использования циклодекстринов в химии производных антрахинона.

В настоящее время имеются данные как об экспериментальном исследовании комплексообразования, так и моделировании молекулярной инкапсуляции, и ее исследовании с применением молекулярной динамики. Препараты на растительной основе привлекают большое внимание из-за их широкого разнообразия входящих в их состав БАВ, их терапевтических свойств и специфичности в качестве лекарственных средств. Однако, плохая растворимость и нестабильность является ключевой проблемой. В связи с этим изучалось комплексообразование ряда антрахинонсодержащих экстрактов с производным циклодекстрина, например, показано, что образование комплекса экстракта ревеня с HP $\beta$ CD повышает растворимость в воде и биодоступность, тем самым усиливая его биологическое действие на кетки гепатомы [6]. Среди природных биоактивных гидроксиантрахинонов исследованы комплексы CDs с 1,8-дигидроксиантрахиноном (хризазином) и его производными, а также рядом антрахинонсодержащих лекарственных средств, включая антибиотики.

$\beta$ -Циклодекстрин ( $\beta$ -CD) представляет собой природную макромолекулу, которая рассматривается как многообещающий носитель лекарств. Однако плохая растворимость в воде и меньшие функциональные возможности затрудняют его потенциальное применение. В связи с этим, в качестве молекул-«хозяев» рассматриваются не только исходные CDs, но и их химически модифицированные производные. Ряд последних работ связан с получением производных  $\beta$ -CD с учетом реакционной способности его функциональных групп. С этой



целью использованы различные реагенты. Так, например, использованы производные коричной кислоты, производные которых с  $\beta$ -CD демонстрируют повышенную растворимость в воде и антиоксидантные свойства. Исследовано их комплексообразование с эмодином, а полученные комплексы включения показали антибактериальную активность против золотистого стафилококка. В другом исследовании для получения комплексов включения с эмодином использованы натрия сульфобутиловый эфир- $\beta$ -циклодекстрина (SBE2 $\beta$ CD) или 2,6-ди-О-метил- $\beta$ -циклодекстрин (DM $\beta$ CD). Производные  $\beta$ -циклодекстрина, содержащие ароматическое триазольное кольцо, были изучены в качестве потенциальных носителей препаратов, содержащих антрахиноновую часть (антрахинон-2-сульфоновая кислота; антрахинон-2-карбоновая кислота), а также антибиотиков антрациклина, даунорубицина. Имеются данные о получении конъюгатов антрахинонсульфонил- $\beta$ -циклодекстрина.

Ряд антрахинонов широко применяется в качестве красителей, а побочным эффектом данного процесса является их наличие в точных водах. В последнее время для их удаления протестированы различные сорбенты, а использование циклодекстринов, путем формирования комплекса включения, рассматривается как возможный метод их удаления из окружающей среды и разделения загрязнителей.

Циклодекстрины используются и в аналитических методах анализа антрахинонов. Например, в методе капиллярного зонного электрофореза, мицеллярной электрокинетической хроматографии (CD-МЕКС).

Гидроксиантрахиноны являются хорошо известными колориметрическими индикаторами ионов металлов в растворах с различным pH [7]. Однако, одной из проблем является их плохая растворимость в воде. Для решения этой проблемы исследованы комплексы включения ряда антрахинонов с  $\beta$ -CD и параметры индикации с рядом ионов металлов.

### **Литература**

1. Абелян В.А. Циклодекстрины: получение и применение. – Ереван: Изд. Дом "Ван-Арьян" – 2001. – 519 с.
2. Jansook P., Ogawa N., Loftsson T. Cyclodextrins: structure, physicochemical properties and pharmaceutical applications. // *Int. J. Pharm.* – 2018. – 535(1-2). – P. 272-284. doi: 10.1016/j.ijpharm.2017.11.018.
3. Gould S., Scott R.C. 2-Hydroxypropyl-beta-cyclodextrin (HP-beta-CD): a toxicology review. // *Food Chem Toxicol.* – 2005. – Vol. 43(10). – P. 1451-9. doi: 10.1016/j.fct.2005.03.007. Epub 2005 Apr 19. PMID: 16018907.
4. Ghitman J., Voicu S.I. Controlled drug delivery mediated by cyclodextrin-based supramolecular self-assembled carriers: From design to clinical performances// *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications.* – 2023. – [Vol. 5.](#) – 100266 <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2022.100266>
5. Menezes P.P., Andrade T.A., Frank L.A., Souza E.P.B.S. Soaresde, Trindade G.G.G., Trindade I.A.S., Serafini M.R., Guterres S.S., Araújo A.A.S. Advances of nanosystems containing cyclodextrins and their applications in pharmaceuticals.// [International Journal of Pharmaceutics.](#) – 2019. – [Vol. 559.](#) – P. 312-328. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2019.01.041>
6. Chin-Mu Hsu, Song-Cu Yu, Fuu-Jen Tsai, Yuhsin Tsai Enhancement of rhubarb extract solubility and bioactivity by 2-hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin. // *Carbohydrate Polymers* 2013. – Vol. 98, Issue 2. – P. 1422-1429 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.029>
7. Amrita Ghosh, D. Amilan Jose, Rahul Kaushik Anthraquinones as versatile colorimetric reagent for anions.// *Sensors and Actuators B: Chemical.* –2016. – Vol. 229. – P. 545-560. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.140>

## ЗОЛ-ГЕЛЬ УСУЛИ ЁРДАМИДА НАНОЦЕЛЛЮЛОЗА ВА $\text{SiO}_2$ АСОСИДАГИ ОРГАНИК/НООРГАНИК КОМПОЗИТЛАРНИ СИНТЕЗ ҚИЛИШ

Эргашев Д.Ж., Атаханов А.А.

Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси Полимерлар кимёси ва физикаси институти,  
100128, Тошкент  
e-mail: doniyor\_ergashev94@mail.ru

Органик-ноорганик композитлар асосида янги хусусиятларга эга материаллар яратиш мумкин. Органик-ноорганик гибрид материалларнинг хусусиятларига органик полимер матричасига ноорганик компонент қўшилиши фойдали таъсир кўрсатади. [1-4]. Целлюлоза ҳосилаларива кремний диоксиди органик-ноорганик композицияларни синтез қилиш учун жуда мос хомашё ҳисобланади [5-7]. Целлюлоза-кремний композитларини тайёрлаш учун зол-гель усули кенг қўлланилмоқда [8].

Ушбу тадқиқотда золь-гель методидан фойдаланилган ҳолда, целлюлоза ва кремний диоксиди органик-ноорганик гибрид материалларга асосланган гидрофобик хусусиятга эга янги композицион бирикмаларни олишга қаратилган. Гидрофобик целлюлоза-кремний композит (ЦКК) намунаси, наноцеллюлоза (НЦ), тетраэтоксисилан (ТЕОС), этанол, хлорид кислотаси ва аммоний гидроксид иштирокида хона ҳароратида муваффақиятли синтез қилинган.

Кремний тутган бирикмаларни синтез қилишда энг кўп қўлланиладиган алкоксидлар тетраметилортосиликат (ТМОС,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ) ва тетраэтилортосиликат (ТЭОС,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ) ҳисобланади [9].

Олинган намуналарнинг сифат кўрсаткичларини ўрганиш мақсадида инфрақизил спектроскопия, рентгенографик анализ методлари ёрдамида текширувлар ўтказилди.

НЦ нинг ИҚ-спектри тадқиқотлари ўрганилганда целлюлоза учун характерли бўлган валент ва деформацион тебранишлари мавжудлиги кузатилди.  $\text{SiO}_2$  нинг ИҚ-спектрида целлюлозадан фарқли бўлган валент ва деформацион тебранишлари мавжудлиги яни  $790 \text{ см}^{-1}$  ва  $1100 \text{ см}^{-1}$  соҳаларда Si-O-Si мос келадиган пикларнинг ҳосил бўлганлиги  $\text{SiO}_2$  га ҳосилгининг исботидир. Целлюлоза-кремний композитларини ИҚ спектрларида целлюлоза ва  $\text{SiO}_2$  учун характерли бўлган валент ва деформацион тебранишлари кузатилди. Айнан целлюлоза учун характерли бўлган  $\text{SiO}_2$  да кўзатилмаган  $2903 \text{ см}^{-1}$  соҳасида метилен ва метин гуруҳларидаги C-H валент тебраниши мавжудлиги, шу билан биргаликда  $790 \text{ см}^{-1}$  ва  $1100 \text{ см}^{-1}$  соҳаларда Si-O-Si ва Si-O-C га мос келадиган пикларнинг ҳосил бўлганлиги целлюлоза-кремний композитлари кимёвий боғланганлигининг исботидир, шунингдек  $470 \text{ см}^{-1}$  соҳада ҳам Si-O-Si гуруҳларига мос келувчи пиклар ҳосил бўлганлигини кўриш мумкин [10-12]. Бундан ташқари целлюлоза-кремний композитларининг ИҚ-спектрларида гидроксил (-OH) гуруҳларига хос бўлган  $3442 \text{ см}^{-1}$  соҳадаги пикларнинг интенсивлиги ва сув адсорбцияси билан боғлиқ бўлган  $1635 \text{ см}^{-1}$  пикларнинг интенсивлиги сезиларли даражада камайганлиги кўзатилди..

Целлюлоза-кремний композитларини аморф-кристалл тузилишини ўрганиш ва ўзаро солиштириш мақсадида рентгенографик тадқиқотлар олиб борилди.

Рентгенографик тадқиқот натижалари шуни кўрсатдики, целлюлоза-кремний композитларини олишда ишлатилган НЦларда кўриб чиқилган  $2\theta=5-40^\circ$  бурчак соҳасида аморф соҳа билан бирга целлюлозага хос бўлган барча кристаллик рефлекслари мавжудлиги аниқланди. Зол-гель усули билан ТЕОС дан синтез қилинган  $\text{SiO}_2$  нинг рентгенографик тадқиқот натижалари шуни кўрсатдики,  $2\theta=5-40^\circ$  бурчак соҳасида аморфни соҳадан иборат эканлиги ўрганилди.

Олинган целлюлоза-кремний композитларининг рентгенографик анализ натижаларига кўра уларнинг кристаллик даражаси НЦ га нисбатан сезиларли даражада камайганлигини ва спектр пикининг  $2\theta=22.58^\circ$  соҳадан  $2\theta=22.63^\circ$  соҳага силжиганлиги кузатилди. Бу НЦнинг юза қисмига аморф  $\text{SiO}_2$  нанозарраларининг кимёвий боғланганлиги ҳисобига аморф хоссали намунага мос келганлигини кўришимиз мумкин.

**Адабиётлар:**

1. Innocenzi P, Lebeau B. Organic–inorganic hybrid materials for nonlinear optics // *J Mater Chem* 2005;15:3821–31. [doi.org/10.1039/B506028A](https://doi.org/10.1039/B506028A)
2. Bauer F, Decker U, Ernst H, Findeisen M, Langguth H, Mehnert R, et al. Functionalized inorganic/organic nanocomposites as new basic raw materials for adhesives and sealants Part 2. // *Int J AdhesAdhes* 2006;26:567–70. [doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2005.11.001](https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2005.11.001)
3. Elsevier B.V. Hybrid Polymer–Inorganic Nanostructures // U Wiesner, Cornell University, Ithaca, NY, USA. 2012 ; 65:491–516.[doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00179](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00179)
4. Sanchez C, Juli'an B, Belleville P, Popall M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites // *J Mater Chem* 2005;15:3559–3592.
5. H. S. Barud, R. M. N. Assunc, M. A. U. Martines, J. Dexpert-Ghys, R. F. C. Marques, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro. Bacterial cellulose–silica organic–inorganic hybrids // *Sol-Gel SciTechnol* (2008) 46:363–367. DOI:[10.1007/s10971-007-1669-9](https://doi.org/10.1007/s10971-007-1669-9)
6. Sónia S., Dmitry V., Evtuguin, Inês P., Ana Esculcas P. Synthesis and characterisation of cellulose/silica hybrids obtained by heteropoly acid catalysed sol–gel process // *Materials Science and Engineering*, 2007, V 27, № 1, 172-179. [doi.org/10.1016/j.msec.2006.04.007](https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.04.007)
7. Dieter K., Brigitte H., Hans-Peter F., Andreas B. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material // *Affiliations expand* PMID: 2005 May 30;44(22):3358-93. DOI: [10.1002/anie.200460587](https://doi.org/10.1002/anie.200460587)
8. Hussain A., Calabria-Holleya J., Schorr D., Jianga Y., Lawrence and Blanchet P.. Hydrophobicity of hemp shiv treated with sol-gel coatings. *Applied Surface Science* 434, (2018) 850-860. DOI:[10.1016/j.apsusc.2017.10.210](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.210)
9. Wen X.F., Wang K., Pi P.-H., Yang J.-X., Cai Z.-Q., Zhang L.-J., Qian Y., Yang Z.-R., Zheng D.-F., Cheng J. Organic-inorganic hybrid superhydrophobic surfaces using methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane sol-gel derived materials in emulsion // *Appl. Surf. Sci.* 2011, 991–998. [doi.org/10.3390/coatings9100627](https://doi.org/10.3390/coatings9100627)
10. Rigacci, A.; Pierre, A.C. ; SiO<sub>2</sub> aerogels ; In: M.A Aeregeter et al. (eds), *Aerogels Handbook*, Springer Science, 2011, 21-45.
11. Joabel R., Alessandra S.F., Lina B., Caue R., Maria A. M., José M.M., Gustavo H., Denzin T. Evaluation of reaction factors for deposition of silica (SiO<sub>2</sub>) nanoparticles on cellulose fibers // *Carbohydrate Polymers* 2014. T. 114, № 1. C. 424–431. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.042>.
12. Shi J.Lu.L., Guo W., Zhang J., Cao Y. Heat insulation performance, mechanics and hydrophobic modification of cellulose–SiO<sub>2</sub> composite aerogels. *Carbohydrate Polymers*, 2013. T. 98, 282–289. DOI: [10.1016/j.carbpol.2013.05.082](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.082).

## **ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ЭТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА, НАНЕСЕННЫЕ НА СИНТЕТИЧЕСКИЙ ЦЕОЛИТ ZSM 5**

**Югай О.К., Кадирбеков К.А.**

*Алматы, АО «Институт химических наук им А.Б. Бектурова»*

*e-mail: [yu.ok@mail.ru](mailto:yu.ok@mail.ru); [kkairati@mail.ru](mailto:kkairati@mail.ru)*

В промышленности процессы нефтехимии проводят на катализаторах, которые позволяют повысить их эффективность и селективность, а также снизить энергозатраты. Без катализаторов процесс переработки нерентабелен или просто невозможен. Катализаторы нового поколения помогают повысить глубину переработки нефти до 95–97 %. Анализ литературы показывает, что в последние годы проводятся широкомасштабные исследования комбинированных катализаторов, приготовленных методом импрегнирования носителя растворами полимеров и солей, а также гетерополикислот. Используются как индивидуальные полимеры, так и их композиции. В качестве носителя применяют как природные цеолиты, так и синтетические.

Нами проводятся работы по созданию кислородсодержащих октановых добавок к бензинам и цетанорегулирующих – к дизельным топливам (ЭТБЭ, ИБТБЭ и др) с использованием фракций углеводородных газов и тяжелых нефтяных остатков НПЗ, а также С2-С4-спиртов (в т.ч., биоэтанола). Нами синтезированы катализаторы синтеза этил-третбутилового эфира (ЭТБЭ) взаимодействием этилового спирта и изобутилена. В качестве носителя использовали синтетический наноразмерный цеолит ZSM 5 из-за упорядоченной структуры пор, высокой термической стабильности и большой площади поверхности. Использование гетерополикислот позволяет значительно повысить кислотность поверхности катализатора. Также в качестве модификатора катализатора использовали полимеры, например, полиакриловую кислоту.

Известно, что кремний-вольфрамовая гетерополикислота образует 2 структуры, наиболее часто в катализаторах встречается структура типа Кеггина. Полиоксометаллаты типа Кеггина являются широко исследуемыми материалами из-за их выдающихся химических свойств, стабильности, коммерческой доступности и низкой цены.

Содержание полиакриловой кислоты варьировали от 0 до 8 масс %. Нанесение полимеров на поверхность катализатора способствует созданию своеобразной матрицы, которая облегчает доступ реагирующих веществ к активным центрам катализатора. Было показано, что увеличение концентрации полиакриловой кислоты с 2 до 8 % способствует повышению содержания ЭТБЭ в процентах от общей массы катализата при 90 °С с 8,68 до 25,7 %, соответственно.

Термообработка катализатора при 300 °С способствует увеличению содержания ЭТБЭ в процентах от общей массы катализаторов опытов более, чем в 1,5 раза, достигая 15,88–29,36 %.

Таким образом, показано, что цеолитные катализаторы, модифицированные кремний-вольфрамовой гетерополикислотой и полиакриловой кислотой, проявляют активность в синтезе ЭТБЭ.

*Работа выполнена в рамках программы целевого финансирования КН МОН РК № BR10965255 «Инновационные материалы полифункционального назначения на основе природного сырья и техногенных отходов».*

## OBTAINING COMPOSITES CHITOSAN HYDROXYAPATITE *BOMBYX MORI* AND ITS EFFECT ON THE TREATMENT OF EXPERIMENTAL OSTEOPOROSIS

Ergashev K.H., Vokhidova N.R., Rashidova S.Sh.

Institute of Chemistry and Physics of Polymers of Scientific Academy of Uzbekistan, Tashkent 100128, Uzbekistan

E-mail: [eqandiyor@mail.ru](mailto:eqandiyor@mail.ru)

Chitosan (CS) possesses by unique physicochemical and biological properties, among which its biocompatibility, antimicrobial effect, immunomodulatory properties, etc. can be distinguished. CS is also an antiviral and fungicidal, bioavailable, hypoallergenic and harmless natural polymer that promotes to tissue regeneration [1]. Hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) (HA) is a member of the calcium phosphate class with bioactivity and osteoconductivity, which is close to natural bone due to its chemical composition. Composites CS/HA have been introduced in traumatology, dentistry, veterinary medicine, as well as in wastewater treatment and as an agent that absorbs toxins. The use of chitosan for this purpose is of particular importance due to its good matrix formation and bioactive properties [2]. In this work, composites of chitosan *Bombyx mori* with HA and their composites structure, biologically active properties studied.

CS/HA composites were obtained under “*in situ*” conditions using 2% acetic-water solution of CS, 1 M aqueous solutions of  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Firstly, a solution containing  $\text{Ca}/\text{P}=1.67$  mol% was mixed with a solution of chitosan at mass ratio CS/HA=50÷50% and intensively mixed on a magnetic stirrer. Then, with dropwise addition 6% NaOH precipitates into the reaction mixture. The target product is CS/HA, where is the precipitate in solution NaOH kept for 8 hours. And the obtained samples of CS/HA are washed with distilled water up to  $\text{pH}=7$  and dry up freeze-dried to constant weight (Figure) [3].

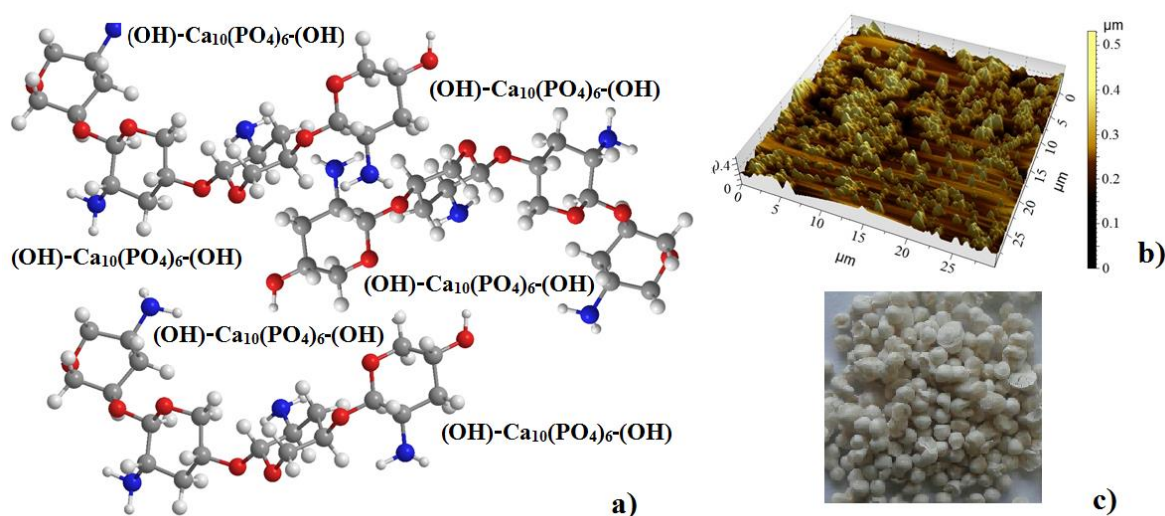


Figure – Structural formula (a), AFM image (b) and appearance (c) of CS/HA composite

The results of X-ray diffraction studies of CS/HA show the appearance of characteristic peaks at  $2\theta$  20.36°, 26.14°, 29.11°, 32.205°, 40.05°, 46.95° and 50.18°, which are in good agreement with literature data [3].

The morphology of the chitosan/HA films was studied by the AFM method and it was found that nanoparticles were formed on the surface of the films of the studied composites in the range from 100 to 450 nm. AFM micrographs showed that HA crystallites are formed on the surface of the films under *in situ* conditions. It has been established that with a synthesis duration of up to 8 h, polydisperse particles are formed in the size range 100-50 nm, where the average size is 280 nm (25%). It was found that the formed particles are unevenly distributed over the polymer matrix.

The  $LD_{50}$  of the chitosan hydroxyapatite preparation was  $>5000$  mg/kg [4].

Osteoporosis is by far the most common metabolic disease affecting bones. Studies have shown that nanoparticles (NPs) HA promotes the biological activity of osteoblasts, enhancing bone regeneration. For simulation experimental osteoporosis used ovariectomy and to speed up the process - the introduction of glucocorticosteroids. The experiments were carried out on mature white female rats, the animals were subjected to ovariectomy, since females develop osteoporosis faster than males. The animals were divided into 4 groups of 6-7 animals each. The first group - intact, who did not undergo oophorectomy and did not inject dexamethasone. The second group was the control group, in this group, bilateral ovariectomy was performed and dexamethasone was subsequently administered without treatment of osteoporosis [5].

Animals of the third and fourth groups - experimental, also underwent bilateral oophorectomy and then dexamethasone was administered. A month after the modeling of experimental osteoporosis, the animals of the experimental groups were injected with the compound in the form of a suspension of *Bombyx mori* chitosan hydroxyapatite and Calcium gluconate produced in dose of 250 mg/kg intragastrical for a month. After the administration of the compound and the drug, blood was collected to determine the level of calcium in the blood of the animals. To determine the mass, density and calcium content in the femur, the femurs of animals were taken after euthanasia. In this regard, the nanocarrier itself promotes the growth of bone tissue and increases the deposition of bone mass. To confirm the development of osteoporosis in experimental animals, indicators such as calcium content were used, bone mineral density and femur mass. With the introduction of the compound hydroxyapatite chitosan *Bombyx mori*, the mass of the femur increased by 23.6%, the density of the femur increased by 12.1% compared with the control group. Serum calcium levels did not change significantly. When determining the calcium content in bone ash, compared to the control group, it increased by 16.4%, which does not differ significantly from the results of the intact group [6].

Long-term administration of the drug into the body of animals with experimental osteoporosis led to an increase in the mass of the femur, bone compaction and an increase in the calcium content in the ashes of animal bones. The data obtained are of applied interest in the use of hydroxyapatite chitosan for the prevention and treatment of osteoporosis and the replacement of bone tissue in living organisms.

*The work was supported financially by the innovative project PZ-202012254 "Development of technology for obtaining drugs based on chitosan metal complexes for the prevention and treatment of osteoporosis and osteomalacia in chickens" (2022-2024).*

#### References:

1. Vokhidova N.R., Ergashev K.H., Yugay S.M., Rashidova S.Sh. (2019). Nanostructures obtaining the on the basis of *Bombyx mori* chitosan hydroxyapatite. American Journal of Polymer Science, 9(1). P.1-9. <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20190901.01>
2. Vokhidova N.R., Ergashev K.H., Rashidova S.Sh. (2022). Synthesis and application of Chitosan hydroxyapatite: REVIEW. Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives. XXVII, 5-34. <https://doi.org/10.15259/PCACD.27.001>
3. Vokhidova NR, Ergashev KH, Rashidova SSh; (2020) Hydroxyapatite chitosan *Bombyx mori*: synthesis and physicochemical properties. J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 30, 3357-3368. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01649-9>].
4. Vokhidova N.R., Ergashev K.H., Ibragimov D, Rashidova S.Sh (2023). "Chitosan Hydroxyapatite: Physic-chemical Properties and its Effect on the Growth and Development of Broiler Chickens". J. World Poult. Res. 13(2): 233-243. <https://dx.doi.org/10.36380/jwpr.2023.26>
5. Makarova M.N., Makarov V.G. (2019). Diet-induced models of metabolic disorders. Message 7: Experimental osteoporosis, №3.
6. Ergashev K.H., Vokhidova N.R., Rashidova S.Sh. (2023). Chitosan hydroxyapatite *Bombyx mori* and its effect on the treatment of osteoporosis. Uzbekistan Journal of Polymers. Vol. 2. Issue 2. 230210. P.97-108. <http://uzpolymerjournal.com/articles/article.php?id=230210>

## **POLYMER IMPLANT-FILMS BASED ON CARBOXYMETHYLCELLULOSE AND SILVER NANOPARTICLES FOR HEALING BURN WOUNDS**

**Jalilov J. Z., Yunusov Kh.E., Sarymsakov A. A., Rashidova S. Sh.**

*Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 100128, str. A. Khadyri 7 "b", Tashkent, Uzbekistan*

One of the promising directions in the development of new chemical and pharmaceutical products is the design of medicinal biodegradable polymer films containing silver nanoparticles (AgNPs). Such films exhibit prolonged therapeutic and bactericidal properties [1]. The synthesis of AgNPs with stable and defined shapes and sizes is an important task to retain their high chemical and biological activity for a long time [2]. AgNPs inhibit the activity of the enzyme providing oxygen exchange in microbes, such as pathogenic bacteria, and viruses [3]. There are chemical, physical, biological, and photochemical methods of synthesizing AgNPs in polymer matrices, and these methods have a number of advantages and disadvantages depending on the areas of application of the final preparation and materials [4]. Synthesis of AgNPs, including through physical and chemical methods, is expensive and limits control over the size and shape of the resulting AgNPs [5].

The photochemical method of synthesis of AgNPs is now widely used to obtain nanoparticles of native metals. In this method, under the influence of UV irradiation, silver cations receive electrons and turn into AgNPs. Synthesis of CMC-AgNPs in an aqueous solution of silver nitrate under UV irradiation evidenced that the reduction mechanism mainly depended on the presence of the –COOH and –OH surface matrix of Na-CMC.

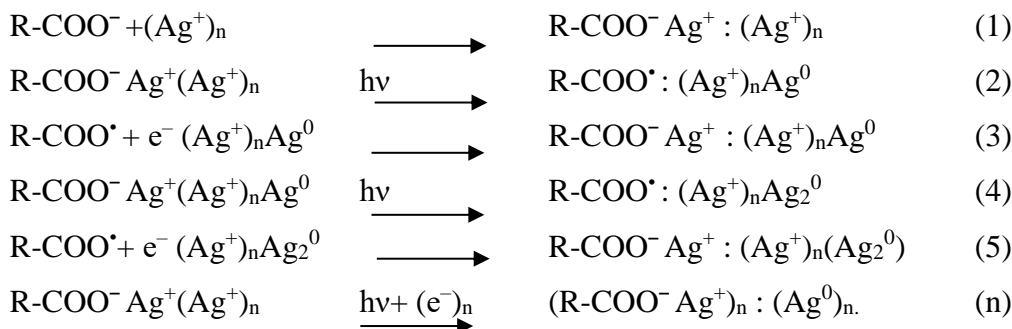
The transition of  $Ag^+$  from the ionic state to metallic one  $Ag^0$  reduces its toxicity with respect to cells without suppressing of the antimicrobial activity against the pathogenic microflora. Na-CMC is a water-soluble film-forming biodegradable polymer that is widely used for the fabrication of oral pharmaceuticals in particular to increase the viscosities of ointments, in the production of hydrogel-based pastes, and as drug carriers [6].

The aim of this work is to determine the optimal times of photochemical reduction and shape, and size of stable AgNPs formed in Na-CMC solution by UV-spectroscopy and atomic force microscopy (AFM) analysis.

In this study, purified samples of Na-CMC with a degree of substitution (DS) 0.88 and a degree of polymerization (DP) 800 were used as the polymer matrix. For the formation of AgNPs, a 2% aqueous solution of purified Na-CMC was chosen after the removal of the gel fraction by centrifugation (*CenLee 20K, China*) at a speed of 10000 rpm for 15 minutes. Calculated quantities of 0.1-0.001 mol/l aqueous solutions of  $AgNO_3$  were added dropwise to the Na-CMC solution under stirring until a homogeneous  $Ag^+CMC^-$  solution was obtained. The photochemical reduction of  $Ag^+$  immobilized in the Na-CMC was performed at different times at a temperature of 25°C by irradiation with a DRSh-250 high-pressure mercury vapor lamp with wattage=35 watts and wavelength  $\lambda = 365$  nm. The dispersions of AgNPs in the matrix of Na-CMC hydrogels were prepared by ultrasonic treatment with the help of UZDN-1 and U-4.2 ultrasonic dispersers. AgNPs containing Na-CMC films were obtained by the casting of preformed hydrogel on the degreased glass plate followed by drying in air at a temperature range of 25-40°C.

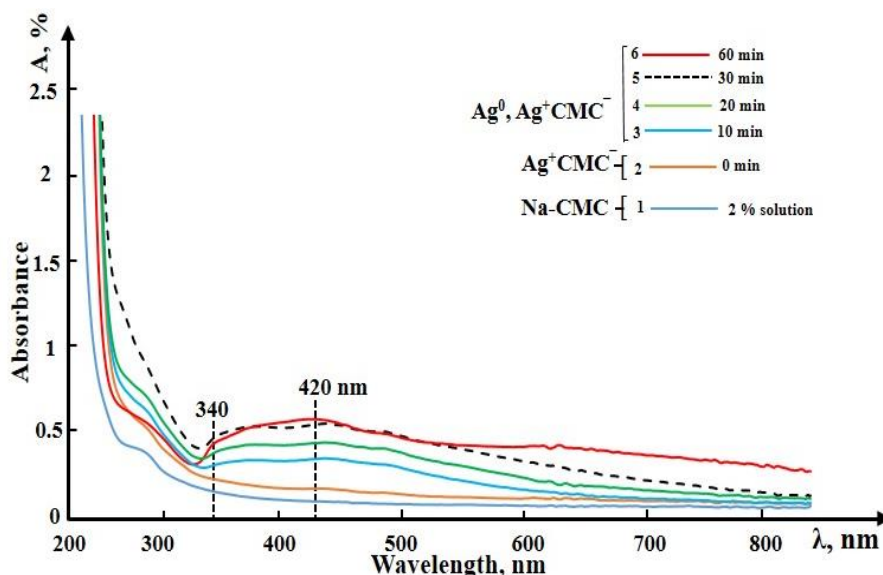
In the first stage of the investigation, the formation of AgNPs in 0.2-0.4 wt.% Na-CMC solutions (DS of 0.85 and DP of 600) were carried out by photochemical reduction of  $Ag^+$ . It has been established that adding  $Ag^+$  to a Na-CMC solution increases the viscosity of the solution owing to the decreased solubility of  $Ag^+CMC^-$  complexes generated due to the formation of coordination bonds between the carboxylate groups ( $-COO^-$ ) of Na-CMC macromolecules and  $Ag^+$ .

For the photochemical generation of AgNPs in the Na-CMC solution, one can suppose that the negative charges of the carboxymethyl groups ( $-COO^-$ ) "trap"  $Ag^+$  ions. Then, the reaction sequence according to the Mott-Gurney mechanism is represented as follows:



Thus, the photo-stimulated formation of AgNPs in  $\text{Ag}^+\text{CMC}^-$  solutions can be considered an electron-stimulated nucleation process based on Mott-Gurney's theory as in the case of photography. Essentially, this is following the photochemical reduction, and electrons are released in the process of regeneration of carboxylic anions of Na-CMC.

The solution of Na-CMC containing AgNPs was studied by the method of UV-spectroscopic studies.



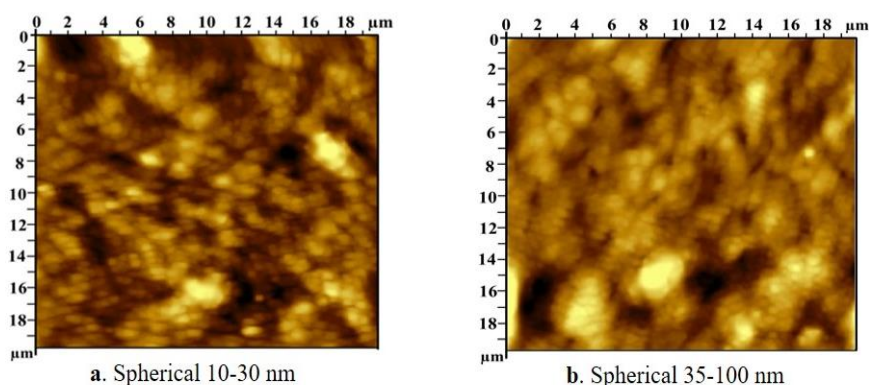
[Na-CMC]=2 wt. %; and  $[\text{AgNO}_3] = 0.01\text{M}$ , (Na-CMC:  $\text{AgNO}_3$ , 100:3)  
 UV-irradiation time is 0 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), and 60 min (6)

Figure 1 – UV-absorption spectra of photochemically reduced  $\text{Ag}^+$  in  $\text{Ag}^+\text{CMC}^-$

After photolysis of  $\text{Ag}^+\text{CMC}^-$  during 10-20 min the intensity of the absorption band at  $\lambda_{\text{max}} = 340$  nm increases indicating the formation of smaller stabilized silver clusters with sizes 10-25 nm (Fig. 1, curves-3,4). Further irradiation of the  $\text{Ag}^+\text{CMC}^-$  system for 30-60 minutes leads to the appearance of maximum absorption zones at  $\lambda_{\text{max}} = 340$  nm and  $\lambda_{\text{max}} = 420$  nm, [7] and it was experimentally determined that the absorption intensity does not change. The optimal time of photochemical radiation was found to be 30 minutes. In addition, it was explained by the increase in the number of large silver clusters with a size of 35-100 nm in the solution (Fig. 1, curve-5)

To confirm the formation of AgNPs and to determine the forms and sizes of AgNPs in the composition of Na-CMC the atomic force microscopy (AFM) investigations of Na-CMC films were performed in Figure 2.





[Na-CMC]=2 wt. %; and [AgNO<sub>3</sub>] =0.01M, UV-irradiation times= a. 20 min, b. 30 min.

Figure 2 – AFM microphotographs and histograms of Na-CMC films containing 0.025 of AgNPs

As seen in Figure 2-a, during 20 minutes of photoirradiation, AgNPs with sizes of 2-30 nm are formed in Na-CMC films. Increasing the photo irradiation time to 30 minutes, it was found that silver nanoparticles with sizes of 35-100 nm were formed in Na-CMC films (Figure 2-b).

Optimal conditions synthesis of AgNPs with different shapes and sizes formation in the structure of Na-CMC solutions of different DS and DP were determined by the photochemical radiation of the solution. It was established that the silver cations within Na-CMC macromolecules can play the role of «nanoreactors» where according to the theory of Mott-Gurney the carboxylic groups of Na-CMC «trap» the silver cations and promote the photo-stimulated the formation of AgNPs. The form and size of AgNPs within Na-CMC hydrogels were controlled and evaluated by UV-Vis spectroscopic and AFM methods.

*This work was supported by project Uzbekistan-Belarus MRB-2021-548 “Creation of fiber-containing materials modified with organic and polymer-inorganic coatings for various functional purposes” for 2022-2023 years of the Ministry of Innovative Development of the Republic of Uzbekistan Fundamental Research Program of the Institute of Chemistry and Physics of Polymers of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan for 2021-2025 years “Fundamental aspects of the creation of nanostructured polymer forms of drugs and medical products - the future of nanoparticles in the body”.*

#### References:

1. Zhubanov B.A., Batyrbekov E.O., and Ishakov R.M. Polymer Materials with Therapeutic Effect. Kompleks: Almaty; 2000. 220 p.
2. Shcherbakov A.B., and other. Preparations of silver yesterday, today, tomorrow. Pharmaceutical journal 2006, V.5, pp.45-57.
3. Soni I., Salopek-Bondi B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. J. Colloid Interface Sci. 2004; 275(1): 177-182.
4. Iravani S., Korbekandi H., Mirmohammadi S.V. and Zolfaghari B. //Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods Research in Pharmaceutical Sciences, December 2014; 9(6), pp. 385-406.
5. El-Nour K., Eftaiha A., Al-Reda A., Ammar A.A.// Synthesis and applications of silver nanoparticles. Arabian Journal of Chemistry 2010,V.3., pp. 135-140.
6. Sarymsakov A.A., Kholturaev B.J., Yunusov Kh.E., Oksengendler B.L., Nurgaliev I.N., Letfullin R.R. The Role of Electron Structure of Polymers at Their Biodegradation in Living Organism. Drug Des Dev Deliv J. 2020; 1: 110-118.
7. Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Springer, Berlin 1995, pp 532-542.

## OXIDIZED CELLULOSE FORMULATIONS FOR ORAL DRUG DELIVERY SYSTEM

Kuzieva M.M. <sup>1</sup>, Atakhanov A.A.

*Institute of Polymer Chemistry and Physics, Uzbekistan Academy of Sciences, Tashkent, Uzbekistan*  
E-mail: [makhliyokuziyeva92@gmail.com](mailto:makhliyokuziyeva92@gmail.com)

The oxidation of nanocellulose is facile and widely used method to prepare new products and intermediates. The selective oxidation products of C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> and C<sub>6</sub> hydroxyl groups in the structure of nanocellulose can be used as mucoadhesive materials [1,2].

The focus of this study was the creation of new mucoadhesive materials based on oxidized nanocellulose (ONC) derivatives for use in transmucosal drug delivery systems. Many attempts had been made in order to improve the reaction selectivity of the microcrystalline cellulose oxidation, to find benign and cheap reagents, and even to find new paths capable of supplying new and highly value-added products [3]. There are two main approaches for the selective oxidation of cellulose: KMnO<sub>4</sub>-mediated oxidation of the primary OH groups and periodate oxidation of the two secondary OH groups. .

In the present study, we oxidized microcrystalline cellulose in two steps. Firstly, microcrystalline cellulose cotton linter was oxidized with sodium hypochlorite with catalytic amounts of sodium bromide and 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical (TEMPO) under various conditions Fig.1.

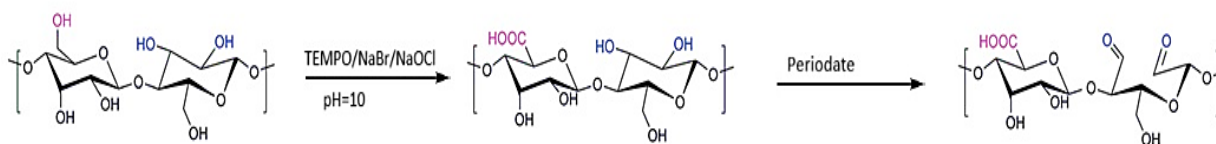


Figure 1 – Scheme of the selective oxidation of microcrystalline cellulose

The formation of carboxyl groups was confirmed by FTIR studies. In contrast to the spectrum of the MCC, a new absorption band appears in the FTIR spectra of ONCs at 1601 cm<sup>-1</sup>, which is related to the stretching vibration C=O of the carboxyl group. This suggests the primary hydroxyl groups (on C<sub>6</sub>) of the anhydroglucose unit were converted successfully into carboxyl groups.

In the second stage, ONC was oxidized by sodium periodate, and the effect of reaction conditions on the content of aldehyde groups and yield loss of the oxidized CNC was investigated.

The band at 1637 cm<sup>-1</sup> is the absorbed moisture of the sample; the characteristic absorption band of carbonyl groups is at 1730 cm<sup>-1</sup> for dialdehyde-carboxyl nanocellulose. A slightly red shift of the hemiacetal vibration peak at 888 cm<sup>-1</sup> implies skeletal changes on the main chain. Furthermore, an increase in the intensity at 880 cm<sup>-1</sup> supported the conclusion that the aldehyde or hemiacetal groups were introduced into dialdehyde oxidized nanocellulose by sodium periodate oxidation. The resulting aldehyde or carboxylic groups can serve as intermediates for cellulose-based functional products, for example, drug carriers and hemostatic agents. Currently, the studies related to the evaluation of the mucoadhesive properties of the new synthesized aldehyde-functionalized oxynanocellulose are being studied on the surface of the mucous membrane of the sheep's tongue.

A toxicological evaluation of these formulations was performed using a slug mucosal irritation test and bovine corneal opacity and permeability assay, with oxidized cellulose proving good biocompatibility with oral tissues. The developed drug delivery systems demonstrated an excellent potential for oral drug delivery.

Slug mucosal irritation tests (SMITs) were performed following the protocol previously developed by our research group *Arion lusitanicus* slugs were collected in the Reading area (Reading, UK). These slugs were kept in a separate room in plastic containers at room temperature

and were fed with cabbage, cucumber, lettuce, and carrots. The body linings of each slug were carefully examined, and only those without macroscopic injuries and with clear tubercles and a foot surface were used for the experiments. Prior to the experiments, slugs weighing ~6–24 g were selected and kept individually in 1.5 L glass beakers. These beakers were lined with paper-towel sheets soaked with 20 mL of PBS solution (pH = 7.40) and covered with a cling film perforated with the syringe needle allowing air ventilation. The slugs were kept in these beakers without food for 48 h at room temperature before being used in the experiments. Subsequently, each slug was individually weighed, followed by its placement into a 90 mm plastic Petri dish lined with Whatman™ filter paper (Maidstone, UK) soaked in positive or negative controls (2 mL of 1% BAC in PBS solution and 2 mL of PBS solution, respectively). As soon as the 60-minute contact period ended, the slugs were removed from the Petri dishes, rinsed with 10 mL of PBS solution, followed by gently wiping with a paper towel, and reweighed. A slightly modified version of this test is routinely used by our research group [4]. Exemplar images of slugs after 60 min of exposure to 1% BAC in PBS (positive control), PBS solution (negative control), oxidized nanocellulose, dialdehyde-carboxyl nanocellulose. As expected, 1% BAC in PBS solution demonstrated a severe irritation potential, with MP% reaching  $24 \pm 6\%$ . A significant amount of variability in the results of the experiment with the positive control is explained by the slugs' increased activity and tendency to avoid contact with irritant chemicals. The PBS solution used as a negative control resulted in  $6 \pm 2\%$  of mucus production, which is in agreement with the previously reported results by Adriaens et al. as well as Khutoryanskaya et al [5]. At the same time, there was no statistically significant difference between the negative control and oxidized nanocellulose with 5%, indicating that these formulations do not cause any irritation effects.

However, significantly higher values of mucus production were observed in the case of the dialdehyde-carboxyl nanocellulose based sample ( $10 \pm 4\%$ ), compared to the PBS solution ( $p < 0.01$ ). This is possibly related to the presence of aldehyde groups.

#### **References:**

1. TEMPO-mediated oxidation of microcrystalline cellulose: limiting factors for cellulose nanocrystal yield. Reeta S. Mehedi R. Timo. Jessie Peyre. Eero Kontturi. *Cellulose* (2017) 24:1657–166.
2. Preparation of dialdehyde cellulose and its antibacterial activity. Huanhuan Ge, Liming Zhang, Meng Xu, Jie Cao and Caicai Kang. Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2018.
3. Preparation of oxidized nanocellulose by using potassium dichromate. Kuzieva M Atakhanov A, Shakhobutdinov S, Ashurov N, Yunusov Kh, · Guohua J. *Cellulose* (2023) 30:5657–5668.
4. Kaldybekov, D.B.; Filippov, S.K.; Radulescu, A.; Khutoryanskiy, V.V. Maleimide-functionalised PLGA-PEG nanoparticles as mucoadhesive carriers for intravesical drug delivery. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2019, 143, 24–34. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)].
5. Hydrogen-Bonded Complexes and Blends of Poly (acrylic acid) and Methylcellulose: Nanoparticles and Mucoadhesive Films for Ocular Delivery of Riboflavin. Khutoryanskaya, O.V.; Morrison, P.W.; Seilkhanov, S.K.; Mussin, M.N.; Ozhmukhametova, E.K.; Rakhypbekov, T.K.; Khutoryanskiy, V.V.. *Macromol. Biosci.* 2014, 14.

## BIOCATALYST BY CATALASE IMMOBILIZATION IN P(APTAC-CO-AMPS) CRYOGEL MATRIX

Maksotova K.S.<sup>1,2\*</sup>, Smagulova I.A.<sup>1,2</sup>, Bakirova B.S.<sup>1,2</sup>, Akbayeva D.N.<sup>1,2</sup>, Tatykhanova G.S.<sup>3</sup>,  
Kudaibergenov S.E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Polymer Materials and Technology, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup> Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup> Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

[maksotovak@yandex.kz](mailto:maksotovak@yandex.kz)

This communication focuses on the investigation of a biocatalyst consisting of immobilized catalase within a polyampholyte cryogel for the purpose of ethanol oxidation. This research is undertaken in contrast to a previous study of our team [1], which concentrated on the oxidation of iso-propanol and n-butanol in a flow-through catalytic reactor. The primary objective of this work is to conduct a comparative analysis of catalase's catalytic properties when immobilized within a monolithic polyampholyte cryogel for the oxidation of ethanol to acetaldehyde under mild conditions (ambient temperature, atmospheric pressure) using both flow-through and batch catalytic reactors.

The monolithic cryogel (p(APTAC-co-AMPS)) was synthesized at cryogenic temperatures (-12°C) with an initial molar ratio of monomers [APTAC]:[AMPS] of 75:25 mol.%. The synthesis involved the use of 10 mol.% MBAA crosslinker, ammonium persulfate (APS) as an initiator, and N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED) as an accelerator (Figure 1).

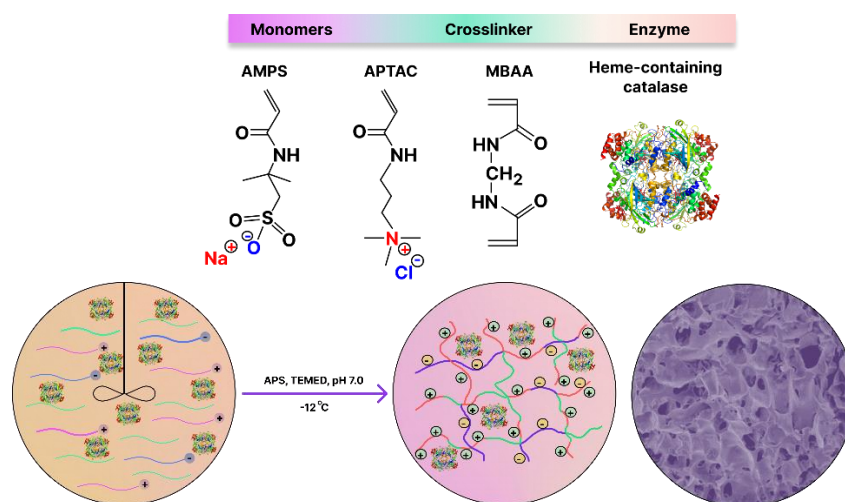


Figure 1 – The schematic presentation of catalase encapsulation within the monolithic p(APTAC-co-AMPS) cryogel matrix (75:25 mol.%) [2]

Electrostatic interactions between the negatively charged protein and the excess of cationic groups within the cryogel matrix stabilize catalase as shown in Figure 1 [3]. The cryogel samples with immobilized catalase exhibit porous structures, with pore sizes ranging from 15 to 55  $\mu\text{m}$  (see Figure 2). These pore sizes enable the free flow of a mixture of liquid substrate and oxidation agent under gravity and hydrostatic pressure.

It was observed that excessive ethanol or hydrogen peroxide leads to lower yields of acetaldehyde. Chromatographic analysis (Figure 3) showed that the oxidation of an ethanol-hydrogen peroxide mixture in a flow-through catalytic reactor at 20°C resulted in a 91.8% yield of acetaldehyde initially, which decreased in subsequent cycles. This decrease in effectiveness may be attributed to the cryogel matrix shrinking in the water-organic solvent mixture or the leaching of catalase.

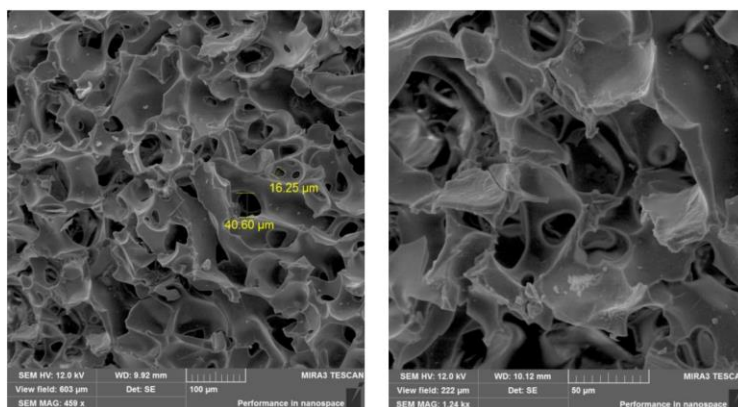


Figure 2 – Catalase-immobilized macroporous cryogel matrix for oxidation of ethanol [2]

The study also explored the impact of pH, temperature, and volume ratios of the alcohol to hydrogen peroxide on ethanol conversion. pH value 6.9 was identified as the optimal solution pH for the ethanol-hydrogen peroxide mixture with p(APTAC-*co*-AMPS) cryogel containing immobilized catalase, achieving maximum ethanol conversion (Figure 4).

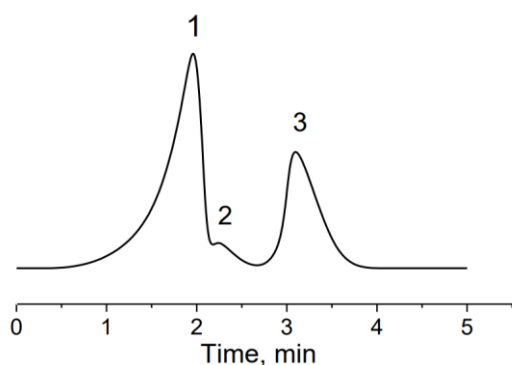


Figure 3 – Chromatogram of oxidized ethanol. Peak 1 belongs to acetaldehyde, peak 2 belongs to ethanol. Peak 3 corresponds to solvent - ethyl acetate was used for extraction [2]

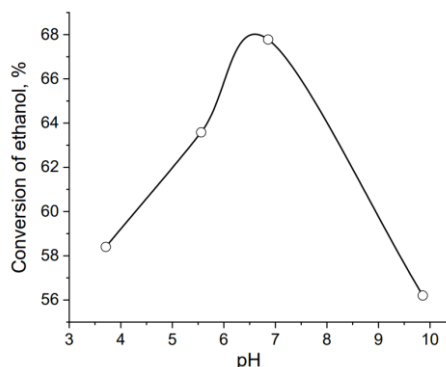


Figure 4 – The effect of reaction pH on conversion of ethanol using amphoteric cryogel-immobilized catalase at 25 °C. [Catalase] = 10 mg [2]

Under specific conditions with a volume ratio of 50:50 vol.% for the ethanol-hydrogen peroxide mixture, a consumption of ethanol to acetaldehyde reached up to 89.5% (Figure 5). Acetaldehyde yield was found to be higher at lower temperatures, potentially due to increased accessibility of pores in the cryogel (Fig. 6).

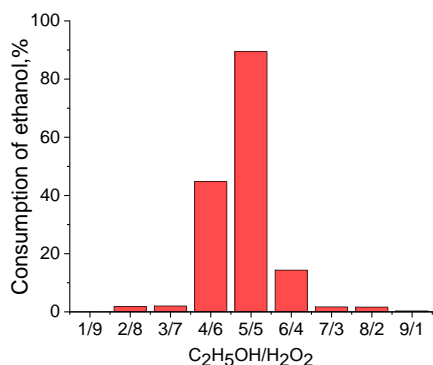


Figure 5 – Consumption of ethanol versus EtOH-hydrogen peroxide volume ratio [2]

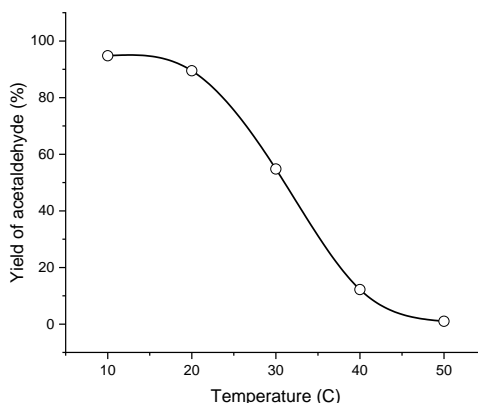


Figure 6 – Temperature-dependent yield of acetaldehyde in ethanol oxidation [2]

Flow-through and batch-type catalytic reactors in laboratory conditions are suitable for

selective oxidation of ethanol into acetaldehyde in good-to-excellent yields under mild conditions using a biocatalytic system based on cryogel-entrapped catalase. The acetaldehyde yields irrespective of cryogel forms, monolith or powder were in the range of ~60–98%. The conversion of ethanol into acetaldehyde in a flow-through catalytic reactor reaches up to 91.8%. In a batch-type reactor, the oxidation degree of ethanol to acetaldehyde by O<sub>2</sub>-rich hydrogen peroxide and molecular oxygen is higher (~97–98%) than in air atmosphere (~60%). The following optimal conditions for ethanol oxidation with hydrogen peroxide were found: T = 10-20 °C, pH = 6.9-7.1, [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 50:50 vol.%. Kinetic parameters such as the Michaelis constant K<sub>m</sub> (4.0 M) and V<sub>max</sub> (5×10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>) for the immobilized catalase on the p(APTAC-*co*-AMPS) monolith cryogel were determined by Lineweaver–Burk plots using ethanol as substrate. The catalytic constant (or number of conversions) was equal to k<sub>2</sub> = 1.1×10<sup>6</sup> min<sup>-1</sup>. The catalyst after completion of the reaction was separated easily by centrifugation and it was reused in five successive cycles. The space-time yield for the flow-through catalytic reactor was 5.5 times higher than that of the batch laboratory reactor. Thus, the suggested methods might be useful for the oxidation of aliphatic alcohols into their corresponding carbonyl compounds. In spite of the major drawback of cryogel microreactors as weak mechanical properties, the minimal volume of catalyst, high surface-to-volume ratio, energy saving and “green chemistry” aspects, high selectivity and productivity of enzyme-entrapped cryogel samples make them attractive for the development of different organic transformations independently from type of reactor and hydrodynamic mode.

#### References:

1. Smagulova, I.; Tatykhanova, G.; Shakhvorostov, A.; Akbayeva, D.; Kudaibergenov, S. Oxidation of iso-propanol and n-butanol by catalase encapsulated within macroporous polyampholyte cryogel matrix. *Polym. Adv. Technol.* 2021, 32, 3817–3826. <https://doi.org/10.1002/pat.5396>
2. Akbayeva, D.N., Smagulova, I.A., Maksotova, K.S., Bakirova, B.S., Tatykhanova, G.S., Kudaibergenov, S.E. In Situ Entrapment of Catalase within Macroporous Cryogel Matrix for Ethanol Oxidation: Flow-through Mode versus Batch Reactor. *Catalysts*. 2023, 13, 1075. <https://doi.org/10.3390/catal13071075>
3. Bektenova, G.A.; Kudaibergenov, S.E.; Bekturov, E.A. Interaction of catalase with cationic hydrogels: Influence of pH, kinetics of process and isotherms of adsorption. *Polym. Adv. Technol.* 1999, 10, 141–145. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1581\(199903\)10:3%3C141::AID-PAT854%3E3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1581(199903)10:3%3C141::AID-PAT854%3E3.0.CO;2-M)

## **SYNTHESIS AND PROPERTIES OF STABLE ZINC OXIDE NANOPARTICLES IN THE SOLUTION OF SODIUM-CARBOXYMETHYLCELLULOSE**

**Mirkholisov M.M., Yunusov Kh.E., Sarymsakov A. A., Rashidova S. Sh.**

*Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 100128, str. A. Khadyri 7 "b", Tashkent, Uzbekistan.*

*\*Correspondence to: Mirkholisov Mirafzal Muzaffarovich, Ph.D. student of the Cellulose and its Derivatives Chemistry and Technology Laboratory, \*E-mail: mmirkholisov@gmail.com*

In recent years, the synthesis of new generations of biologically active drugs and medical products with unique properties against viral and bacterial diseases, containing nano-sized metals and their oxides, using nanotechnology methods, has attracted great interest among pharmaceutical, medical, and chemical scientists of the world [1]. It is known from the literature that drugs containing nanoparticles exhibit high antibacterial activity against gram-negative and gram-positive strains at lower concentrations and due to the high surface area of the particles [2, 3].

In medical practice, zinc oxide nanoparticles (ZnONPs) added as an antibacterial agent are widely used in the treatment of viral and bacterial diseases. ZnONPs with antibacterial properties have been recognized as safe by the United States Food and Drug Administration under Document 21 CFR 182.8991 [4]. There are physical, chemical, and biological methods of synthesis of ZnO nanoparticles, which have advantages and disadvantages depending on the fields of application of the final product obtained based on these methods [5]. In practice, zinc oxide is synthesized from natural compounds of zinc by chemical methods [6].

Sodium carboxymethylcellulose (Na-CMC) was selected as a stabilizing polymer listed by the World Health Organization as a food and pharmaceutical complement due to its biodegradability, and water solubility. Synthesis of ZnONPs in the polymer matrix of Na-CMC is a possibility to obtain harmless, stable, biodegradable antibacterial films for the body.

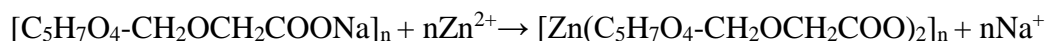
The purpose of this work is to study the reaction conditions between  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  and Na-CMC and determine the possibilities of ZnONPs formation in Na-CMC solution and check the physicochemical properties of the obtained samples.

In this work, an aqueous solution with a concentration of 1% was prepared from purified Na-CMC salt with a degree of substitution (DS)-0.85 and degree of polymerization (DP)-1050 for the synthesis of ZnONPs. Then, the dissolved fraction of Na-CMC was then separated from the solution using a laboratory centrifuge at 8000 rpm for 15 min.

An aqueous solution of  $Zn(NO_3)_2$  salt with a concentration of 0.1 M was added dropwise to the dissolved fraction at a temperature of 25°C in different volumes and mechanically stirred at a speed of 800 rpm for 25 minutes until a homogeneous hydrogel was formed. An aqueous solution of NaOH alkali with a concentration of 0.1 M was added to the obtained hydrogel in different volumes at a temperature of 25°C until the pH=8, and it was mechanically stirred at a speed of 800 rpm for 30 minutes. In order to synthesize ZnONPs from the zinc hydroxide formed in the obtained hydrogel, it was stirred in a magnetic stirrer for 120 minutes at a temperature of 80°C.

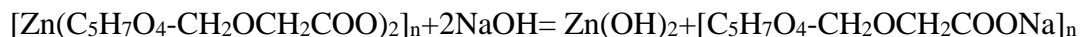
The resulting polymermetallocomplex was mixed at a temperature of 80°C and in a weak alkaline environment, and ZnONPs were synthesized in the polymer matrix, and then treated with an ultrasonic disperser (*Sonopuls Hd 2200.2*) for 20 minutes to decrease the size of nanoparticles. The formed nanoparticles were expressed by the whiteness of the solution color.

Purified Na-CMC salt dissociates into  $Na^+$  cation and  $CMC^-$  anions in aqueous solutions, while zinc nitrate salt dissociates into  $Zn^{2+}$  and  $NO_3^-$  ions. As a result of stirring the solution for 30 minutes,  $Zn^{2+}$  ions react with carboxymethyl ( $CH_2COO^-$ ) groups of Na-CMC by forming  $Zn^{2+}CMC^-$  polymer-metal complexes with ionic coordination bonds (reaction 1).



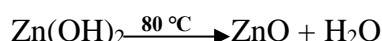
**Reaction 1.** Results of the reaction between Na-CMC and Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> salts

An aqueous solution of NaOH alkali with a concentration of 0.1 M was added to the obtained hydrogel, and in this process, Zn<sup>2+</sup> ions are combined with OH<sup>-</sup> ions to form Zn(OH)<sub>2</sub> (reaction 2).



**Reaction 2.** Zinc hydroxide formation reaction.

When the Na-CMC/Zn(OH)<sub>2</sub> hydrogel formed by the interaction of Na-CMC and Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in an alkaline medium is heated to a temperature of 80 °C, Zn(OH)<sub>2</sub> zinc hydroxide in the solution decomposes into ZnO and water (reaction 3).



**Reaction 3.** Formation reaction of zinc oxide in Na-CMC solution.

In order to control the size of the ZnONPs formed in the Na-CMC hydrogels and to ensure the homogeneity of the formed ZnO nanoparticles, the Na-CMC/ZnO system was treated in an ultrasonic disperser with a frequency of 44 kHz for 20 minutes (Fig. 1).

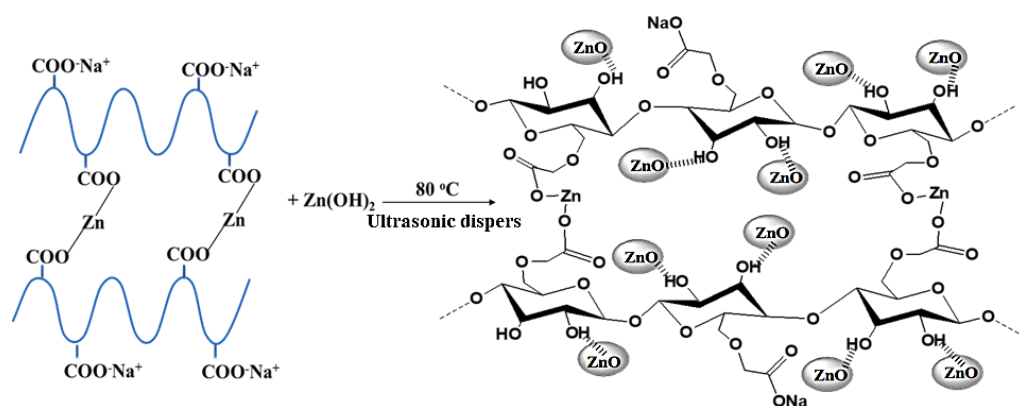


Figure 1 - Mechanism of formation of Na-CMC/ZnO system under influence ultrasonic disperser

In order to determine the binding of Zn<sup>2+</sup> ions in the solution to the carboxymethyl groups in the Na-CMC macromolecule, IR-Fourier spectroscopic studies were carried out on film samples made of Na-CMC, Zn<sup>2+</sup>CMC<sup>-</sup> and ZnO/CMC hydrogel in the wavelength range of 400-4000 cm<sup>-1</sup>. and the composition of ZnONPs and the structure of molecules in the film were determined by influencing the electron flow of infrared rays.

The light absorption intensity of the carboxymethyl anion in purified Na-CMC macromolecules was observed in the region of 1602.70 cm<sup>-1</sup>. In the part where the sodium (Na<sup>+</sup>) and zinc (Zn<sup>2+</sup>) cations in the purified Na-CMC macromolecule are exchanged, the light absorption intensity increased to the value of 1623.79 cm<sup>-1</sup>. The regions of the IR-Fourier spectrum with a wavelength of 3400.20 cm<sup>-1</sup> belong to the hydroxyl group (-OH), it was observed that the wavelength changed to 3449.43 cm<sup>-1</sup> as a result of the formation of hydrogen bonds between the hydrogen atom of the hydroxyl group and the oxygen atoms of ZnO nanoparticles. The obtained results shows that a new peak at the wavelength of 475.15 cm<sup>-1</sup> was formed in the ZnO/CMC film, and it is reported in the literature that this peak belongs to ZnO nanoparticles. In addition, observed a new peak in the 827.15 cm<sup>-1</sup> vibration field, which in turn belongs to the NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ion, as is known from the literature.

In order to determine the shape, size, and morphological state of ZnONPs synthesized in Na-



CMC solution, atomic force microscopic studies were carried out on the film samples taken from the solutions in an AFM -5500 (Germany) apparatus, and the obtained results are shown in Figure 2. It can be seen from the images obtained from the research results of AFM that depending on the concentration of zinc ions, ZnO NPs tubular and flower-shaped crystals of different sizes were formed in the Na-CMC films.

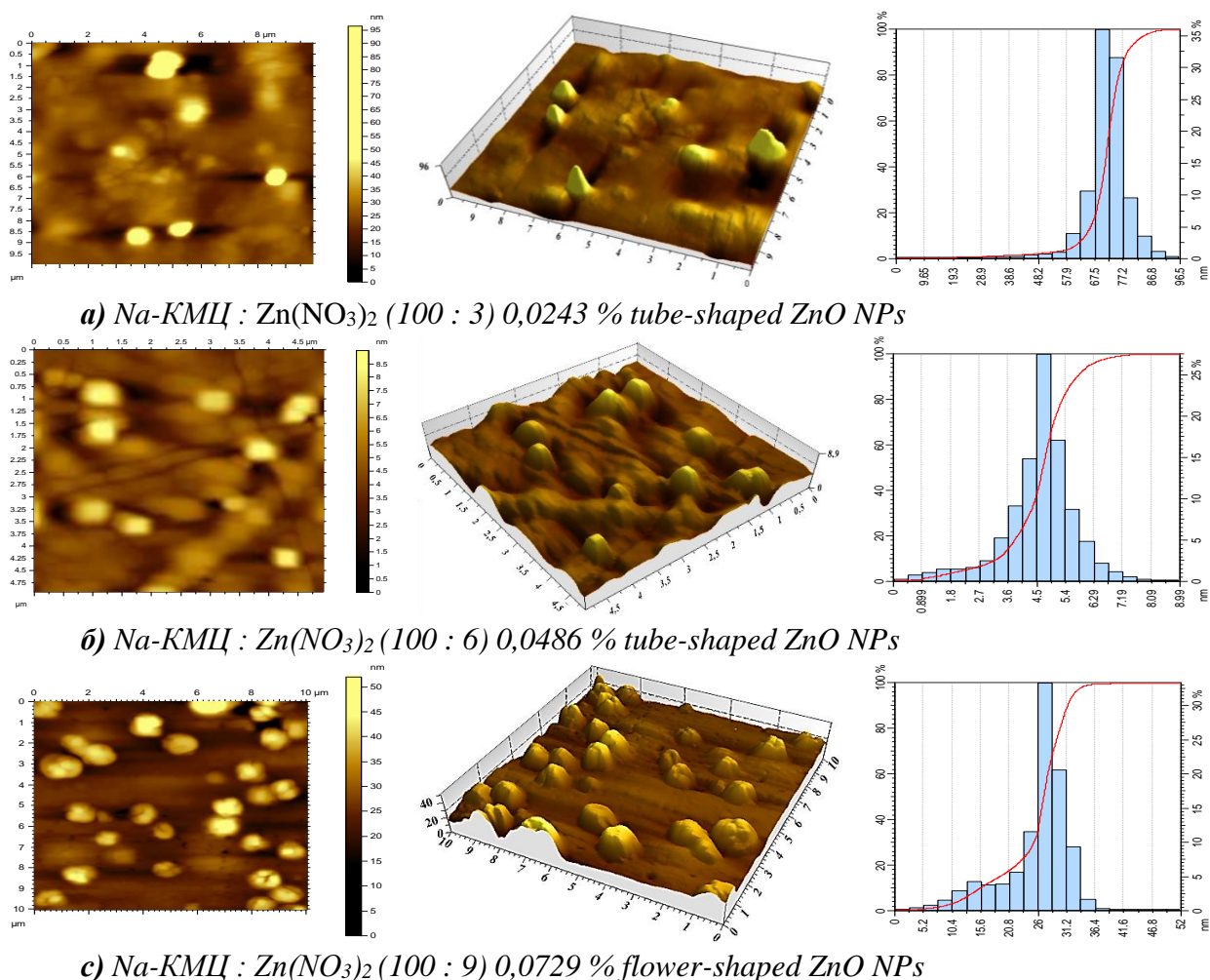


Figure 2 – The results of AFM research of Na-CMC films containing zinc oxide nanoparticles

Film containing 0.0243% ZnONPs was synthesized from aqueous solutions of Na-CMC and Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> salts in a 100: 3 molar ratio, the size of these nanoparticles is 10-80 nm (Fig. 2-a). When Na-CMC solution and Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution were increased to a 100: 6 module ratio, it was found that the sizes of the films were 2-10 nm tubular ZnONPs synthesis (Fig. 2-b). When these salts were mixed in a 100:9 module ratio, it was found that 20-52 nm flower-shaped ZnONPs were synthesized (Fig. 2-c).

Polymer-metal complexes of zinc carboxymethylcellulose were synthesized for the first time as a result of ionic coordination bonds as a result of exposure to solutions of purified Na-CMC and Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> salts. For the first time, the conditions for the synthesis of ZnONPs from Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> salts in Na-CMC solutions were determined by a chemical method. It was found that the possibilities of synthesizing ZnONPs of different sizes and shapes in purified Na-CMC solutions depend on the initial reaction conditions and the proportions of the components. As a result of IR-Fourier spectroscopic studies, the possibility of synthesizing Zn<sup>2+</sup>CMC<sup>-</sup> polymer-metal complex as a result of exposure to Na-CMC and Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> salts was shown. Na-CMC hydrogels containing ZnONPs can be widely used in medical practice as preparations with biodegradable antibacterial properties and in obtaining air filtration biomaterials with high bactericidal properties.

*This work was supported by project Uzbekistan-Belarus MRB-2021-548 (Creation of fibre containing materials modified with organic and polymer-inorganic coatings for various functional purposes) for the years 2022-2023 by the Ministry of Innovative Development of the Republic of Uzbekistan.*

**References:**

1. M.S.Chavali, M.P.Nikolova, //Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology// Applied Sciences, 1(6) (2019) 4-12.
2. A.Brandelli, A.C.Ritter, F.F.Veras //Antimicrobial Activities of Metal Nanoparticles// Metal Nanoparticles in Pharma, (2017) 337–363.
3. S.Sharmin, M.M.Rahaman, C.Sarkar, O.Atolani, M.T.Islam, O.S.Adeyemi, //Nanoparticles as antimicrobial and antiviral agents: A literature-based perspective study// Heliyon, 7(3) (2021) 6-23.
4. P.J.P. Espitia, N.D.F.F. Soares, J.S. Dos Reis Coimbra, N.J. De Andrade, R.S. Cruz, E.A.A. Medeiros, //Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications// Food Bioprocess. Tech, 5 (2012) 1447-1464.
5. A.Naveed, A.Nadhman, I.Ullah, // Synthesis Approaches of Zinc Oxide Nanoparticles: The Dilemma of Ecotoxicity// Review Article, (2017) 1-14.
6. V.Manoj, M.Karthika, V.S.R.Praveen //Synthesis of ZnO nanoparticles using Carboxymethyl Cellulose hydrogel, // Science Alert, (2014) 798-803.

**MODIFIED POLYTETRAHYDROFURAN-BASED SOLID POLYMER ELECTROLYTES FOR SAFE LITHIUM-ION BATTERIES**

**Nurgaziyeva E.<sup>1</sup>, Mentbayeva A. <sup>2</sup>, Bakenov Zh.<sup>1,2</sup>  
Kalybekkyzy S. <sup>1</sup>**

<sup>1</sup> National Laboratory Astana, Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan

<sup>2</sup> Department of Chemical and Materials Engineering, School of Engineering and Digital Sciences, Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan

[Elmira.nurgaziyeva@nu.edu.kz](mailto:Elmira.nurgaziyeva@nu.edu.kz)

Current commercial LIBs include the lithium hexafluorophosphate (LiPF<sub>6</sub>) as liquid electrolyte that tend to decompose and catch fire due to organic solvents with low boiling point which hinders the further development of modern LIBs. A number of research works have been done on using solid polymer electrolytes (SPE) for Li-ion batteries [1,2]. However, due to their low Li-ion conductivity at room temperature (RT) and transference number, the implementation of SPE in LIBs is still challenging. Scientists have been working on tackling such problems by exploring many possible solutions to improve SPE. [3]. Additionally, the use of solid polymer electrolytes with no presence of liquid electrolyte will significantly enhance the safety characteristics of LIBs [4]. In a current research the polytetrahydrofuran was chosen as a main ion conductive material for fabricating SPE. In order to study the electrochemical properties of polytetrahydrofuran the terminal groups of polymer were modified by various synthetic methods. According to the synthesis method polytetrahydrofurane was modified by acryloyl chloride in the presence of 4-dimethylaminopyridine as a catalyst. In order to make a SPE thin film the terminal groups of HO-(PTHF)<sub>n</sub>-OH were converted to photosensitive acrylate groups (OAcryl) to obtain AcrylO-(PTHF)<sub>n</sub>-OAcryl (a-PTHF) polymer.

Functionalization of PTHF with acrylate groups introduces peaks at 1750 cm<sup>-1</sup> and 1630 cm<sup>-1</sup> corresponding to C=O and C=C bend, respectively. Further, cross-linked flexible polymer films were prepared by UV irradiation of a polymer mixture consisting of a-PTHF, PEGDA, ETPTA and LiTFSI.

Solid polymer electrolytes based on acrylated polytetrahydrofuran represent flexible, transparent films. SEM analysis of films shows that lithium salt completely dissolved in polymer representing smooth SEM-images.

The excellent mechanical strength and flexibility of the developed solid polymer electrolytes make it possible to produce thin films with a thickness of less than 100 microns. The ionic

conductivity of obtained solid polymer electrolytes were studied and revealed that the obtained solid polymer electrolytes based on a-PTHF exhibit moderate value.

The solid polymer electrolyte based on modified polytetrahydrofuran was successfully synthesized via a cross-linking of a-PTHF and analyzed by EIS, SEM, FTIR techniques. The samples were demonstrated excellent mechanical strength and flexibility which is promising characteristics for application in Li-ion batteries. Among polymer electrolytes, pure a-PTHF-based (O:Li=8) polymer films and crosslinked a-PTHF films with PEGDA (EO:Li=4) demonstrated the ionic conductivity of  $2.1 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  and  $3.16 \cdot 10^{-6}$  at 80 °C, respectively.

**Acknowledgement:**

*This research was supported by the research grant #AP14871520 “Synthesis of ultra thin composite polymer electrolytes with enhanced characteristics for Li-ion batteries” from the Ministry of Science and higher Education of the Republic of Kazakhstan.*

**References:**

1. Liu, J., Shen, X., Zhou, J., Wang, M., Niu, C., Qian, T., & Yan, C. (2019). Nonflammable and High-Voltage-Tolerated Polymer Electrolyte Achieving High Stability and Safety in 4.9 V-Class Lithium Metal Battery. *ACS Applied Materials and Interfaces*. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b14147>
2. Xu, R., Xiao, B., Xuan, C., Gao, S., Chai, J., Liu, S., Chen, Y., Zheng, Y., Cheng, X., Guo, Q., & Liu, Z. (2021). Facile and Powerful in Situ Polymerization Strategy for Sulfur-Based All-Solid Polymer Electrolytes in Lithium Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 13(29), 34274–34281. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c07805>
3. Tian, X., Yang, P., Yi, Y., Liu, P., Wang, T., Shu, C., Qu, L., Tang, W., Zhang, Y., Li, M., & Yang, B. (2020). Self-healing and high stretchable polymer electrolytes based on ionic bonds with high conductivity for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 450. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227629>
4. Orue, A., Arrese-Igor, M., Cid, R., Júdez, X., Gómez, N., López Del Amo, J. M., Manalastas, W., Srinivasan, M., Rojviriya, C., Armand, M., Aguesse, F., & López-Aranguren, P. (2022). Enhancing the polymer electrolyte-Li metal interface on high-voltage solid-state batteries with Li-based additives inspired by the surface chemistry of Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(5), 2352–2361. <https://doi.org/10.1039/d1ta08362g>

## PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF TEXTILE BIOMATERIALS FROM CELLULOSE FIBER AND SILVER NANOPARTICLES FOR AIR FILTRATION

**Yunusov Kh. E. \*, Mirxolisov M.M., Sarymsakov A.A., Rashidova S. Sh.**

*Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 100128, str. A. Khadyri 7<sup>“b”</sup>, Tashkent, Uzbekistan.*

*\*Correspondence to: Yunusov Khaydar Ergashovich, Doctor of Chemical Science, Manager of the Cellulose and its Derivatives Chemistry and Technology Laboratory, \*E-mail: silver4727@yahoo.com*

Currently, it is determined that silver and its compounds can inhibit the growth of and kill more than 650 types of bacteria, viruses, and fungi, consequently keeping up with the microelement, which is an essential part of the fabric of all living organisms [1].

Bactericidal and bacteriostatic activity in the cellulosic biomaterials and products on their base may be formed by incorporating silver ions in their structure by following their reduction until nanoparticles [2]. Cotton fabric containing silver nanoparticles (AgNPs) has been widely studied as an antibacterial material in the medical and textile field owing to its softness, lightweight, low cost, mechanical strength, and environmental friendliness [3].

The aim of this investigation was the preparation and physicochemical characteristics of textile biomaterials obtained from cotton fiber containing silver nanoparticles stabilized with sodium-carboxymethylcellulose (Na-CMC).

At the first stage of investigations the formation of AgNPs in the 0.2-0.4 wt. % of Na-CMC solutions with degree of substitutions (DSs) - 0.85 and degree of polymerizations (DPs) - 400 were carried out by the method of photochemical reduction of silver ions [4]. It has been established that adding silver ions in Na-CMC solutions causes an increase in the viscosity of Na-CMC owing to decreasing the solubility of  $\text{Ag}^+\text{CMC}^-$  due to the appearance of coordination bonds between carboxylic group ( $-\text{COO}^-$ ) of Na-CMC macromolecules and silver ions ( $\text{Ag}^+$ ) with the formation of  $\text{Ag}^+\text{CMC}^-$  complexes.

In the photochemical formation process of AgNPs in solution Na-CMC, one can suppose that the negative charges of the carboxymethyl groups ( $-\text{COO}^-$ ) “trap” for ions of  $\text{Ag}^+$ . Then the reaction sequence is according to the Mott-Gurney mechanism [5].

For obtaining the bactericidal textile biomaterials and cotton fabric they have been treated with  $\text{Ag}^0\text{CMC}$  solutions. This low concentration of Na-CMC solution and the sizes of nanoparticles and ions of silver have promoted their penetration in inter-fiber and inter-molecular free spaces of cellulose materials. Obtained wet cellulose materials have been subjected to additional UV-irradiation, where restoration of unreacted silver ions in the structure of Na-CMC matrixes was carried out.

The supposed scheme of AgNPs formation in the structure of the cotton fabric, complex fibers, and elemental cellulose fiber is presented in Fig 1. When cotton fabrics, the complex of fibers and elemental fibers of cellulose (Fig. 1) grafts with the mixture solutions of  $\text{Ag}^0\text{CMC}$  and  $\text{Ag}^+\text{CMC}^-$  they inter between free spaces of fibers (a) and between free spaces of complexes of fibers including in the structure of fabric (b). It was found that the macromolecule of Na-CMC contained nanoparticles and ions of silver able to inter between free spaces fibrils elemental of fiber cellulose (c), which implementations at this roll of “trap” for above-mentioned particles and ions of silver.

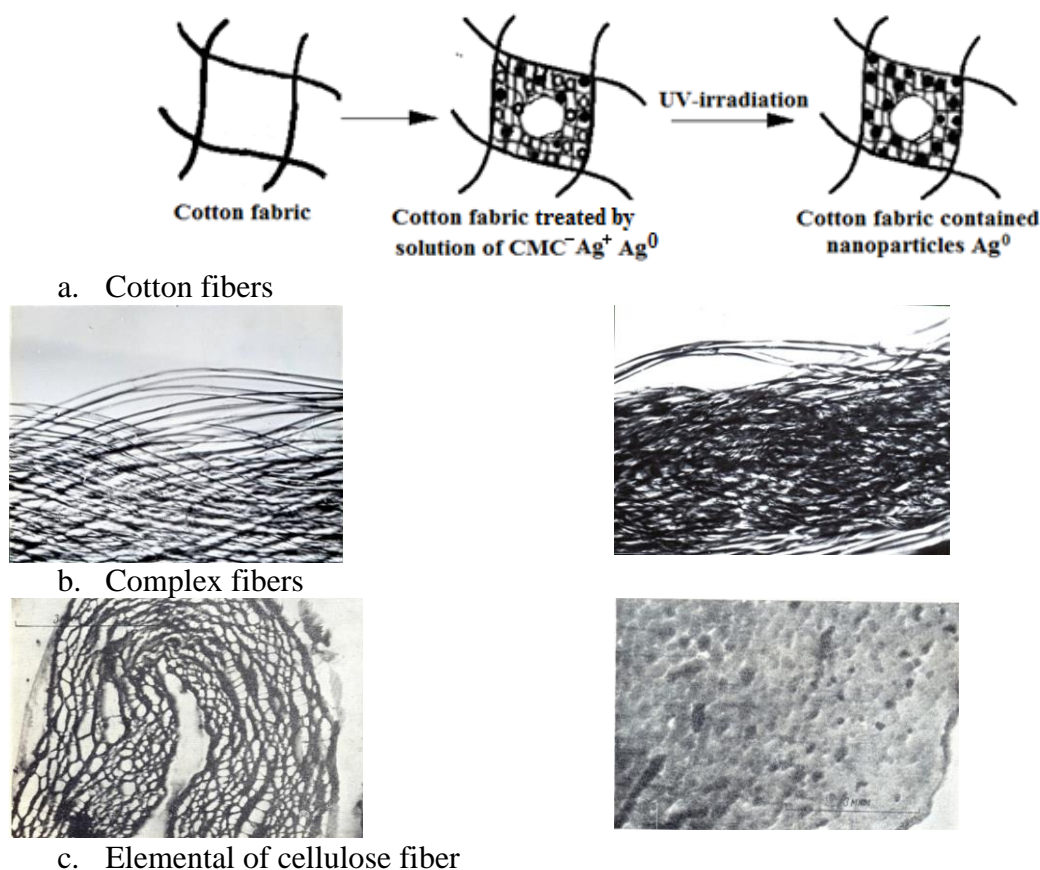


Figure 1 – Supposed scheme of formation and fixing of AgNPs in the structure of cotton fibers-(a), complex fibers-(b), and elemental cellulose fibers-(c)

After repeated photo irradiation of wet cotton fabric the silver ions situated between strings, between fibers, and between fibrils space reduction until nanoparticles in the structure of Na-CMC which, after drying change into an insoluble state by formation of intermolecular hydrogen and covalent bonds between the carboxyl and hydroxyl groups of the macromolecules of Na-CMC and cellulose fibers. This is explained by the AgNPs stability in the structure of fibers and fabrics based on repeated washings.

The bactericidal activity of cotton fabrics grafted with a solution of Na-CMC contained AgNPs at test cultures of *Staphylococcus epidermidis* and *Candida albicans* was studied in the laboratory of the Institute of Microbiology, Uzbekistan Academy of Sciences.

As a control in the same medium was added physiological solution of 10% NaCl with compared to the volume of the medium. Comparatively bactericidal activity of cotton fabrics after repeatedly washing is presented in Table 1.

As shown in Table 1 after washing five times (cotton fabric+Ag<sup>0</sup>) owing to washing away AgNPs from the surfaces of the fibers of the polymeric matrix their content has decreased from 0.0086 to 0.0023 wt.%.

The bactericidal activity of the samples (cotton fabric+Ag<sup>0</sup>) was preserved after 2 times washing for strains *Staphylococcus epidermidis* and 4 times washing for strain *Candida albicans*. At washing cotton fabrics containing AgNPs more than five times they exhibit bacteriostatic properties against these strains leading to a decrease in the content of AgNPs.

Table 1 – Comparative results of the bactericidal activity of cotton fabric, after their washing several times

№	Samples	Number Washings	Content of silver nanoparticles in cotton fabric, wt. %	Strains	
				<i>Staphylococcus epidermidis</i>	<i>Candida albicans</i>
1	Control	-	-	5×10 <sup>12</sup> CFU*/ml	1×10 <sup>7</sup> CFU/ml
2	Cotton fabric+Ag <sup>0</sup>	Without washing	0.0086	Absent	Absent
3	Cotton fabric+Ag <sup>0</sup>	1 time	0.0079	Absent	Absent
4	Cotton fabric+Ag <sup>0</sup>	2 time	0.0068	2×10 <sup>8</sup> CFU/ml	2×10 <sup>8</sup> CFU/ml
5	Cotton fabric+Ag <sup>0</sup>	3 time	0.0054	2×10 <sup>8</sup> CFU/ml	Absent
6	Cotton fabric+Ag <sup>0</sup>	4 time	0.0033	3×10 <sup>6</sup> CFU/ml	Absent
7	Cotton fabric+Ag <sup>0</sup>	5 time	0.0023	5×10 <sup>7</sup> CFU/ml	1×10 <sup>6</sup> CFU/ml

\* *Note.* Colony of forming unit CFU/ml - a unit of measurement is the number of colony forming units per milliliter of fluid

It was established, that the replaced silver ions in Na-CMC macromolecules are mainly subject to restoration and play the role of “nanoreactors” in which the carboxylic groups of negative ions, according to the theory of Mott-Gurney, are the “trap” for positively charged ions of silver and promote the photostimulated formation of AgNPs.

Investigations have shown that spherical AgNPs with sizes 5-35 nm in Na-CMC and 2-30 nm in cotton fabrics when content of 0.0086 wt. % in cotton fabrics possessed by high bactericidal activity. It was found that the grafted cotton fiber based on the cotton fabric stabilized by contribution AgNPs possessed high bactericidal and bacteriostatic properties. Stabilization of AgNPs in the structure of the cotton fabric caused preservation of their bactericidal and bacteriostatic activity during five-time washing. Based on the results of the investigation optimum conditions for obtaining bactericidal and bacteriostatic cotton fabrics and textiles have been determined. Obtained bactericidal textile biomaterials contained stabilized AgNPs possessed by antifungal effect, prevented offensive odor, decreased level of pathogenic germ, and preserved the fungal disease.

*This work was supported by project Uzbekistan-Belarus MRB-2021-548 “Creation of fiber containing materials modified with organic and polymer-inorganic coatings for various functional purposes” for 2022-2023 years of the Ministry of Innovative Development of the Republic of Uzbekistan.*

**References:**

1. O. Mosin. Physiological effect of silver nanoparticles on the human body. Russia, 2008, <https://www.nanonewsnet.ru/blog/nikst>.
2. Slavin Y.N., Asnis J., Häfeli U.O., Bach H. Metal nanoparticles: understanding the mechanisms behind antibacterial activity. // Journal of Nanobiotechnology, 2017, V. 15(1), pp. 1-20.
3. Chuh-Yean Chen, Chen-Li Chiang //Preparation of cotton fibers with antibacterial silver nanoparticles// Materials Letters, 2008, V 62, pp 3607-3609.
4. Kh. E. Yunusov, A. A. Sarymsakov, J. Z. Jalilov, A. A. Atakhanov. // Physicochemical properties and antimicrobial activity of nanocomposite films based on carboxymethylcellulose and silver nanoparticles// Polym. for Advan Technol., 2021, V32(4), pp 53-62.
5. N. F. Mott, R.W. Gurney. //Electronic processes in ionic crystals// Oxford University Press, New York City, 1940, pp 276.
6. U. C. Hipler, P. Elsner, J. W. Fluhr. // Antifungal and antibacterial properties of a silver-loaded cellulosic fiber // Journal of Biomedical Materials, 2006, V 77B (1), pp 156-163.
7. Kh.E. Yunusov, A.A. Sarymsakov, S.SH. Rashidova. // Structure and properties of biodegradable carboxymethylcellulose films containing silver nanoparticles// Polymer Science, 2014 Series A, 56(3), pp 283-288.

## PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF A NANOCOMPOSITE FILM BASED ON PURIFIED SODIUM CARBOXYMETHYLCELLULOSE AND SELENIUM NANOPARTICLES

Yunusov Kh.E.\* , Turakulov F.M., Sarymsakov A.A., Rashidova S. Sh.

*Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 100128, str. A. Khadyri 7<sup>“b”</sup>, Tashkent, Uzbekistan.*

*\*Correspondence to: Yunusov Khaydar Ergashovich, Doctor of Chemical Science, Manager of the Cellulose and its Derivatives Chemistry and Technology Laboratory, \*E-mail: silver4727@yahoo.com*

Sodium carboxymethylcellulose (Na-CMC) is a water-soluble film of a biodegradable polymer. Purified Na-CMC [1] is widely used in pharmaceuticals and medical practices due to its adhesiveness, biodegradability, biosolubility, and nontoxicity, as well as forming gels, suspensions, microneedles, nanofibers, and films and possessing sorption and stabilizing properties, making it suitable for drug delivery and active substances in the treatment of burn wounds, cancer and hemostatic pharmaceutical devices [2].

Different concentrations of Na-CMC solutions perform a stabilizing function in the synthesis of metal nanoparticles and nanorods, and carboxymethyl groups are allowed to control their sizes and shapes during synthesis.

Selenium nanoparticles (SeNPs), an essential trace element for all living organisms, are a component of several selenoproteins and selenoenzymes that participate in the regulation of antioxidant systems [3]. Selenium deficiency disturbs the cellular equilibrium between oxidants and antioxidants, which can exacerbate oxidation-associated risks, especially when the body is challenged by severe oxidative stresses.

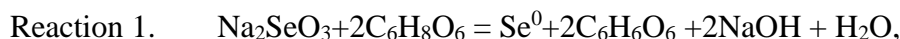
SeNPs with a zero-valence state are less toxic and are more bioactive than Se oxyanions such as selenite ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) and selenate ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) and organic selenocompounds. SeNPs are important for many cellular processes because they are a component of several selenoproteins with preventive functions in some forms of cancer [4].

The purpose of this work is to study the formation of stabilized SeNPs in Na-CMC solutions based on film composition, as well as to investigate their structure and physicochemical properties.

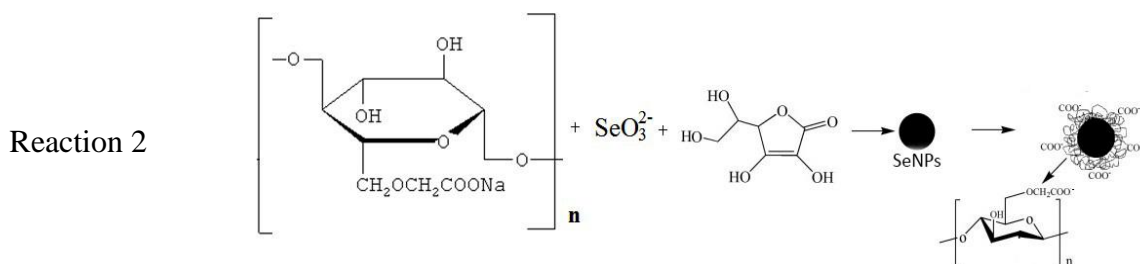
An aqueous solution with a concentration of 2% was prepared from the purified Na-CMC sample and separated into dissolved and gel fractions in a *CenLee 20K (China)* centrifuge at 10000 rpm for 15 minutes. Then, 3 mL of 0.1 mmol/mL salt solution of  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  was added dropwise to 100 ml of dissolved fraction of Na-CMC solution (pH=7.78) at 60 °C until pH=8.73. After 30 minutes, 6 mL of a 0.1 mmol/mL  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  solution at 60 °C was added dropwise using a pipette dropper to reduce the  $\text{SeO}_3^{2-}$  ions present in the solution to free elemental selenium, and the solution was stirred on a mechanical stirrer (*OS20-S, India*) until it turned pale red.

Then, the solution was treated in an ultrasonic disperser (*UW-2200, Germany*) with a frequency of electric vibrations of 44 kHz for 20 minutes to increase the dispersion degree of SeNPs. To obtain a Na-CMC nanocomposite film containing SeNPs, a 3-5 mm thick hydrogel was cast on the surface of a glass plate by the casting method and dried at 40-50 °C for 8 hours.

For formation and stabilization of SeNPs in purified Na-CMC solution were examined, and the required effects of the obtained samples were analysed. A polymer sample with a DP of 810 and DS of 0.97 was selected for SeNP formation. Sodium selenite was reduced with ascorbic acid in aqueous solution of sodium CMC for SeNP synthesis. It is known that the formation of SeNPs of different sizes and shapes leads to a change in the solution color. Reduction of sodium selenite with ascorbic acid ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) in aqueous Na-CMC solutions occurs via the following equation, resulting in the formation of  $\text{Se}^0$  and dehydroascorbic acid (reaction 1):



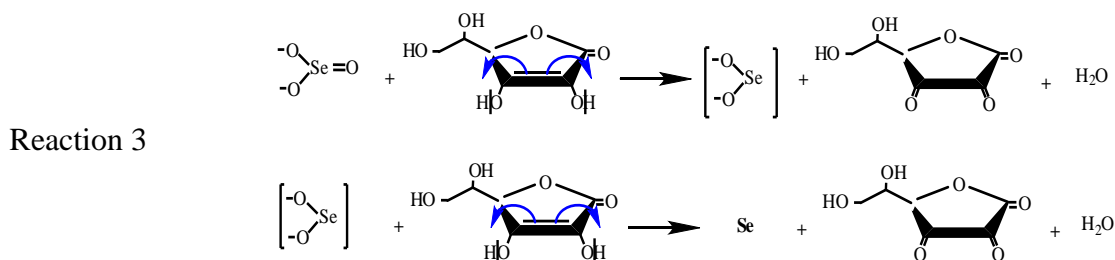
The Se(IV) reduction process until the metallic state ( $\text{Se}^0$ ) nanoparticles and stabilization of SeNPs with Na-CMC is given below in reaction 2.



Uniformity of the formed nanoparticles in size was achieved because the Na-CMC macromolecules covered the SeNPs and created the surrounding charged shell, preventing agglomeration owing to electrostatic repulsion.

Under mechanical stirring at 25°C, in a water solution of polymer, sodium selenite dissociated into sodium cations and selenite anions, thus, carboxymethylcellulose dissociated into sodium cations and carboxylate ion ions.

By ultrasonication of the polymer, the selenite anions were reduced to a metallic state ( $\text{Se}^0$ ) during the reduction with ascorbic acid. Furthermore, L-ascorbate was oxidized into dehydro-L-ascorbic acid (reaction 3). Furthermore, dehydroascorbic acid was synthesized after the reaction.



During the reaction the functional groups ( $-\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) interacted with SeNPs due to the donor-acceptor interconnection of internal polymer-metal complexes. The suggested mechanism of formation of the SeNP polymer-metal complex is shown below in Figure 1.

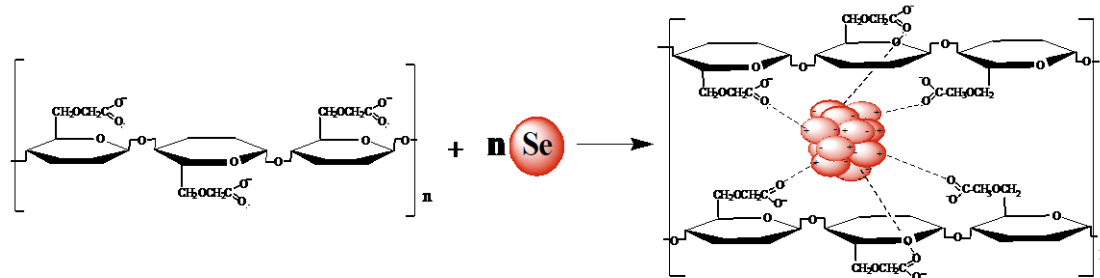
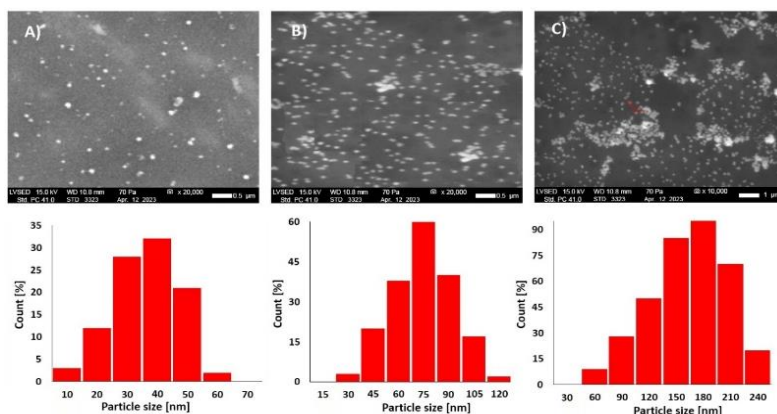


Figure 1 – Mechanism of stable SeNPs formation in Na-CMC matrix.

Next, scanning electron microscopy (SEM) measurements were carried out to observe the size and morphology of SeNPs prepared with different initial concentrations of sodium selenite. Figure 2 shows SEM images of synthesized SeNPs.

SEM images show that at low concentrations of 0.0046 wt.% and 0,0076 wt.% in the polymer after chemical reduction, spherical SeNPs with sizes of 5-65 nm (Fig. 2-a) and 30-120 nm (Fig. 2-b) were formed. With increasing SeNP concentration in Na-CMC solution up to 0,0213 wt.%, nanoparticles become polydisperse with sizes of 60-240 nm (Fig. 2-c).





a) Na-CMC implant film containing 0.0046 wt.% SeNPs with sizes 5-65 nm.  
 b) Na-CMC implant film containing 0.0076 wt.% SeNPs with sizes 30-120 nm.  
 c) Na-CMC implant film containing 0.0213 wt.% SeNPs with sizes 60-240 nm.

Figure 2 –SEM images of Na-CMC films contained SeNPs

Thus, the size and shape of SeNPs formed in Na-CMC solution by chemical reduction of selenium ions depend on DS, the concentration of Na-CMC solution, the concentration of Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, and the time of ultrasonication.

The [Se<sub>n</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>COO)<sup>-m</sup>] polymetallocomposite was synthesized from salts of Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> and purified Na-CMC. New dipole-dipole bonds formed between asymmetric and symmetric carboxymethyl and hydroxyl groups of Na-CMC during interaction by SeNPs in the synthesized stable polymermetalocomposite were detected in the 1601-1419 cm<sup>-1</sup> range of the FTIR spectra.

Polymer, SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, and L-ascorbate concentrations and chemical reaction circumstances could change the size and structure of the stabilized SeNPs generated in aqueous solutions during chemical reduction. The first nanocomposite film was obtained based on purified sodium carboxymethylcellulose with DS 0.97 and DP 810 and SeNPs with different sizes.

The results of TEM and DLS revealed that SeNPs were stabilized by Na-CMC macromolecules to prevent aggregation of the grown SeNPs. Stability over a period of 168 hours has been shown for SeNPs synthesized and stabilized using water-soluble polymers. The results suggest that the use of Na-CMC as a stabilizer could be an effective way to improve the stability of nanomaterials.

Further medico-biological and pharmacological investigation should be carried out to evaluate the mechanism of Na-CMC/SeNP antitumor activity. In addition, the products obtained were very stable and secure and may be used as medicine and food materials in the future.

#### References:

1. Yuldoshov Sh.A., Yunusov Kh.E., Sarymsakov A.A., Goyipnazarov I.Sh. Synthesis and characterization of sodium-carboxymethylcellulose from cotton, powder, microcrystalline, and nanocellulose, *Polym. Eng. Sci.*, **2022**, 62(3), 677.
2. Hegerova D., Vesely R., Cihalova K., Kopel P., Milosavljevic V., Heger Z., *et al.* Antimicrobial agent based on selenium nanoparticles and carboxymethyl cellulose for the treatment of bacterial infections, *J. Biomed. Nanotechnol.*, **2017**, 13(7), 767.
3. Letavayova L., Vlasakova D., Spallholz J.E., Bromanova J., Chovanec M. Toxicity and mutagenicity of selenium compounds in *Saccharomyces cerevisiae*, *Mutat. Res. Fundam. Mol. Mech. Mutagen.*, **2008**, 638(1-2), 1.
4. Benko I., Nagy G., Tanczos B., Ungvari E., Sztrik A., Eszenyi P., *et al.* Subacute toxicity of nanoselenium compared to other selenium species in mice, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2012**, 31(12), 2812.

## **Направление 3**

# **ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ В КАЗАХСТАНЕ И УЗБЕКИСТАНЕ: ПЕРСПЕКТИВЫ ИНТЕГРАЦИИ**

## О СИНТЕЗЕ И ФУНГИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ ГИБРИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ Ag/Cu/Cu<sub>2</sub>O

Вохидова Н.Р.<sup>1</sup>, Алексеева О.В.<sup>2</sup>, Шиббаева Л.Д.<sup>2</sup>, Евдокимова А.В.<sup>2</sup>, Асракулова Д.И.<sup>1</sup>, Рашидова С.Ш.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и физики полимеров АН РУз, 100128, г. Ташкент, ул. А. Кадыри, 7б. e-mail: [noira\\_vokhidova@yahoo.de](mailto:noira_vokhidova@yahoo.de)

<sup>2</sup>Институт химии растворов РАН им. Крестова В.Г., г. Иваново

Известно, что препараты на основе наночастиц полимер-металлических систем как новый класс соединений, обладают низкой токсичностью, высокой пролонгированной и антимикробной активностями против различных видов грамположительных и грамотрицательных бактерий, а также фитопатогенных грибов [1-2]. Учитывая потенциал металлических/оксидных наночастиц в профилактике и лечении различных заболеваний, изучение фундаментальных основ формирования полимерстабилизированных биметаллических наночастиц (БНЧ) и поиск прикладных аспектов их применения является актуальной задачей.


Повышение эффективности профилактики и лечения фузариоза с помощью фунгицидов, нетоксичных для окружающей среды, но устойчивых к фитопатогенам, а также разработка минимальных эффективных доз фунгицидов, поиск способов преодоления устойчивости фитопатогенов к фунгицидам важны для защиты растений устойчивого сельского хозяйства, что является одним из основных направлений [3]. Исходя из этого, целью данной работы является синтез полимерстабилизированных биметаллических наночастиц Ag/Cu/Cu<sub>2</sub>O и нанопорошков Cu<sub>2</sub>O/Cu и исследование их физико-химических и фунгицидных свойств.

БНЧ Ag/Cu/Cu<sub>2</sub>O со структурой ядро-оболочка синтезированы из водных растворов прекурсоров на основе комбинации методов: сжигания растворов и соосаждения в растворах. Структура «ядро-оболочка» доказана методами СЭМ и рентгенофазового анализа. Выявлено, что регулирование pH синтеза способствует к получению наночастиц с контролируемым составом и структурой. На основании анализа профиля и спектров частиц проведена оценка структурных и морфологических параметров частиц Cu<sub>2</sub>O/Cu и Ag/Cu/Cu<sub>2</sub>O. Чистые культуры гриба *Fusarium oxysporum* 280 получили из коллекции Института Микробиологии Академии наук РУз и выращивали в термостате с температурой 25<sup>0</sup>С, опыты проводили в 3-кратной повторности [4].

Изучено влияние растворов гибридных НЧ полимер-металл на подавление роста возбудителей *Fusarium oxysporum* 280 (табл.).

При изучении роста и развития грибов рода *Fusarium oxysporum* 280 в чашках Петри, культивируемых с агаризованной средой в течение 48 часов, было установлено, что вокруг срезов, содержащих исследуемые растворы, мицелий гриба не развиваются. Обнаружено, что растворы, содержащие наночастицы, препятствовали развитию мицелия патогенного гриба, формируя стерильные зоны. Оба исследованные растворы продемонстрировали высокие фунгицидные свойства. Следует отметить, что в присутствии раствора НЧ полимер/Ag/Cu<sub>2</sub>O/CuO формировалась зона ингибирования диаметром 27±1 мм, а в растворе НЧ полимер/Cu<sub>2</sub>O/CuO обнаружена стерильная зона до 31±1 мм, что выявлена относительно высокая активность.

Таблица – Влияние растворов гибридных НЧ на подавление роста возбудителей *Fusarium oxysporium* 280

№	Растворы	Диаметр общей зоны (мм)		Зона ингибирования, мм		Δd, мм
		I	II	I	II	
1	полимер/Ag/Cu <sub>2</sub> O/CuO	32	27	26	28	 27±1 мм
2	полимер/Cu <sub>2</sub> O/CuO	40	32	30	32	 31±1 мм

Таким образом, выявлена фунгицидная активность растворов гибридных наночастиц – полимер-металл, что представляют интерес в создании агропрепаратов.

**Литература:**

1. Rashidova S.Sh., Vokhidova N.R., Alekseeva O.V. et al. Biologically Active Cu/Ag Core–Shell Nanoparticles: Synthesis and Physicochemical Properties. Russ. J. Inorg. Chem. 67, 2062–2068 (2022). <https://doi.org/10.1134/S0036023622601490>
2. Vokhidova N.R., Rashidova, S.Sh. Biologically active properties of chitosan and mechanism of action (review). Uzbekistan Journal of Polymers. 2022, Volume 1. Issue 2. 1-11 p.
3. Щербакова Л.А. Развитие резистентности к фунгицидам у фитопатогенных грибов и их хемосенсибилизация как способ повышения защитной эффективности триазолов и стробилуринов\* (обзор) Сельскохозяйственная биология, 2019, Т 54, 5, с. 875-891
4. Егоров Н.С. Руководство к практическим занятиям по микробиологии. М.: МГУ, 1995, 205 с.

## **О РАЗВИТИИ НАУКИ О ПОЛИМЕРАХ В УЗБЕКИСТАНЕ. ПЕРСПЕКТИВЫ И ИНТЕГРАЦИИ**

**Усманова М.М., Рашидова С.Ш.**

*Ташкент, Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан,  
e-mail: polymeruz@gmail.com*

Интенсивное развитие Республики Узбекистан, укрепление его экономической мощи, дальнейшее внедрение рыночных отношений, безусловно связано с формированием нового этапа обновления страны, что связано с развитием образования и науки. На современном этапе в Республике Узбекистан необходимо осуществить преобразования с тем, чтобы отойти от стратегии роста, ориентированной на производство и поставки ресурсов к стратегии, ориентированной на использование местных сырьевых ресурсов, созданию и внедрению инновационных продуктов в различные отрасли РУз. Переход Республики к инновационному развитию, как главному фактору обеспечения устойчивого экономического роста, требует кардинального переосмысления форм, методов, механизмов и инструментов формирования и реализации экономической политики страны. Одними из главных задач при формировании инновационной экономики является развитие конструктивного диалога между предприятиями, научными институтами, потребителями и другими заинтересованными участниками. В развитии экономики Узбекистана создание полимерной индустрии занимает приоритетное место.

В последние годы во всем мире, в том числе и в нашей Республике интенсивно развиваются исследования в направлении создания новых полимерных материалов, наночастиц, наноструктур и наноматериалов на основе полимеров с уникальными эксплуатационными, физико-химическими и биологическими характеристиками. Пути формирования наноструктур в полимерных системах уже достаточно хорошо известны и на нынешнем этапе усилия ученых направлены на выявление механизма проявления наноструктурной морфологии на эксплуатационных характеристиках полимерных материалов, а также разработке и внедрению уникальных нанополимерных материалов в сельском хозяйстве и медицине.

В настоящее время в Институте химии и физики полимеров АН РУз 7 лабораторий, каждая лаборатория имеет свое фундаментальное направление, причём вот уже более десяти лет связанное с нанохимией. Три лаборатории (Синтеза перспективных полимеров, Интерполиэлектродных комплексов и металлополимеров и Современные подходы регулирования строения и структуры макромолекул, в радикальной полимеризации), входят в Отдел биологических активных полимеров, занимающихся агропрепаратами на основе местного сырья.

В лаборатории Теоретических основ химии и физики полимеров проводят исследования в области физики и теории полимеров. В лаборатории Химии и технологии целлюлозы и её производных проводят исследования по созданию медицинских препаратов на основе производных целлюлозы.

В лабораториях наноконпозиционных полимерных материалов и Физических и физико-химических методов исследований активно работают наши физики в области исследования структуры и свойств получаемых полимерных материалов, получения биоразлагаемых материалов, наноцеллюлозы, энергии, которые получают на основе синтетических полимеров - полиэтилена и полипропилена, выпускаемых в Узбекистане, и минерала, перовскита, производимого в Узбекистане.

Прорывное направление - создание альтернативных источников энергии, получило свое развитие в рамках международного проекта «Создание эффективных нанополимерных солнечных ячеек третьего поколения» (Perovskite solar cells with optimized performance and stability) Модернизация национальной инновационной системы Узбекистана» с участием Всемирного банка совместно с зарубежными учеными (Бергиш Университет (Вупперталь Германия), направленного на решение проблем оптимизации оптоэлектронных свойств

перовскитов (производимых в Узбекистане) в сочетании с полисопряженными полимерами, повышения конверсионных показателей преобразователей и др.

В Институте химии и физики полимеров впервые разработана концепция применения полимеров в семеноведении, сформулированы физико-химические, экологические, биологические и технологические принципы создания полимерных систем для иммобилизации биологически-активных соединений, применяемых в растениеводстве. Концепция создания полимерных систем для экологизации растениеводства реализована в технологии предпосевной подготовки семян сельскохозяйственных культур- хлопчатника, пшеницы, риса, сахарной свеклы и овощебахчевых культур методом капсулирования. Эти полимерные системы снимают химический стресс в экосистеме Республики Узбекистан, являются адаптогенами растений в условиях аридного климата, способствуют уменьшению заболеваемости сельскохозяйственных культур и увеличению урожайности. Эти разработки Института широко внедряются в агропромышленном комплексе Узбекистана.

Одним из крупных научных достижений ученых Института является разработка безотходной технологии переработки тутового шелкопряда, являющегося отходом производства натурального шелка, которая реализуется в масштабах Республики. В настоящее время учеными Института разработаны технологии получения хитина, хитозана, животного белка, кукольного масла, органоминеральных удобрений из куколок тутового шелкопряда, и защищены Патентом Республики Узбекистан в Комитете по интеллектуальной собственности его Республики Узбекистан.

При Институте химии и физики полимеров АН РУз создано опытное производство, где освоены технологии производства нового отечественного природного полимера хитозана, который можно применять во многих отраслях экономики, и на его основе отечественного препарата УЗХИТАН – полимерного протравителя со стимулирующим эффектом, а также созданы препараты с фунгицидными, бактерицидными и стимулирующими свойствами – Купрумхит, Аскорхит, Наноаскорхит, Карбоксиметилхитозан и др.

Учитывая наличие источника получения хитина-хитозана и объем фундаментальных, прикладных и инновационных исследований, в 2021 году при Институте создана Общественная организация «Общество Хитинологов Узбекистана» (утвержденное Свидетельство Министерством юстиции РУз - № 998 от 28.07. 2021), которое объединяет ученых, специалистов, работающих в области получения и исследования хитина-хитозана, содержащихся в полимерных препаратах и материалах и их производных, для реализации общих целей.

В Институте химии и физики полимеров АН РУ активно проводятся исследования в области создания наноструктурных материалов на основе местного сырья, посредством создания специфических взаимодействия между компонентами на стадии смешения полимеров и полимеров с неорганическими дисперсными наполнителями. Данные исследования были развиты в направлении одностадийной технологии получения композитов в процессе полимеризационного наполнения в той же системе полиамид-6/монтмориллонит.

Показана принципиальная возможность при таком технологичном процессе получения интеркалированных и эксфолированных нанокомпозитов с высокими показателями по модулю упругости, заметно низкой проницаемостью молекул воды и пониженной горючестью. На примере различных марок полиэтилена (производство ШГХК) и полипропилена (производство СП Коргаз) были также продемонстрированы возможности формирования нанокомпозитов при введении в качестве компатибилизатора малеинизированных полиолефинов со слоистыми силикатами типа Cloisite 20A.

.Весьма важным заключением является то, что эти подходы нанотехнологий приемлемы практически для всех термо- и реактопластов, освоенных промышленностью в крупнотоннажном масштабе. ИХФП АН РУ активно сотрудничает с производством: УЗХИМПРОМ, УЗНЕФТЕПРОМ, АО "Узбекипаксаноат" и другими, что помогает сотрудникам института во внедрении своих прикладных работ.

Также в ИХФП АН РУз проводятся исследования по созданию нанополимерных материалов для медицины. На основе композитов биологических полимеров с наночастицами

металлов разработан ряд фармацевтических препаратов, которые прошли клинические испытания. В качестве примера можно привести результаты выполнения совместного проекта Узбекистан - Беларусь в области получения стабилизированных наночастиц селена в структуре полимерной матрицы натрий карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ). Показано, что растворы Na-КМЦ, содержащие наночастицы селена проявляют противоопухолевое действие, снижающие отрицательное воздействие на организм лучевой и химиотерапии, компенсирующих дефицит селена в организме, что открывает перспективы создания на их основе лекарственных препаратов широкого спектра действия.

В настоящее время в институте налажено промышленное производство дезинфицирующего раствора - препарата «Полиардез», мощностью 100т/год, который нашел широкое применение в условиях пандемии в транспорте, пищевой промышленности и т.д. На базе «Промхиминпекс» налажено производство высокоочищенной Na – КМЦ мощностью 400т/год.

На примере научной деятельности Института показано взаимоувязанное развитие научных исследований с тесным взаимодействием на завершающей стадии с конкретным производством, раскрыта роль интеграции науки и образования в успешном сотрудничестве в продвижении инновационных разработок в отрасли экономики.

Развитие науки о полимерах позволяет получать полимерные материалы из отечественного сырья с уникальными свойствами для различных сфер их применения в химической и нефтегазовой, текстильной и машиностроительной промышленности, медицине, сельском хозяйстве, биотехнологии и др., а также производства инновационной импортозамещающей и экспортоориентированной полимерной продукции с учётом сырьевых возможностей развития инфраструктуры производств, социально-экономических потребностей нашей Республики.

Развитие полимерной индустрии Республики немислимо без активной профессиональной деятельности специалистов, подготовки научных и научно-педагогических кадров высшей квалификации. В данном направлении особое место занимает Постановление Президента Республики Узбекистана №ПП-3775 от 05.06.2022 г. «О дополнительных мерах по повышению качества образования в высших образовательных учреждениях и обеспечению их активного участия в осуществляемых в стране широкомасштабных реформах». В соответствии данного Постановления и указа Президента страны в Узбекистане особое внимание уделяется подготовке высококвалифицированных кадров на всех этапах их обучения: колледжи, лицеи, бакалавриатура, магистратура и докторантура. Также организована переподготовка и стажировка инженерно-технологического персонала предприятий полимерной индустрии.

В плане развития международного сотрудничества с 2018 г. в институте проводятся двухсторонние симпозиумы с учеными Казахстана и России. В перспективе подготовка симпозиумов с участием ученых Таджикистана, Киргизии, Туркмении, одним словом в перспективе намечается наладить международное сотрудничество со всеми братскими странами Центрально-Азиатского региона, а также Азербайджана.

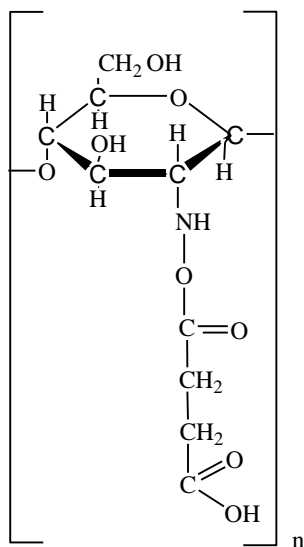
Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан принимает активное участие в международном научном сотрудничестве: Россия, Беларусь, Китай, Германия, США, Великобритания и др. как в плане подготовки и выполнения совместных двухсторонних проектов, так и стажировки молодых ученых с целью подготовки высококвалифицированных кадров в области полимеров для Республики Узбекистан.

## SYNTHESIS AND INSECTICIDAL PROPERTIES OF N-SUCCINYL CHITOSAN COBALT (II) COMPOUNDS

Mamasoliev U.M., Vokhidova N.R., Rashidova S.Sh.

Institute of Chemistry and Physics of Polymers of the Republic of Uzbekistan. Tashkent, A. Kadiri str., 7b. e-mail: [ulugbek\\_87mamasoliev@mail.ru](mailto:ulugbek_87mamasoliev@mail.ru)

Chitosan (CS), an aminopolysaccharide derived from chitin, is one of the most common natural polymers, and its main source of chitin is the exoskeletons of insects and crustaceans. CS is a cationic polyelectrolyte and dissolves only in  $\text{pH} < 7$ . Consequently, the preparation of water-soluble chitosan derivatives, such as N-succinylchitosan (N-SCS), synthesized by introducing succinyl groups into the  $-\text{NH}_2$  group of glucosamine units is of particular fundamental and applied importance [1].



The introduction of  $-\text{COOH}$  groups into the side chain of N-succinylchitosan allows its functional groups to interact with polyvalent metal ions through ionic bonds [2]. In this work, a water-soluble macromolecular compound - N-succinylchitosan- $\text{Co}^{2+}$  - was obtained. The elemental composition of the synthesized samples was determined. The results of conductometric titrations and elemental analysis showed that the percentage of total nitrogen and  $-\text{NH}_2$  groups in N-succinylchitosan-cobalt is 2.3% and 42% lower than in the original chitosan, respectively.

### *The results of experiments on the viability of termites*

The insecticidal properties of solutions of cobalt salt of succinyl chitosan against termites were studied in laboratory conditions at the Institute of Zoology of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan.

Figure – Structural formula of N-succinylchitosan

Analysis of the data obtained shows that when using filter paper impregnated with 0.25% succinyl chitosan/cobalt, on the 3rd day of recording a mortality rate of 7.5% was noted, on the 5th day of recording - 12.5%, and on the seventh day the mortality rate was 73.3%. When testing a 0.5% solution, the termite mortality rate was 5.0; 62.5 and 80.0% for 3-5-7 days, respectively.

It should be noted that the 1.0% test solution of cobalt salt of succinyl chitosan showed the greatest effectiveness, that on the third day of recording the mortality rate was 15.0%, on the fifth day the mortality rate was 62.5%, on the seventh day of recording the mortality rate reached 86.7%.

To conclude, the results obtained confirm that effective insecticides against termites can be created based on cobalt salts of succinyl chitosan.

### References:

1. Vokhidova N.R, Mamasoliev U.M, Yugay S.M, Rashidova S.Sh. Synthesis and study of the structure of N-succinyl chitosan *Bombyx mori* and their biological applications. *Polymer Bulletin*. 2023. 1. pp. 1-15. <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04680-1>
2. Duan H.G., Lu S.Y, Qin H.Y., Gao C.M., Bai X., Wei Y.H., Wu X., Liu M.Z., Zhang X.Y., Liu Z., Co-delivery of zinc and 5-aminosalicylic acid from alginate/N- succinyl-chitosan blend microspheres for synergistic therapy of colitis, *Int. J.Pharm.* 516 (1–2) (2017) 214–224.



**Направление 4**

**ПОЛИМЕРЫ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ:  
СЕГОДНЯ И ЗАВТРА**

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИТИНА ИЗ РАЗНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Ахымбетова Г.Д., Бекчанов И.К., Югай С.М., Ашууров Н.Ш., Рашидова С.Ш.

*Институт химии и физики полимеров (ИХФП) АН РУз, 100128,*

*г. Ташкент, ул. А.Кодирий, дом 7 «б»,*

*e-mail: [polymer@academy.uz](mailto:polymer@academy.uz)*

Хитин и его производные – класс природных аминополисахаридов.

Интерес к этому природному полисахариду обусловлен рядом причин. Он является основным компонентом опорных и покровных тканей всех членистоногих (ракообразных, паукообразных), кутикулы насекомых, грибов и водорослей, где он находится в комплексе с белками и минеральными кислотами.

Уникальность их свойств обуславливает применение в разнообразных областях: производстве носителей для лекарств (противоопухолевые препараты); иммобилизованных ферментов, мембран для аппаратов “искусственная почка”, консервантов в пищевой промышленности, биотехнологии и сельском хозяйстве [1-3].

Нами получены хитины из разных источников: Подмора пчел и куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori* и проведены сравнительные структурные исследования физико-химическими методами, такими как ИК-спектроскопия, рентгенография, элементный анализ и проведены измерения сорбционной способности паров H<sub>2</sub>O. Отмечено, что для получения однородного по свойствам хитина требуется индивидуальные режимы обработки. Характеристики полученных образцов хитина из различного сырья представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Качественные характеристики хитина, полученного из различного сырья

Образцы хитина из различного сырья	Содержание влаги, %	Содержание золы, %	Содержание азота %	Выход хитина %
Подмор пчел	8-10	0,57	5,20	10-12
<i>Bombyx mori</i>	8-10	0,13	6,83	5,5-7
По НД:	азот-5-7%; зола:2%			

Таким образом, элементный анализ образцов выделенных хитинов выявил, что содержание азота во всех образцах колеблется от 5,20% до 6,83%, что близко к теоретическим значениям и свидетельствует о высокой степени чистоты выделенных образцов, содержание золы, соответствует требованиям и подтверждает факт получения хитина.

Была измерена сорбция паров воды указанными выше образцами хитина (табл.2–3). Изотермы сорбции влаги были сняты на вакуумных весах Мак–Бена в интервале относительной влажности 0–100%. По уравнению БЭТ рассчитывали удельную поверхность образцов  $S_{уд}$ , суммарный объем пар  $W_0$  образцов [4].

Анализ полученных данных позволяет сделать следующее заключение. При низкой относительной влажности (10%) различия в сорбционной способности образцов незначительны (0,2%). С ростом относительной влажности, начинают проявляться различия способности образцов к набуханию, т.е. в плотности молекулярной упаковки. При 65% относительной влажности наибольшей сорбционной способностью обладает образец хитина из пчел, не подвергнутый к отбелке (3,20%), тогда как наименьшей сорбционной способностью (1,50 %) обладает этот же образец после отбелки, что позволяет, сделать вывод об удалении в процессе отбелки гидрофильных компонентов и уплотнении структуры. Эта закономерность сохраняется и при 100% относительной влажности, когда очищенный хитин пчел (отбеленный) имеет сорбционную способность 3,10% – наименьшую из всех образцов, а неотбеленный – 7,00, т.е. наибольшую. Следует отметить, что хитин из куколок имеет довольно низкую сорбцию – 5,20%, несмотря на высокую степень деацетилирования (содержание N<sub>2</sub> – 8,91%), тогда как в остальных образцах хитинов содержание N<sub>2</sub> находится в пределах 6,2-6,4 %.

Таким образом, несмотря на заметно более высокую степень деацетилирования образец хитина из куколок очевидно еще содержат гидрофобные вещества, не содержащие азота, которые могут быть удалены на следующих стадиях выделения.

В соответствии с данными сорбции очищенный хитин пчел обладает наименьший удельной поверхностью  $S_{уд} - 24,253 \text{ м}^2/\text{г}$  и наименьшим суммарным объемом пор  $W_o - 0,031 \text{ м}^3$ , тогда как у неотбеленного пчелиного хитина  $S_{уд}$  и  $W_o$  – максимальные.

Таблица 2 – Сорбция паров воды обрабатываемых при  $25^0 \text{ С}$

Образец	Хитин пчелиный отбеленный	Хитин пчелиный неотбеленный	Хитин куколок <i>Bombyx mori</i>
Отн.влажн.,%	Сорбция,%		
10	0,40	0,65	0,40
30	0,80	1,70	0,80
50	1,10	2,60	1,10
65	1,50	3,20	1,60
80	2,00	4,05	2,40
90	2,50	5,00	3,30
100	3,10	7,00	5,20

Таблица 3 – Сорбционные характеристики образцов

Образец	Хитин пчелиный отбеленный	Хитин пчелиный неотбеленный	Хитин куколок <i>Bombyx mori</i>
$X_m, \text{ г}/\text{г}$	0,0069	0,0186	0,0069
$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	24,253	65,558	24,435
$W_o \text{ см}^3/\text{г}$	0,031	0,070	0,052
$Z_k, \text{ А}^0$	25,5	21,3	42,5

ИК-спектроскопические исследования хитина, полученного из подмора пчел вполне соответствуют по своим спектральным характеристикам (число и интенсивность полос, их чистоты) образцам хитинов, выделенных из других источников (ракообразные, грибы, куколки шелкопряда). Четко выявлены полосы поглощения Амид I, Амид II при  $1670, 1550 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области  $3250-3000 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания NH и OH-групп, связанных водородными связями), валентные колебания CH-CH<sub>2</sub> групп в интервале  $2900-3100 \text{ см}^{-1}$  (менее интенсивные, чем у других типов хитина) и большое число полос в интервале  $1000-1400 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих валентным и различным видам деформационных колебаний CH<sub>2</sub> C-C, OH, C-OH, C=C и т.д.

А также проведены ИК-спектроскопические исследования хитина, полученного из куколок тутового шелкопряда *Bombyx Mori*. Полученные данные соответствуют по своим спектральным характеристикам (волновое число, интенсивность полос, их частоты), ИК-спектрам других хитинов. На ИК- спектре наблюдаются основные полосы поглощения: при  $3100-3700 \text{ см}^{-1}$  (OH и NH),  $2925 \text{ см}^{-1}$ ,  $2923 \text{ см}^{-1}$ ,  $2855 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания CH, и CH<sub>2</sub> групп),  $1658 \text{ см}^{-1}$  (Амид-I),  $1596 \text{ см}^{-1}$  (Амид-II)  $1380 \text{ см}^{-1}$ ,  $1075 \text{ см}^{-1}$  и  $1029 \text{ см}^{-1}$  деформационные колебания гликозидных связей C-O-C и C-C групп, т.е. наблюдаются все полосы поглощения характерные хитину и соответствуют литературным данным [5,6]. Рентгеноструктурный анализ образцов показал, что на дифрактограммах хитина из подмора пчел наблюдаются все кристаллические рефлексы характерные хитинам, но при этом рентгенофазовый анализ показал, что в образце хитина из подмора пчел существует еще и третья полиморфная модификация, которая имеет триклинную кристаллическую сингонию. Первая фаза –  $\alpha$ -хитин

с орторомбической сингонией имеет параметры решетки:  $a=3.5 \text{ \AA}$ ,  $b=33.0 \text{ \AA}$ ,  $c=8.0 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90.00^\circ$ . Вторая фаза –  $\beta$ -хитин с параметрами решетки:  $a=5.38 \text{ \AA}$ ,  $b=6.0 \text{ \AA}$ ,  $c=8.8 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=90.00^\circ$ ,  $\gamma=122.3^\circ$  с моноклинной сингонией. Третья фаза –  $\gamma$ -хитин с параметрами решетки:  $a=5.09 \text{ \AA}$ ,  $b=6.99 \text{ \AA}$ ,  $c=9.38 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=69.79^\circ$ ,  $\beta=90.00^\circ$ ,  $\gamma=83.41^\circ$  с триклинной сингонией.

В дифрактограммах хитина из *Bombyx mori* наблюдаются все кристаллические рефлексы характерные хитинам, но при этом рентгенофазовый анализ показал, что в образце хитина из *Bombyx mori* существует также третья полиморфная модификация, которая имеет триклинную кристаллическую сингонию. Первая фаза –  $\alpha$ -хитин с орторомбической сингонией имеет параметры решетки:  $a=4.61 \text{ \AA}$ ,  $b=19.85 \text{ \AA}$ ,  $c=10.01 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90.00^\circ$ . Вторая фаза –  $\beta$ -хитин с параметрами решетки:  $a=4,62 \text{ \AA}$ ,  $b=9.77 \text{ \AA}$ ,  $c=10.33 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\gamma=90.00^\circ$ ,  $\beta=102.4^\circ$  с моноклинной сингонией. Третья фаза –  $\gamma$ -хитин с параметрами решетки:  $a=5.63 \text{ \AA}$ ,  $b=7.12 \text{ \AA}$ ,  $c=9.55 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=93.18^\circ$ ,  $\beta=98.44^\circ$ ,  $\gamma=109.41^\circ$  с триклинной сингонией.

Таким образом, получены и охарактеризованы биополимеры хитина на основе перспективного источника – *Bombyx Mori* и пчелиного подмора. Выявлено, что у хитина, выделенного из *Bombyx Mori* наблюдается два типа модификации  $\alpha$  и  $\beta$  с соответствующими сингониями, но при этом для хитина, выделенного из подмора пчел существует  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  модификации с орторомбическим, моноклинным и триклинным сингониями. Учитывая природное происхождение данного сырья и степень ее возобновляемости, можно заключить, что данное сырье имеет большое значение как биологически активные стимуляторы и фунгициды при обработке семян хлопчатника и как исходный материал для новых перспективных лекарственных препаратов.

#### Литература:

1. Гальбрайт А.С. Хитин, хитозан: строение, свойства, применение. Том 7, №1, 2001, С. 51-56.
2. Muzzarelli, R.A.A. (1987) Chitin, Oxford Pergamon Press, 309 p.
3. Rinaudo, M. (2006) Chitin and chitosan: properties and applications, Progress in Polymer Science, 31, 603–632.
4. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Мир., М., 1970. 407 с.
5. Haga A. 2<sup>nd</sup> Asia Pacific Chitin Symposium, Bangkok, 1996, p.58.
6. Югай С.М, Шахобутдинов С.Ш., Атаханов А.А., Рашидова С.Ш. ИК-Спектроскопическое исследования хитозана *Bombyx mori* и его производных // Химический Журнал Казахстана. 2019. №3(67). С. 254-265.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЫ ПАК:П4ВП ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЗОЛОТА

Джумадилов Т.К.<sup>1</sup>, Сулейменова М.Т.<sup>2\*</sup>, Дюсембаева Г.Т.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО «Институт химических наук им.А.Б.Бектурова», Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Казахский национальный педагогический университет им.Абая

[Suleimenova.me@gmail.com](mailto:Suleimenova.me@gmail.com)

В сегодняшнее время во всем мире запасы руды, богатой золотом, которые легко можно добывать, уменьшаются из года в год. Из-за увеличивающегося спроса на золото, золотодобывающие компании вынуждены обрабатывать руды с низким содержанием золота, используя различные новые технологии. Современные методы и технологии извлечения золота значительно отличаются от тех, которые использовались в прошлом. Сегодня индустрия золотодобычи активно развивается и постоянно ищет новые способы повышения эффективности процесса. Ионный обмен широко применяется в технологии химического разделения, извлечения, удаления, концентрирования ионов золота [1-2].

В процессе извлечения золота применяются синтетические ионообменные материалы и углеродные адсорбенты [3].

Ионообменные смолы это нерастворимые полимеры трехмерной макропористой структуры, содержащие кислотные или основные функциональные группы и способные к обратимому обмену противоионов в растворах.[4] Их уникальные свойства позволяют селективно захватывать металл из растворов, что делает их эффективными сорбентами для обогащения золотосодержащих растворов. Наибольшую эффективность сорбентов при извлечении металлов достигаются путем создания интерполимерных систем [5-6].

Интерполимерные системы - это материалы, созданные путем сочетания двух или более разных полимеров. Основной целью работы является создание интерполимерной системы, которая будет высокоселективной к ионам золота. Интерполимерная система была установлена из анионита и катионита. В качестве катионита была выбрана ионообменная смола ПАК, а в качестве анионита П4ВП. В работе в качестве модельного раствора был использован водный раствор  $\text{HAuCl}_4$ . В экспериментах применялись промышленные ионообменные смолы: слабокислотный катионит ПАК и слабоосновный анионит П4ВП. Эксперименты проводились при комнатной температуре.

Были исследованы зависимость изменения концентрации ионов золота от мольного соотношения гидрогелей и от времени, определены значения степеней извлечения ионов золота интерполимерной системой ПАК:П4ВП. В результате дистанционного взаимодействия ионообменных смол ПАК и П4ВП получили область максимальной и минимальной сорбции. Максимальная степень извлечения золота отмечается при 48 часах дистанционного взаимодействия, при соотношениях 3:3 ПАК:П4ВП и 1:5 ПАК:П4ВП, степень извлечения достигает 72,33% и 78,03% соответственно.

#### **Выводы:**

По результатам экспериментов, было установлено, что ионообменные смолы имеют более высокую степень извлечения в рамках созданных интерполимерных систем ПАК:П4ВП. Дальнейшие исследования и разработки в этой области могут раскрыть новые возможности в золотодобыче, способствуя устойчивому развитию и инновационному росту золотодобывающей отрасли.

#### **Литература:**

1. Белова Т.П., Ратчина Т.И. Исследование сорбции лития катионитом КУ-2-8 из модельных растворов, имитирующих геотермальные теплоносители в динамическом режиме // Записки горного института. 2020. Т. 242. С. 197–201.
2. Belova T.P., Selivanova O.N. Adsorption of metal ions by sorbents composed of marine alga *saccharina bongardiana* and poriferous aluminosilicates *Journal of Environmental Science and Engineering*. 2012. Vol. 1. No. 4. P. 514–521.
3. Абсалямова Х.К. Исследование влияния различных факторов на сорбционное извлечение золота из бедных золотосодержащих руд // КИМС. – 2002. – № 5. С. 32-35
4. Демина Н.Б., Воробьева Д.Д. Ионообменные смолы как ингредиенты лекарственных препаратов. Разработка и регистрация лекарственных средств. 2017;(4):78-83
5. Джумадилов Т.К. Эффект дистанционного взаимодействия полимерных гидрогелей в инновационной технологии // Промышленность Казахстана.-2011.- №2. – С.70-72.
6. Jumadilov T.K. Electrochemical and conformation albehaviour of intergel systems based on the rare crosslinked polyacid and polyvinyl pyridines // Proceeding of the international conference of Lithuanian Chemical Society – Chemistry and Chemical Technology. – Kaunas, Lithuania, 2014. – P. 226-229.

## ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ И ОПРЕСНЕНИЯ ВОДЫ

**Ковригина Т.В., Хакимболатова К.Х., Чалов Т.К.**

*Алматы қ, А.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты,  
[kovriginat@mail.ru](mailto:kovriginat@mail.ru)*

Методы мембранной технологии находят все большее применение в различных областях промышленного производства, в связи с чем к интерполимерным ионообменным мембранам предъявляются повышенные требования. Расширение области применения синтетических полиэлектролитов в современных сорбционных и мембранных технологиях стимулирует неослабевающий интерес к вопросам синтеза и механизма их образования.

В настоящее время проводится направленный поиск реакционноспособных исходных соединений и синтез на их основе мембран различных типов. В данной работе синтезированы ионообменные мембраны на основе диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР), винилового эфира моноэтаноламина (ВЭМЭА) и аллилбромид (АБ), а в качестве термопластичного связующего использован поливинилхлорид (ПВХ). Определение их основных электрохимических характеристик проведено на лабораторных электродиализных ячейках. Показана зависимость свойств мембран от температуры и продолжительности конденсации исходных мономеров и количества связующего полимера. Найдено, что полученные мембраны имеют следующие характеристики: статическая обменная емкость (СОЕ) 4,5–5,2 мг-экв/г, удельное электросопротивление 80–100 Ом·см, удельная водопроницаемость 4,5–6,2 · 10<sup>-14</sup> см<sup>3</sup> · с/г, селективность – 98 %. При этом мембраны обладают достаточно высокой для неармированных мембран механической прочностью.

Химической модификацией (аминированием или сульфированием) предварительно полученных термопластичных пленок-матриц на основе АБ, ДГЭР и ПВХ синтезированы анионо- и катионообменные мембраны. Матрица имеет следующие физико-механические характеристики: прочность на разрыв – 100 кг/см<sup>2</sup>, относительное удлинение 3,0–10,0 %.

Рост температуры сульфирования пленок-матриц для синтеза катионообменных мембран приводит к увеличению СОЕ и электрохимических свойств. Продолжительность реакции, в данных условиях, практически не влияет на свойства мембран, так как полное набухание и сульфирование происходит в течение 3–4 ч. При этом СОЕ и удельное электросопротивление при толщине не более 0,3 мм равняются 4,5–5,0 мг-экв/г и 60–80 Ом·см соответственно. Селективность образцов 98 %.

СОЕ, электрохимические и физико-механические свойства анионообменных мембран на основе пленок-матриц зависят от условий их аминирования. СОЕ образцов достигает 5,3–6,6 мг-экв/г.

Пористая структура ионообменных мембран значительно влияет, при всех прочих равных условиях, на их транспортные характеристики: с уменьшением среднего радиуса пор возрастает селективность и уменьшается водопроницаемость. Средний радиус пор синтезированных ионообменных мембран зависит от продолжительности отверждения форконденсата и природы исходных мономеров. Относительная удельная пористость синтезированных мембран от 8,0 до 2,0 см<sup>3</sup>/г, которая снижается при увеличении продолжительности отверждения. Показано, что образцы, полученные при 60<sup>0</sup>С, имеют наиболее однородную структуру с узким распределением наноразмерных пор по радиусу ( $r = 1,8–2,3$  нм). При более высокой температуре конденсации (80<sup>0</sup>С) и продолжительности термоотверждения форконденсата до 24 ч приводит к росту СОЕ и уменьшению относительной удельной пористости мембран от 2,0 до 0,8 см<sup>3</sup>/г в зависимости от природы исходных мономеров.

Сравнение свойств промышленных гетерогенных и синтезированных гомогенных мембран показывает значительное преимущество последних по физико-механическим и электрохимическим характеристикам, что открывает широкие перспективы их применения.

## **ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ЦИКЛОВ УДАЛЕНИЯ «ШАБЛОНА» НА РЕГЕНЕРАЦИЮ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ**

**Кондауров Р.Г.<sup>1</sup>, Мельников Е.А.<sup>1</sup>, Агибаева Л.Э.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Алматы, ТОО «Международный инженерно-технологический университет», [sebas273@mail.ru](mailto:sebas273@mail.ru)

<sup>2</sup>Алматы, Казахский национальный университет им. аль-Фараби

Наиболее востребованными элементами в промышленности в настоящее время являются редкоземельные металлы (РЗМ), являющиеся важнейшими компонентами практически всех важных технологий, которые, в свою очередь, являются движущей силой современного промышленного развития мира. Об этом свидетельствуют темпы годового роста мирового рынка РЗМ на уровне 15% (рост в период с 2017 по 2022 год). Это стало результатом как глобального экономического роста, так и смены технологических укладов, основанных на инновационном развитии мировой экономики. Объемы производства и потребления РЗМ являются основными признаками развития национальной промышленности страны и значимым показателем ее технологического развития и инновационной составляющей.

Поскольку редкоземельные месторождения многокомпонентны, технологическая цепочка производства «от добычи руды до получения отдельных металлов» представляет собой многостадийный процесс. Довольно часто различные РЗМ встречаются в составе разных минералов одного и того же месторождения в различных количествах. Сходство химических свойств РЗМ создает серьезные трудности при их выделении после извлечения из минералов, в которых они обнаружены. Процесс выделения одного целевого РЗМ из общего количества является достаточно сложным, экологически затрудненным и затратным, при этом более 1% РЗМ теряется из-за множества проблем, связанных со сбором различных конечных продуктов и отделением РЗМ от других металлов/загрязнителей.

Гидрометаллургические растворы в различных отраслях промышленности имеют сложный химический состав, что является лимитирующей стадией для эффективной сорбции целевых ионов РЗМ ионообменными смолами (ИОС). Основной проблемой при извлечении определенных РЗМ ИОС является отсутствие тотальной селективности к конкретному металлу – даже в малых количествах присутствует небольшая сорбция схожих по химическим свойствам элементов, что в конечном счете усложняет процесс выделения целевого металла на конечной стадии.

В качестве альтернативы существующим сорбционным технологиям, основанным на использовании ИОС, возможно применение молекулярного импринтинга для селективной сорбции и последующего выделения целевых РЗМ. Как известно, молекулярный импринтинг – это метод получения «молекулярных отпечатков», основанный на полимеризации функциональных мономеров в присутствии специально вводимых молекул-шаблонов. Молекулярное распознавание основано на наличии у одной молекулы (рецептора) участка избирательного связывания с другой молекулой (лигандом). Для этого рецептор и лиганд должны проявлять комплементарность, то есть структурно и энергетически соответствовать друг другу. В понятие комплементарности входит соответствие отпечатка шаблону как по размеру, так и по форме, а также наличие в отпечатке комплементарных функциональных групп, способных взаимодействовать с функциональными группами молекулы шаблона. Список современных макропористых сорбентов на основе синтетических полимеров достаточно обширен, и большинство из них представляют собой полиметакрилатные матрицы. Очевидными преимуществами монолитных сорбентов на основе синтетических полимеров являются относительная простота синтеза и возможность варьирования функциональных мономеров в зависимости от задач исследования.

Было синтезировано 2 типа полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) – ПМО1 и ПМО2 (применялись разные сшивающие агенты) для селективной сорбции РЗМ на примере гадолиния и самария. С целью возможного эффективного использования данных сорбентов в промышленности было изучено влияние продолжительности удаления «шаблона» на

регенерацию сорбционных свойств ПМО после их первоначальной сорбции Gd и Sm.

При первоначальной сорбции уменьшение концентрации самария и гадолиния концентрация РЗМ снижается со временем взаимодействия ПМО с соответствующими нитратами. В случае Sm сорбционная концентрация металла снижается со 100 мг/л до - 39,03 мг/л (для структуры ПМО1-Sm); для структуры ПМО2-Sm концентрация Sm снижается со 100 мг/л до 46,50 мг/л в течение первых 12 часов взаимодействия, при этом среднее значение разницы снижения концентрации Sm в указанном интервале для импринтированных структур составляет 9,43 мг/л. Дальнейшее снижение концентрации Sm не столь интенсивно для обеих импринтированных структур, средняя разница снижения концентрации Sm в этом интервале времени (с 12 ч до 48 ч) для структур ПМО1-Sm и ПМО2-Sm составляет 4,06 мг/л. При сорбции Gd наблюдается сильное снижение концентрации металла в течение 12 часов после начала контакта. Концентрация Gd снижается со 100 мг/л до 42,37 мг/л для ПМО1-Gd и со 100 мг/л до 52,62 мг/л для ПМО2-Gd. Средняя разница снижения концентрации Gd в этом интервале времени (от 0 ч до 12 ч) для структур ПМО1-Gd и ПМО2-Gd составляет 10,01 мг/л. Последующее снижение концентрации происходит более незначительно для обеих импринтированных структур до 48 ч. Средняя разница снижения концентрации Gd в интервале времени с 12 ч до 48 ч для структур ПМО1-Gd и ПМО2-Gd составляет 3,43 мг/л.

Степень извлечения самария увеличивается со временем, причем сильное увеличение наблюдается в течение 24 часов взаимодействия для обеих импринтированных структур. На протяжении указанного времени взаимодействия степень сорбции составляет 81,07% для ПМО1-Sm и 76,21% для ПМО2-Sm, что, в конечном итоге, составляет 90,00% и 88,50% от общего количества сорбированного самария. Дальнейшее увеличение (в интервале времени 24 ч - 48 ч) степени сорбции очень незначительное: для ПМО1-Sm: 84,71% - 87,01% - 88,26% - 90,08%; для ПМО2-Sm: 80,25% - 82,39% - 85,81% - 86,11% при времени взаимодействия 30 ч - 36 ч - 42 ч - 48 ч для обеих импринтированных структур. Говоря иначе, можно сделать вывод, что прирост степени извлечения в последующие сутки составляет около 5-6%. Степень сорбции гадолиния также увеличивается со временем, сильный рост наблюдается до 24 часов взаимодействия импринтированных структур с раствором соли. Через 24 часа степень извлечения составляет 80,03% для ПМО1-Gd и 75,26% для ПМО2-Gd, что в общем составляет 89,72% и 88,94% от общего количества сорбированного гадолиния. Последующий небольшой рост степени извлечения наблюдается до 48 часов для ПМО1-Gd и ПМО2-Gd, увеличение происходит следующим образом: для ПМО1-Gd 81,64% - 83,19% - 87,08% - 89,20%; для ПМО2-Gd 78,21% - 81,62% - 84,43% - 84,62% соответственно времени взаимодействия 30 ч - 36 ч - 42 ч - 48 ч. Параметр увеличивается примерно на 6-7% в течение вторых суток. Явление незначительного увеличения параметра в течение вторых суток указывает на факт достижения равновесия между ПМО и солевым раствором. В обоих случаях (сорбция Sm и Gd) через 24 часа взаимодействия наблюдается значительное увеличение обменной емкости (более 90% от суммарных значений). Дальнейшее увеличение (до 48 часов) этого сорбционного показателя происходит незначительно. Различия сорбционных свойств структур ПМО1 и ПМО2 основаны на применении разных сшивающих агентов в процессе синтеза (в случае структуры ПМО2 сшивка более плотная по сравнению с ПМО1, что усложняет процесс сорбции).

Исследование сорбционной эффективности основано на количестве циклов удаления шаблона. Значения сорбционных свойств импринтированных структур ПМО1 и ПМО2 в зависимости от количества циклов удаления шаблона представлены в таблицах 1-4.



Таблица 1 – Значения степени извлечения  $Sm^{3+}$  структур ПМО1, ПМО2 в зависимости от количества циклов удаления шаблона

t, ч	$\eta(Sm^{3+}), \%$							
	ПМО1-Sm				ПМО2-Sm			
Начальное значение	90,08				86,11			
Кол-во циклов	20	25	30	35	20	25	30	35
После регенерации	56,80	61,31	73,04	82,96	56,80	61,31	73,04	82,96

Таблица 2 – Значения обменной емкости (по отношению к ионам  $Sm^{3+}$ ) структур ПМО1, ПМО2 в зависимости от количества циклов удаления шаблона

t, ч	$Q(Sm^{3+}), \text{мг/г}$							
	ПМО1-Sm				ПМО2-Sm			
Начальное значение	3753,33				3587,85			
Кол-во циклов	20	25	30	35	20	25	30	35
После регенерации	2366,96	2554,82	3043,23	3456,52	1831,64	2478,09	2657,66	3160,46

Таблица 3 – Значения степени извлечения  $Gd^{3+}$  структур ПМО1, ПМО2 в зависимости от количества циклов удаления шаблона

t, ч	$\eta(Gd^{3+}), \%$							
	ПМО1-Gd				ПМО2-Gd			
Начальное значение	89,20				84,62			
Кол-во циклов	20	25	30	35	20	25	30	35
После регенерации	52,68	58,93	74,11	80,36	38,12	53,37	60,14	71,99

Таблица 4 – Значения обменной емкости (по отношению к ионам  $Gd^{3+}$ ) структур ПМО1, ПМО2 в зависимости от количества циклов удаления шаблона

t, ч	$Q(Gd^{3+}), \text{мг/г}$							
	ПМО1-Gd				ПМО2-Gd			
Начальное значение	3716,63				3525,82			
Кол-во циклов	20	25	30	35	20	25	30	35
После регенерации	2195,00	2455,43	3087,88	3348,31	1588,21	2223,49	2505,83	2999,95

Сравнительный анализ сорбционной эффективности структур ПМО1 и ПМО2 в зависимости от количества циклов удаления шаблона представлен в таблицах 1-4. Полученные данные показывают, что сорбционная эффективность составляет: для ПМО1-Sm 63,13% (20 циклов), 68,44% (25 циклов), 81,36% (30 циклов), 92,88% (35 циклов); для ПМО2-Sm 51,10% (20 циклов), 69,54% (25 циклов), 74,05% (30 циклов), 88,29% (35 циклов); для ПМО1-Gd 59,12% (20 циклов), 66,73% (25 циклов), 83,47% (30 циклов), 90,09% (35 циклов); для ПМО2-Gd 45,01% (20 циклов), 63,67% (25 циклов), 71,46% (30 циклов), 85,22% (35 циклов). Полное удаление сорбированных РЗМ из матрицы импринтированных структур является достаточно сложным процессом. На основании полученных данных можно сделать вывод, что увеличение количества циклов удаления шаблона на 5 обеспечивает средний рост

эффективности сорбции на 11,51%.

Разработанные ПМО являются перспективными сорбентами для применения в промышленности с целью извлечения легких и тяжелых РЗМ. В сравнении с имеющимися аналогами данные структуры имеют более высокие сорбционные свойства по отношению к самарию и гадолинию. Важным аспектом их применения в гидрометаллургии является полноценная регенерация сорбционных свойств до исходных значений. Установлено, что каждые 5 циклов удаления шаблона приводят к возрастанию сорбционных свойств примерно на 12%.

***Благодарность:***

*Данная работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (номер гранта – AP13067631).*

## **ИОНООБМЕННЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ ИСПОЛЬЗУЕМОГО ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ УЗБЕКИСТАНА**

**Мухамедиев М.Г.<sup>1</sup>, Бекчанов Д.Ж.<sup>1</sup>, Ботиров С.<sup>1</sup>, Файзуллаев Ю.<sup>1</sup>, Усманова Х.<sup>1</sup>  
Жураев М.<sup>2</sup>, Хушвактов С.<sup>2</sup>, Кутлимуратов Н.<sup>2</sup>, Бободжанова Г.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Национальный университет Узбекистана, Ташкент E-mail: [mmuxamediev@mail.ru](mailto:mmuxamediev@mail.ru)*

<sup>2</sup>*Чирчикский государственный педагогический университет*

В настоящее время количество используемых в различных отраслях ионитов, иначе ионообменных веществ и материалов, очень велико и разнообразно, а ионный процесс быстро и всесторонне входит в различные сферы человеческой деятельности. Успешное решение проблем получения ионообменных материалов и применение их в качестве различного рода сорбентов имеет, значение для создания новых эффективных ионообменных технологий для гидрOMETаллургии. Их можно использовать также для утилизации отходов, содержащих вредные компоненты, какими являются ионы тяжёлых металлов. Одним из направлений синтеза перспективных сорбентов является модификация различных промышленных полимерных материалов. В результате модификации изменяется строение не только органической матрицы, но и состав функциональных групп, что позволяет получать сорбенты с повышенными селективными и избирательными свойствами, которые используются для концентрирования, разделения и извлечения ионов из разбавленных растворов [1-5]. Иониты синтезируют как из синтетических так из природных полимеров [6]. В настоящей работе приведены результаты исследования по получению ионообменных материалов на основе крупнотоннажного полимерного материал – поливинилхлорида производимого в Узбекистане на АО «НАВОИАЗОТ» и их применения в различных отраслях нефтегазовой, химической и горно - металлургической промышленности.

Иониты получали путём взаимодействия гранулированного поливинилхлорида – пластиката с различными азотсодержащими основаниями. Необходимым этапом процесса синтеза являлась очистка пластиката от различных добавок, придающих полимеру пластичность и термостойкость. Очистка осуществлялась экстракцией растворителем, при этом в используемых гранулах образовывались различные пористые структуры, облегчающие взаимодействие полимера с низкомолекулярными реагентами. Полученные ионообменные материалы обладали как сильно- так и слабоосновными свойствами. Изучено влияние различных факторов на процесс получения ионитов и найдены оптимальные условия их получения. В настоящее время основным способом извлечения  $H_2S$  и  $CO_2$  из газов крупнотоннажных процессов нефтепереработки, газоподготовки и химического синтеза является контурная хемосорбция кислых газов растворами алканоламинов (моноэтаноламин – МЭА, диэтаноламин – ДЭА, метилдиэтаноламин – МДЭА) с последующей регенерацией насыщенного амина. В процессе очистки происходит появление в рабочей среде посторонних примесей. Среди загрязнителей особое место занимают термостабильные соли (ТСС), образованные примесными кислотными анионами и не разлагающиеся при термической регенерации аминов. В работе показано, что образующиеся ТСС можно эффективно удалять с помощью сорбентов на основе местных полимерных материалов. Для этого предложена специальная установка, позволяющая очищать МДЭА от ТСС в динамических условиях.

Взаимодействие полученных азотсодержащих анионитов на основе гранулированного поливинилхлорида с фосфитовой кислотой синтезированы полимерные комплексоны с амино- и фосфоновыми группами в боковой цепи. Исследовано влияние различных факторов таких как температура, продолжительность реакции, концентрация реагирующих компонентов на процесс модификации и показано, что ход данной реакции подчиняется кинетическим закономерностям, наблюдаемым в гетерогенных системах. Доказательство наличия как основных (амино-) так и кислотных (фосфоновых) групп в полимере осуществлялось методами потенциометрического титрования, элементным анализом, ИК-Фурье спектроскопии. Полученные комплексоны проявляли способность селективно извлекать ионы индия из технологических растворов.

Модификацией гранулированного поливинилхлорида с серой получен серосодержащий полимер, окисление которого азотной кислотой привело к образованию сульфокатионита. Наличие сульфогруппы в ионите доказано методом ИК-спектроскопии, а катионообменных свойств определением его статической обменной ёмкости. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология полученного катионита. Определено, что ионит термически устойчив при 423 К, устойчивость по отношению к действию сильных окислителей, таких как хлорная и азотная кислоты, сильных оснований составляет 80-95%. В статических условиях изучена кинетика и рассчитаны константы равновесия сорбции ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  синтезированным катионитом из водных растворов. Установлено, что после проведения 5 циклов сорбции-десорбции ёмкость синтезированного катионита по ионам  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  осталась неизменной. Показано, что синтезированный сульфокатионит можно использовать для уменьшения жёсткости воды [4].

Взаимодействием гранулированного поливинилхлорида с такими многотоннажными продуктами производимыми предприятиями химической промышленности Узбекистана как мочевины и тиомочевины получены новые аниониты, эффективно извлекающие дихромат ионы из сточных вод гальванических производств Алмалыкского горнометаллургического комбината [7].

Как известно, в попутных водах нефтегазовых месторождений и сточных водах промышленных предприятий этой отрасли содержатся различные тяжёлые металлы, обладающие высокой токсичностью. Полученные на основе промышленных полимеров гранулированные анионообменные и катионообменные, и комплексобразующие материалы также были использованы для извлечения ионов тяжёлых металлов, таких как хром, медь, а также молекулярного иода и брома из искусственных и технологических растворов.

#### **Литература:**

1. Peter Lieberzeit, Davron Bekchanov, Mukhtar Mukhamediev. Polyvinyl chloride modifications, properties, and applications: Review. Polym Adv Technol. 2022. 1-18. <https://doi.org/10.1002/pat.5656>.
2. Bekchanov D, Mukhamediev M, Lieberzeit P, Babojonova G, Botirov S. Polyvinylchloride-based anion exchanger for efficient removal of chromium (VI) from aqueous solutions. Polym Adv Technol. 2021;1–10. <https://doi.org/10.1002/pat.5403>
3. Mukhamediev M.G., Bekchanov D.Zh. New anion exchanger based on polyvinyl chloride and its application in industrial water treatment. Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. №11. P. 1499–1505. <https://doi.org/10.1134/S1070427219110053>
4. Mukhamediev M.G., Bekchanov D.Z., Juraev M.M. et al. A New Sulfonic Acid Cation-Exchange Resin Based on Polyvinyl Chloride and Its Evaluation in Water Softening. Russ. J. Appl. Chem. 2022. V.94, N12. P.1594–1601. <https://doi.org/10.1134/S1070427221120041>
5. Bekchanov D, Kawakita H, Mukhamediev M, Khushvaktov S, Juraev M. Sorption of cobalt (II) and chromium (III) ions to nitrogen- and sulfur-containing polyampholyte on the basis of polyvinylchloride. Polym Adv Technol. 2021;V. 32: P. 2700–2709. <https://doi.org/10.1002/pat.5209>
6. Davronbek Bekchanov, Mukhtar Mukhamediev, Sherimmat Yarmanov, Peter Lieberzeit, Adnan Mujahid. Functionalizing natural polymers to develop green adsorbents for wastewater treatment applications. Carbohydrate Polymers, Volume 323, 2024, 121397, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121397>.
7. Davronbek Bekchanov, Mukhtarjan Mukhamediev, Gulbakhor Babojonova, Peter Lieberzeit, Xintai Su. Anion exchange material based on polyvinylchloride and urea for the removal of chromium(VI) ions from aqueous solutions. Clean-Soil, Air, Water. 2023;2200411. <https://doi.org/10.1002/clen.202200411>

## ПОЛУЧЕНИЕ ОСНОВАНИЯ ШИФФА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА *APIS MELLIFERA* С ГЛУТАРОВЫМ ДИАЛДЕГИДОМ

Улашев Ш.М., Менглиев А.С., Ихтиярова Г.А.  
Ташкентский государственный технический университет  
им. Ислама Каримова

Хитозан обладает хорошей биологической и физиологической активностью при отсутствии токсичности, радиационной устойчивостью, способностью к волокну- и плёнкообразованию, ионному обмену, комплексообразованию, обладает высоким сродством к целлюлозному волокну. Помимо этих свойств хитозан является экологически чистым продуктом; что обуславливает его широкое применение [1,2,3].

Нами были синтезированы азометиновые производные глутарового альдегида с хитозаном *Apis Mellifera*. Реакция аминогруппы хитозана с диальдегидом, протекает по схеме, представленной на рисунке.

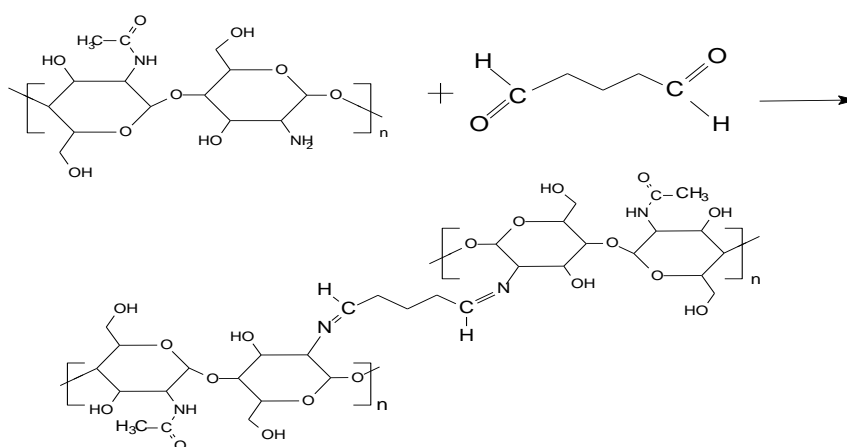


Рисунок – Схема образования азометинов (оснований Шиффа) на основе хитозана

Образование азометина сопровождается изменением цвета образца, что возможно обусловлено появлением хромофорной группы. Другим объяснением данного явления является образование поперечных связей с образованием трехмерной сетчатой структуры.

Степень сшивания хитозана контролируется изменением стехиометрического соотношения альдегида и хитозана. Плотность сшивания напрямую зависит от концентрации альдегида и не зависит от других параметров.

Таким образом, можно прийти к следующим заключениям: получен биополимер хитин из *Apis Mellifera*, из хитина с помощью соответствующих химических процессов получен хитозан, синтезированы азометиновые производные хитозана с диальдегидом – глутаровым альдегидом. Полученные соединения можно применять в текстильной, кожевенной и фармацевтической промышленности, биотехнологии, а также сельском хозяйстве.

### Литература:

1. Хитозан/ под редакцией К.Г. Скрябина, С.Н. Михайлова, В.П. Варламова – Москва: Центр «Биоинженерия» РАН, 2013. – 593 с.
2. Нудьга, Л.А. Производные хитина и хитозана и их свойства в кн. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Л.А. Нудьга / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. - М.: Наука, 2002. - С. 141-177.
3. Менглиев А.С., Ихтиярова Г.А. Хамидуллаев Ф.Л. Получение основания шиффа на основе хитозана *Apis Mellifera* с диальдегидгоссиполам. «Кимё технология соҳасида фан ва таълимни ривожлантириш тенденциялари» мавзусидаги Республика илмий-амалий конференция. Ташкент. 2022 г., 24-25 ноябрь, С.101-102.

## **ЭПОКСИДТІ ҚОСЫЛЫСТАРҒА НЕГІЗДЕЛГЕН АНИОНИТТІҢ ЫСТЫҚҚА ТӨЗІМДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ**

**Чалов Т.К., Хакимболатова К.Х., Ковригина Т.В.**

*Алматы қ, А.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты,  
[ics\\_kamila@mail.ru](mailto:ics_kamila@mail.ru)*

Синтетикалық полимерлі иониттер өнеркәсіп пен энергетикада технологиялық ерітінділерді тазарту үшін кеңінен қолданылады. Кейбір жағдайларда оларды жоғары температурада (250°C дейін) пайдалану қажет. Бұған үлкен кедергі-иониттердің функционалды топтарының термиялық гидролизі. Мұндай сүзгілерді жоғары температурада пайдаланудың оңтайлы жағдайларын тиімді іздеу үшін жоғары температурада ион алмасу бағанында жүретін процестер туралы егжей-тегжейлі идеялар болуы керек.

Термиялық төзімділік иониттің сорбциялық сипаттамаларының (айырбастау сыйымдылығы), ионогендік топтардың түрінің, сондай-ақ механикалық беріктігінің өзгеруімен анықталады. Ыстыққа төзімділік бірқатар факторларға байланысты – полимер матрицасының құрылымы, ионогендік топтардың табиғаты, олардың концентрациясы, бекітілген иондардың ионит матрицасымен байланысының беріктігі және т.б. термиялық тұрақтылықты шамамен бағалау үшін иониттің толық айырбас сыйымдылығы мен массасының өзгеруімен анықталады. Сондықтан біз эпоксидті бензиламин туындысынан (АД), аллилглицид эфирінен (АГЭ) және полиэтилениминмен (ПЭИ) одан әрі конденсациядан жаңа полифункционалды анионит – ГБА-АГЭ-ПЭИ алдық.

Иониттердің термиялық тұрақтылығын уақыт өте келе қызған кезде айырбас сыйымдылығының өзгеруімен бағалауға болады. 100-250°C температурада ауада термиялық өндеуден кейін БА-ЭКГ-ПЭИ аниониті үшін статикалық айырбастау сыйымдылығының (САС) салыстырмалы жоғалуы 21,25% - дан аспайды.

Сүзілетін судың температурасы жоғарылаған сайын кейбір иониттер ішінара ыдырайды және САС азаяды. Температура рұқсат етілген мәндерден жоғары көтерілгенде, олар САС-тың толық жоғалуымен және судың ыдырау өнімдерімен ластануымен бұзылуы мүмкін. Иониттердің ыстыққа төзімділігі полимер матрицасының құрылымына, ионогендік топтардың түріне және олардың пішініне байланысты. Басым көпшілігінде негізгі деструктивті процестер иониттің ең полярлы топтары-ионогендік топтардың қатысуымен жүреді.

Су ерітінділеріндегі термиялық гидролиз процесінде анионалмастырғыштардың бұзылуының екі мүмкін механизмі бар: дезаминдену және деградация. Бірінші жағдайда аниониттің жойылу процесі алкоголь топтарының пайда болуымен оның сыйымдылығының жоғалуымен бірге жүреді. Екінші жол күшті функционалды топтарды полимердің айырбас сыйымдылығының шамалы өзгеруімен төмен негізге айналдыруды қамтиды. Дезаминдену және деградация процестерінің арақатынасы термиялық өндеу жағдайларына – температура мен ұзақтыққа байланысты. Анионалмастырғышты суда 48 сағат бойы қыздырғанда, ГБА-АГЭ-ПЭИ үшін САС жоғалуы 11,36% аспайды.

Судағы ГБА-АГЭ-ПЭИ анионитін термиялық өндеу кезінде деградация пайда болуы мүмкін, бұл екінші және үшінші амин топтарының біріншілікке айналуымен бірге жүреді.

Осылайша, ГБА-АГЭ-ПЭИ аниониті ауада және суда жоғары термиялық тұрақтылыққа ие, бұл оны гидрометаллургиялық өндірістердің сүзілетін суларының жоғары температурасында қолдануға мүмкіндік береді.

*Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті жүзеге асыратын BR18574042 ғылыми зерттеулерді нысаналы қаржыландыру бағдарламасы бойынша орындалды.*

## **PROSPECTS FOR THE USE OF BIOPOLYMERS AS PACKAGING OF COSMECEUTICALS**

**Zhabina A.S, Cherepitskaya O.S, Yanevich A.V.**

*Petropavlovsk, Kozybaev SKU, [alina-zhabina07@mail.ru](mailto:alina-zhabina07@mail.ru)*

Cosmetics synthesized within the cosmeceutical direction are unique products, as they have a pharmacological effect. The so-called medicinal cosmetics containing biologically active substances are quite demanding to their packaging. [1]

Polymer materials are most often used as a material for storing cosmeceutical products [2], which has a positive effect on the cost of products, shelf life, product safety and ease of production. Polymer products are also used due to their barrier ability, which prevents the penetration of air, moisture, light and other harmful factors into the packaging, and the packaging itself is light, which simplifies the transportation of products on a large scale. [3]

Despite all the advantages of using polymers to create packages for storing cosmeceuticals, due to the number of these products, this solution has a negative impact on the environment and is one of the factors of environmental pollution. [4]

Like plastic containers, bags, disposable cutlery, they decompose for a long time in the natural environment, which leads to contamination of soil, reservoirs and ecosystem problems. Plastic recycling requires specialized processes and infrastructure. Plastic materials can remain in nature for hundreds of years, as they slowly decompose. [5]

Due to the emergence of these negative anthropological factors affecting the environment, the question of new solutions in the production of packaging materials has arisen, and one of the newest solutions in this field at the moment are biopolymers. [6]. Every year, the research, production and information wave is rapidly embracing more and more specialists involved in the manufacturing industry: chemists, technologists, designers, manufacturers. [7]

Biopolymers are a class of polymers that occur naturally in nature and are part of living organisms. Proteins, nucleic acids, polysaccharides can be used as biopolymers. [8] The key difference between biopolymers and plastics is the ability to decompose in the environment under the influence of physical factors and microorganisms – bacteria or fungi. As a rule, if the entire mass of the polymer decomposes in soil or water over a period of six months, this polymer can be considered biodegradable. Biodegradation is a natural degradation process in which, under the influence of microorganisms, complex substances break down into simple components such as water, carbon dioxide, minerals and assimilate in the natural environment. [9] In connection with this key advantage, we propose the use of biodegradable polymers as packaging for cosmeceuticals for the following reasons:

1. The use of biodegradable packaging will be a new step towards sustainable development and reducing the ecological footprint.
2. The use of biopolymers as packaging material opens up opportunities for the development of new textures and properties in cosmeceutical products.
3. This type of materials, as a rule, does not emit harmful chemicals and allergens, which makes them safer for human health.

The article discusses the topical topic of the use of biopolymers as packaging for cosmeceutical products and identifies important prospects related to the use of biodegradable materials in the cosmeceutical industry. Based on the presented data and arguments, the following conclusions can be drawn:

1. The use of biopolymers opens the door for innovations in packaging, including the creation of biodegradable and recyclable packaging materials.
2. It contributes to sustainable development and meeting the needs of modern consumers.

**References:**

1. “Лечебная косметология” S.Sikorskaya, Moscow, 2008, p. 139-142
2. Косметическая химия для косметологов и дерматологов, Barrett-Hill F., 2017, London, p. 212.
3. Sergienko O.I., S. Корыltsova. Управление отходами полимерной упаковки пищевых продуктов на основе оценки жизненного цикла. 2012, Moscow, p. 35.
4. Промышленная экология и мониторинг загрязнения природной среды А. N. Golitsyn, Moscow, 2010, p 150.
5. "Как отказаться от пластика: руководство по спасению мира", Will McCallum, Moscow, 2019, p. 47.
6. Е. М. Vechkanov, V. V. Vnukov “Биофизика биополимеров”, Rostov-on-Don, 2010, p. 4.
7. <https://www.bio.tampomechanika.ru/что-такое-биополимеры/>
8. Khasanova, G.B. Биоразлагаемые полимеры - путь к устойчивому развитию природы и общества, Kazan, 2014, p. 56.
9. <https://cosmetic-industry.com/biopolimery-vzglyad-ekologa.html>
10. <https://cosmetic-industry.com/biorazlagaemye-polimery.html>



# **МАТЕРИАЛЫ**

**Казахско-Узбекского Симпозиума**

**«СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУКИ О ПОЛИМЕРАХ»**

Подписано в печать 09.10.2023 г. Объем 17,5 п.л. Тираж 500 экз.  
Заказ №5. Бумага офсетная.

Отпечатано в типографии ТОО "WOW PRINT"