

«Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты»  
Акционерлік қоғамы

Қазақстанның еңбек сіңірген ғалымы, академик,  
Америка химиялық қоғамының мүшесі  
**ЖҰМАДІЛОВ ТАЛҚЫБЕК ҚОЖАТАЙҰЛЫНЫҢ**  
туғанына 70 жыл толуына арналған  
**«Өнеркәсіптік және экологиялық міндеттерді шешудегі  
төмен және жоғары молекулалық қосылыстар  
технологиясы мен іргелі және қолданбалы химияны  
дамытудың заманауи мәселелері»**  
Халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясының  
**ЕҢБЕКТЕР ЖИНАҒЫ**

**СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ**  
Международной научно-практической конференции  
**«Современные проблемы развития фундаментальной и  
прикладной химии и технологии низко- и высокомолекулярных  
соединений в решении промышленных и экологических задач»,**  
посвященной 70-летию со дня рождения заслуженного казахстанского ученого,  
академика РАН, члена американского химического общества  
**ДЖУМАДИЛОВА ТАЛҚЫБЕКА ҚОЖАТАЕВИЧА**

**COLLECTION OF SCIENTIFIC PAPERS**  
of the International scientific and practical conference  
**«Modern problems of development of fundamental and applied  
chemistry and technology of low- and high-molecular compounds in  
solving industrial and environmental problems»,**  
dedicated to the 70th anniversary of the honored Kazakh scientist, professor,  
academician, member of the American Chemical Society  
**JUMADILOV TALKYBEK KOZHATAYEVICH**

Алматы қ., 2022 ж., 26 мамыр

### **Бас редактор**

«А.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ бас директоры Фишер Д.Е.

### **Жауапты редактор**

ҚР ҰҒА мүшесі, тех. ғылым. докторы, профессор Абсадықов Б.Н.

### **Құрастырған:**

Химия ғылымдарының магистрі Химэрсэн Х.

Химия ғылымдарының кандидаты, ассоцияланған профессор Хақимболатова К.Х.

Техника ғылымдарының магистрі Иманғазы А.М.

Қазақстанның еңбек сіңірген ғалымы, академик, Америка химиялық қоғамының мүшесі Джумадилов Талқыбек Қожатайұлының туғанына 70 жыл толуына арналған «Өнеркәсіптік және экологиялық міндеттерді шешудегі төмен және жоғары молекулалық қосылыстар технологиясы мен іргелі және қолданбалы химияны дамытудың заманауи мәселелері» Халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясының еңбектер жинағы

**ISBN 978-601-211-450-8**

### **Главный редактор**

Фишер Д.Е., Генеральный директор АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»

### **Ответственный редактор**

член-корр. НАН РК, докт. техн. наук, профессор Абсадықов Б.Н.

### **Составители:**

Магистр химических наук Химэрсэн Х.

Кандидат химических наук, ассоциированный профессор Хақимболатова К.Х.

Магистр технических наук Иманғазы А.М.

Сборник научных трудов Международной научно-практической конференции «Современные проблемы развития фундаментальной и прикладной химии и технологии низко- и высокомолекулярных соединений в решении промышленных и экологических задач», посвященной 70-летию со дня рождения заслуженного казахстанского ученого, академика РАЕ, члена американского химического общества Джумадилова Талқыбека Қожатаевича

### **Chief Editor**

Fischer D.E., General Director of «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences» JSC

### **Responsible editor**

corresponding member of NAS RK, Doctor of Technical Sciences, Professor Absadykov B.N.

### **Compiled by:**

Master of Chemical Sciences Khimersen Kh.

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor Khakimbolatova K.Kh.

Master of Technical Sciences Imangazy A.M.

Collection of scientific papers of the International scientific and practical conference «Modern problems of development of fundamental and applied chemistry and technology of low- and high-molecular compounds in solving industrial and environmental problems», dedicated to the 70th anniversary of the honored Kazakh scientist, professor, academician, member of the American Chemical Society Jumadilov Talkybek Kozhatayevich

**ISBN 978-601-211-450-8**

©АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», 2022

## ЖҰМАДІЛОВ ТАЛКЫБЕК ҚОЖАТАЙҰЛЫ – 70 ЖАСТА!

Конференция Қазақстанның еңбек сіңірген ғалымы, РЖА-ның академигі, Америкахимиялық қоғамның мүшесі, химия ғылымдарының докторы, полимерлердің физикалық химиясы және сорбциялық технология саласындағы профессор Жұмаділов Талкыбек Қожатайұлының 70 жылдық мерейтойына арналған.

Талкыбек Қожатайұлының ғылыми өмірі отандық химия ғылымына қалтқысыз қызмет етудің және жоғары білікті кадрлардаярлаудың үлгісі болып табылады. Шымкент қаласындағы №12 орта мектеп-интернатын Алтын медальмен бітіріп, С.М.Киров атындағы Қазақ мемлекеттік университетінің химия факультетіне оқуға түседі (Алма-Ата қаласы). Университеттің үшінші курсынан бастап проф. О.Ш. Құрманалиевтің жетекшілігімен винил мономерлерін радикалды полимерлеу кезінде олардың сополимеризация кинетикасын синтездеу және зерттеу бойынша алғашқы ғылыми эксперименттерін жүргізе бастайды. 32 жасында ҚҰҒА-ның академигі Е.А.Бектұровтың ғылыми жетекшілігімен кандидаттық, ал 43 жасында докторлық диссертация қорғайды.

Жоғары рейтингті журналдардағы жарияланымдары үшін Сорос қорының грантына ие болды. Терең ғылыми жетістіктері үшін оған көрнекті ғалымдарға арналған мемлекеттік стипендия тағайындалды. Академик Т.Қ. Жұмаділов сулы емес орталарда ион өткізгіш молекулалық кешендерді құру бойынша зерттеулер циклін жүргізді, амфотерлі полиэлектролиттердің гидродинамикалық және конформациялық қасиеттерін, депрессорлық қосындылардың қатысуымен Қазақстанның жоғары тұтқырлы мұнайларының реологиялық қасиеттерін зерттеді. Жұмыстың едәуір көлемі функционалды полимерлердің қосылыстардың әртүрлі кластарымен өзара әрекеттесу заңдылықтарын анықтауға арналған.

Соңғы жылдардағы зерттеулер интерполимерлік жүйелер негізінде жоғары селективті полимерлі сорбенттерді және түбегейлі жаңа ғылыми негізде белсендірілген иониттерді құруға бағытталған. Интерполимер жүйелеріндегі тепе-теңдікті сипаттау үшін зерттеушілер «Жұмаділов эффектісі» теориясын жасады. Шетелдік сарапшылардың пікірінше, «қашықтан әсер ету эффектісін» зерттеу және полиэлектролиттердің функционалды топтарының қашықтықтан өзара әрекеттесуі кезінде аномалды белсенділік құбылысының ашылуы химия ғылымындағы ХХ ғасырдың жаңа тенденциясын білдіреді. Осы саладағы зерттеулердің дамуы түбегейлі ерекше техникалық шешімдермен жаңа ғылыми бағыттармен технологиялардың пайда болуын ынталандырады.

Талкыбек Қожатайұлы 2 ғылыми жаңалықтың, 500-ден астам ғылыми еңбектің, 8 іргелі монографияның, химиялық терминдердің орысша-қазақша сөздігінің, 6 шолу мақаласының, 4 инновациялық патенттің, пайдалы модельге арналған 4 патенттің авторы. Оның жетекшілігімен 15 кандидаттық диссертация қорғалды, сондай-ақ 3 философия докторы(PhD) дайындалды.

## ДЖУМАДИЛОВУ ТАЛКЫБЕКУ КОЖАТАЕВИЧУ – 70 ЛЕТ!

Конференция посвящена 70-летию Юбилею заслуженного казахстанского ученого, академика РАЕ, члена американского химического общества, доктора химических наук, профессора в области физической химии полимеров и сорбционной технологии Джумадилова Талкыбека Кожатаевича.

Научная жизнь Талкыбека Кожатаевича служит примером беззаветного служения отечественной химической науке и подготовке кадров высшей квалификации. Окончив с золотой медалью среднюю школу-интернат № 12 в г. Шымкент, поступает на химический факультет Казахского государственного университета им. С.М. Кирова (г. Алма-Ата). С третьего курса университета начинает проводить свои первые научные эксперименты по синтезу и исследованию кинетики сополимеризации винильных мономеров при их радикальной полимеризации под руководством проф. О.Ш. Курманалиева. В 32 года защищает кандидатскую, а в 43 года докторскую диссертацию под научным руководством академика Е.А. Бектурова.

За публикации в высокорейтинговых журналах был удостоен гранта Фонда Сороса. За глубокие научные разработки ему присуждена государственная стипендия для выдающихся ученых. Академиком Т.К. Джумадиловым проведен цикл исследований по созданию ионпроводящих молекулярных комплексов в неводных средах, изучены гидродинамические и конформационные свойства амфотерных полиэлектролитов, реологические свойства высоковязких нефтей Казахстана в присутствии депрессорных присадок. Значительный объем работ посвящен установлению закономерностей взаимодействия функциональных полимеров с различными классами соединений.

Разработки последних лет направлены на создание высокоселективных полимерных сорбентов на основе интерполимерных систем и активированных ионитов на принципиально новой научной основе. Для описания равновесия в интерполимерных системах исследователями создана теория «эффекта Джумадилова». Изучение «эффекта дальнего действия» и открытие явления аномальной активности функциональных групп полиэлектролитов при их дистанционном взаимодействии, по мнению зарубежных экспертов, представляет собой новый тренд XXI века в химической науке. Развитие исследований в данной области стимулирует возникновение новых научных направлений и технологий с принципиально оригинальными техническими решениями.

Талкыбек Кожатаевич является автором 2-х научных открытий, свыше 500 научных трудов, 8 фундаментальных монографий, русско-казахского словаря химических терминов, 6 обзорных статей, 4 инновационных патента, 4 предпатента на полезную модель. Под его руководством защищено 15 кандидатских диссертаций, а также подготовлены 3 доктора философии (PhD).

## ПРОГРАММА

Международной научно-практической конференции  
«Современные проблемы развития фундаментальной и прикладной химии и  
технологии низко-и высокомолекулярных соединений в решении промышленных и  
экологических задач» (26.05.2022), г. Алматы, Казахстан

№ п/п	Время	
1	08:30 – 09:00	Регистрация. Большой конференц-зал АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы, ул. Валиханова, 106
2	09:00 – 09:15	Открытие конференции. Приветственное слово генерального директора АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», к.х.н. <b>Фишер Даметкен Едиловны</b>
Модератор: д.х.н., профессор <b>Утельбаев Болысбек Тойчибекович</b>		
3	09:15 – 09:40	<b>Абсадыков Бахыт Нарикбаевич</b> д.т.н., член-корр. НАН РК, ученый секретарь АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» <i>«Краткий очерк о научной, педагогической и общественной деятельности доктора химических наук, профессора Джумадилова Талкыбека Кожатаевича»</i>
4	09:40 – 10:00	<b>Поздравительная часть конференции</b>
5	10:00 – 10:40	<b>Кудайбергенов Саркыт Елекенович (Пленарный доклад)</b> д.х.н, профессор, директор Института полимерных материалов и технологий, г. Алматы, Казахстан Тема доклада: <i>«Polyampholytes: Past, Present, Perspective»</i>
6	10:40 – 11:00	<b>Конуспаев Сапаркали Ретаевич (Пленарный доклад)</b> д.х.н, профессор Казахского национального университета им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан Тема доклада: <i>«Переработка шерстного жира и их применение в народном хозяйстве»</i>
7	<b>11:00 – 11:20</b>	<b>Кофе-брейк</b>
8	11:20 – 11:40	<b>Башов Абдуали Башович (Пленарный доклад)</b> д.х.н., профессор, академик НАН РК Тема доклада: <i>«Явление постполяризационного саморастворения титана в водных растворах»</i>
9	11:40 – 12:00	<b>Кадирбеков Кайрат Адырбекович (Пленарный доклад)</b> д.х.н, профессор, зав. лабораторией химии нефти и нефтехимического синтеза АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» Тема доклада: <i>«Подходы зеленой химии при разработке катализаторов для процессов переработки нефтяных отходов»</i>
10	12:00 – 12:20	<b>Бектенов Несипхан Абжапарович (Пленарный доклад)</b> д.х.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории ионообменных смол и мембран АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» Тема доклада: <i>«Перспективті жаңа комплекс түзгіш иониттер және олардың гидрoметаллургияда қолданылуы»</i>
<b>12:30 – 13:30</b>		<b>Торжественный обед</b>
<b>13:50</b>		<b>Начало конференции в Zoom</b>

<b>Секция I. Современные направления развития органической, неорганической, полимерной химии и химической технологии</b>		
11	14:00 – 14:20  zoom	<b>Prof. Khutoryanskiy V. Vitaliy</b> Reading School of Pharmacy, University of Reading, United Kingdom «Poly(2-oxazolines) as a class of water-soluble polymers promising for pharmaceutical applications»
12	14:20 – 14:40  zoom	<b>Prof. Marc Jean M. Abadie</b> ICGM, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France «New composite films based on polyimide: An exemplary scientific collaboration between France and Kazakhstan in the field of high temperature polymers»
13	14:40 – 15:00  zoom	<b>Prof. Juozas Vidas Gražulevičius</b> Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania «Organic semiconductors for organic light emitting diodes and solarcells»
14	15:00 – 15:20  zoom	<b>Prof. Józef T. Haponiuk</b> Faculty of Chemistry. Gdansk University of Technology. Poland «Comprehensive analysis of low temperature methods or reclaiming of ground tire rubber»
15	15:20 – 15:40  zoom	<b>Prof. Zeynalov Eldar</b> Azerbaijan National Academy of Sciences «Mass spectrometric analysis of components of diesel fractions»
16	15:40 – 16:00  zoom	<b>Копишев Эльдар Ертаевич</b> к.х.н., доцент ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан «Теория эффекта дистанционного взаимодействия гидрогелей»
17	Постерный доклад (тезис)	<b>Prof. Lali Tabatadze</b> Sokhumi State University TSU, P. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, Georgia «Synthesis and research of the bromine-containing biopolymers»
18	Постерный доклад (тезис)	<b>Әбдікәрімов М.Н.</b> Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті «Жаймалайтын және құрамында карбоксил бар сұйық каучуктер негізіндегі полимерлік композициялар»
19	Постерный доклад (тезис)	<b>Буркеев М.Ж., Болатбай А.Н.</b> Карагандинский университет им. Е.А. Букетова, Казахстан «Кинетика термического разложения сополимеров полиэтиленгликольфумарта с акриловой кислотой»
20	Постерный доклад (тезис)	<b>Джаманбаева Гаухар Жанболатовна</b> Алматинский технологический университет, Алматы «Придание полуфункциональных свойств целлюлозным текстильным материалам с применением золь-гель технологии»
21	Постерный доклад (тезис)	<b>Тұргумбаева Р.Х.</b> Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы «Мұнайбитумды жыныстардың ИҚ-спектрлері»
22	Постерный доклад (тезис)	<b>Бызова Ю.С.</b> Северо-Казахстанский университет им. М. Козыбаева, Петропавловск, Казахстан «Recycling of spent polyisobutylene in asphalt concrete materials»

23	Постерный доклад	<b>Джусипбеков У.Ж.</b> АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» <i>Получение нафталина из каменноугольной смолы «Сары-арка Спецкокс»</i>
24	Постерный доклад (тезис)	<b>Ковригина Т.В.</b> АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» <i>«Polyelectrolytes with nanosized pores on the basis of nitrogen- and oxigen-bearing compounds and some polyamines»</i>
25	Постерный доклад (тезис)	<b>Харламова Т.В.</b> АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» <i>Functionalization of alizarin using compounds containing saturated cyclic carboxylic acids fragment</i>
26	Постерный доклад (тезис)	<b>Харламова Т.В.</b> АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» <i>«Effect of monosubstituted purpurin derivatives containing a saturated cyclic fragment on candida albicans»</i>
27	Постерный доклад (тезис)	<b>Қалдыбаева А.Б.</b> АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» <i>«New heteroorganic systems based on 1-(3-aminopropyl)imidazole»</i>
28	Постерный доклад (тезис)	<b>Әбдікерім М.С.</b> Қазақ Ұлттық Қыздар Педагогикалық Университеті <i>«Xanthium strumarium өсімдігінің сабағы құрамындағы суда еритін дәрумендерді капиллярлы электрофорез әдісімен анықтау»</i>
29	Постерный доклад (тезис)	<b>Vaimyrza P.A.</b> Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan <i>«Obtaining and studying the properties of organic biocomposite Chitosan/PVC/Bentonite clay film»</i>
30	Постерный доклад (тезис)	<b>Таусарова Б.Р.</b> АО «Алматинский технологический университет» <i>«Модификация льняных материалов наночастицами диоксида титана»</i>
31	Постерный доклад (тезис)	<b>Малимбаева З.Б.</b> Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан <i>«Торлаушы агенттің әртүрлі мөлшерінде синтезделген псевдоматрицалардың ерекшеліктері»</i>
32	Постерный доклад (тезис)	<b>Тотхусқызы Б.</b> Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы <i>«Аномальная сорбция ионов иттрия взаимоактивированными гидрогелями в интерполимерной системе полиметакриловая кислота-поли-4-винилпиридин»</i>
33	Постерный доклад (тезис)	<b>Тілекбай Г.Т.</b> Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы <i>«Көміртекті наноматериалдар негізіндегі композиттер алу»</i>
34	Постерный доклад (тезис)	<b>Ысқақ Л.Қ.</b> Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы <i>«Молекулалық-таңбаланған полимерлер синтезі»</i>
35	Постерный доклад (тезис)	<b>Таусарова Б.Р.</b> <i>«Алматы технологиялық университеті» АҚ</i> <i>«Ет өнімдері үшін көпфункционалды қасиеттері бар орама материалдарын әзірлеу»</i>

36	Постерный доклад (тезис)	<b>Жүнісова М.С.</b> Карагандинский университет им. Е.А. Букетова, Казахстан «Синтез полифункциональных полимеров для получения иммобилизационных материалов»
37	Постерный доклад (тезис)	<b>Мырзабай Д.М.</b> С.Ж.Асфендияров атындағы Қазақ Ұлттық медицина университеті» КеАҚ «Өсімдік сығындылары бар левоментол линиментінің құрамы мен технологиясын жасау»
38	Постерный доклад (тезис)	<b>Жарқынбек Т.Е.</b> АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» «Increasing of growth-stimulating efficiency of Kaz-6 by immobilization on bentonite»
<b>Секция II. Нарастающие экологические проблемы в современном мире. Перспективы и достижения развития экологической науки и технологии</b>		
39	Постерный доклад (тезис)	<b>O.V. Mukbaniani, E. G. Markarashvili, T.N. Tatrishvili, S.V. Tskitishvili*</b> Department of Macromolecular Chemistry, Ivane Javakhishvili' Tbilisi State University, Tbilisi, Georgia Institute of Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials, Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Tbilisi, Georgia «New environmentally friendly composites based on leaf, styrene, and vinyltriethoxysilane»
40	Постерный доклад (тезис)	<b>Джусипбеков У.Ж.</b> АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» «Изучение коррозионной активности растворов жидкости глушения в присутствии формалина»
41	Постерный доклад (тезис)	<b>Бағдатов Р.М., Әуелханқызы М.</b> Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті Жану проблемалар институты, Алматы, Қазақстан «Нанокеукті көміртекті материалдарды алу әдістері»
42	16:00 – 16:20 	<b>Манабаева А.М.</b> АО «Казахстанско-Британский технический университет» «CO <sub>2</sub> conversion of methane in the presence of Ni-Al and Ni-Fe-Al catalysts»
43	Постерный доклад (тезис)	<b>Шарипова А., Толынбаев А., Әуелханқызы М.*</b> Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті Жану проблемалар институты, Алматы, Қазақстан «Нано- және микро- өлшемді жабындармен металдарды коррозиядан қорғау»
44	Постерный доклад (тезис)	<b>Таңбаева Г.Ж.</b> Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті «Тағамдық қаптама саласында қолданылатын биологиялық ыдырайтын үлдірлер алу және қасиеттерін зерттеу»
45	Постерный доклад (тезис)	<b>Қуанышбеков Т.Қ.</b> С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, «Графен оксидін крахмалмен модификациялау негізінде мембрана алу»



Секция III. «Зеленая химия» и экологическая безопасность		
46	Постерный доклад (тезис)	<b>Джуманазарова Асилкан Зулпукаровна</b> Институт химии и фитотехнологий НАН Кыргызской Республики <i>«Создание фунгистатических препаратов на основе растений»</i>
47	16:20 – 16:40 	<b>Падалкина Алина Вячеславовна</b> Ст. преподаватель кафедры «Химия и химические технологии», Северо-Казахстанский университет им. М. Козыбаева, Петропавловск, Казахстан <i>«Влияние микроводоросли Хлорелла на содержание ионов, обуславливающих минерализацию природных вод»</i>
48	Постерный доклад (тезис)	<b>Жетписбаева Анар Руслановна</b> М. Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті, Петропавл, Қазақстан <i>«Адам денсаулығына аэротехногенді ластанудың әсері»</i>
49	Постерный доклад (тезис)	<b>Тусупкалиев Е.А.</b> АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» <i>Масс-спектрометрическое поведение некоторых производных пиррола при ионизации электронами</i>
50	Постерный доклад (тезис)	<b>Михайловская Т.П.</b> АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» <i>«Influence of the nature of titanium dioxide on the catalytic properties of vanadium oxide catalysts for 4-methylpyridine oxidation»</i>
51	Постерный доклад (тезис)	<b>Серебрянская А.П.</b> АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» <i>«Механохимическое получение катализатора и его физические характеристики»</i>
52	Постерный доклад (тезис)	<b>Югай О.К.</b> АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» <i>Принципы «зеленой химии» в синтезе никотиновой кислоты</i>
53	Постерный доклад (тезис)	<b>Муканова М.С.</b> АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» НАО «Казахский национальный университет им. аль-Фараби» <i>Синтез морфолинсодержащих дитиокарбаматов и их тиоангидридов</i>
54	Постерный доклад (тезис)	<b>Кенжеева А.М.</b> Казахский национальный педагогический университет имени Абая <i>«Исследование промотирующего действия добавки оксида циркония к бинарной V-Ti-оксидной системе в реакции парциального окисления <math>\gamma</math>-пиколина»</i>
55	Постерный доклад (тезис)	<b>Тажиева А.А.</b> Satbayev University, г. Алматы, Казахстан <i>«Синтез стирола в присутствии модифицированных оксидами циркония и ниобия катализатора <math>Fe_2O_3 - K_2O - Cr_2O_3</math>»</i>
56	Постерный доклад (тезис)	<b>Химэрсэн Х., Нарониук Ж.</b> Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan Gdansk University of Technology, Gdansk, Poland <i>«Леватит CNPLF - анионит АВ-17-8 интерполимерлі жүйелерінің скандий иондарын сорбциялау ерекшеліктері»</i>

## СОДЕРЖАНИЕ

### Секция 1. СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ, НЕОРГАНИЧЕСКОЙ, ПОЛИМЕРНОЙ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

<b>KHUTORYANSKIY V.V.</b> Poly(2-oxazolines) as a class of water-soluble polymers promising for pharmaceutical applications	14
<b>KUDAIKULOVA S.K., ZHUBANOV B.A., ABADIE M.M.</b> New composite films based on polyimide: An exemplary scientific collaboration between France and Kazakhstan in the field of high temperature polymers	16
<b>ZEYNALOV E.B.</b> Mass spectrometric analysis of components of diesel fractions	18
<b>КОПИШЕВ Э.Е.</b> Теория эффекта дистанционного взаимодействия гидрогелей	21
<b>TABATADZE L.B., ARCHVADZE K.T., CHACHAVA I.R., PIRTSKHELIANI N.A., GULBANI D.B.</b> Synthesis and research of the bromine-containing biopolymers	22
<b>ӘБДІҚӘРІМОВ М.Н., ТҮРГҮМБАЕВА Р.Х.</b> Жаймалайтын және құрамында карбоксил бар сұйық каучуктер негізіндегі полимерлік композициялар	24
<b>БУРКЕЕВ М.Ж., БОЛАТБАЙ А.Н., ТОЛЕУОВҰ.Б., ДАВРЕНБЕКОВ С.Ж.</b> Кинетика термического разложения сополимеров полиэтиленгликольфумарта с акриловой кислотой	29
<b>БУРКЕЕВ М.Ж., ТАЖБАЕВ Е.М., ЖҮНІСОВА М.С., ШИБАЕВА С.Р., КАЖМУРАТОВА А.Т.</b> Синтез полифункциональных полимеров для получения иммобилизационных материалов	31
<b>ДЖАМАНБАЕВА Г.Ж., ТАУСАРОВА Б.Р.</b> Придание полифункциональных свойств целлюлозным текстильным материалам с применением с золь-гель технологии	33
<b>ТҮРГҮМБАЕВА Р.Х., ӘБДІҚАРІМОВ М.Н.</b> Мұнайбитумды жыныстардың иқ-спектрлері	37
<b>BYZOVA YU.S., OSTROVNOY K.A., GORSHKOVA T.A., SAVELYEVA P.O., ZAGIEVA A.V.</b> Recycling of spent polyisobutylene in asphalt concrete materials	48
<b>ДЖУСИПБЕКОВ У.Ж., ТОРЕБЕКОВ О.Т., УТЕЛБАЕВ Б.Т., КОЖАБЕКОВА Н.Н.</b> Получения нафталина из каменноугольной смолы «сары-арка спецкокс»	53
<b>KOVRIGINA T.V., KHAKIMBOLATOVA K.KH., MELNIKOV YE.A., BEGENOVA B.E., CHALOV T.K.</b> Polyelectrolytes with nanosized pores on the basis of nitrogen- and oxygen-bearing compounds and some polyamines	54
<b>KHARLAMOVA T.V., GABDRAKIROV A.V.</b> Functionalization of alizarin using compounds containing saturated cyclic carboxylic acids fragment	58
<b>KHARLAMOVA T.V., GABDRAKIROV A.V., SEIDAKHMETOVA P.B.</b> Effect of monosubstituted purpurin derivatives containing a saturated cyclic fragment on candida albicans	61
<b>PRALIYEV K.D., YU V.K., MALMAKOVA A.E., KALDYBAYEVA A.B., SERGAZY A.</b> New heteroorganic systems based on 1-(3-aminopropyl)imidazole	63
<b>ӘБДІКЕРІМ М.С., АЗИМБАЕВА Г.Е.</b> Xanthium strumarium өсімдігінің сабағы құрамындағы суда еритін дәрумендерді капиллярлы электрофорез әдісімен анықтау	64
<b>BAIMYRZA P.A., KUDAIBERGENOVA B.M., IMINOVA R.S., KAIRALAPOVA G.ZH.</b> Obtaining and studying the properties of organic biocomposite chitosan/pva/bentonite clay film	66
<b>ТАУСАРОВА Б.Р., САДЫКОВА М.Е.</b> Модификация льняных материалов наночастицами диоксида титана	68

<b>МАЛИМБАЕВА З.Б., САПАРБЕКОВА И.С., САФАРМАМАДЗОДА С.М.</b> Торлаушы агенттің әртүрлі мөлшерінде синтезделген псевдоматрицалардың ерекшеліктері	70
<b>ГРАЖУЛЯВИЧЮС Ю.В., ТОТХУСҚЫЗЫ Б.</b> Аномальная сорбция ионов иттрия взаимоактивированными гидрогелями в интерполимерной системе полиметакриловая кислота-поли-4-винилпиридин	74
<b>ТЛЕКБАЙ Г.Т., ИСМАИЛОВ Д.В., ӘУЕЛХАНҚЫЗЫ М., НӘЖІПҚЫЗЫ М.</b> Көміртекті наноматериалдар негізіндегі композиттер алу	82
<b>МЫРЗАХМЕТОВА Н., ЫСҚАҚ Л., ТУРАЧ Е.</b> Молекулалық-таңбаланған полимерлер синтезі	83
<b>ТАУСАРОВА Б.Р., ШАЙХОВА Ж.Е., АБИЛКАСОВА С.О., КАЛИМОЛДИНА Л.М.</b> Ет өнімдері үшін көпфункционалды қасиеттері бар орама материалдарын әзірлеу	86
<b>КОЖАМЖАРОВА А.С., МЫРЗАБАЙ Д.М.</b> Өсімдік сығындылары бар левоментол линиментінің құрамы мен технологиясын жасау	90
<b>ZHARKYNBEK T.Y., KAPAR B.Y., ASKAR D., TEN A.YU., TYUSUPOVA B.B., YU V.K.</b> Increasing of growth-stimulating efficiency of kaz-6 by immobilization on bentonite	97
<b>БЕКТЕНОВ Н.А., САДЫКОВ Қ.А., БАЙДУЛЛАЕВА А.К., БЕКТЕНОВА З.Н.</b> Перспективті жаңа комплекс түзгіш иониттер және олардың гидрометалургияда қолданылуы	98
<b>Секция 2. НАРАСТАЮЩИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ В СОВРЕМЕННОМ МИРЕ. ПЕРСПЕКТИВЫ И ДОСТИЖЕНИЯ РАЗВИТИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИИ</b>	
<b>МУКВАНІАНИ О., MARKARASHVILI E.G., TATRISHVILI T.N., TSKITISHVILI S.V.</b> New environmentally friendly composites based on leaf, styrene, and vinyltriethoxysilane	102
<b>ДЖУСИПБЕКОВ У.Ж., ЧЕРНЯКОВА Р.М., КАЙЫНБАЕВА Р.А., СУЛТАНБАЕВА Г.Ш., ШАКИРОВА А.К., КОЖАБЕКОВА Н.Н.</b> Изучение коррозионной активности растворов жидкости глушения в присутствии формалина	104
<b>КОНУСПАЕВ С.Р., ДЮЗЕЛБАЕВА С.Д., АХАТОВА З.С., КАСЕНОВА Б.А.</b> Переработка шерстного жира и их применение в народном хозяйстве	107
<b>БАҒДАТОВ Р.М., ӘУЕЛХАНҚЫЗЫ М.</b> Нанокеукеті көміртекті материалдарды алу әдістері	109
<b>MANABAYEVA A.M., KAUMENOVA G.N., ZHUMABEK M., MURZIN D.YU., TUNGATAROVA S.A.</b> CO <sub>2</sub> conversion of methane in the presence of ni-al and ni-fe-al catalysts	111
<b>ШАРИПОВА А., ТОЛЫНБАЕВ А., ӘУЕЛХАНҚЫЗЫ М.</b> Нано- және микро- өлшемді жабындармен металдарды коррозиядан қорғау	115
<b>ТАҢБАЕВА Г.Ж., ҚҰДАЙБЕРГЕНОВА Б.М.</b> Тағамдық қаптама саласында қолданылатын биологиялық ыдырайтын үлдірлер алу және қасиеттерін зерттеу	117
<b>САҒДОЛЛИН Ж.Р., ҚУАНЫШБЕКОВ Т.Қ., ЖАСАСЫНОВ Е., АҚАТАН Қ., ҚАБДРАХМАНОВА С.Қ., ҚАНТАЙ Н., БАТТАЛОВА А.К.</b> Графен оксидін крахмалменмодификациялау негізінде мембрана алу	119
<b>ХИМЭРСЭН Х., НАРОНИУК J.</b> Леватит CNPLF - анионит Ав-17-8 интерполимерлі жүйелерінің скандий иондарын сорбциялау ерекшеліктері	121
<b>ЖАНБЕКОВ Х.Н., ЕЛІКБАЙ Д.Е., ҚАРАБАЛАЕВА Р.Н.</b> Арал теңізі суының азаю себептері	124

**Секция 3. «ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ» И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ**

<b>ДЖУМАНАЗАРОВА А.З., ГУЦАЛЮК Н.В., ШПОТА Е.Л.</b> Создание фунгистатических препаратов на основе растений	127
<b>ГОЛОДОВА И.В., ПАДАЛКИНА А.В., РУБЕ В.А.</b> Влияние микроводоросли хлорелла на содержание ионов, обуславливающих минерализацию природных вод	135
<b>ДОСКЕНОВА Б.Б., ЖЕТПИСБАЕВА А.Р.</b> Адам денсаулығына аэротехногенді ластанудың әсері	139
<b>ДЖУСИПБЕКОВ У.Ж., ОШАКБАЕВ М.Т., ТУСУПКАЛИЕВ Е.А., БАИМБЕТОВ М.Н., КАЙНАРБАЕВА Ж.Н., ЖУМАГАЛИЕВ С.Ж., АЛТЫНБЕКОВА И.Ә., ҚЫДЫРБАЙ А.А.</b> Масс-спектрометрическое поведение некоторых производных пиррола при ионизации электронами	148
<b>МИХАЙЛОВСКАЯ Т.Р., KENZHEEVA A.M., YUGAY O.K., KADIRBEKOV K.A.</b> Influence of the nature of titanium dioxide on the catalytic properties of vanadium oxide catalysts for 4-methylpyridine oxidation	158
<b>СЕРЕБРЯНСКАЯ А.П., КАДИРБЕКОВ К.А.</b> Механохимическое получение катализатора и его физические характеристики	160
<b>ЮГАЙ О.К., МИХАЙЛОВСКАЯ Т.П., КАДИРБЕКОВ К.А.</b> Принципы «зеленой химии» в синтезе никотиновой кислоты	161
<b>МУКАНОВА М.С., АНУАРБЕКОВА И.Н., СЫЧЕВА Е.С., МАРКИНА Д.Б., ЕРЖАН Ә.С.</b> Синтез морфолин содержащих дитиокарбаматов и их тиоангидридов	163
<b>КЕНЖЕЕВА А.М., МИХАЙЛОВСКАЯ Т.П., АБЮРОВ А.Ж., КАДИРБЕКОВ К.А.</b> Исследование промотирующего действия добавки оксида циркония к бинарной v-ti-оксидной системе в реакции парциального окисления $\gamma$ -пиколина	166
<b>ТАЖИЕВА А.А., ЖОЛДЫБАЕВ С.С., КАДИРБЕКОВ К.А.</b> Синтез стиролав присутствии модифицированных оксидами циркония и ниобия катализатора $Fe_2O_3 - K_2O - Cr_2O_3$	170
<b>КАДИРБЕКОВ К.А.</b> Подходы зеленой химии при разработке катализаторов для процессов переработки нефтяных отходов	175

**Секция 1.  
СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ  
РАЗВИТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ,  
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ, ПОЛИМЕРНОЙ  
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ**

## POLY(2-OXAZOLINES) AS A CLASS OF WATER-SOLUBLE POLYMERS PROMISING FOR PHARMACEUTICAL APPLICATIONS

V.V. Khutoryanskiy

*Reading School of Pharmacy, University of Reading, United Kingdom*

(\*Corresponding author: v.khutoryanskiy@reading.ac.uk)

Poly(2-oxazolines) is a class of functional polymers that are highly promising for biomedical and pharmaceutical applications.

The methyl-, ethyl, n-propyl and isopropyl- members of poly(2-oxazoline) family are soluble in water. Over the recent years, our research group studied the use of water-soluble polyoxazolines in various pharmaceutical applications. Thiolated silica nanoparticles decorated with short-chain (5 kDa) poly(2-methyl-2-oxazoline) and poly(2-ethyl-2-oxazoline) were found to exhibit enhanced ability to diffuse through gastric mucus [1, 2]. Decoration of thiolated silica nanoparticles with 5 kDa poly(2-ethyl-2-oxazoline) also resulted in a significant reduction of their mucoadhesive properties [3]. Ability of poly(2-ethyl-2-oxazoline) to form hydrogen-bonded complexes with Carbopols® was utilised for the design of mucoadhesive tablets for buccal and gastrointestinal drug delivery [4, 5]. Polymeric films were also designed by blending chitosan with poly(2-ethyl-2-oxazoline) [6]. Non-ionic poly(2-oxazolines) were found to exhibit poor mucoadhesive properties; however, these polymers could be modified by partial hydrolysis with subsequent reaction with methacrylic anhydride, resulting in polymers with enhanced mucoadhesive properties [7]. Poly(2-oxazolines) can also be used to form solid drug dispersions [8, 9] and are also capable of forming complexes with molecular iodine [10], similarly to poly(N-vinylpyrrolidone).

### References

1. Mansfield E.D.H., Sillence K., Hole P., Williams A.C., Khutoryanskiy V.V. (2015). POZylation; a new approach to enhance nanoparticle diffusion through mucosal barriers, *Nanoscale*, 7, 13671-13679
2. Mansfield E.D.H., de la Rosa V.R., Kowalczyk R.M., Grillo I., Hoogenboom R., Sillence K., Hole P., Williams A.C., Khutoryanskiy V.V. (2016). Side chain variations radically alter the diffusion of poly(2-alkyl-2-oxazoline)s functionalised nanoparticles through a mucosal barrier, *Biomater. Sci.*, 4, 1318-1327.
3. Ways T.M.M., Lau W.M., Ng K.W., Khutoryanskiy V.V. (2018) Synthesis of thiolated, PEGylated and POZylated silica nanoparticles and evaluation of their retention on rat intestinal mucosa in vitro, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 122, 230-238
4. Moustafine R.I., Victorova A.S., Khutoryanskiy V.V. (2019). Interpolymer complexes of Carbopol® 971 and poly(2-ethyl-2-oxazoline): physicochemical studies of complexation and formulations for oral drug delivery, *Int. J. Pharm.*, 558, 53–62.
5. Ruiz-Rubio L., Alonso M.L., Pérez-Álvarez L., Alonso R.M., Vilas J.L., Khutoryanskiy V.V. (2018). Formulation of Carbopol®/poly(2-ethyl-2-oxazoline)s mucoadhesive tablets for buccal delivery of hydrocortisone, *Polymers*, 10, 175, 1-13.
6. Abilova G.K., Kaldybekov D.B., Ozhmukhametova E.K., Saimova A.Zh., Kazybayeva D.S., Irmukhametova G.S., Khutoryanskiy V.V. (2019). Chitosan/poly(2-ethyl-2-oxazoline) films for ocular drug delivery: formulation, miscibility, in vitro and in vivo studies, *Eur. Polym. J.*, 116, 311-320.
7. Shan X., Aspinall S., Kaldybekov D.B., Buang F., Williams A.C., Khutoryanskiy V.V. (2021). Synthesis and evaluation of methacrylated poly(2-ethyl-2-oxazoline) as a mucoadhesive polymer for nasal drug delivery, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 3 (11). 5882-5892.
8. Shan X., Moghul M.A., Williams A.C., Khutoryanskiy V.V. (2021). Mutual effects of hydrogen bonding and polymer hydrophobicity on ibuprofen crystal inhibition in solid dispersions with poly(N-vinyl pyrrolidone) and poly(2-oxazolines), *Pharmaceutics*, 13 (5), 659.

9. Shan X., Williams A.C., Khutoryanskiy V.V. (2020). Polymer structure and property effects on solid dispersions with haloperidol: poly(N-vinyl pyrrolidone) and poly(2-oxazolines) studies, *Int. J. Pharm.*, 590, 119884.

10. Makhayeva D.N., Filippov S.K., Yestemes S.S., Irmukhametova G.S., Khutoryanskiy V.V. (2022). Polymeric iodophors with poly(2-ethyl-2-oxazoline) and poly(N-vinylpyrrolidone): optical, hydrodynamic, thermodynamic, and antimicrobial properties, *Eur. Polym. J.*, 165, 111005.

**NEW COMPOSITE FILMS BASED ON POLYIMIDE:  
An exemplary scientific collaboration between France and Kazakhstan in the field of high temperature polymers**

**S.K. Kudaikulova<sup>1†</sup>, B.A. Zhubanov<sup>1†</sup>, M.M. Abadie<sup>2,\*</sup>**

<sup>1</sup>*A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan*

<sup>2</sup>*ICGM, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France - Institut Charles Gerhardt Montpellier - Département Chimie des Matériaux, Nanostructures, Matériaux pour l'Energie, UMR 5253 CNRS-UM-ENSCM, Pôle Chimie Balard Recherche, Campus CNRS, 1919 Route de Mende, 34293 Montpellier - France*

(\*Corresponding author: [marc.abadie@umontpellier.fr](mailto:marc.abadie@umontpellier.fr))

We present 25 years of scientific collaboration in the field of high temperature and high-performance polymers between France and Kazakhstan.

This adventure was initiated in 1995 when Acad Prof Bulat A. Zhubanov invited me to visit his laboratory at the Bekturov Institute of Chemical Sciences ICS in Almaty, Kazakhstan. It followed a cooperation supported by European Union (1 INTAS\* and 2 NATO\*\*) in which participated Saule K. Kudaikulova, Bulat A. Zhubanov, Rinat M. Iskakov, Elena L. Vecherkina, Oleg Y. Prokhodko, Andrey P. Kurbatov, Alina K. Galeyeva, Tleuken Z. Akhmetov, Galina I. Boyko, Yury Permenev, Alan Kosunov from Kazakhstan, Serguey L. Bazhenov, Irina V. Razumovskaya, Vladimir N. Koptsev, Pavel Y. Apel from Russia, Gary W. Beall from USA and Alain A. Périchaud, Vitali T. Lipik, Vanda Yu. Voytekunas, Marc J.M. Abadie from France.

The first phase was initiated by Prof Saule K. Kudaikulova regarding the process of metallization by chemical reduction of metals - alkaline hydrolysis of film surfaces, chelation of the modified surface with metal ions, and their chemical reduction giving rise to a metal layer -of the polyimide films issued from called photo-adducts of benzene and maleic anhydride, produced by UV/visible photochemical process in the presence of photosensitizers.

The second phase, initiated by Pro Rinat Iskakov was to validate the metallization process on industrial polyimides (Kapton and Upilex) by developing an industrial line for continuous production of the coating process. Beside were also developed a blend of aryl-alicyclic polyimide and poly(ethylene terephthalate) or polyaniline.

The third phase, initiated by Prof Alain A. Périchaud was related to aerospace application developing, with Prof Rinat M. Iskakov, a self-healing (auto-repairing) polyimide composite film.

We will discuss the different pathways that validate the metallization process and the new concept developed for self-healing where, was incorporated in the same capsule, (organic or silica-gel), both TMPTA multifunctional monomer and photoinitiator which, upon exposure to UV light, will crosslink the multi functional monomer.

\**INTAS, projects in the framework of French Ministry of "Affaires Etrangères"*

\*\**NATO, projects in the framework of Science for Peace SFP (NATO project SPP # 978013 and # 982837)*

## References

1. S.K. Kudaikulova, O. Prikhodko, G. Boiko, B.A. Zhubanov, V. Yu. Voytekunas and M.J.M. Abadie (2003), Metalized Polyimide Films with High Relectivity and Electroconductivity, Polyimides and Other High Temperature Polymers, Volume 2, Editor: K.L. Mittal, VSPUtrecht. Boston, pp. 389-406,
2. S. K. Kudaikulova, O. Prikhodko, G. Boiko, B.A. Zhubanov, A. Kurbatov, T. Akmetov, V. Yu. Voytekunas and M.J.M. Abadie (2004). Eurasian Chemico-Technological J., vol. 6 (1), 1-66
3. Kudaikulova S., Musapirova Z., Sobarina N., Umerzakova M., Iskakov R., Zhubanov B., Abadie M. (204). Eur. Chem. -Technol. J. V. 6. № 1. P. 7-10 DOI: 10.18321/ectj326
4. Kudaikulova S., Musapirova Z., Sobarina N., Umerzakova M., Iskakov R., Zhubanov B.,



Abadie M. (2004). Eur. Chem. -Technol. J. V. 6. № 1. P. 11-16 DOI: 10.18321/ectj326

5. S.K. Kudaikulova, R. Iskakov, I. V. Razumovskaya, S. Bazhenov, O. Prokhodko, A.P. Kurbatov, T.Z. Akhmetov, B.A. Zhubanov, M.J.M. Abadie (2005). The Structure and Properties of New Metallized Polyimide Films with High Electrooptical Performances, Conference: Advanced Optoelectronics and Lasers, 2005. Proceedings of CAOL 2005. Second International Conference, Volume 2 DOI: 10.1109/CAOL.2005.1553928

6. E.L. Vecherkina, S.K. Kudaikulova, R.M. Iskakov, B.A. Zhubanov, V.Yu. Voytekunas, M.J.M. Abadie (2007). Metallized Polyimide Films: Metallization and Mechanism of the Process, Polymer Science Series A 49(2):142-147 DOI: 10.1134/S0965545X0702006X

7. S.K. Kudaikulova, V.L. Lipik, V. Yu. Voytekunas, A. Périchaud and M.J.M. Abadie (2007). Métallisation de Films Polyimide. Mise au Point du Traitement Chimique, Revue Roumaine de Chimie, vol.52(4), 375–381

8. S.K. Kudaikulova, B.A. Zhubanov, R. Iskakov, E. Vecherkina, O. Prokhodko, A. Kurbatov, T. Akhmetov from Kazakhstan, S. Bazhenov, I. V. Razumovskaya from Russia and A. Périchaud, V. Lipik, V.Yu. Voytekunas, M.J.M. Abadie (2008). New Metallized Polyimide Films Structure and Physical Properties, The Opening Chemical Engineering Journal, 2, 67-72

9. A.A. Périchaud, R.M. Iskakov, A.P. Kurbatov, T.Z. Akhmetov, O.Y. Prikhodko, I.V. Razumovskaya, S.L. Bazhenov, P.Y. Apel, V. Yu. Voytekunas and M.J.M. Abadie (2012) Auto-Repairment of Polyimide Film Coatings for Aerospace Applications Challenges & Perspectives, Intech (216-243) C: 11 DOI: 10.5772/46005

10. R. Iskakov, A. Périchaud, A. Muzdubaeva, L. Caserta, A. Mirsakieva, B. Khudaibergenov, I. Razumovskaya, P. Apel (2011), Trimethylolpropanetriacrylate Loaded Nanopores Pc Films with Self-Healing, Potential Proceeding 3rd International Conference on Self-Healing Materials Bath, UK. 27-29 June

11. Gulzira Tleubayeva, Bakhtiyar Khudaibergenov, Rinat Iskakov, Indira Tleubayeva (2014) Production of Self-Healing PI Polymeric Films with Encapsulated TMPTA in PU Microparticles, Applied Mechanics and Materials (Volumes 548-549) <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.548-549.344>

## MASS SPECTROMETRIC ANALYSIS OF COMPONENTS OF DIESEL FRACTIONS

**E.B. Zeynalov**

*Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences,  
Baku, Azerbaijan*

(\*Corresponding author: [elzey@mail.ru](mailto:elzey@mail.ru))

A reliable and convenient analytical method that provides a detailed hydrocarbon composition profile for transportation fuels is an important part of process optimization directed at reducing regulated emissions, selecting efficient feedstock and seasonal dispensable.

Although mass spectrometry has been studied extensively in the past 50 years for analysis of petroleum and other fossil fuels, comprehensive characterization of total petroleum composition across a wide boiling range remains a challenge. Nearly all available methods for analysis of petroleum components have been reviewed and following conclusions have been drawn:

1. The most informative and under development are mass spectrometric methods of analysis. At the same time, by varying the methods of ionization and types of mass detectors, as well as various chromatographic attachments, researchers manage to achieve an almost complete analysis of hydrocarbons in a wide variety of oil systems.

2. Determination of the hydrocarbon composition of diesel fuel is mainly aimed at adjusting the quality of the latter, in order to bring the fuel in line with existing standards for emissions of exhaust gases and for its suitability for use in various seasonal conditions.

This report describes results of determination of components of the diesel fuel and their dearomatized and dewaxed fractions. The diesel fuel constituents were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry GC-MS, Agilent technologies 7890B(GC)- 5977B (MSD), with identification of components within the range  $m/z = 30-550$ . It was found that the diesel fuel contains 55.74% aliphatic, 5.04% olefinic, 12.79% naphthenic, 8.32% aromatic, 9.52% naphthenic-aromatic hydrocarbons. In addition, in the fuel revealed insignificant amounts of heteroatomic components, metal-complex compounds, steroids and products of partial oxidation [1].

After the fuel dearomatization procedure, the composition of the components changes and amounts to 60.782 % aliphatic, 3.311 % olefinic, 22.855% naphthenic hydrocarbons and 8.294 % partial oxidation products. The composition of the dearomatized fuel fraction also includes naphthenic-aromatic hydrocarbons in a small amount. heteroatomic components, metal complexes and steroid.

After the dewaxing procedure of the dearomatized fuel fraction, the composition of the components changes and amounts to 60.678 % aliphatic, 2.271 % olefinic, and 22.133 % naphthenic hydrocarbons. The composition of the dewaxed fuel fraction also includes small amounts of unsaturated compounds, heteroatomic components, steroid, and products of partial oxidation of components. All variety of compounds making up a diesel fuel creates a certain molecular profile of the oil composition, the balance and stability of which can be changed and adjusted if data on the ratio of components are available.

The results obtained are of particular interest for experts in the field of oil refining to specify an optimal seasonal fuel, as well as for petrochemical industry workers who intend to use diesel fuel as a raw material to obtain valuable organic products.

### References

1. Zeynalov E.B., Tagiyev D.B., Zeynalov S.B., Nagiyev Ya.M., Huseynov E.R., Nezerov F.B., Huseynov A.B., Meherremova M.Ya., Mustafayeva N.A., Shahnezerova N.M., Nabizadeh A.F. Diesel fuel component composition (preprint). "Füyuzat" Publishing, 2022 – 90p ([http://elibrary.bsu.edu.az/files/kimya/DIZEL\\_YANACAGININ\\_KOMPONENT\\_TARKIBI.pdf](http://elibrary.bsu.edu.az/files/kimya/DIZEL_YANACAGININ_KOMPONENT_TARKIBI.pdf))

## ТЕОРИЯ ЭФФЕКТА ДИСТАНЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ

Э.Е. Копишев

Республика Казахстан, г. Нур-Султан, ЕНУ им. Л.Н. Гумилева

Данная теория приводит к представлениям о формировании электрических монослоев, определяющих дистанционное взаимодействие гелей. При переносе протона от одного образца к другому каждый из них приобретает некомпенсированный заряд. В пределах образца некомпенсированные заряды обоих знаков сохраняют подвижность. Механизм перемещения некомпенсированного заряда по объему образца аналогичен дырочной проводимости в полупроводниках. Как известно, полиакриловая кислота является слабой, т.е. значительная часть функциональных групп в образце остается недиссоциированной. Следовательно, протон вполне может оторваться от соседней группы  $COOH$  и присоединиться к группе  $COO^-$ . Взаимное отталкивание зарядов приводит к тому, что они стремятся разойтись на максимально большое расстояние, которое только допускают пределы образца, т.е. концентрируются вблизи его поверхности.

Математически корректное описание пространственного распределения заряда в условиях протекания химических реакций в общем случае требует решения аналога нелинейного уравнения Пуассона-Больцмана, в которое требуется внести дополнительные члены, отражающие протекание химической реакции. Представление о монослоях позволяют резко упростить задачу. Рассматриваемые поверхности представляют собой параллельные плоскости, а обе они в совокупности образуют плоский конденсатор. Тогда, при переходе некоторой части протонов от одного образца к другому, увеличивает плотность монослоя, т.е. удельный заряд конденсатора возрастает. Соответственно, увеличивается и напряженность поля между обкладками, т.е. поверхностями образцов геля. Данное поле проявляет себя двояким образом, с одной стороны, оно приводит к дополнительному растяжению каждой из сеток, а, с другой стороны, оно действует и на каждый из протонов, химически связанных с сеткой-акцептором. При достаточной напряженности поля, оно способствует разрыву химической связи, а точнее, с достаточной эффективностью сдвигает равновесие в реакции связывания протонов.

Следовательно, поле будет возрастать до тех пор, пока оно не окажется способным воспрепятствовать дальнейшему связыванию протонов.

Будем считать, что энергетический выигрыш при связывании отдельного протона в реакции составляет  $\Delta w_0$ . Связывание  $N$  протонов отвечает, очевидно, выигрышу энергии  $\Delta w_0 N$ . Равновесие рассматриваемого выше вида установится, когда этот выигрыш будет компенсирован увеличением энергии, запасаемой плоским конденсатором, площадь которого будем считать равной  $S$ :

$$\Delta w_0 N = \frac{Q^2}{2C} = \frac{Q^2 l}{2\epsilon\epsilon_0 S} \quad (1)$$

где  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость среды,  $\epsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость вакуума,  $l$  - расстояние между образцами,  $Q$  - заряд конденсатора, т.е. в данном случае это – полный заряд, пришедшийся на участок поверхности площадью  $S$ ,  $C$  - емкость конденсатора, Откуда:

$$\rho = 2 \frac{\Delta w_0 \epsilon \epsilon_0}{q_0^2 l} \quad (2)$$

где  $q$  - поверхностная плотность заряда:  $Q = qS$ ,  $q_0$  - элементарный заряд.

Из формулы (13) вытекает, что плотность заряда, которую приобретают образцы, не зависит от соотношения их масс.

Однако для того, чтобы сделать указанные выводы полностью корректными требуется развить последовательную теорию формирования монослоев, которая также впервые предлагается в данной работе на основе обобщенного уравнения Пуассона-Больцмана.

Исходная система уравнений, на основании которой оно получено, для случая полиакрилатного геля имеет вид

$$\frac{d[H^+]}{dt} = D \frac{d^2}{dx^2} [H^+] - b \frac{d}{dx} (q_0 E [H^+]) + k_2 [COOH] - k_1 [COO^-] [H^+], \quad (3)$$

$$\frac{d[COO^-]}{dt} = k_2 [COOH] - k_1 [COO^-] [H^+], \quad (4)$$

$$-\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = 4\pi q_0 \rho(x) \quad (5)$$

где  $k_2$  - константа скорости диссоциации групп COOH,  $k_1$  - константа скорости обратной реакции,  $D, b$  - коэффициенты диффузии и подвижности ионов водорода.

Преобразование данной системы уравнений приводят к обобщенному уравнению Пуассона-Больцмана:

$$-\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = 4\pi q_0 \left( n_0 \exp\left(-\frac{q_0 \varphi}{kT}\right) - \frac{KN_0}{K + n_0 \exp\left(-\frac{q_0 \varphi}{kT}\right)} \right) \quad (6)$$

Представления о монослоях вытекают из уравнения (9) на основе тех же рассуждений, которые в классической электрохимии приводят к понятию длины Дебая. А именно, применение метода линеаризации к обобщенному уравнению Пуассона-Больцмана приводит к формуле

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \frac{4\pi q_0^2}{kT} \left( n_0 + \frac{n_0^2}{K + n_0} \right) \varphi \quad (7)$$

Уравнение (18) идентично тому, которое приводит к формуле для длины Дебая, что можно увидеть непосредственно, переписав его в виде

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \frac{1}{\lambda^2} \varphi \quad (8)$$

где введено обозначение

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{4\pi q_0^2}{kT} \left( n_0 + \frac{n_0^2}{K + n_0} \right) \quad (9)$$

Отметим, что при любых значениях  $K > 0$  выполняются неравенства

$$n_0 < n_0 + \frac{n_0^2}{K + n_0} < 2n_0 \quad (10)$$

Следовательно, характерная толщина монослоя с точностью до численного множителя порядка единицы равна радиусу экранирования в растворе электролита концентрации  $n_0$ . Полностью аналогичный результат получен в работе и для линеаризации обобщенного уравнения Пуассона-Больцмана, учитывающего связывание протонов гелем, играющим роль акцептора.

Таким образом, взаимодействие гидрогелей, обусловленное переносом электрического заряда, в том числе дистанционное, по существу, представляет собой поверхностное явление, так как заряды формируют монослои вблизи поверхности гелей обоих знаков заряда.

Это обстоятельство порождает существенные различия между контактным и неконтактным взаимодействием.

### Список литературы

1. Копишев Э.Е., Сулейменов И.Э. Аналитическое описание формирования двойных электрических слоёв в неравновесном случае // Вестник Пав.ГУ, сер. химико-биологическая. – 2004. - №2. - С. 17-22.
2. Шапенова Э.М., Копишев Э.Е., Сулейменов И.Э. Формирование двойных электрических слоев в неравновесных условиях // Тезисы докл. IV Международного съезда по химии и химической технологии. - Алматы, 19-21 октября, 2004 г. - Вестник КазНУ, сер. хим. – 2004. - № 4(36). - С. 410-413.
3. Сулейменов И.Э., Копишев Э.Е. Аналитическое описание формирования двойных электрических слоёв в неравновесном случае // Тезисы докл. республиканской научной конференции молодых учёных студентов и школьников «4-е Сатпаевские чтения». – Павлодар, 2004. – т. 6. - С. 131-136.
4. Сулейменов И.Э., Копишев Э.Е., Бектуров Е.А. Электрические эффекты при набухании полиэлектролитных гидрогелей // Известия НАН РК, сер. хим. – 2006. - №2 (356). - С. 60-63.
5. Копишев Э.Е., Сулейменов И.Э. Теория возбуждения вращательного движения за счёт структурных преобразований в растворах полимеров // Тезисы докл. международной научной школы-конференции молодых учёных «инновационные нанотехнологии в области катализа и электрохимии». - Алматы, 6-7 сентября, 2006. - С. 63.
6. Сулейменов И.Э., Копишев Э.Е., Бектуров Е.А. Классификация взаимодействий в физико-химических системах на основе противоположно заряженных гидрогелей // Тезисы докл. республиканской научно-технической конференции «Получение нанокompозитов, их структура и свойства». - Ташкент, 5-6 июля, 2007. - С. 38-39.
7. Сулейменов И.Э., Джумадилов Т.К., Копишев Э.Е., Сулейменова К.И., Бектуров Е.А. Полимерные ИТ-материалы. – Алматы, 2007. - 180 с.

**Dear Talkybek Kozhatayevich!**

Congratulations on your 70<sup>th</sup> birthday. I wish you good health and a long life. Successful implementation of your professional creativity in the field of physical chemistry of polymers and sorption technologies. Your professional merits in the field of chemical science and the training of highly qualified personnel in the field of high-molecular polymers are extremely great.

## SYNTHESIS AND RESEARCH OF THE BROMINE-CONTAINING BIOPOLYMERS

**L.B. Tabatadze<sup>1</sup>, K.T. Archvadze<sup>2</sup>, I.R. Chachava<sup>2\*</sup>, N.A. Pirtskheliani<sup>1\*</sup>, D.B. Gulbani<sup>1\*\*</sup>**

<sup>1</sup>*Sokhumi State University, Tbilisi, Georgia*

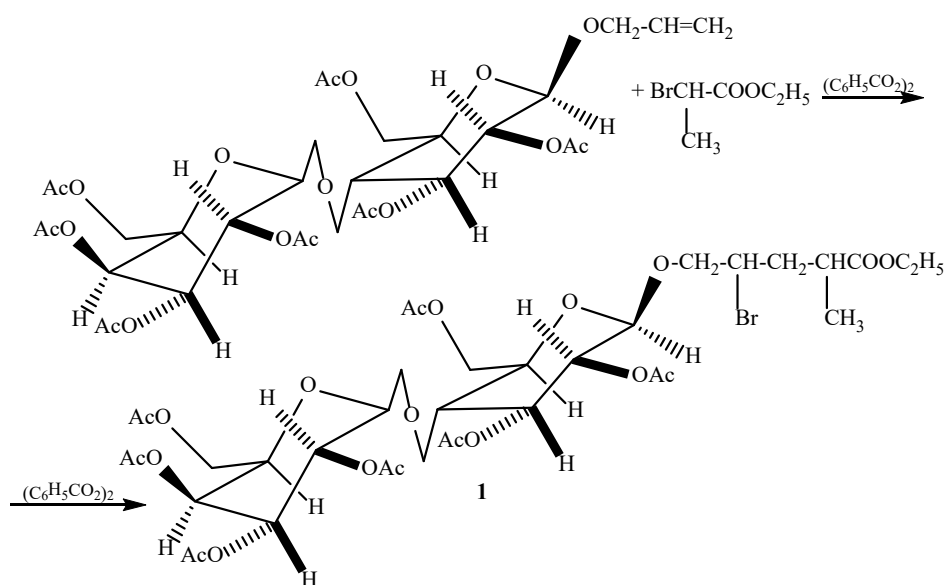
<sup>2</sup>*P.Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, TSU, Tbilisi, Georgia*

(\*Corresponding author: [l.tabatadze@sou.edu.ge](mailto:l.tabatadze@sou.edu.ge))

The synthesis, chemical and technological advances of biopolymers and their products are important. These compounds are strategically important and in demand in the chemical, food, pharmaceutical and other industries. At the same time, it crosses several scientific fields (biology, chemistry, toxicology, nanotechnology, biotechnology, biomedicine). Important cardiac glycosides are produced from carbohydrate products. Many of them increase the body's resistance to bacterial and viral infections, have an immunostimulating effect, prevent the formation and development of tumors, and radiation effects on the body. Some vitamins, antibiotics and the most effective anti-tumor drugs are obtained on the basis of carbohydrates [1].

Carbohydrate brominated products they are widely used in the pharmaceutical industry and have a special place among pharmaceutical preparations. Brominated compounds are characterized by antibacterial properties, are tranquilizers, are used in bronchial asthma, pneumonia. They are important hepatoprotective agents - they have a biliary, hypolipidemic and immunomodulatory effect. Carbohydrate bromide products are included in antineoplastic and immunomodulatory drugs [2-3].

For the synthesis of bromine-containing sugars, the addition reaction of lactose allyl to ethyl ester of 2-bromopropionic acid was studied with constant shaking with the addition of a solution of benzoyl peroxide in nitrogen. Hepta-O-acetyl-1-O-( $\alpha$ -methyl- $\gamma$ -bromoethylvalerate)- $\beta$ -D-lactose (1) was synthesized.



With the help of the computer program PASS (Prediction of Activity Spectra for substance) online were able to predict the range of activity of substances. The obtained result established correlations on bactericidal properties between biological activity and the intended biological activity. PASS Online predicts biological activity of 4,000 species, including pharmacological effects, mechanisms of action, toxic and adverse effects, interactions with metabolic enzymes and transporters, effects on gene expression, etc [4-5].

Reactions of disaccharides, in particular lactose allyl derivatives, with ethyl ether of 2-bromopropionic acid have been synthesized and investigated. The study of the biological activity of the synthesized substances was carried out using the computer program PASS Online. Structure-bioactivity assessments revealed Biologically active product hepta-O-acetyl-1-O-( $\alpha$ -methyl- $\gamma$ -Bromoethyl valerate- $\beta$ -D-lactose in the biological activity spectrum of bromoethylvalerate [-CH<sub>2</sub>-CH(Br)-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>] the influence of the group. The structure of the obtained compounds was determined by IR and BMR <sup>13</sup>C spectroscopy.

### References

1. Preeti Yadav, Harsh Yadav, Veena Gowri Shah, Gaurav Shah and Gaurav Dhaka. Biomedical Biopolymers, their Origin and Evolution in Biomedical Sciences. *National Library of Medicine* 2015 Sep, 9(9): 21–25. <https://doi.org/10.7860/JCDR/2015/13907.6565>
2. L.V. Tabatadze, N.N. Sidamonidze, D.J. Iremashvili. Synthesis, Research and Biological activity of Hepta-O-acetyl-1-O-(2-chloro-3-phenyl thio propyl)- $\beta$ -D-lactose. Chapter from the book «*Chemical and Technological Aspects of Biopolymers*». Tbilisi. 2020. V (1):18-26. [www.elibrary.sou.edu.ge](http://www.elibrary.sou.edu.ge)
3. L.V. Tabatadze, N.N. Sidamonidze, D.B. Gulbani, D.J. Iremashvili. Synthesis and biological activity of Hepta-O-acetyl-1-O-(2-chloro-3-phenyl thio propyl)-D-maltose. *Georgian Scientists*, 2021, 3 (4):1-8. <https://doi.org/10.52340/g.s.2021.11.01>
4. L.V. Tabatadze, N.G. Shengelia, M.N. Sidamonidze, T.N. Chipchiuri. Biological activity of 1,2-O-disaccharide products. ISC CHTAB 2020, <*Chemical and Technological Aspects of Biopolymers*>. October 20-21, 2020. Tbilisi. <https://www.chtab2020.com.ge>
5. A. Lagunin, A. Stepanchikova, D. Filimonov, V. Poroikov. PASS: prediction of activity spectra for biologically active substances. *Oxford Academic National Library of Medicine, Bioinformatics*. 2000 Aug, 16(8):747-8. <https://doi.org/10.1-93/bioinformatics/16.8.747>.

## ЖАЙМАЛАЙТЫН ЖӘНЕ ҚҰРАМЫНДА КАРБОКСИЛ БАР СҰЙЫҚ КАУЧУКТЕР НЕГІЗІНДЕГІ ПОЛИМЕРЛІК КОМПОЗИЦИЯЛАР

**М.Н. Әбдікәрімов, Р.Х. Тұргумбаева**

*Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы*  
(\*Corresponding author: Abdikarimov.Malik@mail.ru)

**Түйіндеме.** Синтетикалық каучуктер негізіндегі резеңкелердің пиролизі мен жану процестері зерттелді. Тефлон (политетрафторэтилен)резеңкенің жану жылдамдығын изопрен және бутадиең-стирол каучуктері қоспасының негізінде 0,25 мм/с бастап 0,14 м/с дейін екі есе төмендетуге ықпал ететіні анықталды.

Термогравиметриялық зерттеулерден СКН-26-1а негізіндегі резеңкенің ыдырауының басталу температурасы 165 °С, ал СКД-26-1а – 180 °С негізіндегі құрамы анықталды. Жою қисықтарының соққысы 460 °С-қа дейін бірдей, егер масса жоғалуы 65% болса, бутадиең құрамының 85% ыдырауы 560 °С -та, ал бутадиең нитрилді құрамы 640 °С -те жетеді. Бутадиең мен бутадиең-нитрилді қосылыстардың шамамен бірдей ыдырауы бутадиең моно - және сополимердің болуына байланысты.

Термомеханикалық қисықтарды талдаудан қоспалары бар сұйық бутадиең-нитрилді каучук негізіндегі 1 Резеңке үлгісі үшін жоғары серпімді деформация аймағы температура аралығында орналасқандығы:-70 -20 °С,2 үлгісі үшін 70 -50°Сжәне бұл эластомерлердің тұтқыр-серпімді қасиеттеріне байланысты: бутадиең-нитрилді СКН-26-1а және бутадиең СКД-1А соңғы карбоксил топтары бар каучуктер.

**Түйінді сөздер:** каучук, жаншылған, сұйық, құрамында карбоксил бар каучук, термогравиметрия, оттегі индексі, жанғыштық.

### **Кіріспе**

Қазіргі уақытта отқа төзімді монолитті полимерлі композициялық жабындар мен құрылыс материалдары ретінде қолданылатын физика-механикалық және пайдалану қасиеттері бар материалдарды жасау теориялық және практикалық тұрғыдан маңызды мәселе болып табылады: спорттық және гидроқшаулағыш жабындар [1-5].

Лак-бояу [6] мен агрессивті ортадағы Металл конструкцияларды коррозиядан қорғауға арналған праймердің құрамы белгілі [7], оның ішінде эпоксидті Диан шайыры ed-20, сұйық бутадиең карбоксилнитрилді резеңке SKN-26 - 1А, толуол, полиэтиленполиаминді қатайтқыш және қосымша модификациялық қоспалар ретінде-хром (III) оксиді, мырыш фосфаты және талык.[6] Ол сондай-ақ аязға төзімді және құрамында пентафталъ лак, ақ спирт және модификацияланған қоспалар негізіндегі "Пентал" эмалі бар, ал қосымша модификациялау агенті ретінде ксилолдағы СКН-26-1а сұйық бутадиеңнитрил карбоксилі бар каучук ерітіндісі бар. Сондай-ақ, линолеум [8] және антикоррозиялық жабындар [9] ретінде белгілі, оның ішінде бутадиеңнитрилді карбоксилденген резеңке және модификацияланған қоспалар бар.Дибутилфталаты бар бутадиеңнитрильді карбоксилденген каучук және оның диоктилфталаты бар қоспасы тұрғын және қоғамдық үй-жайларда едендерді төсеуге арналған линолеум ретінде пайдаланылады [10]. [11] жұмысында хлорсульфирленген полиэтилен, модификаторлары бар сұйық бутадиең карбоксилі бар каучук негізінде ржавый бетіндегі жабындардың жоғары адгезиясы және коррозияға төзімділігі бар металл конструкциялардың қорғаныш жабындысының құрамы сипатталған. [12] жұмысында реакцияға қабілетті карбоксил бар бутадиең-нитрилді каучуктер мен Диан эпоксидті олигомерді араластыру кезінде болатын процестерді зерттеу нәтижелері жинақталған.Резеңке-эпоксидті жүйелердегі өзара диффузия, реокинетика, химиялық реакциялар заңдылықтары қарастырылады. Химиялық және диффузиялық процестердің кинетикалық параметрлері мен активтендіру энергиясы анықталды. Эпоксидті олигомер мен резеңке араластыру процесін төрт кезеңге бөлуге болады. Біріншісінде химиялық өзара әрекеттесу болмаған кезде өзара диффузия



процестері дамиды. Екінші кезең карбоксил және эпоксидті топтардың басым өзара әрекеттесуімен сипатталады. Үшіншіден, карбоксил, эпоксид және қайталама гидроксил топтарының бір мезгілде өзара әрекеттесуі жүреді, нәтижесінде тармақталған аддукция пайда болады. Соңғы төртінші кезеңде гель түзілуі байқалады, бұл композициялардың механикалық және жабысқақ қасиеттерінің өзгеруіне әкеледі.

Дивинилнитрилді карбоксил бар резеңке және бейорганикалық толтырғыштар түріндегі фенол-формальдегидті шайыр (FFS) негізінде жоғары температураның әсерінен төмен жылу өткізгіштігі бар отқа төзімді материал [13] белгілі. Композиция құрамында масса бар.с. ФФС 14-47, құрамында карбоксил бар дивинилнитрилді каучук 2,5-20, 2-меркаптобензиазол 0,05-0,62, хризотилді асбест 35-65, мақта талшығы 7-20, күйдірілген магнезия 0,08-0,5, мырыш оксиді 0,05-0,62, бор қышқылы 0,02-0,075, күкірт 0,04-0,32.

Карбоксил бар бутадиеннитрилді каучук пен модификаторлар негізінде термопластикалық [14, 15], үйкеліс [16] және жабысқақ композициялар [17, 18] алу қызығушылық тудырады [19] жұмысында карбоксил бар бутадиен-нитрилді резеңке эпоксидті олигомер жүйелеріндегі торлы құрылымдардың қалыптасу заңдылықтары зерттелді. Олигомерлердің химиялық өзара әрекеттесуі кезінде эпоксид, карбоксил және гидроксил топтары арасында реакциялар жүреді, бұл макромолекулалық тізбектердің ұзаруына, тармақталу нүктелерінің пайда болуына және үш өлшемді торлы құрылымның пайда болуына әкеледі. Олигомерлердің температурасы мен қатынасының дамып келе жатқан құрылымның сипаттамаларына әсері қарастырылады.

### **Эксперимент**

Полимерлі композициялық материалдар синтетикалық каучуктарды илемдеу арқылы қалыңдығы 10 мм дөңгелек пластиналар түрінде алынды: изопрен, бутадиен-стирол SKS-30 ARCM-15, бутадиен СКД, бутадиен-нитрил SKN-26 және әртүрлі активаторлары бар изопрен, вулканизаторлар, пластификаторлар, және қоспалар.

Қоспалар алдын ала ұсақталып, тесігі диаметрі 0,1 мм електен өткізілген. Резеңке қоспасының ингредиенттерін араластыру LB 320 зертханалық роликтерде, вулканизация стандартты жағдайларда тік престерде жүргізілді.

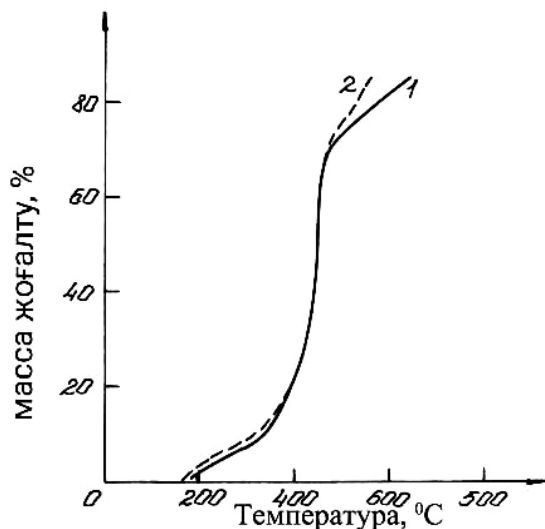
Сондай-ақ сұйық негізінде полимерлік материалдар зерттелді: құрамында 3,6-4,2% соңғы карбоксил топтары бар бутадиен СКД-1А (ТУ 38.103352-83), құрамында 2,4-3,2% соңғы карбонил топтары бар бутадиен-нитрилді СКН-26-1А (ТУ 328.10316-76), эпоксидті ПЭФ-3А каучуктері және латекс БММА-60г-30к-3Р, Ярославль синтетикалық каучук зауыты (ЯЗСК) шығаратын, ЭД-20 эпоксидті шайыры мен полиэтиленполиамин қатайтқышы (ПЕПА), сұйық каучуктерге арналған вулканизациялайтын агент қосылған – актинапа (оксидтер қоспасы) және қоспалар: КЦ-2 желімі, Қос хромды мыс, мыс сульфаты, натрий фосфор қышқылы тұзы, хром (III) оксиді, хлорлы аммоний және "оттегі индексі" (КИ) әдісі бойынша жанғыштықты анықтауға арналған цилиндрлік өзектер түріндегі резеңке үгінділері (МЕМСТ 21793-89, ASTM D 2863).

Синтетикалық каучуктарға негізделген кейбір резеңке композицияларының кинетикалық сипаттамалары жалын температурасы 2100 °С болатын ацетилен-оттегі жалынында анықталды.

Жұмыстың мақсаты сұйық каучуктарды полимерлі байланыстырғыштармен және әртүрлі қоспалармен, толтырғыштармен біріктіру және композициялардың отқа төзімділігін арттыру мәселелерін зерттеу болып табылады.

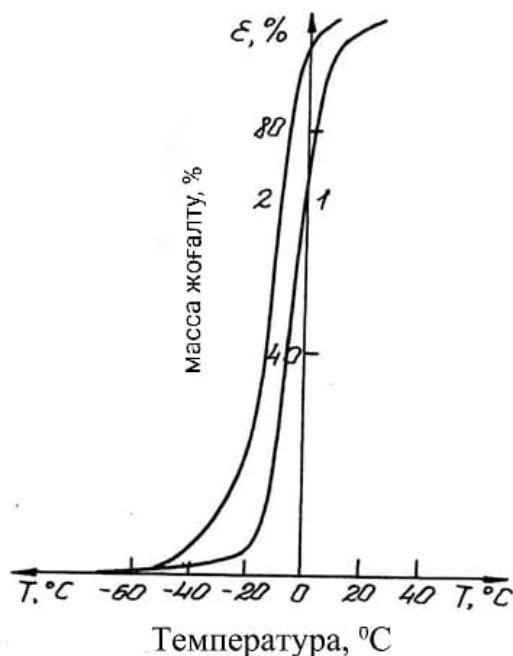
### **Нәтижелерін талқылау**

Сур. 1 және 2де карбоксил топтары бар сұйық каучуктер негізіндегі резеңке үлгілерінің термогравиметриялық және термомеханикалық қисықтары келтірілген.



1 сурет. Термогравиметриялық анықтамалық қисықтары (салмақта, с): 1 – СКН-26-1а - 100; ZnO – 20; 2 – СКД – 1А– 100; актинап – 20.

1 суретте көрсетілгендей, СКН-26-1А негізіндегі резеңке ыдырауының бастапқы температурасы  $165^{\circ}\text{C}$  құрайды, ал СКД-26-1А негізіндегі құрамы –  $180^{\circ}\text{C}$ . Деструктивті ікі қисықтардың соңқысы  $460^{\circ}\text{C}$  –қа дейін бірдей, егер масса жоғалуы 65% болса, бутадиен құрамының 85% ыдырауы  $560^{\circ}\text{C}$  –қа жетеді, ал бутадиен-нитрилді қосылыстардың  $640^{\circ}\text{C}$  –қажетеді. Бутадиен- және бутадиен-нитрилді қосылыстардың шамамен бірдей ыдырауы бутадиен моно – және сополимердің болуына және карбоксил топтарының бөлінуіне байланысты.



Сур. 2. Үлгілердің термомеханикалық ыдырау қисықтары (салмақта, с): 1-СКН-26-1А-100, натрий стеараты-10, алюмокалийлі қвасцы-20, калий бихроматы-20, мырыш оксиді-20, мырышхлориді - 20, хром (III) оксиді-20; 2-СКД - 1А-100, натрий стеараты-5, калий бихроматы-5, мырыш оксиді-10, хром (III) оксиді - 10, неозон -"Д"1, резеңке үгіндісі-30.

2 суретте көрсетілгендей, 1 және 2ші үлгілердің бастапқы ыдырауының температурасы  $-70^{\circ}\text{C}$ . СКН-26-1а негізіндегі резеңке үлгісі эластомердің табиғатымен байланысты жоғары серпімді деформация платосы бар.

Қоспалары бар сұйық бутадиең-нитрилді каучук негізіндегі 1 резеңке үлгісі үшін жоғары серпімді деформация аймағы мынадай температуралық аралықта орналасқан:  $-70$   $-20^{\circ}\text{C}$ , 2 үлгі үшін  $-70$   $-50^{\circ}\text{C}$ , бұл эластомерлердің тұтқыр-серпімді қасиеттеріне байланысты: бутадиең-нитрилді СКН-26-1А және бутадиең СКД-1А каучуктер.

Содан кейін  $-20^{\circ}\text{C}$  температурада 1 және 2 үлгілер күрт бұзылады және 1-үлгі үшін 100% деформация  $26^{\circ}\text{C}$ , ал 2-үлгі үшін  $10^{\circ}\text{C}$  болады.

КИ әдісі бойынша түрлі қоспалары бар сұйық каучуктер негізінде синтетикалық резеңкелердің жанғыштығына сынақтар жүргізілді. СКН-26-1а негізіндегі КИ резеңкелер 16,7-ден 23,2% - ға дейін, ал СКД-1а негізіндегі құрамдар 19,4-тен 22,5% - ға дейін өзгеретіні анықталды. БММА-60г-ЗОК-ЗР бутилметилметакрилат латексі негізіндегі композиция КИ - 23,6%-ға ие, ал ПЭФ-3 эпоксидті каучук негізіндегі құрам КИ-мен 28,5% - ға тең жануы қиын болып табылады. Едәуір отқа төзімділікті арттыру құрамында галогені бар қоспалардың полимерлі композициясы, газ фазасында жануды тежеу және конденсацияланған фазада жануды азайтуға көмектесетін көміртекті қосылыстар болуымен байланысты.

Жалын температурасы  $2100^{\circ}\text{C}$  ацетилен-оттегі жалынында каучуктың жануының кинетикалық параметрлері зерттелді. Бутадиең-стирол, изопрен және бутадиең-нитрилді каучуктердің үштік қоспасына каолинді қосу 1, 5, 7 композициялардың жанғыштығын жақсартатыны анықталды; бұл композициялардың жану жылдамдығы 0,05-0,13 мм/с құрайды.

Дикумил пероксидін, эпоксидті шайырды, эпоксидтенген каучукты, ПЭПА қатайтқышты қосымша енгізу 8-композицияның жануын тудырады және ол толығымен жанып кетеді.

Динитрилазобисизомайлы қышқылды полимерлеудің бастамашысы (ДАК) СКН-26 бутадиең-нитрилді каучуктың нитрилді топтары бойынша өзара әрекеттесу реакциясына толық қатыспайды, сондықтан жануды қолдайды және ол 2 құрамы да толығымен күйіп кетеді.

Тефлон (политетрафторэтилен) изопрен және стирол-бутадиеңді резеңке қоспасы негізінде жану жылдамдығын екі есе, 0,25 мм/с-тен 0,14 мм/с дейін төмендетуге көмектеседі (3 және 4 құрамдар). Айта кету керек, тефлонның оттегі индексі 95% құрайды. Жанудан кейін 4-композиция жоғары, серпімді қасиеттерді сақтайды: кері серпімділік - 70%, Шор А қаттылығы - 58 шарт. Бірлік.

### **Қорытынды**

1. Галоген және фосфоры бар қоспалар жанған резеңкелердің бетінде ұсақ кеуекті, берік карбонизацияланған қалдықтың пайда болуына ықпал ететіні анықталды.

2. Тежегіш қоспалары бар ПЭФ-3А эпоксиданды резеңке негізіндегі полимерлі композициялық материалдардың баяу жанатын құрамы әзірленді, композицияның оттегі индексі 28,5% құрайды.

3. Сұйық каучуктарға негізделген композициялардағы әртүрлі полимерлі байланыстырғыштардың модификациялық әсері көрсетілген және оларды спорттық және гидроқшаулағыш жабындар ретінде пайдалану мүмкіндігі анықталған. Тефлонды бар резеңке 70% серпімділігі бар және Шор қаттылығы А 58 шартты бірл. спорттық жабындар ретінде қолданылуы мүмкін.

### **Пайдаланылған әдебиеттер**

1. Миркамилов Т.М., Мухамедғалиев Б.А., Тилляев Р.А. Некоторые возможности снижения остаточного напряжения в эпоксиполимерах // Пластмассы. 2000. № 6. - С. 41-42.

2. RozyckaD., StechmanM. Opozniaczepaleniatworzywsztucznych, kauczukowigumy. Stan aktualnyiperspektywrozwoju // Chemik. - 1999. - 52, 7. - С. 162, 167-172.

3. АбдикаримовМ.Н., Абдыкадырова З.Д., КусаиноваА.Ш. Армированные мастичные

кровельные материалы на основе некондиционных отходов производства и исследование их эксплуатационных свойств // Тезисы докладов в сборнике научно-технологической конференции "Рациональное использование отходов производства с применением экологически чистых технологий в текстильной и кожевенно-обувной отраслях легкой промышленности" Джамбул, 4-6 июня, 1990. - С.69-70.

4. Абдикаримов М.Н., Махмутова К.К. Разработка и исследование кровельных материалов с добавками отходов производства // Ж. "Легкая промышленность Казахстана". 1996. №4. - С.22-24.

5. Абдикаримов М.Н., Кусаинова А.Ш., Махмутова К.К., Садчиков И.Я. Термомеханические исследования кровельных материалов и клеящих мастик // Ж. "Легкая промышленность Казахстана", 1995. №4. - С. 40-47.

6. Емельянов Ю.В., Шаболдин В.П., Кузнецов Ю.Н., Москвин Н.П., Васильева Л.М., Романова Т.А., Быковская Н.А. Состав для лакокрасочного покрытия // Патент на изобретение RUS 2203295 26.12.2000.

7. Иванов В.В., Емельянов Ю.В., Шаболдин В.П. Состав грунтовочного покрытия для защиты металлоконструкций от коррозии // Патент на изобретение RUS 2187524 11.03.2001.

8. Емельянов Ю.В., Зайцева З.М., Шаболдин В.П. Состав для покрытия // Патент на изобретение RUS 2059675.

9. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С. Композиция для покрытий // Патент на изобретение RUS 2255100 22.12.2003.

10. Парфенов Н.Н., Борзина М.И., Первицкая Г.В., Сорочкин Ю.Б., Марченко А.В., Попов А.Б. композиция, включающая бутадиеннитрильный карбоксилированный каучук // Патент на изобретение RUS 2048490. 1995.

11. Емельянов Ю.В., Шаболдин В.П., Баталов В.Г., Астанин С.П. Состав для защитного покрытия // патент на изобретение RUS 2156784 22.01.1999.

12. Чалых А.Е., Жаворонок Е.С., Кочнова З.А. Взаимодействие карбоксилсодержащего нитрильного каучука и эпоксидного олигомера // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2010. Т. 52. № 5. С. 880-887.

13. Мельникова Н.Л., Коновалов В.Н. Композиция для огнепреградительного материала // Патент на изобретение RUS 2219203 18.03.2002.

14. Гусев Ю.К., Яковенко Э.И., Сигов О.В., Миронова Е.Ф., Кондратьев А.Н., Сафонова В.П., Маков С.А., Гринев В.Г., Солодухин В.А. Термопластичная резиновая композиция // Патент на изобретение RUS 2111985. 1998.

15. Гусев Ю.К., Яковенко Э.И., Сигов О.В., Миронова Е.Ф., Кондратьев А.Н. Способ получения термопластичной резиновой композиции // Патент на изобретение RUS 2113445. 1998.

16. Харин А.А., Тростянская Е.Б., Шадчина З.М., Окороков В.В., Резниченко Г.М. Полимерная фрикционная композиция // Патент на изобретение RUS 2016001.

17. Каблов Е.Н., Солнцев С.С., Лукина Н.Ф., Иванова Р.И., Тюменева Т.Ю., Васильченко О.Л., Шаромова Э.И. Клеевая композиция // Патент на изобретение RUS 2296789 09.02.2006.

18. Каблов Е.Н., Лукина Н.Ф., Тюменева Т.Ю., Шаромова Э.И., Когтенков А.С., Савосина И.Ю. Клеевая композиция // Патент на изобретение RUS 2471842 11.05.2011.

19. Чалых А.Е., Жаворонок Е.С., Кочнова З.А., Киселев М.Р. Структурообразование в бинарных смесях карбоксилсодержащий каучук □ эпоксидный олигомер // Химическая физика. 2009. Т. 28. №6. С. 91-96.

## КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬФУМАРТА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

М.Ж. Буркеев, А.Н. Болатбай, Ұ.Б. Толеуов, С.Ж. Давренбеков

Карагандинский университет им. Е.А.Букетова, г. Караганда, Казахстан

(\*Corresponding author: [abylai\\_bolatbai@mail.ru](mailto:abylai_bolatbai@mail.ru))

Одними из наиболее быстро развивающихся методов исследования физико-химических и химических превращений в веществе является термический анализ. Методы термического анализа нашли самое широкое распространение в научных исследованиях и интерес к ним неуклонно растет, что обусловлено быстротой получения информации [1, 2]. Термический анализ так же широко применяется при исследовании высокомолекулярных соединений и является чрезвычайно ценным инструментом при изучении их термической стабильности [3, 4]. Одними из малоизученных и представляющий практический интерес в качестве объектов исследования являются ненасыщенные полиэфирные смолы. Растворы ненасыщенных полиэфирных смол в мономерах обладают повышенной вязкостью, а наличие ненасыщенных малеанатных или фумаратных групп делает их способными к вступлению в реакции сополимеризации с виниловыми мономерами. Вместе с тем до проведенных нами исследований [5-7] отсутствовали сведения о сополимеризации ненасыщенных полиэфирных смол с гидрофильными мономерами, которые были испытаны в качестве влагосорбентов и матриц-основ для создания металлполимерных комплексов. В литературе имеются данные по исследованию термической устойчивости сополимеров ненасыщенных полиэфирных смол с гидрофобными мономерами в широком интервале температур [8]. Результаты термогравиметрического анализа показали, что данные сополимеры термоустойчивы до 250-300°C, после которого наступает термическая деградация, которая протекает в несколько этапов [9]. В настоящей работе проведен термический анализ сополимеров полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой в инертной среде, при различных скоростях нагрева. Экспериментальные данные, обработанные изоконверсионными методами Киссинджера-Акахира-Сануза и Фридмана, позволили рассчитать энергию активации основного этапа разложения. По результатам расчетов можно увидеть, что значения, найденные данными методами, не сильно зависят от конверсии. Метод Ахара-Бриндли-Шарпа был применен для определения параметров компенсации. Далее используя эффект компенсации, были найдены инвариантные кинетические параметры процесса разложения. Для нахождения модели реакции, построена экспериментальная кривая в сопоставлении с теоретическими. Таким образом изученные в работе методы позволили определить полный набор кинетических параметров термического разложения сополимеров полиэтиленгликольфумарта с акриловой кислотой.

### Список литературы

1. Vyazovkin S, Burnham AK, Criado JM, Perez-Maqueda LA, Popescu C, Sbirrazzuoli N (2011) ICTAC Kinetic Committee recommendation for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta* 520:1-19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.
2. Kandelbauer A, Tondi G, Zaska O C, Goodman S H, In *Handbook of Thermoset Plastics*, 3rd ed. Goodman S H, Dodiuk-Kenig H, (2014) William Andrew: San Diego. CA. 6:111
3. Tang Au-Chin, Yao Kuo-Sui (1959) *J Polymer Sci.* 35:219-233. <https://doi.org/10.1002/pol.1959.1203512818>.
4. S. Vyazovkin, *The handbook of thermal analysis and calorimetry*, in: M.E. Brown, P.K. Gallagher (Eds.), *Recent Advances, Techniques and Applications*, vol. 5, Elsevier, 2008, pp. 503 – 538.

5. Burkeev MZ, Tazhbaev EM, Burkeeva GK. et al. (2013) Effect of External Factors on the Swelling of Hydrogels Dased on Poly(ethylene glycol) Maleate with Some vinyl Monomers. Russ. J. Appl. Chem. 86:63–68

6. Burkeev MZ, Tazhbaev EM, Kovaleva AK., Burkeeva GK, et al. (2015) Nanocatalytic systems based on poly(ethylene glycol maleate)-acrylamide copolymers. Russ. J. Appl. Chem. 88:314-319. <https://doi.org/10.1134/S1070427215020202>.

7. Burkeev MZ, Kudaibergen GK, Burkeeva GK, and et.al. (2018) New Polyampholyte polymers based on polypropylene glycol fumarate with acrylic acid and dimethylaminoethyl methacrylate. Russ. J. Appl. Chem. 91:1145–1152

8. Ewa KW (2003) Kinetics of thermal decomposition of unsaturated polyester resins with reduced flammability. Wiley Periodicals, Inc. J. Appl. Polym. Sci. 88: 2851–2857. <https://doi.org/10.1002/app.11723>

9. Vinogradova SV, Korstak VV, Ulchitski VI (1968) Thermal stability of unsaturated polyesters and copolymers based on them. Thermal stability of unsaturated polyesters. 7:1757-1764. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(68\)90368-7](https://doi.org/10.1016/0032-3950(68)90368-7).

## СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИММОБИЛИЗАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

М.Ж. Буркеев, Е.М. Тажбаев, М.С. Жүнісова\*, С.Р. Шибаета, А.Т. Кажмуратова

*Казахстанский университет им. Е.А. Букетова,  
Казахстан, 100026, Караганда, ул. Университетская, 28  
(\*Corresponding author: meruert\_zhunisova@mail.ru)*

В настоящее время в области высокомолекулярных соединений при поиске материалов с полифункциональными свойствами интерес ученых не перестают привлекать ненасыщенные полиэфирные смолы, которые представляют из себя термореактивные полимеры, нашедшие применение в производстве в качестве конструкционных материалов [1]. Известно, что ненасыщенные полиэфирные вступая в реакцию сополимеризации с виниловыми мономерами, образуют твердые, нерастворимые, сшитые сополимеры с хаотичным расположением сетки. Традиционным методом получения данных сополимеров является радикальная сомополимеризация, исключающая возможность получения новых материалов с заданными свойствами [2].

В связи с этим значительный интерес представляет контролируемая радикальная полимеризация, протекающая в условиях обратимой передачи цепи по механизму присоединения-фрагментации (Reversible addition-fragmentation chain transfer), позволяющая синтезировать сетчатые и разветвленные сополимеры [3]. Увеличение концентрации RAFT-агента влияет на плотность сетчатой структуры и выход продуктов [4].

С этих позиций значительный интерес представляет использование RAFT-сополимеризации и получение полимерной матрицы с необходимыми свойствами для иммобилизации металлов нанометрических размеров, что является инновационным. Многие катализаторы, используемые в промышленности, не обладают стабильно высокой каталитической активностью, механической прочностью, устойчивостью к действию каталитических ядов, длительным сроком службы, требуемыми гидродинамическими характеристиками, к тому же являются дорогостоящими.

Серьезным недостатком является недостаточно большая площадь поверхности катализаторов. Решение проблемы заключается в диспергировании наночастиц металла в объеме полимерного геля, что особенно актуально для процессов каталитического или электрохимического восстановления, а также электрокаталитического гидрирования [5].

Перспективными полимерными матрицами для иммобилизации наночастиц металлов являются нано-, микро- и макропористые гидрогели неионного, анионного, катионного и амфотерного характера [6]. Пространственно сшитые макромолекулы, содержащие функциональные группы различной природы могут изменять размеры, форму и морфологию в зависимости от внешних факторов, в число которых входят температура, pH среды, ионная сила раствора, смесь водноорганических растворителей. Это, в свою очередь, позволяет тонко регулировать структуру и свойства иммобилизованных в матрицу гидрогелей наночастиц и контролировать их архитектуру. Кроме того, матрица гидрогеля может служить своего рода «микрореактором», с помощью которого удастся осуществить обменные, окислительно-восстановительные, каталитические и другие типы реакций [7].

Полученные таким образом металл-полимерные комплексы имеют перспективу к использованию в качестве катализатора с применением метода электрокаталитического гидрирования, при комнатной температуре и атмосферном давлении с генерированием водорода электрическим током [8].

### **Список литературы**

1. Burkeev, M. Zh., Kudaibergen, G. K., et al. New Polyampholyte Polymers Based on Polypropylene Glycol Fumarate with Acrylic Acid and Dimethylaminoethyl Methacrylate// Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. -Vol. 91. -№.7. -1145-1152 pp. DOI: 10.1134/S1070427218070121
2. Burkeev M.Z. Zhumanazarova, G.M., Tazhbayev, E.M., & Kudaibergen, G.K., et al. (2020). Poly(propylene fumarate phthalate) and acrylic acid radical copolymerization constants and parameters. Bulletin of the university of karaganda-chemistry, 97(4), 68-74. <https://doi:10.31489/2020Ch1/68-74>
3. Chiefari J., Chong Y.K., Ercole F., Kristina J., Jeffery J., Le T.P.T., Mayadunne R.T.A., Majis G.F., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process // Macromolecules, 1998. – Vol. 31. – p.5559-5562.
4. Burkeev, M.Zh., Zhunissova, M.S., Tazhbayev, Y.M., & Fomin, V.N., et al. (2022). Influence of RAFT Agent on the Mechanism of Copolymerization of Polypropylene Glycol Maleinate with Acrylic Acid. Polymers,14(9) <https://doi.org/10.3390/polym14091884>
5. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимер-ные гибридные наноккомпозиты. М.: Наука, 2015. 494 с.
6. Nicolais L., Carotenuto G. Metal-polymer nanocomposites. – Weinheim: Wiley: VCH Verlag GmbH & Co, 2004. – 320 p.
7. Peponi L., Arrieta M.P., Mujica-Garcia A., López. Smart polymers // In book: Modification of Polymer Properties. – Norwich: William Andrew, 2017. – P. 131-154.
8. Nam T. S. Phan, Matthew Van Der Sluys, Christopher W.Jones On the Nature of the Active Species in Palladium Catalyzed Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura Couplings - Homogeneous or Heterogeneous Catalysis, A Critical Review // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2006. – Vol. 348. – P. 609-679.



## ПРИДАНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМ ТЕКСТИЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Г.Ж. Джаманбаева\*, Б.Р. Таусарова

Казахстан, Алматы, Алматинский Технологический Университет

(\*Corresponding author: g.jamanbayeva@gmail.com)

В настоящее время находят широкое применение текстильные материалы с функциональными свойствами, обеспечивающие защиту человека от вредных веществ. Одним из перспективных направлений является создание текстильных материалов, обладающих огнезащитными и антимикробными свойствами.

В современных условиях активно развиваются исследования по совершенствованию приемов модификации целлюлозных материалов для создания широкого ассортимента новых, высококачественных материалов с полифункциональными свойствами как огнезащитные и антибактериальные [1-6]. Проблема придания огнезащитных свойств текстильным материалам различной природы и назначения в последние годы приобретает все большую актуальность. Это обусловлено тем, что они являются серьезным источником опасности во время пожаров, легко воспламеняется, способствует распространению пламени и при горении выделяют большое количество дыма и газов. Пожары с высоким уровнем выбросов дыма и токсичных газов являются источником серьезного вреда для людей и окружающей среды, и приводят к серьезным экологическим последствиям. Текстильные материалы имеют широкую область применения: как военная, пожарная и промышленная защитная одежда, в быту, технике, общественных зданиях, на транспорте и как специальные защитные средства. Они используются в качестве штор, драпировок, занавесей, материалов при изготовлении мягкой мебели, спальных принадлежностей, а также компонентов внутри транспортных средств, включая встроенные подушки и спинки. Материалы с антимикробными свойствами используются для изготовления одежды, белья, перевязочных средств, санитарно-гигиенических изделий, эффективны в качестве защитных средств против инфекций. В настоящее время в области текстильных материалов с огнезащитными свойствами достигнуты определенные успехи.

Золь-гель технология в настоящее время является перспективным методом получения покрытий с воспроизводимой, контролируемой и упорядоченной структурой. Используя золь-гель процесс можно получать наночастицы, материалы с регулируемым размером пор, тонкие наноразмерные пленки, а также формировать неорганические, органические и органо-неорганические композиты, размер фаз которых находится в нанодиапазоне [7-9].

Поэтому исследования, посвященные разработке получения текстильных материалов со специальными свойствами методом золь-гель технологии, а также изучению свойств и наиболее эффективных областей применения указанных материалов имеет научное и практическое значение.

Целью данного исследования является получение целлюлозных материалов с огнезащитными и антимикробными свойствами с применением золь-гель технологии.

В качестве объектов исследования для огнезащитной и антимикробной отделки использовали хлопчатобумажную ткань: 100 % хлопок, артикула 430, водно-спиртовой раствор тетраэтоксисилана, калий фосфорнокислый, тиомочевина. Наночастицы оксида цинка (ZnO) получили гидролизом нитрата цинка ( $Zn(NO_3)_2$ ) в щелочной среде, регулируя значение pH. Обработку исходных материалов проводили трехстадийно: сначала образцы пропитывали в ванне водно-спиртовом растворе тетраэтоксисилана в течение 3 минут, отжим составил 90 % с последующей сушкой при 75 °C, далее данные образцы пропитывали водным раствором натрия фосфорнокислого и тиомочевины в течение 3 минут, с последующей сушкой при 75 °C, отжим составил также 90 %. Затем обработанная ткань подвергалась термообработке при 110, 130, 150 °C в течение 3 минут. На третьей стадии обработанную огнезащитным составом

образец пропитывали в солевом растворе нитрата цинка, далее перемешивали на магнитной мешалке в течение 2 часов, медленно каплями добавляя гидроксид аммония до образования белого осадка.

Обработанные данным составом образцы по сравнению с исходной тканью обладают показателями огнезащитных и антибактериальных свойств. Испытания огнезащитной эффективности разработанных составов проводились в соответствии с ГОСТ 3813-72, который устанавливает метод определения способности текстильных материалов (тканей, нетканых полотен) сопротивляться воспламенению, устойчивому горению, а также оценки их огнезащитных свойств. Перед испытаниями образцы конденсировали при температуре  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 2\%$  в течение 24 ч. Изменение огнезащитных свойств хлопчатобумажной ткани приведено в трех режимах термообработки: при 110, 130,  $150^\circ\text{C}$ , время обработки - 3 мин. Повышение концентрации дигидрофосфата калия приводит к повышению огнестойкости хлопчатобумажных материалов. Время самостоятельного горения обработанного хлопчатобумажного материала по сравнению с необработанным уменьшилось от 60 до 5с, длина обугленного участка от 210 до 116 мм. С увеличением концентрации огнезащитного состава и температуры термообработки физико-механические свойства материала не меняются. Разрывная нагрузка необработанного образца составляет 380Н, в то время у обработанных образцов колеблется от 321 до 376Н. Во время обработки огнезащитным составом наблюдалась изменение массы образцов от исходной массы (табл.1).

Таблица – 1 Изменение массы образцов после обработки огнезащитным составом.

Композиция	Масса необработанного образца ткани, г	Масса обработанного аппретом образца ткани, г	Привес, %
1	11,872	12,662	6,65
2	11,531	12,564	8,95
3	12,012	12,701	5,73
4	12,668	13,008	2,68
5	11,990	12,421	3,59

Показано, что композиции составов 1-3 обеспечивают максимальные значения привеса, что объясняется присутствием покрытия, высокой степенью фиксации дигидрофосфатом калия и тиомочевины.

Строение и размер наночастиц в большей степени зависит от концентрации оксида цинка. Для определения оптимальной концентрации проведены исследования с увеличением концентрации вещества. Исследования методом электронно-сканирующей микроскопии подтвердили наличие наноразмерных частиц в структуре материала по сравнению необработанным материалом (рис.1). В результате выявлено, что технология обеспечивает закрепление наночастиц оксида цинка на поверхности целлюлозной ткани.

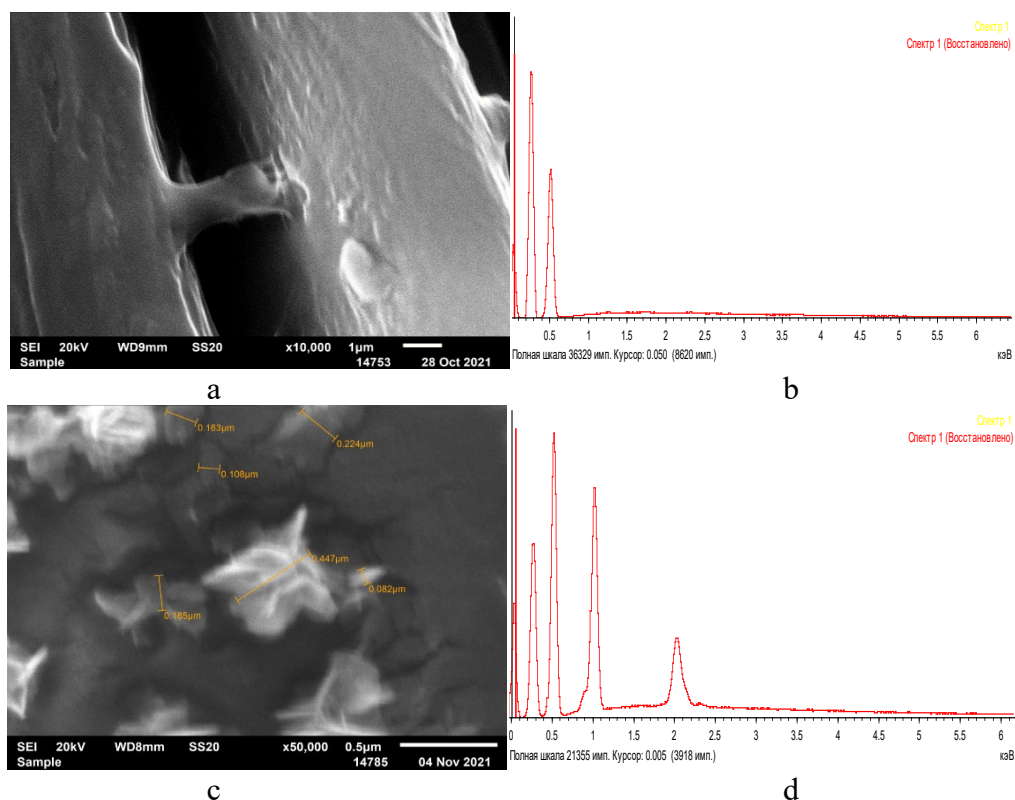


Рисунок 1. Электронно-микроскопические снимки исходного необработанного образца (a) модифицированной композицией (c), энергодисперсионный микроанализ(b, d) соответственно

Согласно электронно-сканирующей микроскопии и проведенному элементному микроанализу чистая хлопковая ткань содержит С – 55,64%, О – 44,01 %. После модификации на поверхности обработанной ткани образуются частицы: С-44,82%, О-43,02%, Р – 1,05%, S-0,06%, Zn-11,04%.

При исследовании антимикробных свойств была обнаружена антимикробная активность в отношении *Escherichiacoli* (*E.coli*) – диффузия препарата из носителя в агар вызвала подавление роста микроорганизмов, заметное по зонам просветления вокруг образцов ткани. Результаты исследований показали, что в контрольных образцов наблюдается высокий рост микроорганизмов, а в обработанных образцах растворами наночастиц оксида цинка рост микроорганизмов значительно снижается.

### Список литературы

1. Vasiljevic J., Zorko M. et al. Structural optimisation of a multifunctional water- and oil-repellent, antibacterial, and flame-retardant sol-gel coating on cellulose fibres // *Cellulose*, 2017, V. 24. P.1511–1528.
2. Zhang D., Williams B.L. Flame retardant and hydrophobic coatings on cotton fabrics via sol-gel and self-assembly techniques// *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, V. 505. P. 892-899.
3. Taussarova B.R., Abilkasova S.O. Flame-retardant modification of cellulose materials by n- and p-containing composites. *Fibre Chemistry*. 2017. V. 49. N 4. P.242-245.DOI: 10.1007/s10692-018-9876-4.
4. Ye. Takey, B.R. Taussarova Sol-gel composition on the basis of sodium silicate and ammonium polyphosphate for obtaining fire retardant cellulose textile materials // *Журнал «Химический журнал Казахстана»* -2018.- №4.-P.43-49.
5. Таусарова Б.Р. Такей Е. Золь-гель технология придания огнезащитных свойств

целлюлозным текстильным материалам. *Нано индустрия*. 2018. 80.№1 с.68-73.DOI: 10.22184/1993-8578.2018.80.1.68.73.

6. QinR., SongV., NiuM. etal. Construction of flame retardant coating on polyester fabric with ammonium polyphosphate and carbon microspheres //Polymer Degradation and Stability. 2020. V.171.109028.

7. Farooq, A., Patoary, M. K., Zhang, M., Mussana, H., Li, M., Naeem, M. A., ... & Liu, L. (2020). Cellulose from sources to nanocellulose and an overview of synthesis and properties of nanocellulose/zinc oxide nanocomposite materials. *International journal of biological macromolecules*, 154, 1050-1073. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.163>

8. Oun, A. A., Shankar, S., & Rhim, J. W. (2020). Multifunctional nanocellulose/metal and metal oxide nanoparticle hybrid nanomaterials. *Critical reviews in food science and nutrition*, 60(3), 435-460. <https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1536966>

9. Kalwar, K., & Shen, M. (2019). Electrospun cellulose acetate nanofibers and Au AgNPs for antimicrobial activity-A mini review. *Nanotechnology Reviews*, 8(1), 246-257. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2019-0023>

## **МҰНАЙБИТУМДЫ ЖЫНЫСТАРДЫҢ ИҚ-СПЕКТРЛЕРІ**

**Р.Х. Тұргумбаева, М.Н. Әбдікаримов**

*Қазақстан Республикасы, Алматы, Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті  
(ҚазҰПУ), rturgumbayeva@mail.ru*

**Аннотация.** Битум құрамды құмдардың органикалық бөлігі (БҚК) күрделі және өзгермелі құрамды химиялық шикізат болып табылады. Бұл шикізаттың физика-химиялық қасиеттері мен құрамы БҚК-ның кен орнына, органикалық бөліктің оқшаулау әдісіне, әдістемесіне және талдау жабдықтарына байланысты. Органикалық компонент – табиғи битум – мұнай дисперсті жүйе, оның дисперсті фазасы жоғары молекулалы компоненттер – шайырлар мен асфальтендермен түзіледі; дисперсті орта жеңілірек көмірсутектерден тұрады. Жылы-Ой кен орнының битумды жынысында вольфрам (V) оксидінің, біріншілік және қайталама спирттердің, эфирлердің іздері табылғаны анықталды. БСП-дан бөлінген табиғи битумның құрамында қаныққан көмірсутектер: сызықтық: n-гептан, n-декан және циклопарафиндер: 1-фенилдодекан, метилциклогексан, әр түрлі біріншілік және екіншілік спирттер, кетон және эфирлер болатыны анықталды.

**Түйін сөздер:** мұнайбитумдыжыныстар, табиғи битумдар, Сокслет аппаратымен экстракциялау, ИҚ-спектроскопия

### **Кіріспе**

Шектеулі және алмастырылмайтын мұнай және газ ресурстарын ескере отырып, сонымен қатар көптеген өндіруші аймақтарда мұнай қорының таусылуына байланысты ауыр, күкірті жоғары, алынуы қиын мұнай қорларының үлес салмағының айтарлықтай артуы, бұл олардың дамуының кеш кезеңге өтуі, көмірсутек шикізатының жаңа баламалы көздерін игеру қажет. Оларға, ең алдымен, табиғи битумның қорлары жатады, олар кейбір бағалаулар бойынша мұнайдың барланған қорларынан айтарлықтай асып түседі. Батыс Қазақстандағы тау жыныстарының жоғары битуммен қанығуы [1], шикізаттың айтарлықтай қоры, игеру үшін қолайлы жағдайлар, органикалық компоненттерді алудың салыстырмалы жеңілдігі және кен орындарының тұтынушыларға жақындығы мұнайлы-битумды жыныстардың жоғарылауын алдын ала анықтай алады. Ол тек жол құрылысына, ұялы бетон өндірісіне [2], сонымен қатар республиканың және жалпы еліміздің халық шаруашылығының химия, мұнай-химия, электр және басқа да салаларына арналған. Мақалада [3] мұнай-битумды таужыныстар мен оларды өңдеу өнімдерімен қаптаудың ғылыми негіздерін құру бойынша зерттеулердің нәтижелері берілген. Бұл жұмыста [4] Батыс Қазақстандағы Иманқара кен орнының мұнайлы-битумды тау жыныстарының үлгілері термиялық талдау арқылы әртүрлі реагенттер қатысуымен ультрадыбыстық өңдеуге дейін және одан кейін зерттелді. Мұнайлы Мола кен орнының мұнайлы-битумды жынысын асфальтбетон қоспаларының құрамында пайдалану мүмкіндігі көрсетілген. Оңтайлы тау жыныстары құрамы 28 және 47 % массанықұрайды, осы шарттарда дайындалған қоспалар стандарт талаптарына сәйкес келеді [5]. Мақалада [6] түсінік беріледі және табиғи битумның кен орындары, ауыр мұнай және оларды алу және өңдеу әдістері қарастырылады. Жол құрылысында табиғи битумды пайдаланудың келешегі де атап өтілген. [7] жылы мұнай-битумды жыныстар негізіндегі асфальтбетоннан жасалған жабындар қарастырылды. Жүргізілген тәжірибелер мұнай-битумды жыныстар негізіндегі асфальтбетонды жабындардың икемділігін, жеткілікті беріктігін, суға төзімділігін жоғарылататынын және негіздің біркелкі емес шөгуге крекингісіз төтеп бере алатынын көрсетті, бұл оларды биотоғандар үшін су өткізбейтін жабын ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Мұнай-битумды тау жыныстарының пиролиз өнімдерінің талдауы газ-сұйықтық хроматографиясы (жалынды ионизациялау детекторы) арқылы жүргізіліп, сұйық және қатты ыдырау өнімдері зерттелді. Пиролиз өнімдерінің құрамында негізінен мазут 370-500 және дизельдік отын 200-370 болатыны анықталды [8]. Мұнайлы-битумды жыныстармен

модификацияланған байланыстырғыш заттар мен оларды өңдеу өнімдері бойынша зерттеулердің нәтижелері қарастырылған [9]. Мұнай-битумды жыныстарды және оларды өңдеу өнімдерін әртүрлі қоспалармен ұнтақтау арқылы белсендірудің тиімді әдістері келтірілген.

Қоспа құрамына майлы-битумды жынысты енгізу арқылы жасушалық бетонның көлемді гидрофобизациясы жылудан қорғайтын қасиеттерді сақтайды, беріктік пен беріктікті қамтамасыз етеді, ісіктердегі химиялық байланысқан су мөлшерінің азаюына және кальций гидросиликаттарының ерігіштігінің төмендеуіне әкеледі, өнімдердің агрессивті орталарға төзімділігі [10]. Мақалада [11] Беке кен орнының (Қазақстан) мұнайлы-битумды жынысының құрамы зерттелді. Мұнайлы-битумды жыныстың органикалық бөлігін алу термиялық әдіспен жүргізілді. NBP органикалық бөлігінің массасы 9 %болды. Тау жынысының құрамын анықтау үшін элементтік және рентгендік фазалық талдау, инфрақызыл спектроскопия қолданылды. Беке және Мұнайлы Мола кен орындарының табиғи битумдарын термиялық крекингтің нәтижелері берілген. Беке кен орнындағы битумның крекингі сұйық өнімдердің фракциялық және құрамдас құрамының нашарлауына әкелетіні анықталды. Мұнайлы Мола битум крекингінің сұйық өнімдерінің сапасы шайырлы да, асфальтенді де компоненттердің бұзылуына байланысты жақсарады [12]. Келесі жұмыста [13] Сатыпалды кен орнындағы NBP оқшауланған органикалық фракциялары гидрооқшаулағыш битум алу технологиясын жасау үшін сынақтан өтті. Кезекті жұмыста [14] Қарасаз-Таспас кен орнының мұнайлы-битумды тау-жыныстарының (NBP) құрамдас бөліктерінің физика-химиялық қасиеттері мен химиялық табиғаты ИҚ-спектроскопиялық әдіспен зерттеліп, олардың сипаттамалық белгілері анықталды, белсенді функционалдық топтардың болуы анықталды, құрылды. Қарасаз-Таспас кен орнының мұнайлы-битумды жыныстары өзінің физика-химиялық сипаттамалары, шайырлар мен асфальтендердің құрылымдық-топтық құрамы және мұнай құрамдастарының қаныққан көмірсутектерінің жеке құрамы бойынша мұнайлы-битумдық жыныстар класына жататыны анықталды. Жүргізілген зерттеулер кешенді өңдеудің инновациялық схемаларын әзірлеудегі әлеуетті, сондай-ақ NBP пайдалану мүмкіндігін дұрыс бағалауға мүмкіндік береді. Тұтқырлығы жоғары майлар мен табиғи битумдар әлемнің көптеген бөліктерінде әртүрлі тереңдікте таралған, алайда олардың өнеркәсіптік жинақталуы шектеулі елдерде кездеседі: Канада, Венесуэла, ТМД, Мадагаскар, Албания, Тринидад, Румыния және т.б. [15–19]. Келесі жұмыста [20] полимер-битум композиттерін зерттеу үшін спектрлік талдауды қолданудың негізгі артықшылықтары мен кемшіліктері көрсетілген.

### **Тәжірибе**

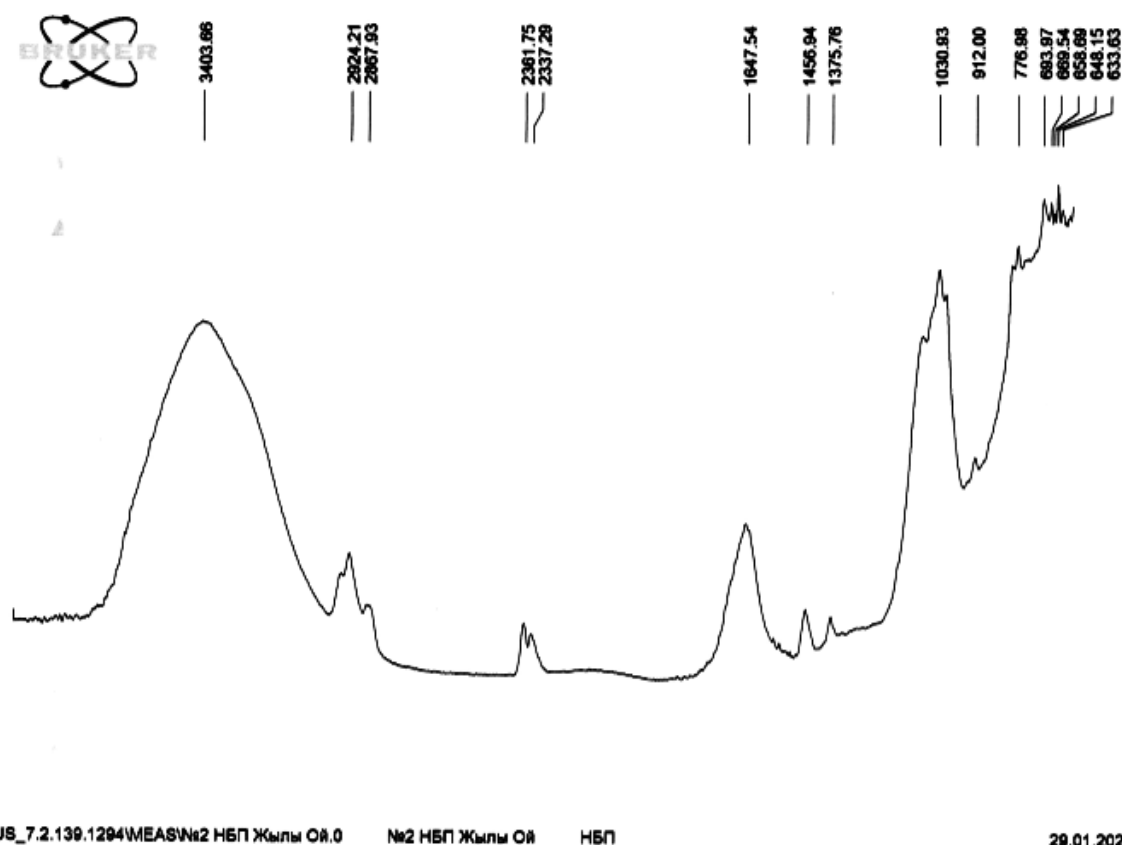
Зерттелді: Атырау облысының Жылы-Ой кен орнындағы мұнайлы-битумды жыныстың (NBP) №1 сынамасы және №2 сынамасы – еріткіште Soxhlet аппаратымен ыстық экстракция арқылы бөлінген табиғи битум: спирт-бензол қоспасы (спирт) : бензол қатынасы 1:4).

### **ИҚ-спектроскопиясы**

Мұнай-битум жыныстарын полимерлі байланыстырғыштармен араластыру процестері туралы ақпарат алу үшін сәйкес үлгілердің инфрақызыл спектроскопиялық зерттеулері жүргізілді. 400-4000 см<sup>-1</sup> абсорбция жолақтары диапазонында жоғары сезімталдықпен «BRUKER» фирмасының автоматты екі сәулелі UR-20 спектрометрінде битумдық, OBR және полимерлі композицияларының ИҚ жұту спектрлері алынды.

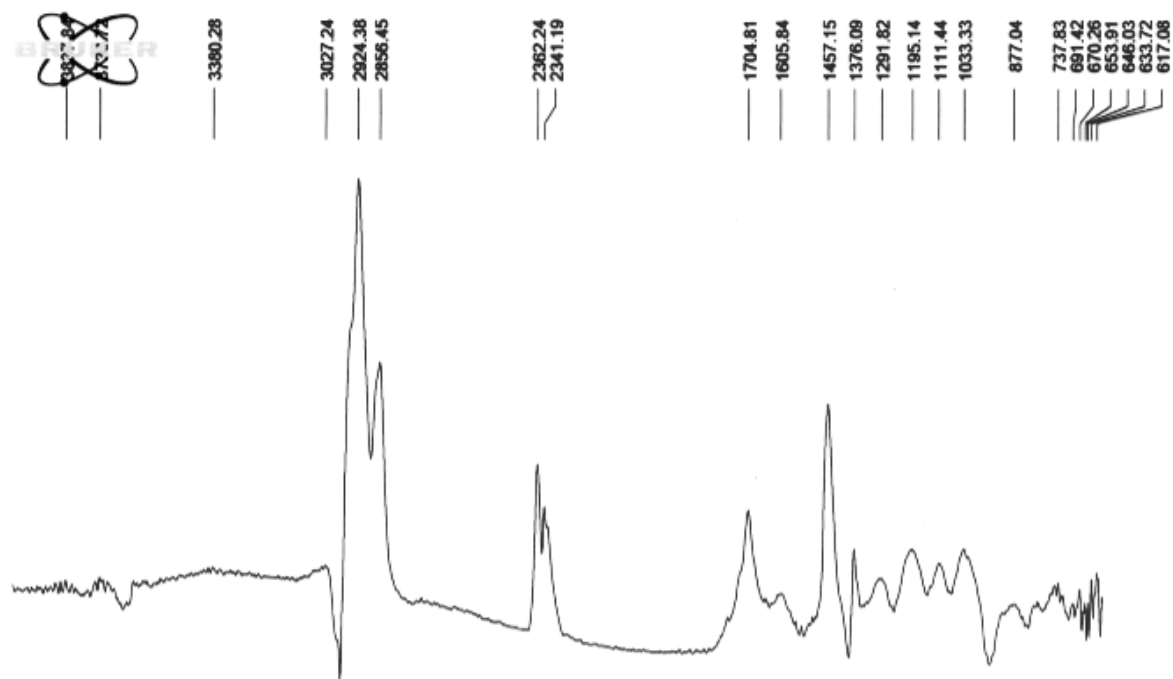
### **Нәтижелер мен талдамалар.**

1-суретте Жылы-Ой аймағының мұнайлы-битумды жынысының (НБП) №1 үлгісінің ИҚ-спектрлері көрсетілген. Жұтылу жолағындағы №1 үлгі үшін ИҚ шындары (б.б.): ені және биіктігі 3403,66 см<sup>-1</sup>, 2924,21 см<sup>-1</sup> кішкентай, 2867,93 см<sup>-1</sup> шағын, 2361,75 см<sup>-1</sup> өте кішкентай, 2337,29 см<sup>-1</sup> өте кішкентай, 1647 см<sup>-1</sup> орта қанықпаған байланыстарды сипаттайды, 1456,94 см<sup>-1</sup> ұсақ, 1375,76 см<sup>-1</sup> метил топтарының иілу тербелістерін сипаттайды, 1030,93 см<sup>-1</sup> жоғары, 912,00 см<sup>-1</sup> орта, 776,98, 693,95, 646,3, 696,3, 696,3, - .



1-сурет– Жылы-Ой кенорныныңмұнайлы-битумдыжыныстарының ИҚ-спектрлері

2-суретте Жылы-Ой мұнай битуминозды тау жынысынан (NBP) аппаратта ыстық экстракция арқылы бөлінген табиғи битумның №2 үлгісінің ИҚ-спектрлері көрсетілген. № 2 үлгі үшін ИҚ-спектрлерінің шыңдары – Soxhlet аппаратымен экстракциялау арқылы бөлінген табиғи битум: 3837,84  $\text{см}^{-1}$ , 3733,72  $\text{см}^{-1}$ , 3380,28  $\text{см}^{-1}$ , 3027,24  $\text{см}^{-1}$ , 2924,38  $\text{см}^{-1}$ , өте жоғары және бай. 2856,45  $\text{см}^{-1}$  биіктік, 2362,24  $\text{см}^{-1}$  орта, 2341,19  $\text{см}^{-1}$  орта, 1704,81  $\text{см}^{-1}$  орташадан төмен, 1605,84  $\text{см}^{-1}$ , 1457,15  $\text{см}^{-1}$  орташа мәннен жоғары, 1376,09  $\text{см}^{-1}$  кіші шың, иілу сипаты, метил топтарының тербелісін, 1291,82  $\text{см}^{-1}$  тотығу әсерінің өлшемін анықтайды, 1195,14  $\text{см}^{-1}$ , 1111,44  $\text{см}^{-1}$ , 1033,33  $\text{см}^{-1}$ , 877,04  $\text{см}^{-1}$ , 737,83  $\text{см}^{-1}$  алмастырылған ароматты қосылысты сипаттайды 6 см 2-14 см. , 670,26  $\text{см}^{-1}$ , 653,91  $\text{см}^{-1}$ , 646,03  $\text{см}^{-1}$ , 617,08  $\text{см}^{-1}$ .



С:\ОРУС\_7.2.139.1294\MEAS\№4 Битум Жылы Ой в аппарате Сохслета.0 №4 Битум Жылы Ой в аппарате Сохслета НБП 29.01.2020

2-сурет – ИҚ спектрлері: Жылы-Ой кенорныныңмұнайлы-битумдыжыныстарынан Soxhlet аппаратындаыстық экстракция арқылыбөлінгентабиғи битум

Бәрімізге белгілі [21, 22] қарқындылығы күшті және кең ж.ж. 3403,64 (1 үлгі - Жылы-Ой НБП) және 3380,28 см-1 әлсіз (2 үлгі – оқшауланған табиғи битум) -ОН және -NH байланыстарының созылу тербелістеріне де жатуы мүмкін. Спирттердің, қышқылдардың, альдегидтердің, кетондардың және қанықпаған күрделі эфирлердің -ОН топтары басым болатыны көрсетілген. Мысалы, Үлгі №1 -NBPЖылы-Ой пиррол, трифенилметанол, метанол, поливинилспирті, 1,5-пентандиол, 1,3-бутандиол, тетрагидрофурфурилспирті, этанол, тетрафенил-1,2-этандиол, 1,10 бар - декандиол, этиленгликоль монометилэфірі, 1-пропанол, хлорамфеникол. Үлгі №2 – оқшауланған табиғи битумның құрамында: 1-деканол, 2-метилциклогексанол, амилформат, 1,2-бутандиол, 1-докозанол  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ , 5-нонанол, 3-гексанол, 1,5-пентандиол, 1 -октанол, 2-октанол, дициклогексилкетон, 1-деканол, 4-метокси-1-бутанол, 4-метилциклогексанол, циклодеканол, 1-бутанол, 1-пропанол. Мұнайлы Жылы-Ой тау жынысында (№ 1 үлгі) құрамында азот бар қосылыстардың, мысалы, бензолсульфаниламид пен табиғибитумдыдигексилламинніңболуынжоққашығаруғаболмайды, бірақ олардың мөлшері мардымсыз, сондықтан негізгі болып табылатын аймақтар осы қосылыстардың жоғары концентрациясы бар компоненттердің неғұрлым қарқынды сіңуімен блокталады.

1 және 2-кестелерде Жылы-Ой кен орнының мұнайлы-битумды жынысының (NBP) №1 сынамасының және сәйкесінше №2 сынаманың – осы ҰБП-дан оқшауланған табиғи битумның сапалық құрамдары көрсетілген.



1-кесте – Жылы-Ой кен орнының мұнайлы-битумды жынысының (NBP) құрамы.

Спектрдің атауы: №1 үлгі – Жылы-Ой кен орнының ҰБП. Үлгі атауы: Жылы-Ой кен орнының ҰБП; Үлгі түрі: NBP - мұнай-битумды жыныс

1. Ең жоғарғы іздеу				
Толқын саны				
3403.658535	есеп беру			
2924.209911	есеп беру			
2867.932636	есеп беру			
2361.745817	есеп беру			
2337.290897	есеп беру			
1647.541853	есеп беру			
1456.937097	есеп беру			
1375.763574	есеп беру			
1030.932961	есеп беру			
911.997106	есеп беру			
776.982028	есеп беру			
693.969972	есеп беру			
669.540950	есеп беру			
658.692685	есеп беру			
648.154962	есеп беру			
633.629629	есеп беру			
2. Іздеу				
Сәйкестіктер саны	Сәйкестіктер сапасы	Зат атауы	Реттік нөмір	Библиограф. индекс
1	470	Гидроксидкальция	35	1
2	435	Фурфурилспирті	16	2
3	434	2-пропин-1-ол	98	2
4	429	Тиофенилэтанол	184	2

5	422	1-фенилэтанол	47	2
6	408	Глицерин	106	2
7	401	Бензгидрол	314	2
8	390	Қорғасыноксиді (II, IV)	41	1
9	375	Этиленгликоль	35	2
10	373	Хлорид барий дегидраты	10	1
11	368	D (+) - Манноза	81	1
12	368	Пиррол	128	2
13	367	Ртут хлориді(II)	40	1
14	365	Трифенилметанол	241	2
15	362	Метанол	118	2
16	359	Поливинилспирті	348	2
17	353	1,5-Пентандиол	165	2
18	351	1,3-Бутандиол	129	2
19	348	Тетрагидрофурфурилспирті	6	2
20	340	Бензолсульфонамид	166	2
21	337	Этанол	86	2
22	335	Тиомочевина	186	1
23	334	Морфий	72	2
24	331	Тетрафенил-1,2-этандиол	227	2
25	329	1,10-Декандиол	324	2
26	328	2,4-Пентадиол	164	2
27	327	Вольфрам оксиді (VI)	28	1
28	326	Этиленгликольмонометил эфирі	11	2
29	322	1-пропанол	107	2
30	321	Хлорамфеникол	70	2

2-кесте – Спектрдің атауы: Жылы-Ой кен орнының мұнайлы-битумды жынысынан Сокслет аппаратында ыстық экстракция арқылы бөлінген табиғи битум, 0; Үлгі түрі: табиғи битум.

1. Ең жоғарғы іздеу	
Толқын саны	
3837.844251	есеп беру
3733.721550	есеп беру
3380.281685	есеп беру
3027.236296	есеп беру
2924.383900	есеп беру
2856.452691	есеп беру
2362.243532	есеп беру
2341.186215	есеп беру
1704.808321	есеп беру
1605.838528	есеп беру
1457.153464	есеп беру
1376.093658	есеп беру
1291.816123	есеп беру
1195.141614	есеп беру
1111.443962	есеп беру
1033.329247	есеп беру
877.041662	есеп беру
737.828494	есеп беру
691.416885	есеп беру
670.259742	есеп беру
653.911179	есеп беру
646.034138	есеп беру
633.719802	есеп беру
617.076472	есеп беру

2. Издеу				
Сэйкестік саны	Сэйкестіктер сапасы	Зат атауы	Реттік нөмір	Библиограф. индекс
1	652	Вазелин 8401	272	2
2	649	HostalenGM 6255	332	2
3	629	Циклооктан	265	2
4	626	1-Деканол	325	2
5	625	Дигексиламин	202	2
6	611	Н-Декан	326	2
7	610	2-Метилциклогексано́л	206	1
8	610	1-Фенилдодекан	327	2
9	600	1,10-Дихлордекан	277	2
10	599	Амил-формиат	209	1
11	599	1,2-Бутандиол	228	1
12	598	Диэтилртуть	134	2
13	597	Қалайыдиоксиді	245	2
14	595	1-Докозано́л: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{OH}$	233	2
15	595	Цис-циклооктен	267	2
16	591	Метилциклогексан	121	1
17	590	5- Нонано́л	231	1
18	588	3-Гексано́л	245	1
19	587	1,5-Пентадиол	199	1
20	582	1-Октано́л	79	1
21	582	Диметилсульфоксид	211	1
22	578	Н-гептан	95	1
23	578	Дициклогексилкетон	313	2

24	577	2-октанол	244	1
25	575	1-Деканол	117	1
26	575	4-метокси-1-бутанол	202	1
27	574	4-Метилциклогексанол	48	2
28	573	Циклододеканол	130	1
29	573	1-Бутанол	179	1
30	573	1-Пропанол	188	1

Спектрлердің жоғары жиілікті аймағындағы тұрақтыға, бірақ интенсивтілігі төмен жұтылу жолағына назар аударылады. 3027,24 см<sup>-1</sup>, әдетте ароматы қосылыстардың СН созылу тербелісіне жатады [23].

Осы эпинафтидтердің ИҚ-спектрлерінің жоғары жиілікті аймағындағы сіңіру жолағын салыстыру кезінде: мұнайбитумдық таужынысының (NBP) №1 сынамасы Жылы-Ой және №2 сынамасы – Soxhlet аппаратымен ыстық экстракция арқылы оқшауланған табиғи битум, негізгі орынды шағын ж.ж. алады деген қорытынды шығады. 2924,21 және 2867,93 см<sup>-1</sup> (№1 үлгі) және қарқынды оғары р.р. 2924,38 және 2856,45 см<sup>-1</sup> (№2 үлгі), метилен —  $\nu(\text{CH}_2)$  және терминалдык метил —  $\nu(\text{CH}_3)$ -топтарының созылу тербелісіне байланысты, негізінен циклоалкандармен алифаттық гетероқосылыстарға байланысты [1]. Барлық спектрлерде жұтылу жолақтары 2924,21-2867,93 см<sup>-1</sup> (үлгі №1) және сәйкесінше 2924,38-2856,45 см<sup>-1</sup> (№2 үлгі) (С–Н байланысының созылу тербелістері аймағында метил және метилен топтарында кездеседі). 1456,94 және 1375,76 см<sup>-1</sup> (үлгі №1) және тиісінше 1457,15 және 1376,09 см<sup>-1</sup> (үлгі №2) және қаныққан парафиндік құрылымдар (С–Н иілу тербелістері) жолақтарымен үйлесімде болуын растайды. Мысалы, №2 үлгіде 2-метилциклогексанол, дициклогексилкетон, 4-метилциклогексанол, циклододеканол бар.

Оқшауланған табиғи битумдағы (№2 үлгі) 1033,33 см<sup>-1</sup> және 1704,81 см<sup>-1</sup> абсорбциялық жолақтардың қосындысы гетероқұрылымдарда құрамында оттегі бар қосылыстар басым болатынын көрсетеді: 1-деканол, 2-метилциклогексанол, амилформаты, 2- бутандиол, калийдиоксиді, 1-докозанол, 5-нонанол, 3-гексанол, 1,5-пентандиол, 1-октанол, дициклогексилкетон, 2-октанол, 1-деканол, 4-метокси-1-деканол, 4-метокси-1-4-бутанолметол, циклододеканол, 1-бутанол, 1-пропанол.

Жоғарғы ж.ж. 1030,93 см<sup>-1</sup> айтарлықтай қызығушылық тудырады және алифаттық эфирлердің -С-О-С- байланысын сипаттай алады [1], мысалы, №1 үлгіде этиленгликоль монометилэфірінің созылу (спирт) -О-С-С- эфирлерінің бастапқы спирттерінің тербелісі бар [1], сонымен қатар [22] –S=O RSO<sub>3</sub>H, RSO<sub>3</sub> – сульфондар, сульфоксидтер, сульфонқышқылдары [24] және бензол сульфанил амид сияқты құрылымдардағы созылатын тербеліс №1 үлгіде бар. №2 үлгі төменгі ж.ж. 1033,33 см<sup>-1</sup> сипатталады.

Оқшауланған табиғи битумда (№2 үлгі) 1704,81 см<sup>-1</sup> аймағында қарқынды сіңіру өз алдына құрамында С=О топтары бар қосылыстардың үлкен тобын сипаттай алады: қаныққан альдегидтер, кетондар, алифатты эфирлер және т.б. [1]. Мысалы, №1 үлгіде дициклогексилкетон және №1 үлгіде этиленгликоль монометилэфірі бар. 1605,84 см<sup>-1</sup> жұтылу жолағындағы №2 үлгідегі сіңіру жолақтарының төмен қарқындылығы хошиісті құрылымдардың, мысалы, 2-метилциклогексанол, 4-метилциклогексанол немесе циклододеканол немесе дициклогексилкетонның битумында өте төмен екенін көрсетеді [1] Зерттеушілер әдетте бұл сіңіру жолағын бензол сақинасының С-С тербелістеріне жатқызады

және оны ароматы көмірсутектердің аналитикалық қасиеті деп санайды. 737,83 см<sup>-1</sup> абсорбция жолағы алмастырылған ароматы қосылысты сипаттайды, мысалы, 4-метилциклогексанол немесе циклодеканол немесе басқалар.

Жұту жолақтарының қарқындылығы арнайы битумоидтардағы 1290 см<sup>-1</sup> тотығу әсерінің күшінің сандық өлшемі ретінде қызмет ете алады.

Осылайша, зерттелетін үлгілердің спектрлері олардың құрамында битум бар жыныстардың органикалық бөлігінің күрделі молекулаларында болатын функционалдық топтардың мазмұны бойынша ұқсастығын көрсетеді.

#### **Қорытынды**

1. 2924,38 және 2856,45 см<sup>-1</sup> және терминалдык метил - ν (CH<sub>3</sub>) – топтарындағы интенсивті сіңіру жолақтары негізінен циклоалкандармен алифатты гетероқосылыстарға байланысты екені анықталды.

2. Жылы-Ой кенорнының битумды жынысында вольфрам оксиді (V), біріншілік және қайталама спирттер, эфирлер іздеріт абылғаны анықталды.

3. БСП-дан бөлінген табиғи битумның құрамында қанықпаған қаныққан көмірсутектер: сызықты: n-гептан, n-декан және циклопарафиндер: 1-фенилдодекан, метилциклогексан, әртүрлі біріншілік және екіншілік спирттер, кетон және эфирлер болатыны анықталды.

4. Оқшауланған табиғи битумдағы AP 1290 см<sup>-1</sup> интенсивтілігі тотығу әсерінің беріктігінің сандық өлшемі ретінде қызмет ете алады.

#### **Пайдаланылған әдебиеттер**

1. Надиров Н.К., Браун А.Е., Мусаев Г.А., Стрельникова В.Я. Нефтебитуминозные породы Казахстана: проблемы и перспективы. – Алма-Ата: Наука, 1985. – 376 с.

2. Аубакирова Б.М., Абиев Б.А., Айтжанова Т.К. Минеральные продукты переработки нефтебитуминозных пород как кремнеземистый компонент для производства ячеистого бетона // Архитектура. Строительство. Образование. 2016. № 1 (7). – С. 80-85.

3. Аубакирова Б.М., Абиев Б.А., Айтжанова Т.К. Минеральные продукты переработки нефтебитуминозных пород как кремнеземистый компонент для производства ячеистого бетона // Архитектура. Строительство. Образование. 2016. № 1 (7). – С. 80-85.

4. Репях Н.А., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Бишимбаев В.К., Башкирцева Н.Ю. Использование метода термического анализа для оценки эффективности действия ультразвуковой обработки на нефтебитуминозные породы // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 6. – С. 170-173.

5. Онгарбаев Е.К., Тилеуберди Е., Тулеутаев Б.К., Мансуров З.А. Асфальтобетонные смеси из нефтебитуминозных пород месторождения Мунайлы Мола // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2013. № 3. – С. 12-14.

6. Бикмухаметова Г.К., Абдуллин А.И., Емельянычева Е.А., Сибгатуллина Р.И., Муллахметова Л.И., Мустафина А.М. Природные битумы. Перспективы использования // Вестник Технологического университета. 2016. Т. 19. № 18. – С. 31-36.

7. Абиева Г.С., Шомантаев А.А., Бекмуратова Н.Т., Маханов А.З. Противофильтрационные устройства биопруда в поселке Кумколь // Наука и Мир. 2015. Т. 1. № 2 (18). – С. 83-88.

8. Тургумбаева Р.Х., Абдикаримов М.Н., Молдажанова К.К. Анализ жидких и твердых продуктов пиролиза нефтебитуминозных пород газо-жидкостной хроматографией // Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции. 2010. Т. 15. № 2. – С. 63-69.

9. Аубакирова Б.М., Айтжанова Т.К., Исаков Ж.Е. Эффективные методы активации твердого сырья на основе нефтебитуминозных пород и продуктов их переработки // Вестник КГУСТА. 2016. № 1 (51). – С. 167-172.

10. Аубакирова Б.М., Айтжанова Т.К. Вопросы получения силикатного материала ячеистой структуры на основе местного сырья // Технологии бетонов. 2016. № 5-6 (118-119). – С. 20-22.

11. Иманбаев Е.И., Онгарбаев Е.К., Симаков С.В., Тилеуберди Е., Тулеутаев Б.К., Мансуров З.А. Состав нефтебитуминозной породы месторождения Беке (Казахстан) // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. 2013. №24 (167). – С. 139-142.

12. Онгарбаев Е.К., Иманбаев Е.И., Тилеуберди Е., Мансуров З.А., Головки А.К. Термическая деструкция природных битумов месторождений Беке и Мунайлы Мола // В сборнике: Нефтегазопереработка - 2017. Материалы международной научно-практической конференции. 2017. – С. 107-109.

13. Ишмухамедова Н.К. Изучение органической фракции нефтебитуминозной породы месторождения Сатыпалды // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2016. № 11. – С. 22-24.

14. Аяпбергенов Е.О., Ахметов А.Ф. Состав и структурные характеристики компонентов нефтебитуминозной породы месторождения Карасязь-Таспас // Башкирский химический журнал. 2016. Т. 23. №2. – С. 20-25.

15. Sanford. E.C. Processibility of Athabasca oil sand: Interrelationship between oil sand fine solids, process aids, mechanical energy and oil sand age after mining // Canadian Journal of Chemical Engineering. - 1983. — Vol. 61, №4. – P. 554-567

16. Пат. 4278529 США. Process for separating bituminous materials with solvent recovery / Gearhart J.A. – Patented 14.07.1981.

17. Пат. 4035282 США. Process for recovery of bitumen from a bituminous froth / Stuchberry F.C., Backstrom A.E. - Patented 12.07.1977.

18. Joon S., Bhatt S.D., Lee W. and others. Separation and characterization of bitumene from Athabasca oil sand // Korean J. Chem. Eng. - 2009. – V. 26 (1). – P. 64-71.

19. Zhang Xiaoming, Yi. Pan Development and application of oil sand // Int. Journal of Scientific & Engineering Research. - 2012. – V. 3. – Issue 4.

20. Ачкасов М.А., Гончарова М.А. Применение ИК-спектроскопии при исследовании полимер-битумных композитов // В книге: Сборник тезисов докладов научной конференции студентов и аспирантов Липецкого государственного технического университета посвящается 60-летию Липецкого государственного технического университета: в 2-х частях. 2016. М. – С. 395-397.

21. Забродина М.Н., Арефьев О.А., Макушина В.М., Петров А.А. Химические типы нефтей и превращения нефтей в природе // Нефтехимия, 1978. Т. 18, №2. – С. 280-289.

22. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М., 1961. – 97с.

23. Юркевич И.А., Разумова Е.Р. Сравнительное изучение высокомолекулярной части нефтей и битумов. М. 1981. – 158с.

24. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. Л. 1971. – 140с.

## RECYCLING OF SPENT POLYISOBUTYLENE IN ASPHALT CONCRETE MATERIALS

**Yu.S. Byzova, K.A. Ostrovnoy, T.A. Gorshkova, P.O. Savelyeva, A.V. Zagieva**  
*Kazakhstan, Petropavlovsk, ManashKozybaev North Kazakhstan University,*  
*(\*Corresponding author: yuliyabyzovva@gmail.com)*

### **Introduction**

In the modern world, the problems of pollution of the surrounding environment by polymer waste dictate the urgent need for priority solutions for the recycling of various industrial wastes for the purpose of their reuse [1-3]. But, despite this, most industrial waste is most often disposed of. The main direction of resource conservation is the use of secondary material resources obtained from mixed and recycled waste [4].

The analysis of the results of research works [5-6] proves that various types of production and consumption waste can be used as secondary raw materials in order to obtain technological goods and consumption. The practice of enterprises of various industries shows the feasibility of recycling polymer waste [7]. They are especially in demand in the production of construction and road-building materials. A large number of experimental studies and developments are devoted to the use of various wastes as modifiers in asphalt concrete compositions [8]. One of the promising ways to solve the problem of modifying asphalt concrete is the partial replacement of expensive additives with cheaper waste. It is proved that the production of modified asphalt concrete mixtures using recycled raw materials serves as a means of reducing the huge volume of waste generated from various sources. It also reduces the consumption of naturally extracted materials, therefore, minimizes the impact of the road industry on the environment [9-11].

Asphalt concrete mixtures are widely used to cover highways, the main components of which are bitumen and mineral fillers [12]. One of the most important requirements for the properties of road bitumen is a high adhesive ability to firmly hold the particles of mineral filler. In addition, bitumen forms a thin film on the surface of mineral particles and fills voids and cracks on their surface, thus preventing moisture from entering asphalt concrete and showing water-repellent properties [13]. The main cause of damage to asphalt concrete coatings can be considered insufficient adhesion at the interface between the bitumen binder and the hard surface of the mineral material, which entails low hydrophobicity of asphalt concrete coatings [14]. The low degree of adhesion between bitumen and mineral material is mainly due to the insufficient ability of bitumen to effectively wet the surface of crushed stone, especially of an acidic nature [15].

At the same time, the variety of different functional groups in the composition of bitumen, such as heteroatomic (sulfur-, oxygen-, nitrogen-containing), metal-containing, provides ample opportunities for modifying bitumen with additives of various nature. Optimization of bitumen composition by introducing various modifying agents (polymers, oligomers, inorganic salts) can help to improve the processes of wetting the hard surface with bitumen and increase the hydrophobicity of the surface films formed by it [16-18].

Polymer additives are of the greatest interest from the point of view of modification. Currently, polymer-bitumen, bitumen-rubber, bitumen-resin and other compositions of various compositions and purposes are widely used. To improve the rheological (structural, liquid-flowing) characteristics of bitumen, various plasticizers are used (ceresine, petrolatum, high-viscosity oils and some esters). Modification of bitumen with polymer additives such as thermoplastics, latex, terpolymers improves the properties of bitumen and increases the durability of asphalt concrete. These additives increase the cohesive strength and heat resistance of bitumen, as well as give elasticity, improve its behavior at low temperatures. The main reason preventing the widespread use of polymer modifiers is their high cost. In addition, these additives must meet two requirements. Firstly, they must be compatible with bitumen, and secondly, they must provide bitumen with the required improved properties [19-20].



The main purpose of this study was to confirm the possibility of the secondary use of spent sealing liquid containing polyisobutylene as part of asphalt concrete compositions. These sealing liquids are used in large quantities for anticorrosive protection of the inner surface of tanks at energy facilities, oil and gas producing enterprises, machine-building plants, municipal utilities and other industries in heating systems. After the expiration of the service life, the sealing liquid is withdrawn, and, as a result, there is a problem of its disposal.

Preservation of the spent sealant AG-4I is not possible, since attempts at its preliminary polymerization and heat treatment for the purpose of conversion to a solid-phase form have not yielded positive results. The latter, taking into account environmental regulations for the disposal of materials, will require special sealed storage collectors, which is not entirely economical and practical.

In this regard, it was envisaged to evaluate the functional activity of the AG-4I sealant in the compositions of asphalt concrete materials according to their operational characteristics such as moisture permeability and adhesion of films, strength properties of coatings and so on.

### Experimental

For the present research, a viscous petroleum road bitumen of the BND 90/130 brand used for the production of asphalt concrete compositions was selected. The main technical characteristics of pure bitumen and with additives of spent sealant AG-4I were determined, the results are presented in Table 1.

Table 1. Technical characteristics of road bitumen

Name of parameter	Content of spent sealant AG-4I (% by weight of bitumen)		
	0%	2%	5%
/Needle penetration depth at 25 °C; 0,1 mm	91	96	101
/Ring and ball softening temperature, °C	75	62	60
Extensibility at 25 °C	3,0	9,3	12,6

It was determined that the used sealant is highly soluble in bitumen binder (homogeneous mixture) in the range of 0-40%. When modified in the concentration range of more than 10%, bitumen acquires plasticity properties. The penetration coefficient has almost doubled. In further studies, we limited ourselves to modifying asphalt concrete compositions with a spent sealant to the content of the latter 5%.

Wetting properties of bitumen in relation to the surface of acidic and basic crushed stone were evaluated by measuring the wetting edge angle (Fig. 1).

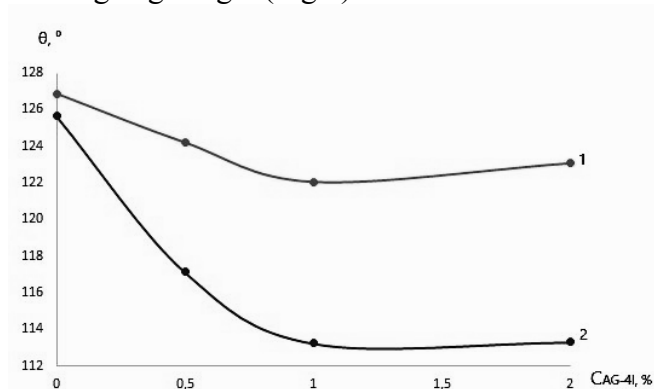


Figure 1 – Dependence of the marginal wetting angle of the surface of acidic (1) and basic (2) crushed stone on the concentration of the AG-4I modifier

The analysis of the obtained results indicates that the surface of crushed stone is lyophobic in relation to bitumen. In the absence of modifiers in bitumen, the marginal angle  $\theta$  on the surface of red granite rubble is  $126.87^\circ$ , in the case of basic gray rubble –  $125.66^\circ$ . When introducing a modifier for changing the edge angles of wetting the surface of both the main (Fig.1, curve 2) and acidic (Fig.1, Curve 1) nature is characterized by extreme dependencies. However, the depth and width of the extremes, as well as the concentration range in which they are located, differ for surfaces of different nature. The greatest wetting activity of the modifier is shown in relation to the surface of the main nature. The maximum wetting effect of AG-4I accounts for a concentration of 1%. With an increase in the content of AG-4I in bitumen from 0 to 1%, the wetting angle decreased by  $12.44^\circ$  (relative to the basic version without AG-4I) and amounted to  $113.22^\circ$ .

In relation to red granite rubble, the wetting activity of modifying additives turned out to be worse than on gray crushed stone. When the quantitative contents of AG-4I in bitumen changed within the same limits ( $C_{AG-4I} = 1\%$ ), the values of  $\theta$  on the surface of the acidic nature decreased only by  $4.83^\circ$  relative to the base variant, which is 2.5 times less than the effect of the same modifier on the surface of the basic nature.

Additionally, tests were carried out to determine the quality of adhesion of bitumen binder in the presence of spent sealant with the surface of crushed stone based on acidic and basic rocks (GOST 12801-98). For a comparative assessment of the effectiveness of the recommended adhesive additive (AG-4I waste), tests were carried out in comparison with the indicators of the basic version, namely without the use of additives, and with the use of a traditional adhesive additive, which is a cationic surfactant. The costs of adhesive additives ranged from 0.2 to 2% (in terms of bitumen weight). The content of the traditional additive in the bitumen composition was set at a constant level – 0.5%. The conditions and indicators of clutch quality tests are presented in Table 2.

Table 2. Results of evaluation of adhesion of the binder to the surface of crushed stone

Version of test	Name of the adhesive additive	Quantity of the additive, %	The quality of adhesion on two types of crushed stone	
			Acid (granite)	Hydroxide (dolomite)
<b>Base</b>	Without additives	0	Low (two points)	Good (four points)
	Traditional additive	0,5	Satisfactory (three points)	Satisfactory (three points)
<b>Recommended</b>	Waste sealing liquid	0,2	Low (two points)	Low (two points)
		0,5	Satisfactory (three points)	Satisfactory (three points)
		1,0	Good (four points)	Good (four points)
		2,0	Good (four points)	Good (four points)

In the absence of additives, the quality of bitumen adhesion to granite rubble is unsatisfactory and is characterized by two points. Good quality (4 points) of bitumen adhesion on granite rubble was achieved in the presence of the recommended adhesive additive at its consumption at the level of 1%. The use of the recommended adhesive additive will further reduce the water permeability of bitumen binder films. Thus, the spent sealing liquid can be recommended for use in the preparation of asphalt concrete mixtures.

## **Conclusions**

1. The good compatibility of the spent sealant with bitumen-containing asphalt concrete materials opens up opportunities for the use of this spent polymer as an adhesive and stabilizing additive in the composition of asphalt concrete for road surfaces.
2. It is proved that the spent sealing liquid as an adhesive additive in asphalt concrete mixtures is effective in comparison with the indicators of the basic version from the standpoint of improving the quality of adhesion of bitumen to the surface of the mineral filler.

## **References**

1. Sagdeeva G.S., Patrakova G.R. (2014). Recycling production and consumption waste using their resource potential. *Kazan Technological University Bulletin*, vol. 1, pp. 194–198.
2. Pinaev V.E. (2004). *Sostoyanie i problem ispolzovaniya promyshlennykh tverdykh otkhodov v Rossii. Issledovano v Rossii*, vol. 7, pp. 1397–1433.
3. Mazurkin P.M., Soldatova V.A. (2008). Modern problems of joint processing of solid household and industrial waste. *Modern problems of science and education*, vol. 6, pp. 59–68.
4. Foo K.Y., Hameed B.H. (2009). Utilization of biodiesel waste as a renewable resource for activated carbon: application to environmental problems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, Iss. 9, pp. 2495–2504.
5. Bolden J., Abu-Lebdeh T., Fini E. (2013). Utilization of recycled and waste materials in various construction applications. *American Journal of Environmental Science*, vol. 9, pp. 14–24.
6. Cruz Sanchez F.A., Boudaoud H., Camargo M., Pearce J.M. (2020). Plastic recycling in additive manufacturing: A systematic literature review and opportunities for the circular economy. *Journal of Cleaner Production*, vol. 264, art. 121602.
7. Vivek Kumar Gaur, Poonam Sharma, RanjnaSirohi, Mukesh Kumar Awasthi, Claude-Gilles Dussap, Ashok Pandey. (2020). Assessing the impact of industrial waste on environment and mitigation strategies: a comprehensive review. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 398, art. 123019.
8. Choudhary J., Kumar B., Gupta A. (2020). Utilization of solid waste materials as alternative fillers in asphalt mixes: a review. *Construction and Building Materials*, vol. 234, art.117271.
9. AbdulgaziGedik. (2020). A review on the evaluation of the potential utilization of construction and demolition waste in hot mix asphalt pavements. *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 161, art. 104956.
10. White G. (2018). State of the art: asphalt for airport pavement surfacing. *International Journal of Pavement Research and Technology*, vol. 11, pp. 77–98.
11. Gagnon J. (2016). Runway grooving – the past, present and future. *8th International Conference on Maintenance and Rehabilitation of Pavements*. Singapore, pp. 27–29.
12. Nedavnij O.I. Safronov V.N., Alekseev A.A. (2000). Activation of mineral filler under ionized air conditions. *Vestnik TSUAB*, vol. 3. pp. 186–193.
13. Gohman L.M. (2002). Polymer-bitumen binders based on SBS for road construction. *Avtomobil'nyedorogi. Obzornayainformaciya*. – M.: Informavtodor, no. 4, 112 p.
14. Xie J., Wu S., Pang L. (2012). Influence of surface treated fly ash with coupling agent on asphalt mixture moisture damage. *Construction and Building Materials*, vol. 30, pp. 340–346.
15. Emelyanycheva E.A., Abdullin A.I. (2013). Methods of improvement of adhesive properties of road bitumens to mineral materials, *VestnikKazanskogotekhnologicheskogouniversiteta*, vol. 3, pp. 198–204.
16. Apostolidis P., Liu X., Erkens S., Scarpas A. (2019). Evaluation of epoxy modification in bitumen. *Construction and Building Materials*, vol. 208, pp. 361-368.
17. Abdul MuhaiminMemon, MuslichHartadiSutanto, MadzlanNapiiah, Muhammad Imran Khan, WaqasRafiq.2020. Modeling and optimization of mixing conditions for petroleum sludge modified bitumen using response surface methodology. *Construction and Building Materials*, vol. 264, 120701.

18. Ilya BintiJoohari, Filippo Giustozzi.2020. Effect of different vinyl-acetate contents in hybrid SBS-EVA modified bitumen. *Construction and Building Materials*, vol. 262, 120574.
19. Pérez-Jiménez F.P., MiróRecasens R., Martínez A. (2008). Effect of the nature and filler content on the behavior of the bituminous mastics. *Road Materials and Pavement Design*, vol. 9, pp. 417–431.
20. HongshengQiu, Ximing Tan, Shu Shi, Heng Zhang. (2013). Influence of filler-bitumen ratio on performance of modified asphalt mortar by additive. *Journal of Modern Transportation*, vol. 21, pp. 40–46

## ПОЛУЧЕНИЯ НАФТАЛИНА ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ «САРЫ-АРКА СПЕЦКОКС»

У.Ж. Джусипбеков,<sup>1</sup> О.Т. Торбеков<sup>2</sup>, Б.Т. Утелбаев,<sup>2</sup> Н.Н. Кожобекова<sup>2,\*</sup>

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

(\*Corresponding author: kojabekova@mail.ru)

В настоящее время охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов в условиях роста промышленного производства стала одной из актуальных проблем, где организация производства должно осуществляться на научной основе с учетом процессов, которые происходят в окружающей среде. И в последние десятилетия принимаются меры по ее охране и оздоровлению окружающей среды, где одним из примеров является переработка и утилизация отходов производства с целью получения целевых продуктов для экономики. Общеизвестно, в процессе коксования каменных углей в количестве 3-5% образуется в виде отходов каменноугольная смола [1].

Настоящая работа посвящена изучению каменноугольной смолы как побочные продукты при коксовании угля для получения нафталина и его производных. И внедрение безотходной технологий открыла возможность использование каменноугольной смолы как источник получения ценных промежуточных продуктов органического синтеза. Не секрет, что в результате деятельности промышленных предприятий по добыче и переработке угля, нефти-газа и увеличение производственной мощности их, в которых не полностью соблюдается принципы безотходной технологий существенным образом оказывает влияние на экологическую обстановку окружающей среды [2].

Учет физико-химических характеристик образующей каменноугольной системы зависит от проведения процесса, от исходной шихты угля, где научно – обоснованный подход открывает новые возможности для изучения ее свойств и совершенствования технологии ее переработки. Полученные данные относятся к каменноугольной смоле производства «Сары - Арка Спецкокс», являющейся побочным продуктом коксования Шубаркульского угля Республики Казахстан. Показано, хотя каменноугольная смола является отходом производства, она представляет уникальным сырьевым источником получения конденсированных ароматических и гетероциклических соединений – промежуточных продуктов химической технологий и органического синтеза.

Рассмотрены научно – литературные данные по фазовым равновесиям в системах, образованных основными компонентами каменноугольной смолы, влияние физико-химической природы смолы на выбор метода ее переработки. В каменноугольной смоле главными компонентами являются углеводороды ароматического ряда и гетероциклические, серо-, кислород- и азотсодержащие соединения. Интересным фактом является то, что фенол с нафталином образует азеотропные растворы и экстрагируется фенолами. Кроме того, нафталин с температурой кипения близкой к 218<sup>0</sup>С при 98<sup>0</sup>С с водой, содержащейся в каменноугольной смоле (около 3%) образует также азеотропные растворы. И извлечение нафталина из смолы требует научно – обоснованного подхода и совершенствование ее технологии получения из каменноугольной смолы.

### Список литературы

1 Павлович О.Н. (2006). Состав, свойства и перспективы переработки каменноугольной смолы. Уральский государственный технический университет. Екатеринбург, - 41с. <http://window.edu.ru/resource/678/28678>

2 Алинов М.Ш. (2012). Экология и устойчивое развитие: учебное пособие. М.: Бастау. 268с. <https://infopedia.su/15x9d43.html>

## POLYELECTROLYTES WITH NANOSIZED PORES ON THE BASIS OF NITROGEN- AND OXIGEN-BEARING COMPOUNDS AND SOME POLYAMINES

T.V. Kovrigina<sup>1</sup>, K.Kh. Khakimbatova<sup>1,\*</sup>, Ye.A. Melnikov<sup>1</sup>, B.E. Begenova<sup>2</sup>, T.K. Chalov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>JSC «Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov», Almaty, Republic of Kazakhstan

<sup>2</sup>M. Kozybayev North Kazakhstan State University, Petropavlovsk, Republic of Kazakhstan

(\*Corresponding author: ics\_kamila@mail.ru)

The analysis of literature data shows that nitrogen-bearing anionites are promising for sorption isolation and concentrating from industrial solutions of transition metals. Ionites of retiform structure differing with high-speed sorption are of great interest[1]. It was shown that ionites on the basis of glycidil ether of resorcin(DGER), vinyl ether of monoethanolamine(VEMEA), allylbromide (AB) and amine extract ions of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> [2].

Methods of membrane technology are increasingly used in various fields of industrial production, and therefore physical-chemical and electrochemical property demands to the ion-exchange membranes are raised. Currently directed search for the source of reactive compounds and synthesis based on these different types of membranes for electrodialysis processes is carried out.

Polyelectrolytes were obtained by polycondensation of diglycidil ether of resorcin, vinyl ether of monoethanolamine, allylbromide and amines (hexamethylenediamine-HMDA, polyethylenimine –PEI, polyethylenepolyamine – PEPA). Temperature is 50-70°C, durability – 7 h.

Composition and structure of ionites have been researched by means of IR-spectroscopy, elemental and chemical analysis.

Distinctive frequencies (cm<sup>-1</sup>) of epoxy groups (810-950, 1250, 3000-3050) are not available in spectrums of synthesized ionites, that evidences on its chemical conversion. Lines of deformation vibrations N-H (1490) and stretching vibrations C-N (1270) of amine groups compounds, asymmetrical stretching vibrations of ether group C-O-C (1100) are available. Absorption in the area of 1600 cm<sup>-1</sup>, conditioned by stretching vibrations of benzene ring, and confirms aromatic character of these compounds.

The most effective amining reagent is HMDA (see Table 1).

Table 1. Some characteristics of synthesized ionites

Ionite	Static Exchange Capacity (SEC), mg-equiv/g	Specific volume, ml/g
1 DGER:VEMEA:AB:HMDA	8,5	4,5
2 DGER:VEMEA:AB:PEI	7,0	3,8
3 DGER:VEMEA:AB:PEPA	5,8	3,0

Synthesized ionites have high sorption capacity (mg/g) to transition metal ions (SEC<sub>Cu</sub> 644,0; SEC<sub>Ni</sub>500,6), thus may be used in hydrometallurgy for such metals to be extracted from industrial solution.

In figure 1 isotherms of sorption of ions of platinum metals by the new polyfunctional anionites on the basis of DGER, VEMEA, AB and PEPA and DGER, VEMEA, AB and PEI are offered. As shown in figure, more sharp stroke 1, 3 curved denotes that ions of palladium are absorbed by synthesized anionites from the chloride solutions more better than cations of platinum.

Isotherms of sorption of ions Pd (II) for both anionites are absolutely identical, that is ionites

regardless of their structure are extracting the chlorinecomplexes of palladium in the same degree. Presence of polymer in the structure on the basis of DGER, VEMEA, AB and PEI iminegroups practically does not influence on absorption of Pd (II) ions. Isotherms of sorption of Pt (IV) ions from the  $H_2PtCl_6$  solutions by the anionites, as rising concentration of ions of platinum to 0,5g/l the importance of exchange capacity is sharply increasing, and at more higher content is insignificantly changing. Maximal sorptive capacity on ions of platinum (IV) at their extraction from the solutions in which its concentration is equal to 1,464 g/l, and making for anionites on the basis of PEPA and PEI 234,4 and 263,6 mg/g is observed accordingly. Anionite on the basis of PEI, as shown in figure 1, is possessing more selectivity with respect to ions of platinum (IV) than ionite on the basis of PEPA.

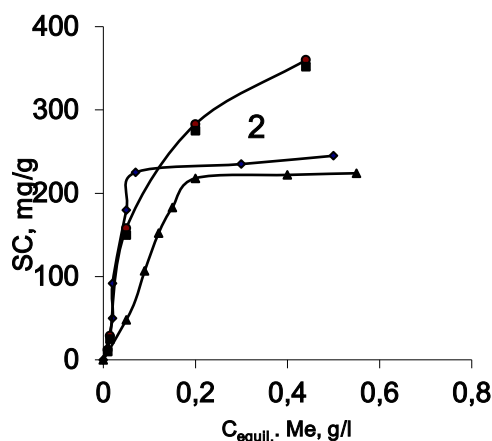


Figure 1. Isotherms of sorption of Pd (II) (1,3) and Pt (IV) (2,4) ions by anionites on the basis of PEPA (1,4) and PEI (2,3)

We also used DGER, VEMEA, AB as feedstock for obtaining ion-exchange membranes, and polyvinylchloride (PVC) as thermoplastic polymer. Impact of ratio of starting components and its nature for electrochemical and physical-mechanical indices of forming membranes has been tested with the aim to receive optimal process conditions. Determining of their main electrochemical characteristics was made on lab electro dialysis cells. It was discovered that the largest SEC (4,2 mg-equiv/g) have ion-exchange membranes when mass correlation of DGER+VEMEA+AB+amine :PVC=70: 30 mass.% [3]. At that samples have low specific electric resistivity and rather high mechanical strength for plain membranes. Further increase of amine concentration slightly influences on change of SEC membranes (see Table 2) [4].

Table 2. Electrochemical properties of interpolymeric membranes on the basis of VEMEA, DGER, AB and connecting PVC which are received in the presence of different polyamines

Membranes on the basis of VEMEA:DGER:AB in the presence of	SEC on 0,1 n to solution HCl, mg-equiv/g	Electrical resistance, $\Omega \cdot \text{cm}$	Transport number, %	Specific water permeability, $K \cdot 10^{-14}, \text{cm}^3 \cdot \text{sec/g}$
PEPA	2,9	90	0,98	1,3
HMDA	3,2	65	0,97	1,8
PEI	4,2	54	0,98	1,9
MA-40	3,4	240	0,94	—

Structure of obtained ion-exchange membranes containing different functional groups has been studied by methods of sample and mercurial porometric (figures 2, 3).

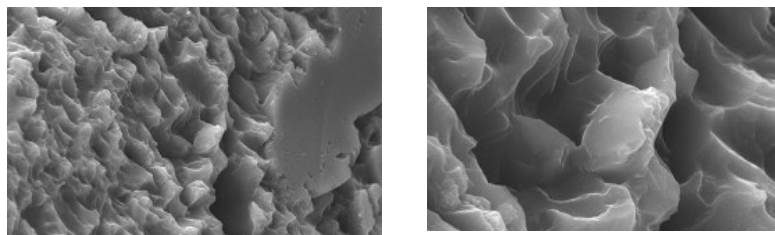


Figure 2. Microphotographies of samples of synthesized ion exchange membranes

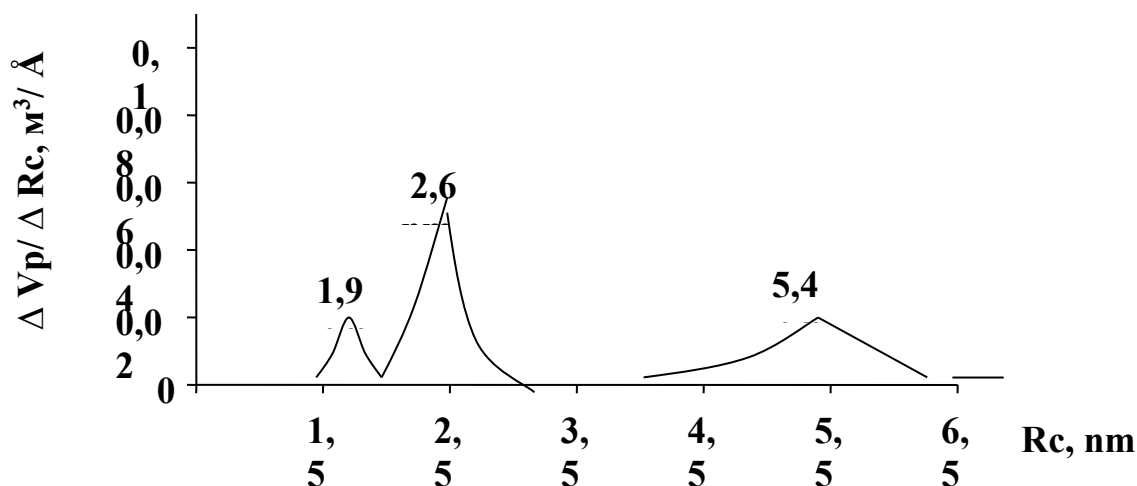


Figure 3. Location of pores with radius in the synthesized ion exchange membranes on the basis of VEMEA, DGER, AB and PEPA

Study of relative and volumetric membrane porosity represents definite theoretic and practical interest, as its number and reciprocal position in ionite influences to sorption and electrochemical characteristics of final products. Structure of dry samples is gradually differ from the structure in working turgid state, as far as swelling result in frequent increase of interstice volume due to aqutation of functional groups.

Porosity of ion-exchange membranes of interpolymetric type based on DGER, VEMEA, AB and PEPA depends on durability of cure and character of source monomers. It was discovered that they are characterized by specific porosity from 0,2 to 2,0  $mg/g$ , which is decreased when increasing durability of cure.

It is showed, that samples synthesized at  $60^{\circ}C$ , have the most homogeneous porosity structure in all layer thickness. Rise in temperature to  $80^{\circ}C$  and increase of duration of thermocuring to 24 hours result in SEC growth and decreasing of relative membrane porosity from 12,9 to 0,8  $cm^3/g$  depending on the character of starting monomers. Thus, the rise in temperature results in reduction of interstice size and accordingly decreasing of water resistance [5].

Study of porosity structure of synthesized interpolymer membranes by means of mercuric intersticemetric showed, that samples mainly consists of interstices of 1,9-2,6 nm in radius and lesser number of interstices of 5,4 nm in radius [6]. Relative specific membrane porosity composes 6,8-1,0  $cm^3/g$  [7,8].

Thus, ion-exchange polymers and membranes with high sorption, physical-mechanical and electrochemical characteristics are synthesized on the basis of available capable to reaction monomers and olygomers. The size of interstices of obtained membranes has been determined by methods of sample and mercuric intersticemetry. Sizes and maximal narrow interstice allocation by radius of synthesized membranes point to their identity by structure with homogeneous ones that opens immense perspectives for their practical use.



## References

1. Ergozhin, E.E., Chalov, T.K., Kovrigina, T.V. (2018). Sinteticheskieiprirodnыеionityisorbcionnyetekhnologii. *Almaty: IP «Beketaeva»*, 440
2. Raskil'dina, G.Z., Vil'danova, Z.R., Borisov, N.I., Kazakova, A.N., Nizaeva, E.R., Zlotskij, S.S. (2012). Zameshchenieallil'-nogohloranaiod v 3-hlorpropenah iprevrashcheniyapoluchennyhsoedinenij. *Bashkirskij himicheskijzhurnal*, Vol. 19, № 2, 16-20.
3. Gusakovskij, V.B. i dr. (2003). Vodosnabzheniepromyshlennyhpredpriyatij. *Sankt-Peterburg*, 155.
4. Yurchevskij, E.B., Pervov, A.G., Pichugina, M.A. (2016). Ochistkavodyotorganicheskizagryaznenij s ispol'zovaniemmembrannyhtekhnologijvodopodgotovki. *Energoberezhenieivodopodgotovka*, № 5, 32-45.
5. Ergozhin, E.E., Chalov, T.K., Khakimbolatova, K.H.(2017). Membranyimembrannyetekhnologii. *Almaty: «IP Beketaeva»*, 260.
6. Yaroslavcev, A.B. (2013). Membranyimembrannyetekhnologii. *M.: Nauchnyjmir*, 612.
7. Svitcov, A.A. (2010). Membrannyetekhnologii v Rossii. *The ChemicalJournal*, № 10, 22-26.
8. Вольфкович Ю.М. Метод эталонной контактной порометрии // Труды Всерос. научной конф. «Мембраны-2007». М.: 2007. С. 93.

## **FUNCTIONALIZATION OF ALIZARIN USING COMPOUNDS CONTAINING SATURATED CYCLIC CARBOXYLIC ACIDS FRAGMENT**

**T.V. Kharlamova\*, A.V. Gabdrakipov**

*«Bekturov Institute of Chemical Sciences» JSC, Almaty, Republic of Kazakhstan*

*(\*Corresponding author: kharlamovatv@mail.ru)*

Currently, various approaches are used to intensify various chemical reactions and increase the efficiency of processes, including various physical impact factors. In recent years, great success has been achieved in the creation of efficient devices for microwave synthesis, extraction, drying, as well as ultrasound generators, and therefore, there is an increased interest in their use for the intensification of various chemical reactions. Ultrasound - elastic vibrations and sound waves in the frequency range 104–109 Hz. Ultrasound is a unique method associated with cavitation, which is currently a well-established environmentally friendly technology in organic synthesis and total synthesis of bioactive natural products [1-4].

Ultrasound-based technologies are based on the effects of the interaction of ultrasound with the medium. Powerful ultrasound causes a number of specific effects in liquid media: cavitation, intense micro- and macro-flows, leading to fast and high-quality mixing of the medium components, the formation of stable emulsions, the extraction of soluble components from particles in the liquid, swelling and destruction of these particles. The use of ultrasound simplifies the technological process, reduces the reaction time, increases the yield of the target product, and ultrasonic extraction makes it possible to obtain chemically pure extracts of biologically active substances from natural raw materials of plant or animal origin [3,4].

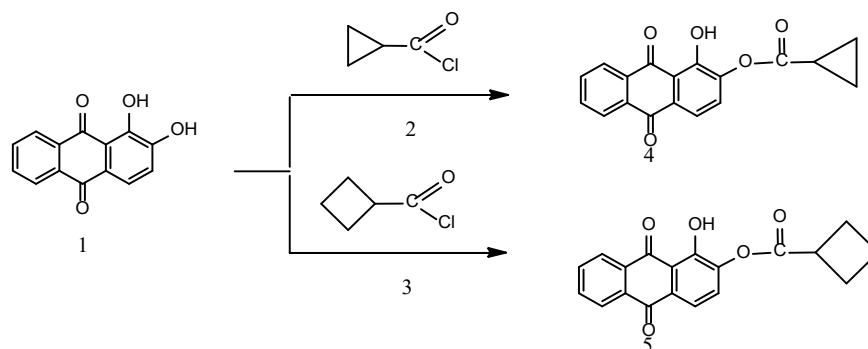
Derivatives of 9,10-anthraquinone represent a large group of natural and synthetic quinones with great structural diversity and differences in chemical composition [5,6]. An interest to the chemistry of 9,10-anthraquinone derivatives has been aroused by the fact, that they have pharmacological activity and they are included in the structure of many natural and synthetic medicinal preparations [7]. Compounds of particular interest were anthraquinone derivatives with different functional groups (carboxy, hydroxy, amino, etc.), whose presence causes different biological effects. Attention is drawn to the interaction of a thin chemical structure of a substance with its activity, which is an important stage of the directed synthesis of physiologically active preparations [8]. Recently, there has been an increased interest in compounds containing fragments of saturated cyclic carboxylic acids in the structure due to biological and pharmaceutical applications [9-11].

In recent years, great successes have been achieved in the process of extracting various biologically active substances from natural materials, as well as in intensifying and increasing the effectiveness of various chemical reactions using physical factors, including the use of ultrasound [1-4]. The use of ultrasound in chemical synthesis is one of the promising methods, since ultrasound has a significant effect on the speed and direction of reactions, and in some cases the use of ultrasound improves the selectivity of chemical processes.

Natural anthraquinone compounds are considered a favored structure with a wide range of industrial applications. Alizarin (1,2-dihydroxy-9,10-anthraquinone) (1) is a biologically active anthraquinone derivative which found in the roots of the madder plants of the Rubia family, such as *Rubia tinctorum*, *Rubia akane* and others [12]. For the synthesis of derivatives (4, 5) we have used alizarin (1) as the starting material. Due to the presence of a hydroxyl group in the molecular structure of alizarin, various mono- and disubstituted compounds can be synthesized on its basis. Thus, alizarin represents the basic backbone of countless natural and synthetic pharmacological agents of considerable interest. Acylation - the introduction of an acyl residue RCO-(acyl) into an organic compound, is a widely used method of chemical modification of compounds. One of the convenient methods for introducing an acyl residue is the use of carboxylic acid halides, which are widely used in various syntheses. In this work the interaction of alizarin with cyclopropane- and cyclobutane

carboxylic acid chlorides was studied. It is known that one of the methods for obtaining these derivatives is the synthesis using pyridine as a solvent.

In this work, we compared the conditions for the interaction of alizarin with cyclopropane- and cyclobutanoic acid chloride under classical conditions and using ultrasonic treatment for the yield of monosubstituted compounds. Synthesis of the compounds 4, 5 has been performed in one stage. The use of an excess of acid chloride leads to the production of polysubstituted derivatives, which greatly complicates the chromatographic isolation of monosubstituted compounds due to the formation of a mixture of mono- and disubstituted products.



Reaction mixture was heated to 50-55 °C. The synthesis with vigorous stirring and heating of the reaction mixture showed that the use of ultrasound reduces the synthesis time. So, if we use the traditional variant of the reaction, the synthesis time varies within 3-3.5 hours, whereas during ultrasonic activation the process was completed within 1-1.5 hours. The yield of products 4 and 5 was 62 and 54% without using ultrasound and 78 and 66% with ultrasonic activation, respectively.

**Financing:** This work was carried out at the «Bekturov Institute of Chemical Sciences» JSC under the program of targeted funding of scientific research for 2021-2023 years under the Project BR10965255, implemented by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

## References

1. Majhi S. (2021) Applications of ultrasound in total synthesis of bioactive natural products: A promising green tool. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 77, 105665. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105665>
2. Wen C., Zhang J., Zhang H., Sedem C., Manyakara D., Duan Z.Y., <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417718307405> - !Ma H., <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417718307405> - !Luo X. (2018) Advances in ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from cash crops – A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 48, 538-549. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.07.018>
3. Esclapez M.D., García-Pérez J.V., Mulet A., Cárcel J.A. Ultrasound-Assisted Extraction of Natural Products. *Food Eng. Rev.*, 2011, 3 p. 108. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.035>
4. Prutenskaya E.A., Sul'man E.M., Sul'man M.G., Selivanova E.V. Ispol'zovanie ul'trazvuka v himii i biotekhnologii. [The use of ultrasound in chemistry and biotechnology.] Izd-vo TGTU, Tver', 2011, 92s. (in Russian). ISBN 978-5-7995-0560-8
5. Thomson R.H., *Naturally Occurring Quinones III*, Chapman and Hall, New York, 1987, pp. 345–526.
5. Singh R., Geetanjali, Chauhan C.S.M.S (2004) 9,10-Anthraquinones, other biologically active compounds from the genus *Rubia*. *Chemistry biodiversity*, Vol. 1, 1241-1264. <https://doi.org/10.1002/cbdv.200490088>

6. Горелик М.В. Химия 9,10-антрахинона и его производных. М., Химия, 1983, 296с.
7. Энциклопедия Лекарств 2017. РЛС. Выпуск 25. / Под ред. Г.Л. Вышковского. Веданта, Москва, 2016, 1288 с.
8. Fajn V.Y. (1999) 9,10 - Antrahinony i ih primenenie. [9,10 - Anthraquinones and their application.] Centr fotohimii RAN, Moskva, 92s. (in Russian)
9. Kumar K.A. (2013) *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 5, 467-472. ISSN- 0975-1491
10. Kleemann A., Engel J. (2001) *Pharmaceutical Substances: Syntheses, Patents, Applications*. Thieme, 2454 p.
11. Salaün J. (2000) Cyclopropane Derivatives and their Diverse Biological Activities. In: A. de Meijere (Eds.) *Small Ring Compounds in Organic Synthesis VI. Topics in Current Chemistry*, 207, 1–67. [https://doi.org/10.1007/3-540-48255-5\\_1](https://doi.org/10.1007/3-540-48255-5_1)
12. Singh R., Chauhan S.M. (2004) 9,10-Anthraquinones, other biologically active compounds from the genus *Rubia*. *Chem. Biodiversity*, 1, 1241-1264. <https://doi.org/10.1002/cbdv.200490088>

## EFFECT OF MONOSUBSTITUTED PURPURIN DERIVATIVES CONTAINING A SATURATED CYCLIC FRAGMENT ON CANDIDA ALBICANS

T.V. Kharlamova \*, A.V. Gabdrakipov, P.B. Seidakhmetova

«Bekturov Institute of Chemical Sciences» JSC, Almaty, Republic of Kazakhstan

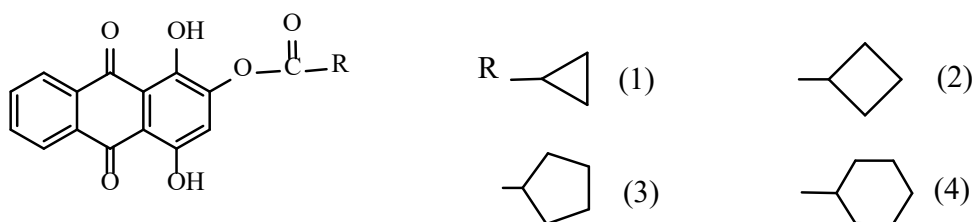
(\*Corresponding author: kharlamovatv@mail.ru)

The search for novel compounds with antimicrobial action refers to a priority direction in the development of new anti-infectious drugs. Currently, infectious diseases rank 3-4 in the ranking of causes of death [1,2] and are becoming a global health problem. The need to search for new antibacterial drugs, despite the large range of available drugs, is associated primarily with the high adaptability of pathogens to them, including antibiotics, with the emergence of new strains of pathogens, multi-resistant forms [3-5]. Antibiotic resistance is present worldwide and new resistance mechanisms are continuing to emerge, strongly increasing the risk of spread of resistant strains. Thus, antibiotic resistance poses a threat to public health worldwide and represents an important economic challenge due to higher medical costs of essential treatments and increased duration of disease, treatment, and potential hospitalization compared to non-resistant common infections.

Nature is a nearly inexhaustible source of novel therapeutic compounds. Numerous studies have shown that plant extracts contain a variety of bioactive components. Plant-produced metabolites are a promising alternative because plants generate a wide range of compounds either during their development or in response to stress or pathogen attack. The discovery of new antibacterial molecules plays a key role in solving the current problem of the antibiotic crisis. From the earliest times, many plants have been known to exhibit healing properties against human infections due to their content of secondary metabolites, which have recently been found to act as antimicrobial agents against human pathogens. Currently, great attention is paid to ethnopharmacological research [6] and the search for new phytochemicals with antimicrobial activity [7,8] among secondary plant metabolites.

Anthraquinones are a group of polycyclic organic natural compounds consisting of three rings with two keto groups located at the central ring. They comprise a class of colorful, biologically abundant secondary metabolites in plants, bacteria and fungi [9,10]. Pharmacological effects of anthraquinones include among others a range of antiviral antibacterial, pro-apoptotic, anti-oxidant, pro-oxidative, phototoxic, anti-proliferative, and anti-cancer effects [10]. These classes of compounds represent promising sources of antimicrobial agents [11].

In this work, 1,2,4-trihydroxyanthraquinone (purpurine) was used as the basic structure for chemical transformations. It occurs naturally in plants of the *Rubia* family [12]. Chemical modification of the base compound with acid chlorides of saturated cyclic carboxylic acids gave monosubstituted derivatives (1-4).



The studied compounds are colored crystalline substances. Their identification was carried out using physicochemical and spectral research methods. Evaluation of antifungal activity and in vitro cytotoxicity are the first steps in screening. In this work, the antifungal effect of monosubstituted purpurin derivatives on *Candida albicans* was studied.

The study of activity was carried out in relation to the yeast fungus *Candida albicans* by the agar diffusion method. Comparative drugs - nystatin. The cultures were grown in a liquid medium pH  $7.3 \pm 0.2$  at a temperature of 30 to 35°C for 18-20 hours. The cultures were diluted 1:1000 in a sterile 0.9% isotonic sodium chloride solution, 1 ml was added to cups with appropriate elective, nutrient media for the studied test strains, and sown according to the "solid lawn" method. The activity of the samples was assessed by the diameter of the growth inhibition zones of the test strains (mm). Each sample was tested in three parallel experiments. Statistical processing was carried out by parametric statistics methods with the calculation of the arithmetic mean and standard error.

Purpurine has a moderately pronounced antimicrobial activity against *Staphylococcus aureus* test strains and at a concentration of 1 mg against *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* and *Candida albicans* test strains. From the obtained experimental data, it follows that in the case of compound (1) containing a cyclopropane fragment, a moderately pronounced activity was revealed on *Candida albicans* strains with a growth inhibition zone of  $15 \pm 0.1$  mm. Similar data were obtained for the compound containing the cyclobutane fragment. However, an increase in the size of the cyclic fragment leads to the absence of activity at the studied concentration. Thus, the most active compounds in this series of experiments - sample (1) and (2), showed a moderately pronounced activity against the *Candida albicans* test strain, which was not demonstrated by other tested samples.

## References

- 1 World Health Organization (WHO) Global Action Plan on Antimicrobial Resistance (2015) <http://www.who.int/antimicrobial-resistance/globalaction-plan/en/>
- 2 Antimicrobial resistance surveillance in Europe 2012. Annual Report of the European Antimicrobial Resistance Surveillance Network (EARS-Net). European Centre for Disease Prevention and Control.: Introduced 2013, Stockholm, 208 p. <https://doi.org/10.2900/93403>
- 3 Rather I.A., Kim B.-C., Bajpai V.K., Park Y.-H. (2017) Self-medication and antibiotic resistance: Crisis, current challenges, and prevention. *Saudi Journal of Biological Sciences*, Vol. 24(4), 808-812. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2017.01.004>
- 4 Morehead M.S., Scarbrough C. (2018) Emergence of Global Antibiotic Resistance. *Primary Care: Clinics in Office Practice*, Vol. 45 (3), 467-484. <https://doi.org/10.1016/j.pop.2018.05.006>
- 5 Almeida F., Rodrigues M.L., Coelho C. (2019) The Still Underestimated Problem of Fungal Diseases Worldwide. *Front. Microbiol.*, 10, 214-218. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00214>
- 6 Newman D.J., Cragg G.M. (2020) Natural products as sources of new drugs over the nearly four decades from 01/1981 to 09/2019. *J. Nat. Prod.*, 83(3), 770-803. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.9b01285>
- 7 Balunas M.J., Kinghorn A.D. (2005) Drug discovery from medicinal plants. *Life Sci.*, 78, 431-441. <https://doi.org/10.1016/j.lfs.2005.09.012>
- 8 Kumar A, Khan F, Saikia D. (2019) Exploration of medicinal plants as sources of novel anticandidal drugs. *Curr. Top. Med. Chem.*, 19(28), 2579-2592. <https://doi.org/10.2174/1568026619666191025155856>
- 9 Thomson R. H. Naturally Occurring Quinones III. Chapman and Hall, New York, 1987, pp. 345-526.
- 10 Duval J., Pecher V., Poujol M., Lesellier E. (2016) Research advances for the extraction, analysis and uses of anthraquinones: a review. *Ind. Crops Prod.*, 94, 812-833. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.056>
- 11 Kharlamova T.V. (2018) Natural Derivatives of 9,10-Anthraquinone and their antimicrobial properties. *Khimicheskij zhurnal Kazahstana* [Chemical Journal of Kazakhstan], № 4, 185-215.
- 12 Singh R., Chauhan S.M. (2004) 9,10-Anthraquinones, other biologically active compounds from the genus *Rubia*. *Chem. Biodiversity*, 1, 1241-1264. <https://doi.org/10.1002/cbdv.200490088>

## NEW HETEROORGANIC SYSTEMS BASED ON 1-(3-AMINOPROPYL)IMIDAZOLE

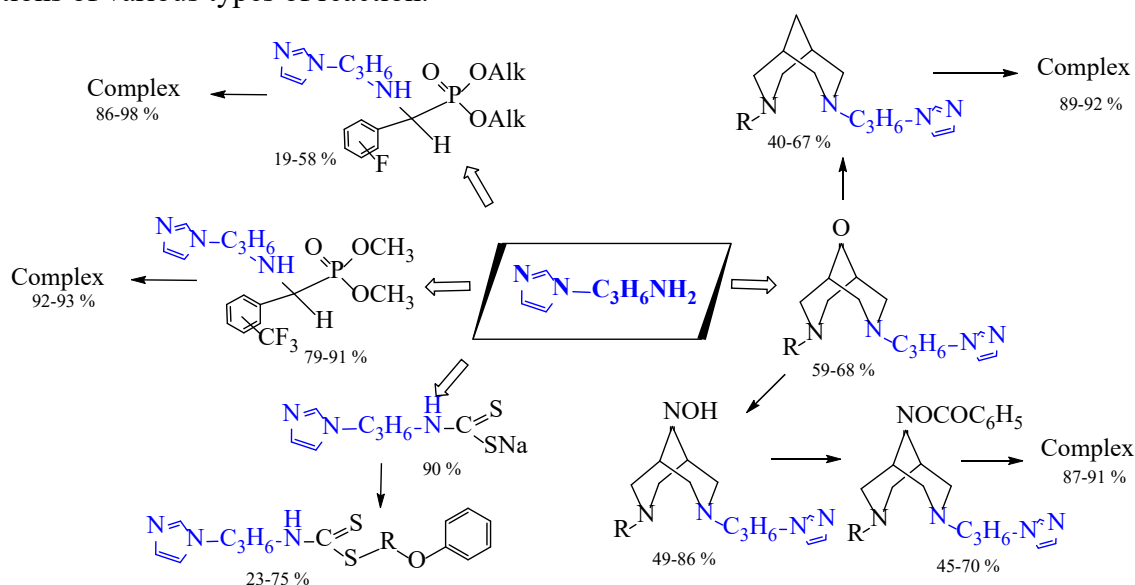
K.D. Praliyev<sup>1</sup>, V.K. Yu<sup>1</sup>, A.E. Malmakova<sup>1</sup>, A.B. Kaldybayeva<sup>1,2,\*</sup>, A. Sergazy<sup>2</sup>

<sup>1</sup> «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences» JSC, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup> Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

(\*Corresponding author: altin\_28.94@mail.ru)

Imidazole is a common heterocyclic fragment of many highly active significant natural molecules, such as histidine, histamine, adenine, biotin, etc. Based on the imidazole fragment have been created highly effective analgesics, anesthetics, anti-cancer, anti-tuberculosis and antibacterial drugs [1]. The insertion of a phosphonate group into the molecule under study has a positive effect on its properties, since this fragment exhibits many intriguing biological properties. It is known that the inclusion of an alkoxy group in the system should give the molecule the properties of an antispasmodic. As part of our ongoing interest in the preparation of new potentially biologically active heteroorganic systems, synthesized a number of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ones,  $\alpha$ -aminophosphonates and carbamodithionates based on 3-(1H-imidazole-1-yl)propane-1-amine under conditions of various types of reaction.



It should be noted that the presence of phosphorus and fluorine in heteroorganic systems allowed to enhance their growth-stimulating [2] and local anesthetic activity. As a result of pharmacological screening, it was found that some bispidins have toxicity to tumor cells and the ability to activate polyamine oxidase in liver lysates [3]. The structure of substances is confirmed by IR and NMR spectroscopy data.

### References

1. Esther R., Marasakatla R., Ravindranath L. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Evaluation of Novel Organo Phospho Carbamates Containing Imidazole Ureas/Carboxamides // *JOMC*. – 2016. – Vol.3, № 1. – P. 11-20.
2. Patent for invention No. 34932. A complex of dialkyl[(3-(1H-imidazol-1-yl)propylamino)(3-fluorophenyl)methyl]phosphonate with  $\beta$ -cyclodextrin having growth-stimulating activity. Praliyev K.D., Yu V.K., Malmakova A.E., Kaldybayeva A.B., Tokseitova A.D., Li T. Publ. 03/05/2021, Bull. No. 9. – P. 6.
3. Tveritinova A.S., Baranova D.R., Neborak E.V., Malmakova A.E., Kaldybayeva A.B., Ibragimova A.M., Syatkin S.P. Oxidative deamination of polyamines against the background of diazobicyclononan derivatives action // International scientific conference, RUDN University. - Moscow, 03<sup>rd</sup> – 04<sup>th</sup> April 2020. - P. 84.

## ХАНТНИУМ STRUMARIUM ӨСІМДІГІНІҢ САБАҒЫ ҚҰРАМЫНДАҒЫ СУДА ЕРИТІН ДӘРУМЕНДЕРДІ КАПИЛЛЯРЛЫ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ ӘДІСІМЕН АНЫҚТАУ

М.С. Әбдікерім\*, Г.Е. Азимбаева

Қазақстан, Алматы, Қазақ Ұлттық Қыздар Педагогикалық Университеті

(\*Corresponding author: meruyert\_salimkyzy@mail.ru)

**Түйіндеме.** Фармацевтика ғылымының өзекті міндеттерінің бірі биологиялық белсенді заттарды отандық өсімдік шикізатынан алу, олардың негізінде әртүрлі фармацевтикалық бағыттағы препараттарды жасау болып табылады. Мұндай өсімдіктерге *Xanthium strumarium* туысының өкілдері жатады.

*Xanthium strumarium* дәрілік құндылығы туралы деректер әлі толық зерттелген жоқ. Алайда, бұл бағыттағы жұмыс Беларусьта жүргізілуде. Сондықтан осы өсімдіктің химиялық құрамын егжей-тегжейлі зерттеп, оның фармакология үшін құндылығын ғылыми тұрғыдан анықтау қажет [1]. Өйткені, біздің елімізде қолданылатын барлық дәрі-дәрмектер шетелден тасымалданады. Олардың ішінде біздің Отанымыз тек 20-30% өндіреді. Өз елімізде халыққа қажетті дәрі-дәрмектерді осы өсімдіктен бөлу өзекті.

**Түйін сөздер:** *Xanthium strumarium*, дәрумендер, электрофорез

**Зерттеу жұмысының мақсаты:** *Xanthium strumarium* өсімдігінің сабағы құрамындағы суда еритін дәрумендерді капиллярлы электрофорез әдісімен анықтау.

**Зерттеу объектісі** ретінде 2020 жылдың қыркүйегінде Алматы қаласы, Медеу ауданынан жиналған *Xanthium strumarium* сабағы алынды.

**Тәжірибелік бөлім**

*Xanthium strumarium* өсімдігі жапырағы құрамындағы В тобы дәрумендері М-04-41-2005 «Капель-105» «Люмэкс» құрылғысында капиллярлық электрофорез әдісімен анықталды [2-4].

Дәрумендерді анықтау, 200 нм және 267 нм толқын ұзындығы бойынша бағдарламаланатын толқын ұзындығының комбинациясы арқылы өздерінің жұтуымен жүзеге асырылды.

**Зерттеу нәтижелерін талқылау**

Зерттеу нәтижесінде 1-кестеге сәйкес, *Xanthium strumarium* сабағындағы В дәрумені келесі өсу заңдылықтарына ие: В<sub>с</sub> (фолий қышқылы) → В<sub>1</sub> (тиаминхлорид) → В<sub>3</sub> (пиридоксин) → В<sub>5</sub> (никотинамид) → В<sub>6</sub> (пиридоксин) → В<sub>2</sub> (рибофлавин) → В<sub>5</sub> (никотин қышқылы). Зерттеулерге сәйкес, жапырғында В<sub>5</sub> дәрумені (никотин қышқылы) көп, ол 0,076±0,014 мг құрайды.

Кесте 1. *Xanthium strumarium* сабағындағы В дәрумендер тобының мөлшері

N	Компонент	Биіктігі	Басы	Соңы	Аумағы	Конц., мг/л	Конц., г/кг	Конц., мг/100 г
1	В <sub>1</sub> (тиамин-хлорид)	0.115	4.922	5.368	16.61	0.0064	0,00019± 0,000039	0,019±0,0039
2	В <sub>2</sub> (рибофлавин)	0.209	6.420	7.193	53.3	0.017	0,00052±0,00022	0,052±0,022
3	В <sub>6</sub> (пиридоксин)	2.772	7.670	8.083	71.06	0.016	0,00049±0,0001	0,049±0,01
4	В <sub>3</sub> (пантотен қышқылы)	0.095	11.550	11.965	12.25	0.0093	0,00028± 0,000057	0,028±0,0057



5	В <sub>5</sub> (никотин кышкылы)	0.555	13.930	15.093	131.1	0.025	0,00076±0,00014	0,076±0,014
6	В <sub>с</sub> (фолий кышкылы)	0.398	15.513	15.810	26.69	0.003	0,000091± 0,000018	0,0091± 0,0018
7	В <sub>5</sub> (никотина- мид)	1.131	16.318	16.600	69.99	0.013	0,00040±0,00008	0,040±0,008

### Қорытынды

Суда еритін дәрумендерді анықтаудың жүйелі әдісі жасалды. Бұл әдіс капиллярлық электрофорезге негізделген. *Xanthium strumarium* сабағындағы В дәрумендерінің құрамы зерттелді. Тәжірибе нәтижесінде В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, В<sub>3</sub>, В<sub>5</sub>, В<sub>6</sub> және В<sub>с</sub> дәрумендерінің жоғары құрамы бар екенін көрсетеді. *Xanthium strumarium* өсімдіктерінің бұл түрін В дәрумендерінің перспективті көзі ретінде ұсынуға болады.

### Пайдаланылған әдебиеттер

1. Бушуева Г.Р. Дурнишник обыкновенный (*Xanthium Strumarium*) – перспективный источник биологически активных соединений (обзор). // Вопросы обеспечения качества лекарственных средств. №2 (16)2017, 36-46 с.
2. Межгосударственный стандарт. Премиксы. ГОСТ 31483-2012. Москва. Стандарт Информ, 2012
3. Аскаров К.А., Юсупова С.С., Аскарова Ф.К., Бегматова Д.А., Джалолов Д. А., Бахронов Х.Н., Тиллаев С.А., Маматкулов Б.А. Методика получения фитола, витаминов группы е и к из выделений тутового шелкопряда (ВТШ) // International Scientific and Practical Conference “WORLDSCIENCE”. № 6(22), Vol.5, June 2017
4. Черняк Д.М., Титова М.С. Содержание каротина и витаминов Е и С в дальневосточных растениях. // Тихоокеанский медицинский журнал. 2015. № 2, 92 с.

## **OBTAINING AND STUDYING THE PROPERTIES OF ORGANIC BIOCOMPOSITE CHITOSAN/PVA/BENTONITE CLAY FILM**

**P.A. Baimyrza, B.M. Kudaibergenova, R.S. Iminova, G.Zh. Kairalapova**  
*Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan*

Nowadays researches tend to use biopolymers based on polysaccharides and animal proteins for creation of renewable, biodegradable and environmentally friendly materials. Chitosan is a simple derivative of chitin, a natural substance found in the shell of marine animals. The chemical structure of chitosan is an *N-(1-4)-2-amine-2-deoxy-d-glycopolysaccharide*, that is, an aminopolysaccharide obtained by removing the acetyl group from the C<sub>2</sub> position in the structure of chitin as a result of alkaline treatment. Chitosan has been widely used in medicine due to its nontoxicity, biocompatibility and biodegradability, wound healing ability, antimicrobial activity, resistance to environmental conditions, adhesive nature, antifungal and excellent oxygen permeability [1-3].

Synthesis of hybrid composite materials in the process of biological materials synthesis has a very high probability of increasing their physicochemical, mechanical and other properties. Hybrid mixtures of chitosan in medicine are more common in research [4,5]. Polyvinyl alcohol (PVA) is a toxic, biodegradable and biodegradable synthetic polymer. Chitosan and PVA additives provide suitable mechanical properties for controlling drug release [6]. The presence of such properties can be explained by the formation of intermolecular interactions in two polymer chains in the mixture. However, by adding clay particles, the properties of the material can be increased. In this study, a new biological film was obtained by adding bentonite clay obtained in the Manyrak region of East Kazakhstan region to the chitosan/PVA composite. Studies have shown that the content of bentonite clay in the Manyrak area is dominated by montmorillonite [7]. In this regard, it was found that bentonite clay has a high swelling property which is one of the characteristic properties of materials used in biomedicine.

In this research work, biocomposite films of chitosan based on polyvinyl alcohol and bentonite clay of the Manyrak area of the East Kazakhstan region were obtained. The structure of composite films was described by IR spectroscopy. The degree of their swelling and moisture permeability were studied and the tensile strength was determined. The results of IR spectra showed that the biocomposite generated an electrostatic interaction between the cationic polymer under the influence of bentonite clay particles and connected with PVA through mutual intermolecular and intramolecular hydrogen bonds. The degree of swelling of the film decreased as the amount of PVA increased and increased as bentonite clay increased. The average value was shown when PVA and bentonite clay were the same amount in the film. The films showed better swelling properties in water than in saline solution. The tensile strength of composite films was determined by the amount of the polymer. As the amount of bentonite clay increased, the strength decreased, and increased when increased PVA or chitosan amount in the film.

### **References:**

1. Mukatova M.D., Skolkov S.A., Moiseenko M.S., Kirichko N.A. Food biodegradable film containing chitosan // Bulletin of AGTU. Ser.: fisheries. – 2018. – Is. 3. - P. 131-124.
2. Yuqing Liang, Yongping Liang, Hualei Zhang, Baolin Guo, Antibacterial biomaterials for skin wound dressing, Asian Journal of Pharmaceutical Sciences (2022),
3. Anithaa A., Sowmyaa S., Sudheesh Kumara P.T., et al. Chitin and chitosan in selected biomedical applications Progress in Polymer Science // Prog Pol. Sci. – 2014. – Vol. 30. - P. 1-24.
4. Shariatnia Z. Pharmaceutical applications of chitosan // Advances in Colloid and Interface Science. 2019. Vol. 263. P. 131–194

5. Kazuo A., Ryotaro I., Tomohiro O., Shinsuke I., et al. Chitin, Chitosan, and Its Derivatives for Wound Healing // Journal of Functional Biomaterials. – 2018. – Vol. 9. – P. 104-142.
6. Khorasania M.T., Alireza J., Adelib H. et al. Design and optimization of process parameters of polyvinyl (alcohol)/ chitosan/nano zinc oxide hydrogels as wound healing materials // Carb. Pol. – 2019. – Vol. 207. – P. 542-554.
7. Batalova Sh.B. Physico-chemical bases of preparation and application of catalysts and adsorbents from bentonites. - Alma-Ata: Nauka, 1986. - 168 p.

## МОДИФИКАЦИЯ ЛЬНЯНЫХ МАТЕРИАЛОВ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

Б.Р. Таусарова\*, М.Е. Садыкова

Алматинский технологический университет, г. Алматы, Республика Казахстан

(\*Corresponding author: birtausarova@mail.ru)

Наноматериалы, содержащие наночастицы диоксида титана, проявляют биоцидную активность широкого спектра действия по отношению к различным бактериям, грибкам и вирусам[1-3]. Диоксид титана инертный, дешевый и нетоксичный материал, широко применяется в медицине в качестве биосовместимых и антибактериальных покрытий, для создания газовых сенсоров, безвредного для человека белого красителя, при производстве солнцезащитных кремов для поглощения излучения УФ-диапазона солнечного спектра. Покрытия из диоксида титана нашли применение как антибактериальные и самоочищающиеся покрытия. Экологическая совместимость, не токсичность и низкая цена - практические преимущества диоксида титана. Диоксид титана безвреден для ткани или кожи человека, а ткань, обработанная таким образом, не меняет ни цвета, ни фактуры, убивает множество бактерий. Применение наночастиц диоксида титана для модификации текстильных материалов постоянно расширяется за счет их высоких бактерицидных свойств. В настоящее время проводятся исследования, направленные на разработку льняных материалов с антибактериальными свойствами модифицированные наночастицами металлов [4-6].

Целью настоящего исследования является синтез наночастиц диоксида титана, определение оптимальных условий синтеза наночастиц диоксида титана, модификация льняных материалов с целью придания им антибактериальных свойств.

Наночастицы  $\text{TiO}_2$  получали гидролизом тетрахлорида титана ( $\text{TiCl}_4$ ) в щелочной среде регулируя среде значение рН водным раствором аммиака при температуре  $30^\circ\text{C}$ - $60^\circ\text{C}$ [7]. Образцы льняной ткани размером  $100 \times 100$  мм. подвергались пропитке свежеприготовленным раствором выбранной концентрации в течение 30 минут, высушивали при комнатной температуре. После ткань отжимают до привеса 90%, сушат при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 6 мин и проводят термообработку при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение 2 мин с последующей промывкой, теплой водой. Как показали исследования (рис.1) образующиеся наночастицы частицы стабильны, не осаждаются, не меняют окраску в течение нескольких недель, имеют различную форму, диаметром 47-62нм.

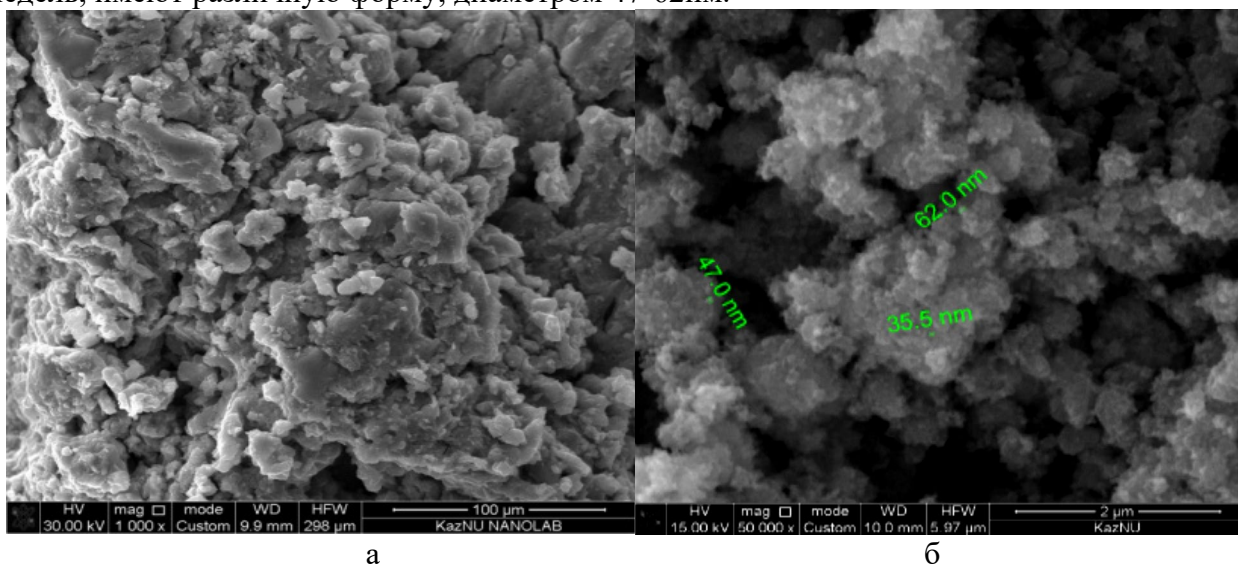


Рис. 1. Фотографии наночастиц  $\text{TiO}_2$ , полученные с помощью ЭСМ при рН = 3 различного разрешения

Процесс формирования наночастиц  $\text{TiO}_2$  на поверхности льняных материалов исследованы с помощью электронно-сканирующей микроскопии. Исследования подтвердили наличие наноразмерных частиц в структуре материала по сравнению с необработанным материалом (рис. 2). С возрастанием концентрации наночастиц  $\text{TiO}_2$  на поверхности обработанной ткани количество адсорбированных наночастиц возрастает.

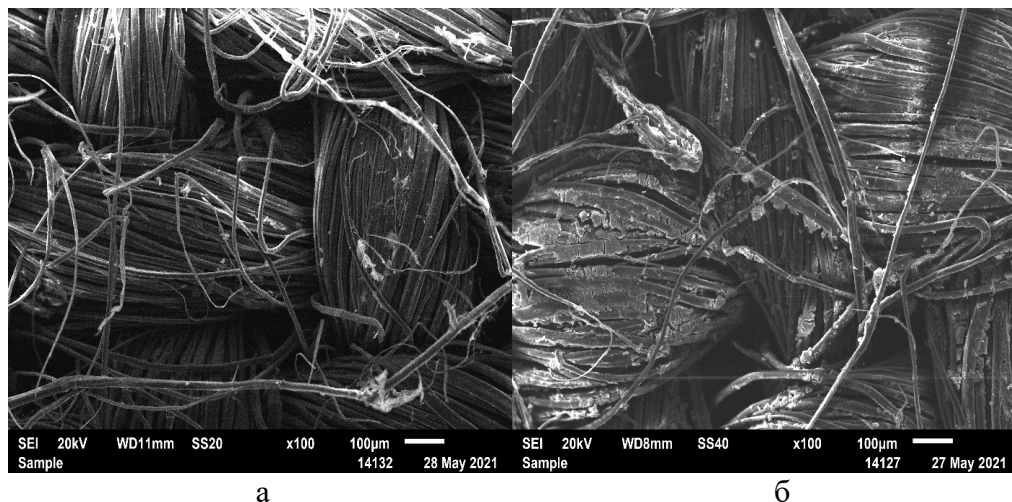


Рисунок 2. Фотографии поверхности волокон необработанного (а), и обработанного (б) льняного волокна наночастицами диоксида титана

Разработаны оптимальные условия синтеза наночастиц диоксида титана и обработки льняных материалов. Антимикробное действие оценивали по степени угнетения роста бактерий через разное время инкубации по сравнению с контрольными образцами. Установлено, что модификация целлюлозных материалов подобранным составом придает антимикробные свойства обработанной ткани, улучшает прочностные характеристики.

### Список литературы

1. Ziental D. et al. (2020). Review. Titanium Dioxide Nanoparticles: Prospects and Applications in Medicine. *Nanomaterials*. 10, 387; <https://doi:10.3390/nano10020387>
2. Taussarova B. R., Suleimenova M. Sh., Baimakhanov G. A. (2019). Development and Research of Packaging Paper Modified by Titanium Dioxide Nanoparticles. *Nanotechnologies in Russia*. V. 14. 565–571. <https://doi:10.1134/S199507801906017X>.
3. Costa S. M. et al. (2018). Multifunctional Flax Fibres Based on the Combined Effect of Silver and Zinc Oxide (Ag/ZnO) Nanostructures. *Nanomaterials*. V.8.1069. <https://doi:10.3390/nano8121069>.
4. Shahid-ul-Islam et al. (2019). Facile synthesis of chitosan-silver nanoparticles onto linen for antibacterial activity and free-radical scavenging textiles. *Int. J. Biol. Macromol.* 133. 1134–1141. <https://doi/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.186>.
5. Farouk A. et al. (2020). Photocatalytic activity and antibacterial properties of linen fabric using reduced graphene oxide/silver nanocomposite. *RSC Adv.* V.10. 41600-41611. <https://doi/10.1039/d0ra07544b>.
6. Emam H. E. et al. (2021). Functionalization of Unbleached Flax Fibers by Direct Integration of Nano-silver through Internal and External Reduction. *Fibers and Polymers*. V.22. P. 3014–3024. <https://doi/10.1007/s12221-021-0993-y>
7. Sadykova M., Taussarova B. (2021). Linen materials with antibacterial properties modified with titanium dioxide nanoparticles. *Norwegian Journal of development of the International Science*. V. 2. №59. P.12-15.

## ТОРЛАУШЫ АГЕНТТІҢ ӘРТҮРЛІ МӨЛШЕРІНДЕ СИНТЕЗДЕЛГЕН ПСЕВДОМАТРИЦАЛАРДЫҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

**З.Б. Малимбаева<sup>1,\*</sup>, И.С. Сапарбекова<sup>1</sup>, С.М. Сафармамадзода<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>Тәжік ұлттық университеті, Душанбе, Тәжікстан

(\*Corresponding author: malimbayeva.zamira@gmail.com)

Псевдоматрицалар (МАТ 1 (диэтиленгликольдиметакрилат негізінде синтезделген псевдоматрица) және МАТ 2 (моноэтиленгликольдиметакрилат негізінде синтезделген псевдоматрица)) суспензиялық полимерлеу әдісімен синтезделді.

Алынған мәліметтер синтезделген МАТ 1  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  тұзының ерітіндісінде  $\text{Nd}^{3+}$  ионына жоғары сорбциялық қасиет, ал МАТ 2 көрсеткіштері төмен сорбциялық қасиет көрсететінін дәлелдеді. Бірінші матрица максималды сорбцияны 24 сағат өткен соң көрсеткен. Бұл 1-ші псевдоматрицаның конформациялы қуыстары  $\text{Nd}^{3+}$  иондарына жақын екендігін дәлелдейді. Бірінші псевдоматрица мен екінші псевдоматрицаның рН көрсеткіштерінде айтарлықтай айырмашылық бар. Уақыт өте келе бірінші псевдоматрицаның рН көрсеткішінің өсуі байқалады. 24сағат өткен соң ең төменгі көрсеткішке жеткен. Ал екінші псевдоматрицаның бүкіл уақыт аралығындағы рН мәнінің интервалы 4,16-4,34. 0,5 сағат өткенде 2 псевдоматрицада да электрөткізгіштік мәнінің күрт төмендеуі байқалады. Максималды электрөткізгіштікті 1-ші псевдоматрица 4,5 және 24 сағат өткен соң көрсетіп отыр. Бұл матрицалар молекулаларындағы функционалды топтардың диссоциация процесі зарядталған буындардың ассоциациялану процесінен басым тұрғанында деп айтуға болады.

Аналитикалық мақсаттар үшін пайдаланылатын сорбциялық материалдарға қойылатын негізгі талаптардың бірі олардың жоғары селективтілігі. Әдетте, бұл мәселе полимерде селективтілігі бар функционалды топтарды қалыптастыру арқылы шешіледі. Псевдоматрица - арнайы молекулалық импринтинг техникасын қолдана отырып өңделген шаблонсыз полимер. Псевдоматрица синтезіндегі басты мақсат - белгілі бір молекулалы таңбалы полимердің (МТП) сорбциялық қасиеттерін салыстыру болып табылады [1-3].

МТП-да тігетін агент үш негізгі функцияны орындайды: 1) торлаушы агент полимер матрицасының морфологиясын басқаруда маңызды, бұл полимердің гель тәрізді, макропоралы немесе микро ұнтақ болуына байланысты; 2) торлаушы агент молекулалық іздердің байланыстырушы орнын тұрақтандырғыш ретінде қызмет етеді; 3) торлаушы агент полимер матрицасына механикалық тұрақтылық береді. Полимерлеу тұрғысынан, әдетте, кеуекті материалдарды алу үшін, сондай-ақ қажетті механикалық тұрақтылықпен полимерлі материалдарды синтездей алу үшін торлаушы агенттің жоғары коэффициенттері ұсынылады [4].

### Материалдар және зерттеу әдістері

Псевдоматрицалар суспензиялық полимерлеу әдісімен синтезделді. Функционалды мономерлер ретінде метакрил қышқылы (МАК) және 4-винилпиридин (4-ВП), торлаушы агент ретінде этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА) және диэтиленгликольдиметакрилат (ДЭГДМА) таңдалды, бастамашы ретінде азобисизобутиронитрил (АИБН) қолданылды, тұрақтандырғыш ретінде гидроксипропилцеллюлоза (ГЭЦ) қолданылды, толуол көбік түзуші ретінде таңдалды. Реакция ортасы ретінде деионизацияланған су қолданылды. Құрамы реакция қоспасы келесідей: МАК:4ВП:ЭГДМА/ДЭГДМА=2:2:8. Полимерлеу реакциясы механикалық араластырғышы бар 50 мл үш бұрышты дөңгелек түбі бар колбада (реактор) жүргізілді. Компоненттер реакторға мынадай ретпен қосылды: 1) МАК 2) 4-ВП 3) ЭГДМА (7,5 және 15 мл) немесе ДЭГДМА (7,5 және 15 мл), 4) 10 мл толуол 5) мономерлік жүйе мөлшерінің 3% мөлшерінде ГЭЦ (МАК+4ВП), 6) деионизацияланған су. Араластыру жылдамдығы-минутына 250 айналым. Реакция бөлме температурасында 15 минут ішінде, содан кейін азот ағынында 70°C кезінде 6 сағат ішінде жүргізілді. Полимерлеуден кейін алынған

псевдоматрицадан реакцияланбаған мономерлердің қоспалары мен қалдықтарын кетіру үшін иондалған сумен және ацетонмен мұқият жуылды. Алынған түйіршіктер 24 сағат бойы вакуумде кептірілді.

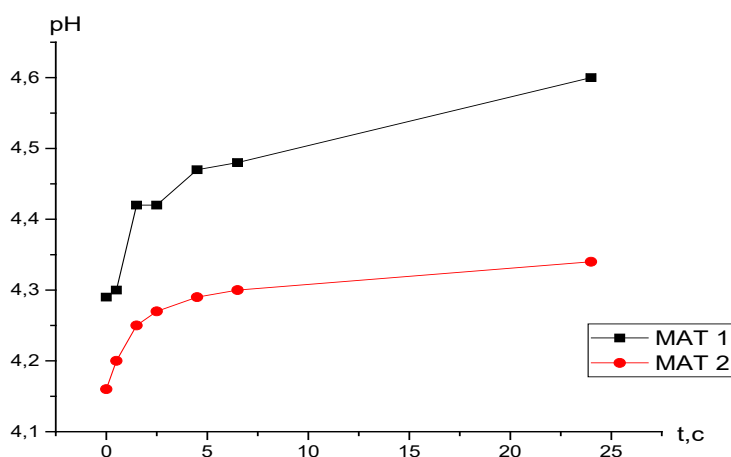
Алынған псевдоматрицалардың мүмкін сорбциялық белсенділігін зерттеу бөлме температурасында жүргізілді. Уақытқа байланысты рН мәні мен электрөткізгіштігін өлшеу, одан әрі спектрофотометрия үшін аликвот таңдау арқылы жүргізілді.

Аликвоттардағы неодим иондарын анықтау әдістемесі арсеназо III органикалық аналитикалық реагентінің неодим иондарымен боялған күрделі қосылысын қалыптастыруға негізделген, неодим иондарының концентрациясын есептеу толқын ұзындығы 650 нм болатын КФК-3М спектрофотометрінде жүргізілді.

### Зерттеудің нәтижесі және оларды талқылау

Синтез барысында МАК және ВП қышқылы су ортасында буынаралық  $\geq \text{NH}^+ \dots \text{OOC}$  байланысты ассоциаттар түзеді. Псевдоматрицалар бастапқыда құрғақ күйде болады. Ал су ерітіндісіне салынғанда су молекулалары ассоциаттар құрамына ене бастайды. Нәтижесінде ісіну пайда болады. Құрғақ күйге көшкен кезде полиэлектролиттердің буындары өзара молекулааралық агрегаттар мен ассоциаттар түзеді. Бұлардың түзілу себебі су ерітіндісінде функционалды топтар бейтарап және ионданған күйде болып, құрғақ күйге ауысқан кезде осы агрегаттар мен ассоциаттар сақталады.

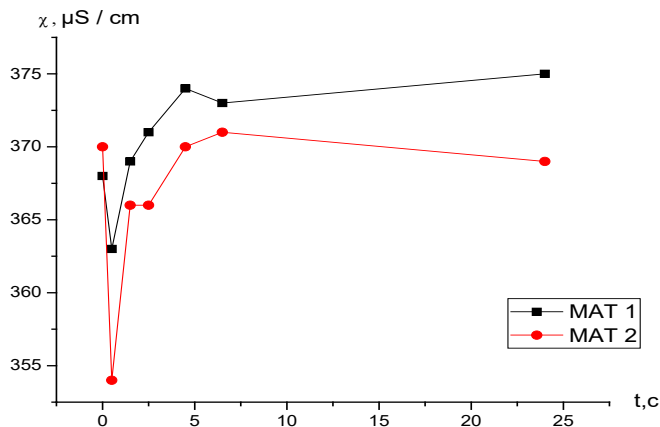
1 суретте МАТ 1 мен МАТ 2 су ортасындағы рН көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі көрсетілген.



Сурет–1 Псевдоматрицалардың су ортасындағы рН көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі (МАТ 1-псевдоматрица-Д, МАТ 2-псевдоматрица-Э)

1-суретте байқалып тұрғандай, бірінші псевдоматрица мен екінші псевдоматрицаның рН көрсеткіштерінде айтарлықтай айырмашылық бар. Уақыт өте келе бірінші псевдоматрицаның рН көрсеткішінің өсуі байқалады. Бұл өз кезегінде ерітіндіде зарядталған  $\text{H}^+$  иондарының азайғанын көрсетеді. Оны карбоксил топтары ішінара молекулааралық байланыстармен байланысып  $\text{H}^+$  иондарының бөлініп шығуымен түсіндірілуі мүмкін. 24сағат өткен соң ең төменгі көрсеткішке жеткен. Ал екінші псевдоматрицаның бүкіл уақыт аралығындағы рН мәнінің интервалы 4,16-4,34. Бұл процесс гидроксил иондарының басқа функционалды топтардан бөлінетін протондармен бейтараптануға ұшырау себебінен жүйеде сутек ионының концентрациясы жоғары болуымен түсіндірілуі мүмкін. Суреттегі тағы бір ерекшелік уақыт өте келе рН мәндерінің төмендеуі 2 псевдоматрицада да байқалмайды, тек жоғарылау процесін көруге болады. Бұл процесте  $\text{H}^+$  иондарының шығымының аз болуымен түсіндіруге болады.

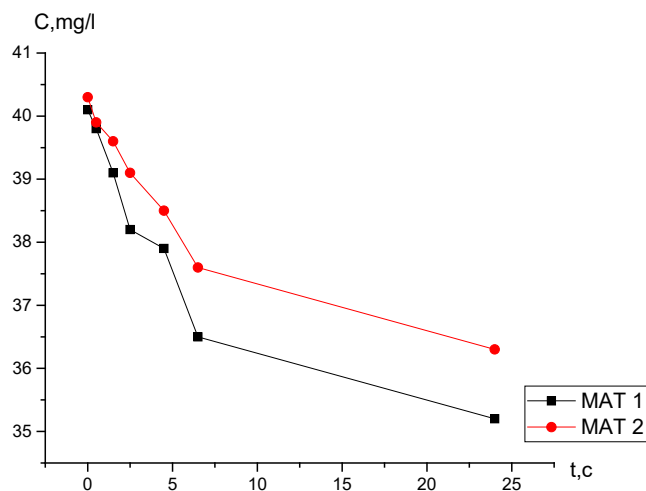
2 суретте екі псевдоматрицалардың сулы ортада белгілі бір уақыт аралығында меншікті электрөткізгіштіктерінің өзгеруі көрсетілген.



Сурет- 2 Псевдоматрицалардың су ортасындағы электрөткізгіштігінің уақытқа тәуелділігі (MAT 1-псевдоматрица-Д, MAT 2-псевдоматрица-Э)

Алынған мәліметтерге сүйенсек, 0,5 сағат өткенде 2 псевдоматрицада да электрөткізгіштік мәнінің күрт төмендеуі байқалады. Электрөткізгіштік мәнінің төмендеу себебі карбоксил тобының диссоциациясы нәтижесіндебөлініп шыққан протонның пиридин гетероатомымен байланысып, зарядталған бөлшектердің концентрациясының күрт азаюымен түсіндіруге болады. Максималды электрөткізгіштікті 1-ші псевдоматрица 4,5 және 24 сағат өткен соң көрсетіп отыр. Бұл матрицалар молекулаларындағы функционалды топтардың диссоциация процесі зарядталған буындардың ассоциациялану процесінен басым тұрғанында деп айтуға болады.

3 суретте псевдоматрицалармен сорбциялау кезінде  $\text{Nd}^{3+}$  иондары концентрациясының өзгеруі көрсетілген.



Сурет - 3 Псевдоматрицалармен сорбциялау кезінде  $\text{Nd}^{3+}$  иондары концентрациясының өзгеруі (MAT 1-псевдоматрица-Д, MAT 2-псевдоматрица-Э)

Торлаушы агент полимер құрамындағы қуыстарды анықтайды. Торлаушы агент неғұрлым үлкен болса (біздің жағдайда диэтиленгликольдиметакрилат), ондай полимерлер иондық радиусы үлкен иондарды сіңіруге бейім болады. Ал, өз кезегінде, молекуласы кіші торлаушы агент қатысында синтезделген полимерлер (біздің жағдайда



моноэтиленгликольдиметакрилат) иондық радиусы кіші иондарды сіңіруге бейім келеді [5]. Суретте көрініп тұрғандай, 1-ші матрица жоғары сорбциялық қасиет көрсетіп отыр. Максималды сорбцияны ол 24 сағат өткен соң көрсеткен. Бұл 1-ші псевдоматрицаның конформациялы қуыстары  $\text{Nd}^{3+}$  иондарына жақын екендігін дәлелдейді.

### Қорытынды

Зерттеу барысында торлаушы агент ретінде этиленгликольдиметакрилатты және диэтиленгликольдиметакрилатты пайдалана отырып псевдоматрицалар синтезделді. Алынған мәліметтер синтезделген МАТ 1  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  тұзының ерітіндісінде  $\text{Nd}^{3+}$  ионына жоғары сорбциялық қасиет, ал МАТ 2 көрсеткіштері төмен сорбциялық қасиет көрсететінін дәлелдеп отыр. Себебі, торлаушы агент диэтиленгликольдиметакрилат негізінде синтезделген матрица иондық радиусы үлкен иондарды сіңіруге бейім болады. Ал молекуласы кіші торлаушы агент этиленгликольдиметакрилат негізінде синтезделген матрица иондық радиусы кіші иондарды сіңіруге бейім келеді.

### Пайдаланылған әдебиеттер

1. Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г. Полимеры с молекулярными отпечатками – основа будущих технологий: монография. Алматы, 2017. – С. 5-14.
2. Takagishi, T., Klotz, I. M. Macromolecule-small molecule interactions; introduction of additional binding sites in polyethyleneimine by disulfide cross-linkages. *Biopolymers*. 1972. №11(2). P. 483-491. DOI:10.1002 /bip.1972.360110213
3. Branger, C., Meouche, W., & Margailan, A. Recent advances on ion-imprinted polymers // *Reactive and Functional Polymers*. 2013. № 73(6). P. 859-875. DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2013.03.
4. Джумадилов Т.К., Имангазы А.М., Кондауров Р.Г., Хиберсен Х. Разработка технологии селективной сорбции ионов металлов полимерами с «молекулярными отпечатками» // 84-я научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием) (Минск, 3-4 февраля 2020 г.). Минск: Издательство Белорусского государственного технологического университета, 2020.
5. Интернет-ресурсы: <http://chem.msu.ru/rus/teaching/eremin/10.html> (Жүгінген күні: 16.04.2022)

## АНОМАЛЬНАЯ СОРБЦИЯ ИОНОВ ИТТРИЯ ВЗАИМОАКТИВИРОВАННЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ В ИНТЕРПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЕ ПОЛИМЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА-ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИН

Ю.В. Гражулявичюс<sup>1</sup>, Б.Тотхусқызы<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Литва, Каунас, Каунас технологический университет<sup>1</sup>

<sup>2</sup>Республика Казахстан Алматы, Казахский национальный женский педагогический университет<sup>2</sup>

(\*Corresponding author: bakytgul.sakenova@mail.ru)

**Абстракт.** В работе рассматривается влияние взаимной активации гидрогелей полиметакриловой кислоты (ПМАК) и поли-4-винилпиридина (П4ВП) при их дистанционном взаимодействии на степень сорбции ионов иттрия из водных растворов. Для прогнозирования возможности активации изучаемых гидрогелей проведены исследования электрохимических свойств методом кондуктометрии и рН метрии. При рН измерении установлена что 0,1ч рН имеют самые низкие значения, указывающее на высокое содержание ионов  $H^+$  в водной среде. Увеличение времени взаимодействия до 24 часов приводит к росту значений рН, свидетельствующий о снижении содержания ионов  $H^+$  в растворе. Изучено зависимости удельной электропроводности, максимальное значения при соотношениях 3:3 и 1:5 (гПМАК:гП4ВП) и оно совпадает с результатом рН от соотношении компонентов. Полученные результаты указывают на то, что данной интерполимерной системе происходят значительные изменения электрохимических, конформационных значение исходных макромолекул в интерполимерной системе. Таким образом, исследования показало на наличии удаленный взаимодействия между гидрогелей и их взаимную активацию.

Далее была изучена сорбционная активность рассматриваемых полиэлектролитов. Результат аномальной сорбции подтверждают, что при соотношениях 4:2 и 1:5 наблюдается максимальный рост степени извлечения ионов иттрия гидрогелями. Например, при 4:2 сумма степени извлечения достигает 99,88 мол.% при 7,5 час взаимодействия и 99,93 мол.% при соотношениях 1:5 и времени взаимодействия 0,5 ч. Тогда как для исходного г ПМАК она составляет-72,38 мол.%, а для гП4ВП-86,19 мол.%.

Установлена максимальное рост степени извлечения ионов иттрия происходит при соотношении гПМАК:гП4ВП=4:2 22,47 мол.% при 7,5 час взаимодействия и 38,35мол.% при соотношениях 1:5 и времени взаимодействия 0,1 часов.

Высокие значения степени связывания полимерной цепи в интерполимерной системе через 1 ч составляли 8,16% при соотношениях гПМАК:гП4ВП 3:3. При этом содержание иттрия водной среде по остаточной концентрации составляет 27,76 мол.% и 26,49 мол.%.

**Ключевые слова:** интерполимерные системы, активация, сорбция, гидрогели, ионы иттрия, полиметакриловая кислота, поли-4-винилпиридин, электропроводность.

В мире выпускается широкий спектр ионообменных сорбентов для извлечения РЗМ [1-3]. Однако проведенные испытания показывали, что значительное количество этих сорбентов не находят широкого применения из-за низкой эффективности селективности и необладают высокой сорбционной активностью. Иттрий - первый элемент иттриевой группы. Представляется интерес изучить физико-химическое сорбционное извлечение ионов иттрия для прогнозирования свойств остальных элементных группы. Поэтому задача по разработке методов селективного извлечения РЗМ, в настоящее время является актуальной задачей. Целью настоящей работы является изучение особенностей сорбционного извлечения ионов иттрия из водных растворов при активации гидрогелей посредством дистанционного взаимодействия в интерполимерной системе.

### Экспериментальная часть

**Оборудование.** Для измерения электропроводности был использован кондуктометр «МАРК 603» (Россия) рН–метр Metrohm 827 рН-Lab (Швейцария). Массу набухших образцов гидрогелей для последующего расчета степени набухания ( $\alpha$ ) определяли взвешиванием на электронных аналитических весах SHIMADZU AY220 (Япония).

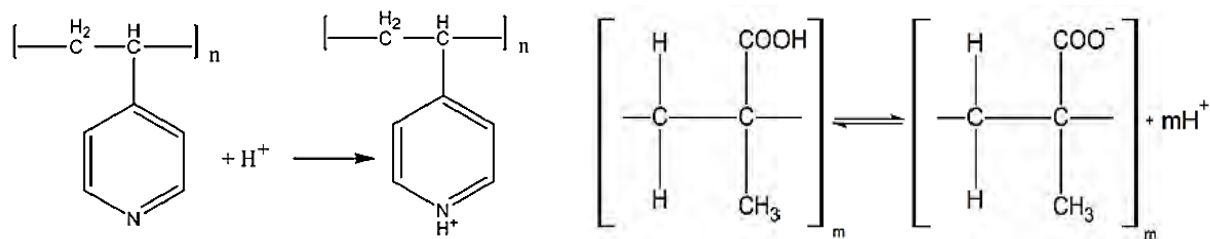
В качестве поликислоты в интерполимерной системе использовали полиметакриловую кислоту (г-ПМАК), а в качестве полиоснования – поли-4-винилпиридин (г-П4ВП). Гидрогели полиметакриловой кислот и поли-4-винилпиридина были синтезированы в присутствии сшивающего агента *N,N*-метилден-бисакриламида и окислительно-восстановительной системы  $K_2S_2O_8$ – $Na_2S_2O_3$  при температуре 65-70 °С. Степени набухания синтезированных гидрогелей:  $\alpha(\text{гПМАК}) = 27,73 \text{ г/г}$ ;  $\alpha(\text{гП4ВП}) = 22,97 \text{ г/г}$ . Использовали полимер поли-4-винилпиридина (гП4ВП) компании Sigma-Aldrich, сшитый дивинилбензолом. Синтезированные гидрогели в водной среде составляли интергелевую пару гидрогель полиметакриловой кислоты – гидрогель поли-4-винилпиридина (гПМАК-гП4ВП). Исследования проводились в растворе 6-водного нитрата иттрия  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (100 мг/л). Электропроводность и рН надгелевой жидкости в процессе сорбции измеряли при комнатной температуре.

Эксперименты проводились при комнатной температуре. Исследования интерполимерной системы проводились в следующем порядке: каждый гидрогель в сухом исходном состоянии помещался в ячейку из полипропиленовой сетки, которая далее помещалась в стакан с дистиллированной воды для сорбции. Далее измеряли рН и электропроводность в зависимости от времени (поры фильтров из сетки был проницаемым для низкомолекулярных ионов); затем каждый гидрогель в сухом исходном состоянии помещался в специальную сетку, которая далее помещалась в стакан с раствором нитрата иттрия. Электропроводность и рН растворов измеряли в присутствии гидрогелей, с дальнейшим отбором аликвот. Методика определения ионов иттрия в растворе основана на образовании окрашенного комплексного соединения органического аналитического реагента арсеназо III с ионами редкоземельных металлов (РЗМ), расчет концентрации ионов иттрия проводили на спектрофотометре КФК-3М [4-8].

### Результаты и их обсуждение

За последние десятилетия потребность в редкоземельных элементах (РЗЭ) значительно возросла, в основном потому, что эти элементы используются в качестве ценных компонентов в передовых технологиях [9-11]. Однако разница в ионных радиусах между соседними РЗЭ незначительна, вследствие чего эффективное извлечение ионов сорбционным методом является сложной задачей. Иттрий в настоящее время производится в основном только в нескольких странах мира и не соответствует потребностям потребителей, что указывает на недостаточный объем производства данного элемента.

Полимерные гидрогели находят широкое применение в различных областях науки. Особенно актуален использование гидрогелей в сорбционных процессах. Это способствует тому, что такие полимеры обладают сорбционной способностью по отношению к ионам. Известно, что интергелевые системы – многокомпонентные системы, состоящие из двух и более гидро- или органогелей и общего растворителя. Большинство гидрогелей относятся к полиэлектролитам, на конформационное поведение которых большое влияние оказывает степень ионизации макромолекулярных клубков. В интергелевых системах степень ионизации каждого гидрогеля определяется концентрацией второго гидрогеля. Особенность процесса ионизации в интергелевых системах заключается в отсутствие противоиона у ионизованных групп, что является следствием дистанционного взаимодействия, результатом которых является взаимная активация гидрогелей и образование некомпенсированных зарядов вдоль полимерной цепи по следующему схеме:



Предыдущими исследованиями показали [12-14], что практически все интергелевые системы на основе кислотных (полиакриловая и полиметакриловая кислоты) и основных (поли-4-винилпиридин и поли-2-метил-5-винилпиридин) редкосшитых полимерных гидрогелей проявляют более высокую активность, чем их исходные составляющие и приводит к существенному изменению электрохимических, конформационных и объемно-гравиметрических свойств исходных полимеров. Причем, было установлено, что соотношения полимеров, при которых проявляется высокая сорбция ионов значительно отличаются в зависимости от природы кислотных и основных гидрогелей и природы редкоземельных металлов.

Эти результаты были получены при исследовании сорбции ионов лантана, церия, неодима, скандия и эрбия интергелевыми системами. Также было выявлено влияние состояния исходных гидрогелей на процесс сорбции.

В данной исследованиях были определены селективные интергелевые системы на основе ПМАК и П4ВП к ионам иттрия. Изученные гидрогели отличаются тем, что в компонентах интергелевых систем функциональные группы находятся на разных полимерах. Изучен процесс активации интергелевой системы гПМАК-гП4ВП, в которой были измерены удельная электропроводность и pH водных растворов, и аномальная сорбция ионов иттрия. Концентрация данных гидрогелей (гПМАК-гП4ВП) составила  $7 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $9 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $7 \cdot 10^{-3}$  моль/л соответственно соотношениях 5:1 и 1:5. Особенности взаимодействия двух гидрогелей в присутствии нитрата иттрия непосредственного контакта изучены авторами и подробно изложены в рисунке и графиках.[15-20].

Рисунок 1(а) отражает изменения удельной электропроводности водной среды в присутствии двух гидрогелей гПМАК-гП4ВП и при отсутствии контакта между ними. Однако в зависимостях удельной электропроводности отсутствуют пик при соотношении 5:1 (ПМАК:П4ВП) и рост при соотношениях 3:3 и 1:5 это обусловлено ростом содержания OH- групп в водной среде так как из данных зависимости pH ПМАК-П4ВП при этих соотношениях наоборот концентрация водорода значительно снижается. Это возможно в случае отщепления OH- группы при разрушении между цепи взаимодействия с ионами  $\text{H}^+$ . У исходного гидрогеля П4ВП и интергелевых систем рост удельной электропроводности наблюдается только на начальном этапе. Дальнейший рост до 24 часов происходит не так интенсивно.

Зависимость концентрации ионов водорода от времени в присутствии интергелевой системы гПМАК-гП4ВП представлена на рисунке 1b. Рисунок 1b характеризует изменение pH от исходных соотношении при различных времени взаимодействует и отсутствие непосредственного контакта между гидрогелями. Как видно из рисунка зависимости электропроводности изменяется не прямолинейно в зависимости pH ПМАК-П4ВП наблюдаются значительные скачки значения pH число указов на взаимодействие компонентов на расстояние. При 0,1 ч pH имеют самые низкие значения, указывающее на высокое содержание ионов  $\text{H}^+$  в водной среде. Увлечение времени взаимодействие до 24 часа приводит к росту значения pH, указывающий на снижение содержания ионов  $\text{H}^+$  в воде. При соотношении ПМАК-П4ВП 5:1, 3:1, и 1:5 наблюдаются пики pH. С ростом времени взаимодействие пики со времени сглаживается и исчезают. Эти максимальные значения указывает на значительное снижение концентрации водорода при этих соотношениях гидрогелей. Снижение концентрации водорода в этом случае указывает на взаимодействии

отщепленного при дистанционном взаимодействии -COOH группы ПМАК с -ОН группой или  $\geq N$  анионом азота полиоснования. Сравнение зависимостей рН и удельной электропроводности от соотношении ПМАК:П4ВП показывает, что максимальные значения удельной электропроводности при соотношениях 3:3 и 1:5 (ПМАК:П4ВП) совпадают с зависимою рН от соотношении компонентов.

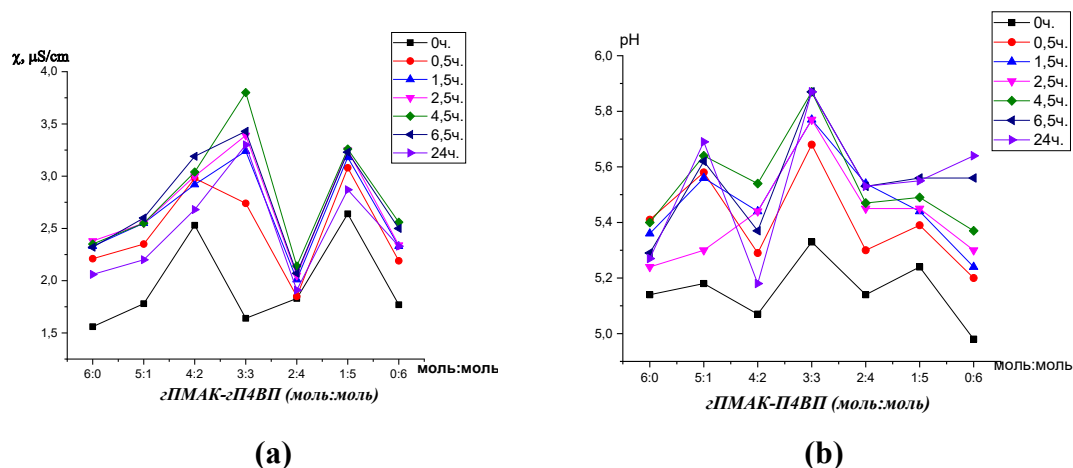


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности (а) и рН водных растворов (б) от молярных соотношений гидрогелей ПМАК и П4ВП во времени (ч): 0,1; 0,5; 1,5; 2,5; 4,5; 6,5 и 24

В таблице 1 приведены результаты сорбции ионов иттрия исходными гидрогелями соотношения 6:0 и 0:6 и интерполимерной систем ПМАК-П4ВП при соотношениях 5:1÷1:5 (ПМАК-П4ВП). После электрохимических изменения были рассмотрены процесс сорбции ионов иттрия из водного раствора нитрата иттрия, концентрацией  $C(Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O) = 100 \text{ мг/л}$ . Как видно из таблицы наибольшую сорбционную активность по отношению к ионам  $Y^{3+}$  проявила интерполимерная система гидрогелей ПМАК-П4ВП. Максимальное содержание ионов иттрия в водной среде после сорбции наблюдается при соотношениях 3:3 и 2:4 и длительности дистанционного взаимодействия 1 час. При этом содержание иттрия в водной среде после сорбции составляет 27,76 мол.% и 26,49 мол.%, соответственно. Данные по остаточной концентрации ионов иттрия превышает степень сорбции индивидуальными гидрогелями полиметакриловой кислоты и поли-4-винилпиридина, которые имеют значения 72,24 мол.% и 73,51 мол.%, соответственно.

Таблица 1– Содержания иттрия в водной среде после сорбции интергелевой системой ПМАК-П4ВП в зависимости от времени

τ, hour	η(Y), %							
	0,1h	0,5h	1h	1,5h	2,5h	4,5h	7,5h	24h
6:0	16,35	17,62	18,88	16,04	17,49	13,15	27,62	21,83
5:1	13,81	16,34	10,01	17,36	11,7	21,83	20,3	27,62
4:2	12,54	16,34	26,49	0,33	24,73	13,15	0,12	24,73
3:3	23,95	18,88	27,76	7,36	7,36	5,91	17,2	24,73
2:4	17,62	17,61	26,49	17,49	16,05	11,7	16,04	21,84
1:5	13,81	0,17	17,61	1,57	4,46	5,91	11,7	11,7
0:6	12,54	13,81	16,35	1,57	0,13	5,9	0,13	0,33

На рисунке 2 и в таблице 2 представлена зависимость извлечения ионов иттрия от мольных соотношений по времени при их сорбции интерполимерной системой gPMAA-gP4VP. Как видно, характер сорбции существенно меняется со временем. Максимальная аномальная сорбция ионов иттрия происходит при соотношениях гПМАК-гП4ВП=4:2 при 1,5 ч дистанционного взаимодействия. При этом извлекается 99,88 мол.% иттрия. Это указывает на то, что полимерные гидрогели, подвергнутые изначально отдельному набуханию, при данном соотношении приобретают наивысшую степень ионизации, приводящую к существенному росту сорбционной способности.

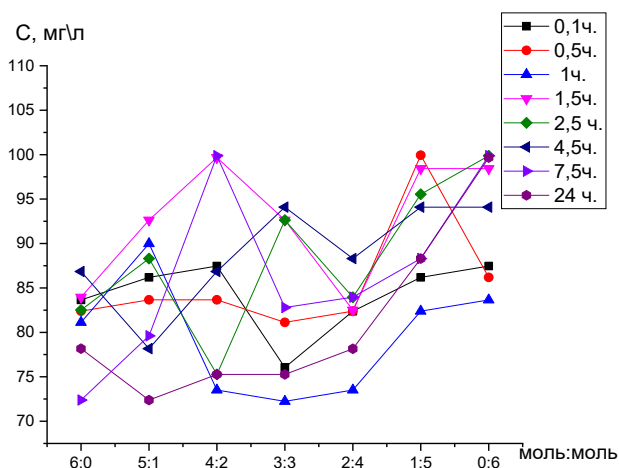


Рисунок 2. Зависимость степени извлечения ионов иттрия от соотношений гПМАК:гП4ВП от времени

Таблица 2. Степень извлечения ионов иттрия интергелевой системой гПМАК:гП4ВП

τ, час	η(Y), %						
	гПМАК:гП4ВП, мол.:%:мол.%						
	6:0	5:1	4:2	3:3	2:4	1:5	0:6
0,1	83,65	86,19	87,46	76,05	82,38	86,19	87,46
0,5	82,39	83,66	83,66	81,12	82,39	99,93	86,19
1	81,12	89,99	73,51	72,24	73,51	82,39	83,65
1,5	83,96	92,64	99,67	92,64	82,51	98,43	98,43
2,5	82,51	88,3	75,27	92,64	83,95	95,54	99,87
4,5	86,85	78,17	86,85	94,09	88,3	94,09	94,09
7,5	72,38	79,61	99,88	82,8	83,96	88,3	99,87
24	78,17	72,38	75,27	75,27	78,16	88,3	99,67

В таблице 3 показана зависимость полимерной цепи от степени связывания (по отношению к ионам иттрия) гПМАК:гП4ВП интерполимерной системой по времени. Максимум значений степени связывания полимерной цепи в интерполимерной системы наблюдается через 1 ч и составил 8,16% при соотношениях гПМАК:гП4ВП равном 3:3. Степень связывания полимерной цепи значения индивидуальных поли(метакриловой кислоты) и поли(4-винил-пиридин) гидрогелей через 48 ч составляли 3,62 мол.% и 1,73 мол.% соответственно. Через 0,5 ч сорбции определенное увеличение степени связывания

полимерной цепи было достигнуто. За 7,5 и 24 ч значительное увеличение наблюдалась степень связывания полимерной цепи; это особенно заметно при соотношении сторон 5:1 и 3:3

Таблица 3. Зависимость степени связывания полимерной цепи (по отношению к ионам иттрия) интерполимерной системой гПМАК:гП4ВП от времени, %

Степени связывания полимерной цепи (по отношению к ионам иттрия), %								
τ, ч.	0,1	0,5	1	1,5	2,5	4,5	7,5	24
гПМАК:гП4ВП								
6:0	2,61	2,89	3,04	2,61	2,89	2,17	4,49	3,62
5:1	2,24	2,69	1,64	2,84	1,94	3,66	3,41	4,63
4:2	2,15	2,76	4,62	0	4,22	2,27	0,02	4,28
3:3	7,11	5,52	8,16	2,18	2,18	1,74	5,09	7,31
2:4	3,79	3,78	5,69	3,76	3,45	3,44	2,51	4,68
1:5	2,24	0	2,96	0,25	0,26	0,75	1,94	3,58
0:6	1,84	2,04	2,42	0,23	0,02	0,87	0,01	1,73

### Заключение

Была изучена сорбция ионов  $Y^{3+}$  интергелевой системой, состоящий из слабокислотного гидрогеля полиметакриловой кислоты (гПМАК), содержащий функциональные кислотные карбоксильные группы  $-COOH$  и слабоосновного гидрогеля поли-4-винилпиридина (гП4ВП).

Исследовано особенности дистанционного взаимодействия между гидрогелями полиметакриловой кислоты (гПМАК) и поли-4-винилпиридина (гП4ВП). При 0,1ч. взаимодействии рН имеют самые низкие значения, указывающее на высокое содержание ионов  $H^+$  в водной среде. Увеличение времени взаимодействия до 24 часов приводит к росту значений рН, свидетельствующий о снижении содержания ионов  $H^+$  в растворе. При этом наблюдаются рост электропроводности при соотношениях 3:3, 1:5 интерполимерном системе гПМАК:гП4ВП.

Результат аномальной сорбции подтверждают, что при соотношениях 4:2 и 1:5 наблюдается максимальный рост степени извлечения ионов иттрия гидрогелями. Например, при 4:2 сумма степени извлечения достигает 99,88 мол.% при 7,5 час взаимодействия и 99,93 мол.% при соотношениях 1:5 и времени взаимодействия 0,5 ч. Тогда как для исходного гПМАК она составляет-72,38 мол.%, а для гП4ВП-86,19 мол.%.

Установлена максимальное рост степени извлечения ионов иттрия происходит при соотношении гПМАК:гП4ВП =4:2 22,47 мол.% при 7,5 час взаимодействия и 38,35мол.% при соотношениях 1:5 и времени взаимодействия 0,1 часов.

Содержание иттрия в водной среде после сорбции показало максимальное значение в соотношениях 3:3 и 2:4 при 1 часе дистанционного взаимодействия. При этом содержание иттрия в водной среде после сорбции составило 27,76 мол.% и 26,49 мол.%.

Полученные результаты указывают на возможность создания селективных к ионам иттрия полимерных систем для эффективной сорбционной технологии извлечения ионов иттрия из промышленных растворов.

## Список литературы

1. Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Khakimzhanov S.A., Himersen H., Yeskaliyeva G.K. Influence of initial state of hydrogels on self-organization of polymer networks of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine at their remote interaction in an aqueous medium // *Chemical Journal of Kazakhstan*. – 2018. – N1. – P.42-48.
2. Jumadilov T.K., Kosunov A.O., Kopbayeva M.P., Kondaurov R.G., Imangazy A.M., Utesheva A.A., Zhora A.D. Impact of initial state of polymer structures of KU-2-8 and poly-4-vinylpyridine on ionization in intergel system // *Proceedings of 6<sup>th</sup> International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials, Batumi, Georgia, 17-20 July 2019*. – P. 54.
3. Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of polymethacrylic acid and poly-2-methyl-5-vinylpyridine hydrogels remote interaction in an aqueous medium // *Journal of chemistry and chemical engineering*. – 2014. – Vol. 3. – P. 265-269.
4. Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kaldayeva S.S., Himersen H., Kondaurov R.G. Ionic equilibrium and conformational state in intergel system based on polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // *Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 1. – P. 253- 261.
5. Imangazy A.M., Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Zhora A.D. «Remote interaction» effect of polymer hydrogels on samarium ions sorption // *Proceedings of XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry, Saint-Petersburg, Russia, 9-13 September 2019*. – Vol. 2b, section 2. – P. 154.
6. Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of Polymethacrylic Acid and Poly-2-Methyl-5-Vinylpyridine Hydrogels Remote Interaction in an Aqueous Medium // *J. Chem.-Chem. Eng.* 2014. Vol. 8, N 3. P.265-269.
7. Jumadilov T.K. Electrochemical and conformational behaviour of intergel systems based on the rare crosslinked polyacid and polyvinylpyridines International // *Conference of Lithuanian Chemical Society “Chemistry and Chemical Technology” Proceedings of the International Conference, Kaunas, Lithuania. 2014. P.226-229*.
8. Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Self-organization of polymer hydrogels of polyacrylic acid in intergel systems in cerium ions sorption process // *Chemical Journal of Kazakhstan*. – 2018. – № 2. – P. 254-262.
9. Jumadilov T., Shaltykova D., Suleimenov I. Anomalous ion exchange phenomenon // *Austrian-slovenian polymer meeting. Slovenia, 2013. Abstr. S5. P.51*.
10. Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Features of selective sorption of lanthanum from solution, which contains ions of lanthanum and cerium by intergel system hydrogel of polymethacrylic acid: hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine // *Chemistry and industrial techniques for chemical engineers/ A.K. Haghi, L. Pogliani, A.F. Ribeiro. – AAP press, 2020. – P. 149-174*.
11. Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Imangazy A.M. Features of sorption of rare-earth metals of cerium group by intergel systems based on polyacrylic acid, polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels//*Bulletin of the Karaganda university. Chemistry series. – 2020. –Vol. 98, № 2. – C. 58-67*.
12. Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kaldayeva S.S., Himersen H., Kondaurov R.G. Ionic equilibrium and conformational state in intergel system based on polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels. *J. Chem. Eng. Chem. Res.* 4:253- 261. 2014
13. Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Imangazy A.M., Myrzakhmetova N.O., Saparbekova I. «Phenomenon of remote interaction and sorption ability of rare cross-linked hydrogels of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine in relation to erbium ions» // *Chemistry and Chemical Technology*. — 2019. — P. 451-458
14. B. Totkhuskyzy, T.K. Dzhumadilov, J.V. Gražulevicius // *Some peculiarities of the interaction of scandium and yttrium ions with activated hydrogels. / E. A. Buketov Karagandy State*



University Institute of polymer materials and technology international science and technology center. Proceedings of the international symposium on specialty polymers. – 2019.- P. 104.

15. Jumadilov T.K., Malimbayeva Z.B., Yskak L.K., Myrzahmetova N.O., Imangazy A., Suberlyak O.V. \ \ Sorption activity of interpolymer systems and molecularly imprinted polymers Based on vinyl monomers in relation to rare-earth and transition metal ions.\ \ X International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (APGIP-10) Ukraine, Lviv, May 18–23, 2020.–P.212-216

16. Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Abilov Zh.A., Gražulevicius J.V., Akimov A.A. Influence of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels mutual activation in intergel system on their sorption properties in relation to lanthanum (III) ions // Polymer Bulletin. – 2017. – Vol. 74.– P. 4701-4713. – DOI 10.1007/s00289-017-1985-3.

17. Totkhuskyzy B., Yskak L.K., Saparbekova, I.S., Myrzakhmetova, N.O., Jumadilov T.K., Gražulevicius, J.V. Features of the extraction of yttrium and lanthanum with an intergel system based on hydrogels of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine «Chemistry» series № 1(97)/2020 p 60-67 DOI 10.31489/2020Ch1/60-67

18. I.S. Saparbekova, O.V. Suberlyak, L.K. Yskak, Z.B. Malimbayeva, N.O. Myrzahmetova, T.K. Dzhumadilov Some features of the remote interaction of KU 2-8 cation exchanger with AB-17 anion exchanger // International Scientific and Technical Conference «Modern Technologies of Production and Processing of Polymeric Materials» Collection of Abstracts. — 2019. — P. 87.

19. L.K. Yskak, T.K. Dzhumadilov, N.O. Myrzahmetova, O.V. Suberlyak Features of distance interaction and mutual activation of hydrogel polymethacrylic acid and anionite AV-17 // E. A. Buketov Karagandy State University Institute of polymer materials and technology international science and technology center. Proceedings of the international symposium on specialty polymers. – 2019. - P. 106.

20. Bekturov E.A., Jumadilov T.K., Korganbayeva Zh.K. Remote interaction in polymer systems. KazNU herald 59:108-110. 2010

## КӨМІРТЕКТІ НАНОМАТЕРИАЛДАР НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИТТЕР АЛУ

Г.Т. Тілекбай<sup>1\*</sup>, Д.В. Исмаилов<sup>1</sup>, М. Әуелханқызы<sup>1,2</sup>, М. Нәжіпқызы<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, әл-Фараби даңғылы 71, 050040 Алматы

<sup>2</sup>Жану проблемалар институты, Бөгенбай батыр 178, 050012 Алматы

Көміртекті наноматериалдар (КНМ) өздерінің наноөлшемдеріне байланысты макроөлшемді материалдармен салыстырғанда бірқатар ерекше қасиеттер (механикалық, сорбциялық, каталитикалық және т.б.) көрсетеді. Осыған байланысты, КНМ-дардың өлшемінің макроскопиялық формаға ауысуы олардың бұл қасиеттерінің нашар сақталуына себеп болады және көлемді түрде қолдануға мүмкіндік бермейді. Осы себепті, наноматериалдарды тиімді қолдану үшін КНМ-дар негізіндегі қоспалар, композиттер немесе гибриді материалдар түріндегі басқа материалдармен үйлесуін зерттеу маңызды болып табылады [1].

КНМ-дар негізіндегі композиттерді жасау үшін әртүрлі матрицаларға (мысалы, металдар, полимерлер немесе керамикалар) толтырғыш ретінде КНМ-дар енгізіледі. Бұл КНМ-дардың механикалық, жылу және электрлік қасиеттерін жоғалтпай-ақ, қарапайым полимерлерге иілгіштік, төмен тығыздық бере отырып қосымша электр/жылу/электромагниттік атрибуттарды енгізуді жеңілдетеді, осылайша материалдың қолданылу аясын кеңейтуге мүмкіндік береді [2].

Фуллерен негізіндегі композиттер күн батареяларынан бастап жаңа материалдарға дейін кең ауқымда қолдану аумағына ие. Олардың тізіміне фотодиодтар мен оптикалық құрылғылар, полимерлі фото өткізгіштер, литий аккумуляторларындағы электродтар, наноэлектроникадағы және сызықты емес оптикадағы электро-оптикалық құрылымдарды жатқыза аламыз [3]. Механикалық қасиеттеріне байланысты фуллерендерге модификацияланған полимерлі молекулалар негізіндегі арнайы мақсаттағы тоқылған материалдар, фуллеренмен модификацияланған графиттер негізіндегі радиоқорғау материалдары және беріктігі жоғары бетон полимерлер ретінде қолданыла алады [4].

Бұл жұмыста инертті гелий ортасында доғалық синтез әдісімен фуллерен құрамды күйе алынды. Процесс, бірнеше этаптан тұрады: графит электродтарын вакуумдық ортада 600 °С температурада термиялық өңдеу арқылы тазарту; доғалық синтез әдісімен гелий ортасында, алдын ала тазартылған графит электродтарын пайдалана отырып, фуллерен құрамды күйені синтездеу; синтез өнімдерінен фуллеренді бөліп алу. Фуллеренді бөліп алу сақиналы ағынмен конденсацияланған толуол буларының көмегімен Сокслет аппаратында жүзеге асты. Бөлінген фуллерендер буланып, фуллерит деп аталатын қатты кристалдар пайда болды.

Жоғарыда аталып өткендей, фуллерендер негізіндегі композиттік материалдардың қолданылу аясы кең. Жұмыста фуллерен негізіндегі композиттік пиротехникалық құрам алынды. Жұмыс барысында фуллеренмен толықтырылған және фуллеренсіз жасалған пиротехникалық құрамдардың жану процестері бақыланды. Зерттеу нәтижесінде фуллеренмен толықтырылған пиротехникалық құрамның жарықтық эффектісі жоғары екендігі анықталды.

### Пайдаланылған әдебиеттер

1. R. Beigmoradi, A. Samimi, D. Mohebbi-KalhariER. Beigmoradi, A. Samimi, D. Mohebbi-Kalhari, «Engineering of oriented carbon nanotubes in composite materials,» Beilstein J. Nanotechnol. 9, 415–435, 2018.

2. P. Saini, «Fundamentals of Conjugated Polymer Blends, Copolymers and Composites,» John Wiley & Sons, 449–518, 2015.

3. F.C. Robles-Hernández, H.A. Calderon, «Nanostructured metal composites reinforced with fullerenes,» JOM 62(2), 63–68, 2010.

4. J.H. Jung, S. Vadahanambi, I.K. Oh, «Electro-active nanocomposite actuator based on fullerene-reinforced Nafion,» Compos. Sci. Technol. 70(4), 584–592, 2010.

## МОЛЕКУЛАЛЫҚ-ТАҢБАЛАНҒАН ПОЛИМЕРЛЕР СИНТЕЗІ

**Н. Мырзахметова<sup>1</sup>, Л. Ысқақ<sup>1\*</sup>, Е. Турач<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>Нийде Омер Халисдемир университеті, Нийде, Түркия Республикасы

(\*Corresponding author: leilakinyazovna@gmail.com)

Зерттеу жұмыста еріткіш/мономер қатынасының лантан иондарымен таңбаланған микропорлы полимерлі бөлшектердің құрылымы мен адсорбциялық қасиеттері зерттелді. Лантан иондарымен таңбаланған микропористы бөлшектер екі функционалды мономерден-метакрил қышқылынан (МАҚ) және винилпиридиннен (4-ВП) - иондық өзара әрекеттесу арқылы лантан темплат ионымен кешен құру арқылы алынды. Өздігінен жиналатын лантан/мономер кешені суспензиялық полимерлеу әдісімен этиленгликоль диметакрилаты (ЭГДМА) қатысуымен полимерленді. Лантан иондарымен таңбаланған микропорлы бөлшектердің химиялық құрылымы, морфологиясы және адсорбциялық қабілеті инфрақызыл спектроскопия арқылы талданды. Молекулалық полимерлер лантан ионына қатысты жоғары селективтілікті көрсетті.

Қазіргі уақытта жоғары технологиялық өнімдер өндірісінде сирек кездесетін металдар (СЖМ) кеңінен қолданылады. Олар смартфондар, планшеттер, 3D теледидарлар, гибриді автомобильдер, әуе турбиналары, энергияны үнемдейтін шамдар, ауыр керамикалық бұйымдар жасауда, ядролық энергетикада, медицинада және басқа салаларда қолданылады. Осыған байланысты СЖМ деген сұраныс тұрақты түрде артып келеді және одан әрі алынатын металдар көлемін ұлғайту үшін қайталама шикізаттан алынған СЖМ-ді қайта пайдаланудың рөлі артады.

Молекулалық импринтинг-селективті адсорбцияның жаңа әдісі. Молекулалық таңбаланған полимерлер мақсатты молекуланың (шаблонның) қатысуымен жүреді. Функционалды және тігілетін мономерлердің молекулалық импринтінгі — сополимеризациясы нәтижесінде алынады [1-3]. Мұндай молекуланы торлы полимерден алып тастағаннан кейін матрицаның құрылымында қуыстар пайда болады, олар мақсатты молекуланы стереометриялық түрде және белсенді орталықтардың орналасуымен толықтырады (осы молекуланың тиісті элементтерімен байланыс жасайды). Осының салдарынан молекулалық импринтинг үлгіге қатысты және көптеген жағдайларда қосылыстар құрылымы бойынша оған ең жақын жоғары селективтілікке және сорбциялық сыйымдылыққа ие болады. Молекулярлық импринтинг технологиясы сенсорлық және кіріктірілген құрылғылар, дәрілік заттарды жеткізу, биологиялық шығу тегі қосылыстарын бөлу және скрининг, биомолекулаларға арналған мембраналар және сулы ортадағы ақуыздар, сондай-ақ улы уранды бақылауға арналған датчиктер сияқты әртүрлі салаларда кеңінен қолданылады [4-5].

Тәжірибелер бөлме температурасында жүргізілді. Молекулалық-таңбаланған полимерлер синтезі зерттеулері мынадай тәртіппен жүргізілді: әрбір таңбаланған полимер құрғақ бастапқы күйінде полипропилен торынан жасалған ұяшыққа орналастырылды, ол одан әрі сорбция үшін тазартылған суы бар стаканға орналастырылды. Содан кейін рН және электр өткізгіштігі уақытқа байланысты өлшенді; содан кейін таңбаланған полимер құрғақ бастапқы күйінде арнайы торға орналастырылды, содан кейін ол лантан сульфаты ерітіндісімен стаканға орналастырылды. Ерітінділердің электр өткізгіштігі мен рН одан әрі аликвотты таңдай отырып, таңбаланған полимердің қатысуымен өлшенді [6].

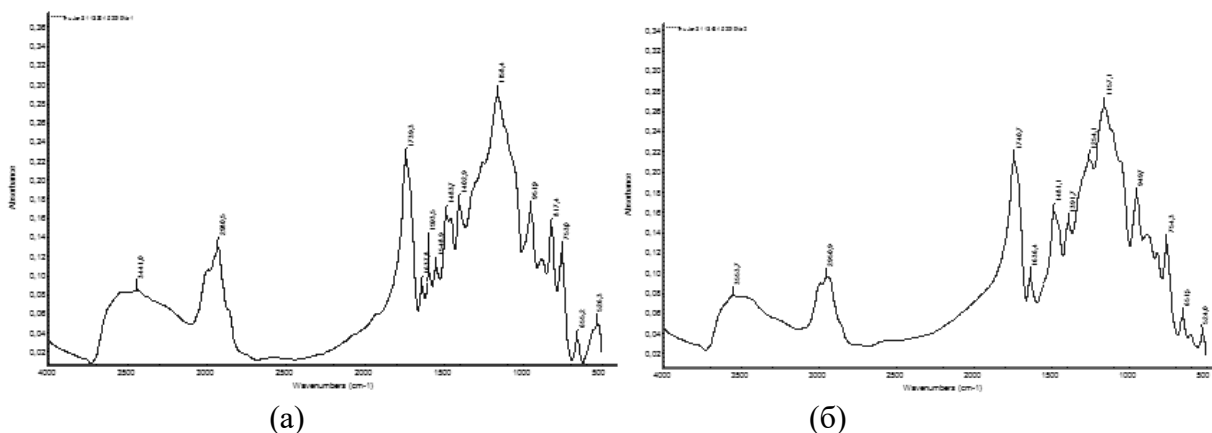
*Лантан иондарын анықтау әдістемесі*

Иондарды анықтау әдістемесі ерітіндідегі лантан сирек кездесетін металл иондарымен (СЖМ) арсеназо III органикалық аналитикалық реагентінің боялған кешенді қосылысының түзілуіне негізделген, лантан иондарының концентрациясын есептеу 650 нм кезінде КФК-3м спектрофотометрінде жүргізіледі [7-8]. Сорбция дәрежесі мына формула бойынша есептелген:

$$\eta = \frac{C_{\text{бастапқы}} - C_{\text{соңғы}}}{C_{\text{бастапқы}}} * 100\%,$$

мұндағы бірінші-ерітіндідегі металдың бастапқы концентрациясы, г/л; күй – ерітіндідегі металдың қалдық концентрациясы, г / л.

Инфрақызыл спектроскопия лантан иондарын шығарғанға дейін және одан кейін басылған микропорлы La (III) бөлшектерінің химиялық құрылымын анықтау үшін қолданылды.



Сурет – 1. Үлгіні алып тастағанға дейін (А) және одан кейін (Б) басып шығарылған микропорлы бөлшектердің инфрақызыл спектроскопиясы La (III)

Лантан қосылысының ИҚ спектрі  $1548 \text{ cm}^{-1}$  кезінде өте әлсіз сіңірумен сипатталады. Бұл  $\text{SO}_4$  топтарының аз ассиметриясын және  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  құрылымындағы  $\text{H}_2\text{O}$  байланысын көрсетеді.  $1158 \text{ cm}^{-1}$ -ге тән ИҚ жолағы La-O байланысынан туындайды және бұл жолақ La (III) бар полимер үшін айқын байқалады. Сонымен қатар, La (III) таңбаланған және таңбаланбаған полимерлер ұқсас ИҚ жолақтарын көрсетеді. Осы ИҚ спектрлері бойынша La (III) таңбаланған полимерлердің сәтті синтезі жүргенін көруімізге болады.

**Қорытынды.** Молекулалық немесе иондық таңбаланған полимерлер шайырлы материалды (үлгіні) келесі механизмдердің көмегімен нақты тани алады. Біріншіден, мономер мен матрицаның нақты өзара әрекеттесуі - бұл жағдайда мономердегі La (III) және карбон қышқылы арасындағы иондық байланыс орнайды. Екіншіден, арнайы таңдалған қуыс жоғары тігіспен қамтамасыз етіледі, содан кейін дайындық кезінде үлгіні алып тастайды. Осылайша, алынған полимер мақсатты заттарды жоғары ерекшелікпен байланыстыра алды.

#### Пайдаланылған әдебиеттер

1. Kryukov, V.A.; Yatsenko, V.A.; Kryukov, Y.V. Rare-earth industry—To realize available opportunities. *Min. Ind.* **2020**, *5*, 68–84.
2. Norman, A.; Zou, X.; Barnett, J. Critical Minerals: Rara Earths and the U.S. *Economy. Natl. Cent. Policy Anal.* **2014**, *175*, 16.
3. Ivanovich, T.G. Technology to modernizations filtration equipment for cleaning water from the engine room of icebreakers. *Mar. Int. Technol.* **2016**, *1*, 186–191.
4. Lipin, B.R.; McKay, G.A. Geochemistry and mineralogy of the rare earth elements. *Rev. Mineral.* **1989**, *21*, 348.
5. Rossotti, H. *Diverse Atoms: Profiles of the Chemical Elements*; Oxford University Press: Oxford, UK, 1998.

6. Jumadilov, T., Yskak, L., Imangazy, A., &Suberlyak, O. (2021). Ionexchangedynamicsinceriumnitratesolutionregulatedbyremotelyactivatedindustrialionexchangers. *Materials*, 14(13), 3491. <https://doi.org/10.3390/ma14133491>
7. Jumadilov, T., Totkhuskyzy, B., Malimbayeva, Z., Kondaurov, R., Imangazy, A., Khimersen, K., &Grazulevicius, J. (2021). Impact of neodymium and scandiumionicradiionsorptiondynamics of Amberlite IR120 and AB-17-8 remoteinteraction. *Materials*, 14(18), 5402. <https://doi.org/10.3390/ma14185402>
8. Jumadilov, T.K.; Kondaurov, R.G.; Kozhabekov, S.S.; Tolegen, G.A.; Eskalieva, G.K.; Khakimzhanov, S.A. Influence of poly-acrylic acid hydrogel’s swelling degree on sorption ability of intergel system polyacrylic acid hydrogel–poly-4-vinylpyridine hydrogel in relation to neodymium ions. *Chem. Technol. Met.* 2018, 53, 88–93.

## ЕТ ӨНІМДЕРІ ҮШІН КӨПФУНКЦИОНАЛДЫ ҚАСИЕТТЕРІ БАР ОРАМА МАТЕРИАЛДАРЫН ӘЗІРЛЕУ

**Б.Р. Таусарова\*, Ж.Е. Шаихова, С.О.Абилкасова, Л.М. Калимолдина**

*Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы*

*(\*Corresponding author: birtausarova@mail.ru)*

Соңғы жылдары нано мөлшерлі бөлшектерді зерттеу және алуға деген қызығушылық елеулі түрде артты. Бұл нано материалдарды ғылым және техниканың көптеген салаларында, атап айтқанда тиімді және таңдаулы катализаторлар алу үшін, микро электрондық және оптикалық құрылғылардың элементтерін құру үшін, жаңа материалдардың синтезі үшін пайдаланудың жаңа келешегі бар мүмкіндіктерінің ашылуымен байланысты [1]. Заманауи техниканың дамуы алдын ала міндеттелген қасиеттерімен жаңа заман материалдарын құрусыз мүмкін емес. Бұл міндетті шешу жолдарының бірі күмістің нанобөлшектері бар материалдарды алу болып табылады. Бұл аталған бөлшектер аса қымбат қасиеттердің айырықша жиынтығына ие болуымен байланысты. Бұлардың бірі - айқын көрінген биологиялық микробқа қарсы белсенділік, оның арқасында күмістің нанобөлшектері экологиялық және медициналық мақсаттарда қолданылуы мүмкін, мысалы, ауыз суын зарарсыздандыру үшін азық-түліктік буып-түю және текстильді материалдарда. Қазіргі уақытта ғылыми еңбектерде күмістің нанобөлшектері алу көптеген әдістері, атап айтсақ, физикалық, химиялық және биологиялық секілді әдістері жинақталған, олардың қасиеттері және кемшіліктері талданған [2]. Күмістің нанобөлшектері қолдану өте аз уыттығы есебімен жоғары бактерицидтік қасиеттері есебінен үнемі кеңейуде. Негізгі міндеттер ретінде олардың электронды құрылымын, ортамен өзара бірлескен әрекетінің сипатын анықтау, беткі жағының күйін және оның нано бөлшектердің беріктілігіне әсерін, әртүрлі химиялық реакциялардың өтуіне каталитикалық әсер етуін зерттеу және т.б. болып қала бермек. Аталған жұмыстың мақсаты күмістің су ерітінділерінде қалпына келу процесін зерттеу және күмістің нано бөлшектерінің синтезінің тиімді талаптарын анықтау болып табылады.

**Жұмыстың мақсаты - күмістің нанобөлшектері негізінде** бактерияға қарсы қасиеттері бар буып-түю материалдарын әзірлеу.

Зерттеу объектісі - күміс нанобөлшектерінің синтезі, ет-шұжық өнімдері үшін буып –түю материалдарын түрлендіру және бактерицидтік қасиеттерін зерттеу.

Бастапқы заттар зерттеуде пайдаланылған, мынадай химиялық материалдар:

Күміс нитраты – түссіз ромбтық кристалл  $\text{AgNO}_3$ . Малекулалық массасы: 169,87 қайнау температурасы (209,7 °C): ыдырау температурасы (300 °C): ерітіндісі. Күміс нитраты медицинада жарақатты сүрту және зарарсыздандыру ретінде қолданылады жәнеде таспалы фотоаппаратта қолданылады. Күміс нитратының емдік қасиеті микроорганизмдердің тіршілік әрекетін қайтару; шағын концентрацияда қабынуға қарсы жәнәтұтқыр құралда әсер етеді, күміс нитратының мата ұлпаларын күйдіреді. Қалпына келтіру ретінде мальтоза қолданылды. Мальтоза — екі глюкоза қалдығынан құралған табиғи дисахарид;  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ . Ол крахмалдың құрылымдық фрагменті. Бос күйінде көптеген өсімдіктерде, әсіресе өнген арпа құрамында кездеседі. Мальтоза жартылай ацетальгидроксидінің кеңістікте орналасуына байланысты. Суда жақсы, пиридинде шектеулі түрде ериді, ал спиртте, эфирде ерімейді. Дәмі тәтті. Мальтозаны синтетикалық жолмен D-глюкозадан және крахмалға амилазамен әсер ету арқылы алады. Мальтоза микробиологияда құнарлы орта компоненті болып табылады.

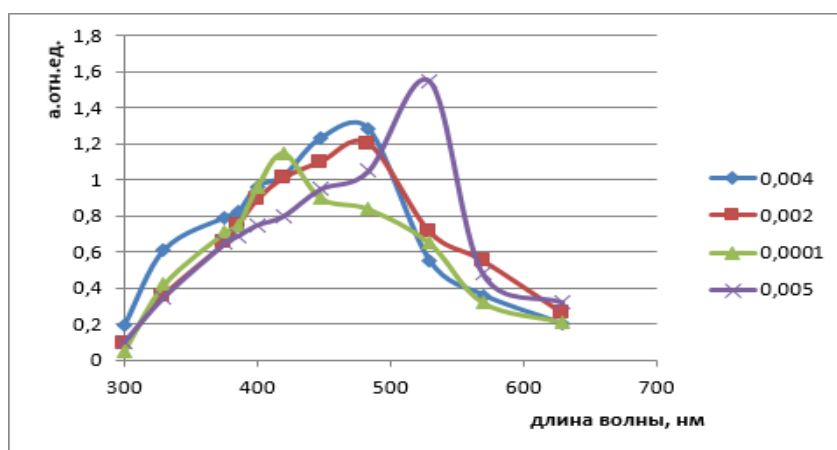
Жұмыс барысында күмістің нанобөлшектері негізінде бактерияға қарсы қасиеттері бар буып-түю материалдарын әзірлеу үшін күміс нанобөлшектерін алу тәсілі зеттелген Синтез әдістемесі күміс тұздарының мальтозамен сулы немесе сулы-органикалық ортада қалпына келтірілуі. Зерттеу барысында қойылған міндет күміс алуға, тұрақты бактерицидтік қасиеттерін күшейту. Бұл методикадағы күміс нитратының белгілі концентрациялары (0,0001 М – 0,005 М) дәл сол көлемде қалпына келтіру еітіндісі қосылды (0,001М – 0,05М) және pH

тың берілген мәніне дейін натрий гидроксид ерітіндісінің көмегімен жеткіздік. Қалпына келтіру ретінде мальтозаны қолдандық. Алынған ерітінділерді микротолқынды пеште 10 минут 700 ВТ көмегімен өңдедік. Микротолқынды сәулелену реакциялық көлемді тез әрі біртегіс қайнауын қамтамсыз етеді. Біркелкілігі жағдайында өсу ұрығының және нанобөлшектердің ең төменгі мөлшерін алуға және бірдей нысанын синтездеу үшін тазартылған су және реактивтер пайдаланылады. Оптикалық сіңіру спектрлері Ag гидрозолін қол жеткізу кезінде бөлме температурасында 300-700 нм спектрофотометрде анықталады. Концентрациясын, мөлшерін, агрегаттық жағдайы нанобөлшектердің концентрациясы, мөлшері, агрегаттық жағдайы ерітінділердеерееге және қарқынды белдеулерін беткі плазмалық резонанста анықталды [3]. Седиментациялық зольдің тұрақтылығы көзбен шолу арқылы бағаланды.

Зерттеу әдістері. Микроскопиялық зерттеу кезінде көмек электрондық сканирлі микроскоп JSM-6510LA. Микробиологиялық зерттеу кезінде көмек Бактериологиялық анализатордың БакТрак 4300, ол өсуі микроорганизмдердің кең ауқымын автоматты түрде тіркейді. Аспаптың жұмыс істеу принципі импеданс өлшеу әдісіне негізделген. Микроорганизмдердің көптеген түрлерін анықтайды.

Күміс нанобөлшектерінің синтезі- химиялық қалпына келтіруде көпфакторлы процестер және тотықтырғыш жұптарын таңдау – қалпына келтіру, олардың шоғырлануы мен шарттары соған байланысты. процесін жүзеге асыру. "Реакциялық ыдыста тұнба сұр түсті, металл-күміс пайда болды. Пайдалану кезінде мальтоза ( $C(AgNO_3)=0,001M$ ;  $(C_6H_{12}O_6)=0,05M$  жеткілікті тұрақты коллоидты ерітінділер сары түсті, құрамында қарағанда, жағдайына байланысты максимум  $\lambda=410-420$  нм оптикалық спектрде сіңіру, күмістен жасалған сфералық нысанды [4].

Әсері концентрациясы күміс нитраты.  $AgNO_3$  концентрациясы  $0,0001 \div 0,005M$  бастапқы ерітінді аралығында орнатты ( $C_{12}H_{22}O_{11} = 0,05M$ ), оның өсуін артуы максимум сіңіру 420 нм (сур. 1). Бояу ерітіндісін бұл ретте өзгереді бозғылт - сары дейін қоңыр. Мұндай өзгерістер, бәлкім, пайда болатын нанобөлшектер санының өсуіне байланысты. Өсуімен, концентрациясы тұз күміс, сондай-ақ байқалады сіңіру толқын ұзындығында көп 500 нм, кейбір жағдайларда спектрде көрініп иық аралығында 500-550 нм. Мұндай өзгеріс спектр туралы белгілі бір ықтимал бөлшектер нәтижесінде куәландырады [5].

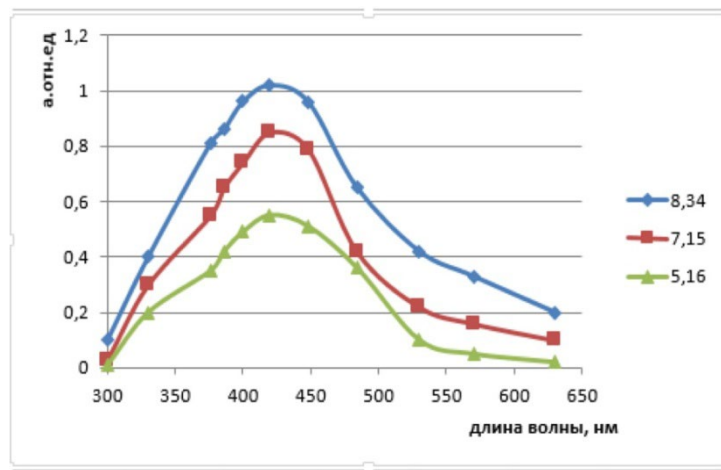


Сурет.1 - Бастапқы күміс нитратының оптикалық жұтылу спектрінің күміс золінің пайда болуы: 1 - 0,004М; 2 - 0,002М; 3 - 0,001М; 4 - 0,005М

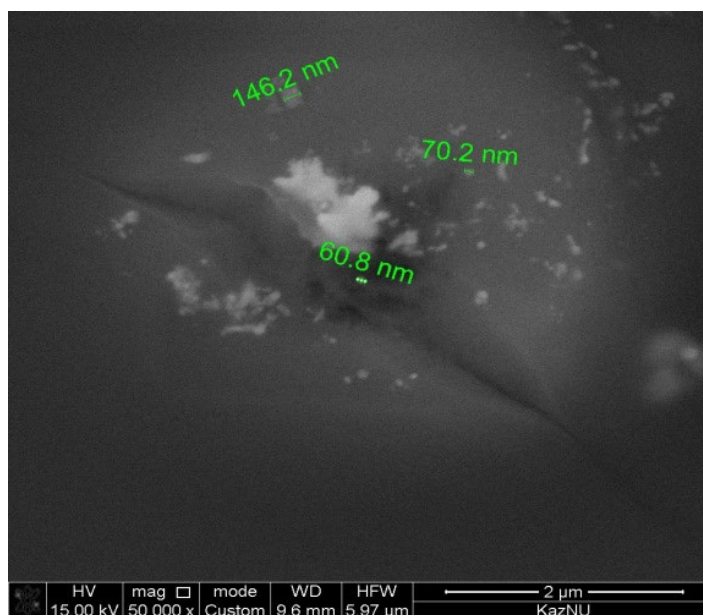
Концентрацияларының мальтозаға әсері. Өсім қарқындылығының максимумында жолақтар сіңіру байқалды және ұлғайту кезінде мальтоза концентрациясының аралығында  $0,001 \div 0,05M$  (типтік концентрациясы күміс тәжірибелерде тең  $0,0001M$ ). Күшейту плазмалық резонанс көтерілген жылдамдығын күмістің қалпына келтіруін және нанобөлшектердің пайда болғанын көрсетеді. Сонымен қатар, бұл санының өсуіне аса жүреді аз (20 нм) ығысуы

ережелер максимум плазмалық сіңіру қысқа толқынды облысы рН әсері. жоғары концентрациясы мальтоза тартуға қолайлы ұсақ бөлшектер.

рН әсері ықпалын зерттеу кезінде рН 5-12 аралығында  $C(\text{AgNO}_3) = 0,0001\text{M}$ ;  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,05\text{M}$  анықталса, ерітінділер рН 9 артық тұрақсыз болып табылады: металл күміс түстес тұнба түсті. Бояу алынған ерітінділердің артуына байланысты рН мәні өзгерген бозғылт - сарыдан қара-қоңыр түске дейін. Осылайша, ұлғайту рН әкеледі. Өсуіне саны мен мөлшері түзілетін күміс нанобөлшектері (сур.2), сондай-ақ олардың агрегаттылығы оңтайлы, біздің ойымызша, рН мәні 8-8,5 тең.



Сурет 2 - Әсері рН оптикалық спектрлер сіңіру түзілетін Зольдік күміс: 1 – 8,34; 2 - 7,15; 3 – 5,16.  $C(\text{AgNO}_3) = 0,0001\text{ M}$ ;  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,05\text{ M}$



Сурет 3 - күміс нанобөлшектерінің, ЭСМ көмегімен алынған күміс нанобөлшектері, концентрация  $\text{AgNO}_3$ : 0,001M

Электронды трансмиссиондық микроскопия көрсеткендей пайда болған алғаш нысандар диаметрі 1-146 нм көрсетті (сур.3). Кейбір препараттарға 1-70 нм. Сфералық нысандарда нанобөлшектердің сары бояуға боялғанын көруге болады. Түзілген бөлшектер бірнеше апта



ішінде түстерін өзгертпейді және тұрақты болып келеді. Мальтозамен қалпына келтіру барысында ақ сары түстен сұр қара түске дейін ауысты, бұл күміс бөлшектерінің аса ірі мөлшерде екенін көрсетеді.

Электронды микроскопиялық әдісі үлгілердің күміс нанобөлшектерінің өлшемдері аса ірі және саны көп екендігін максималды түрде көрсетті.

Буып-түю материалдарының бактерияға қарсы қасиеттері күмістің коллоидты ерітінділері (нанобөлшектер) бактерицидті қасиеттерін зерттеу үлкен қызығушылыққа ие. Сондай-ақ, нанобөлшектердің көлемі маңызы зор. Күміс мөлшері 10 нм адсорбталған мембраналық жасушаға ғана қабілетті емес, бактериалардың ішіне де ене алады. Бізге белгілі болғандай, күмістің бактерицидтік әрекеті күміс иондарының пайда болуын ( $Ag^+$ ) тотықтыру кезінде металл Біз бірқатар зерттеулер барысында күміс нанобөлшектерінің бактерияға қарсы қасиеттерін анықтадық. Осы зерттеулер үшін орама материалдары ет-шұжық өнімдері үшін алынған күміс нанобөлшектерінің ерітінділерімен өңделді.

Зерттеу нәтижелері:

- күміс нанобөлшектерінің синтезі мальтоза қалпына келтіру арқылы күміс нитраты ерітіндісінде;

- күміс нанобөлшектерінің ерітіндісімен ет – шұжық өнімдеріне бактерицидтік қасиеттері жоғары бактерияға қарсы буып түю материалдары қарастырылды.

- электронды-сканирлеуші микроскопарқылы тәжірбе нәтижесінде күміс нанобөлшектерінің көлемдері және ұзындықтары байқалды.

- антимикробтық әрекеттері бактерицидтік дәрежеде өтіп азық – түлік өнімдеріне зиянсыз екені анықталды.

#### **Пайдаланылған әдебиеттер**

1. Елисеев А.А. Лукашин А.Б. - Функциональные наноматериалы. - М. Физматлит. 2010.- 456с.

2. Tausarova B. R. Kutzhanova A.Zh. Sulejmenova M.Sh. Maukenova A.N. Antibakterial'nye svoystva nanochastic serebra: dostizhenija i perspektivy.// Vestnik

3. А.А. Евдокимов. Получение и исследование наноструктур: лабораторный практикум по нанотехнологиям. 2010. 146 с.

4. Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. Успехи химии, том 77, №3, 2008: 242-269

5. Кузьмина Л.Н. Получение наночастиц серебра методом химического восстановления/Л.Н.Кузьмина, Н.С.Звиденцова, Л.В. Колесников// Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2007. - Т. XXX, №8. – С.7 -12.

## ӨСІМДІК СЫҒЫНДЫЛАРЫ БАР ЛЕВОМЕНТОЛ ЛИНИМЕНТІНІҢ ҚҰРАМЫ МЕН ТЕХНОЛОГИЯСЫН ЖАСАУ

**А.С. Кожамжарова, Д.М. Мырзабай**

«С.Ж.Асфендияров атындағы Қазақ Ұлттық медицина университеті» КеАҚ,  
Алматы, Қазақстан

Жұмсақ дәрілік формалар – жұмсақ консистенцияны құрайды, бірақ олар әртүрлі дисперсті жүйелерге жатады. Жұмсақ дәрілік формалар адам баласы дүниеге келген кезінде-ақ бірге жүреді десек артық емес. Сәби кезімізден-ақ крем, түрлі майларды қолдануды бастаймыз. Сондай – ақ жұмсақ дәрілік түрлер дерматологияда, офтальмологияда, хирургияда, гинекологияда және медицинаның басқа салаларында кеңінен қолданылады. Жұмсақ дәрілік түрлер (ЖДТ) қолдану оңайлығымен, дайындалуының жылдамдылығымен және сақтау мерзімінің ұзақтығымен басқа дәрілік түрлерден ерекшелінеді [1].

**Линименттер.** Фармакологияда жұмсақ дәрілік түрлердің тізімін жасай отырып, біз сұйық жақпа деп – линименттерді айтамыз. Линимент – қою сұйықтықтар немесе сілікпе тәріздес, теріге ысқылап жағылып қолданылатын сұйық жақпа май. Физико-химиялық тұрғыдан линименттер біркелкі емес, сондықтан ерітінді, эмульсия, суспензия және аралас жүйелер болып келуі мүмкін. Линименттер теріге сыртқы ысқылауға және вагинальды тампондар, тұтқыр, анальгетикалық, дезинфекциялық әсер алу үшін қосымшалар түрінде енгізуге арналған [2]. Бұл іс жүзінде қалың немесе гель тәрізді сұйықтықтар, олар 37 градус температурада ериді, сондықтан оларды терінің зақымдалған аймағына жағу керек.

### Зерттеу материалдары мен зерттеу әдістері

Мақалада өсімдік сығындысынан левоментол линиментін дайындау технологиясы туралы айтылады. Ең алдымен өсімдік сығындысы дайындалады.

Өсімдік сығындысы белгілі бір параметрлерге сүйене отырып алынды. Басты шикізат – ұсақталған бұрышты жалбыз жапырақтары. Бұрышты жалбыз жапырақтарынан экстракт алу үшін этил спиртінің оңтайлы % - і таңдап алынды.

Кесте 1 - Бұрышты жалбыз шикізатының ісіну процесі

Этил спиртінің % - тік мөлшері			
40 %	60%	70%	90%
-	-	+	-
Ісіну процесі жүзеге асқан жоқ	Ісіну процесі жүзеге асқан жоқ	Ісіну процесі жүзеге асты	Ісіну процесі жүзеге асқан жоқ

1 – кезең. Бұрышты жалбыз жапырақтары ұсақталынды.

Ұсақталған жалбыз жапырақтары өлшеп алынды. Ситадан өткізілді.

Неше % - ті этил спирт құйылатынын белгілі бір формуламен есептеп алынды:

$$V_B = V_0 + m \cdot k(1)$$

k – сіңіру коэффициенті.

Шөптер мен жапырақтардың жұтылу коэффициенті – 2 – ге тең.

$$V_B = 100 + 20 \cdot 2$$

$$V_B = 140 \text{ мл}$$

2 – кезең. Шикізатқа белгілі бір мөлшерде 70% - ды этил спирті қосылып, ісінуге 5 сағатқа қалдырылды.

Ісіру кезінде  $V_B = 100$  мл 70 % - ті этил спирті құйылды.

3 – кезең. Ісініп тұрған шикізат перколяторға салынды. Перколяторда 2 күн бойына, 24 – 48 сағатқа қалдырылды.

4 – кезең. Дайын болған жалбыз экстрактын филтрден өткіземіз. Бұл экстракт - 110 мл құрады.

5 – кезең. Филтрден өтілген экстракт арнайы құтыға салынды.

Филтрден өткен экстракт 100 мл шамасын құрады.

6 – кезең. Дайын экстракт мұздатқышқа 15°C температурада 2 күнге қалдырылды.

7 – кезең. Мұздатқыштан алынған экстракт 2 – інші рет қайтара филтрден өтіледі.

Ары қарай, дайын болған экстрактпен линимент дайындалады.

Левоментол линиментін жасау үшін жалбыз экстрактынан бөлек, қосымша заттар алынды. Олар: сорбин қышқылы (E200), камфора майы, кастор майы, жалбыз экстракты, ментол және аэросил.

Сорбин қышқылын линименттің құрамына антисептикалық әсер беру үшін және консервант ретінде қосылды. Ал аэросил болса, стабилизатор ретінде алынды. Левоментол ментолдың левоизомері болғандықтан, ең басты ингредиент – ментол болып табылады. Ментол бұлшықет ауырсынуын азайтуға өте жақсы әсер етеді.

Бұрышты жалбыз экстрактынан левоментол линиментінің оңтайлы құрамын таңдап алу үшін үлгі жасалды [3.4.5].

Кесте 2 - Бұрышты жалбыз экстракты негізінде левоментол линимент модельдерінің композициялары

Компонент атауы	Функционалдық мақсаты	Үлгілердің ингредиенттегі мөлшері, г			
		№1	№2	№3	№4
		1:1	1:2	1:3	1:4
Бұрышты жалбыз экстракты	Белсенді зат	2,72	2,72	2,72	2,72
Сорбин қышқылы (E200)	Антисептик ретінде	2,13	3,59	0,67	1,46
Аэросил	Тұрақтандырғыш	1,14	1,92	0,36	0,78
Ментол	Хош иістендіргіш	0,019	0,032	0,006	0,013
Левоментол	Анестетикалық әсер көрсету үшін	0,015	0,024	0,004	0,011
Камфора майы	Негіз	2,9	0,0002	0,91	-
Кастор майы	Негіз	-	-	-	12,1
Этил спирті 70%	Еріткіш	-	1,47	-	-
Этил спирті 90 %	Еріткіш	-	-	0,28	0,60
Алынған линименттің практикалық мөлшері		8,15	12	6,5	15
Алынған линименттің теориялық мөлшері		18,77	18,77	18,77	18,77
Практикалық шығымы		43,4%	63%	34,6%	80%

Левоментол линиментінің технологиясы. Линимент – сұйықтықтарды еріту және араластыру ережесі бойынша алынады, яғни ең алдымен аз мөлшерде жазылған, содан соң көп мөлшердегі сұйықтықтарды енгізеді. Еритін дәрілік заттар линимент құрамына олардың ерігіштігіне сәйкес енгізіледі. Сорбин қышқылын 90% - ды этил спиртімен қызып тұрған су моншасында ерітіледі. Ментол ступкаға салынады. Одан соң, ұшпа зат аэросил мен жалбыз экстракты қосылды. Ең соңғы кезекте кастор майы қосылады. Барлығы ступкада пестикпен Дерягин ережесі бойынша араластырылады. Сұйықтау жақпа болғанға дейін араластыру процесі жүзеге асады. Дайын болған линимент, алдын ала дайындалып қойылған ыдысқа салынды. Көзбен шолу жүргізіліп, органолептикалық қасиеті анықталынды. Алынған линиментті ҚР МФ I, 1 т., сипатталған әдістер бойынша келесі көрсеткіштер бағаланады: біркелкілігі, бөлшектер өлшемі, рН – ы, қышқылдар саны мен пероксид саны [6.7.8].

Сонымен қатар,

1. Бұл үлгіде сорбин қышқылын этил спирті негізінде ерітпегендіктен, дайын болған линименттің құрамында өте көп түйіршіктер байқалды.

2. Келесі макетте, 1 макеттегідей түйіршік байқалмауы үшін, сорбин қышқылын 70 % - ды этил спиртімен ерітіп алынды. Алайда, 70 % - ды этил спиртінде сорбин қышқылының аз еритіндігі байқалды. Ойдағыдай нәтижеге қол жеткізілген жоқ. Яғни, масса біркелкі болған жоқ.

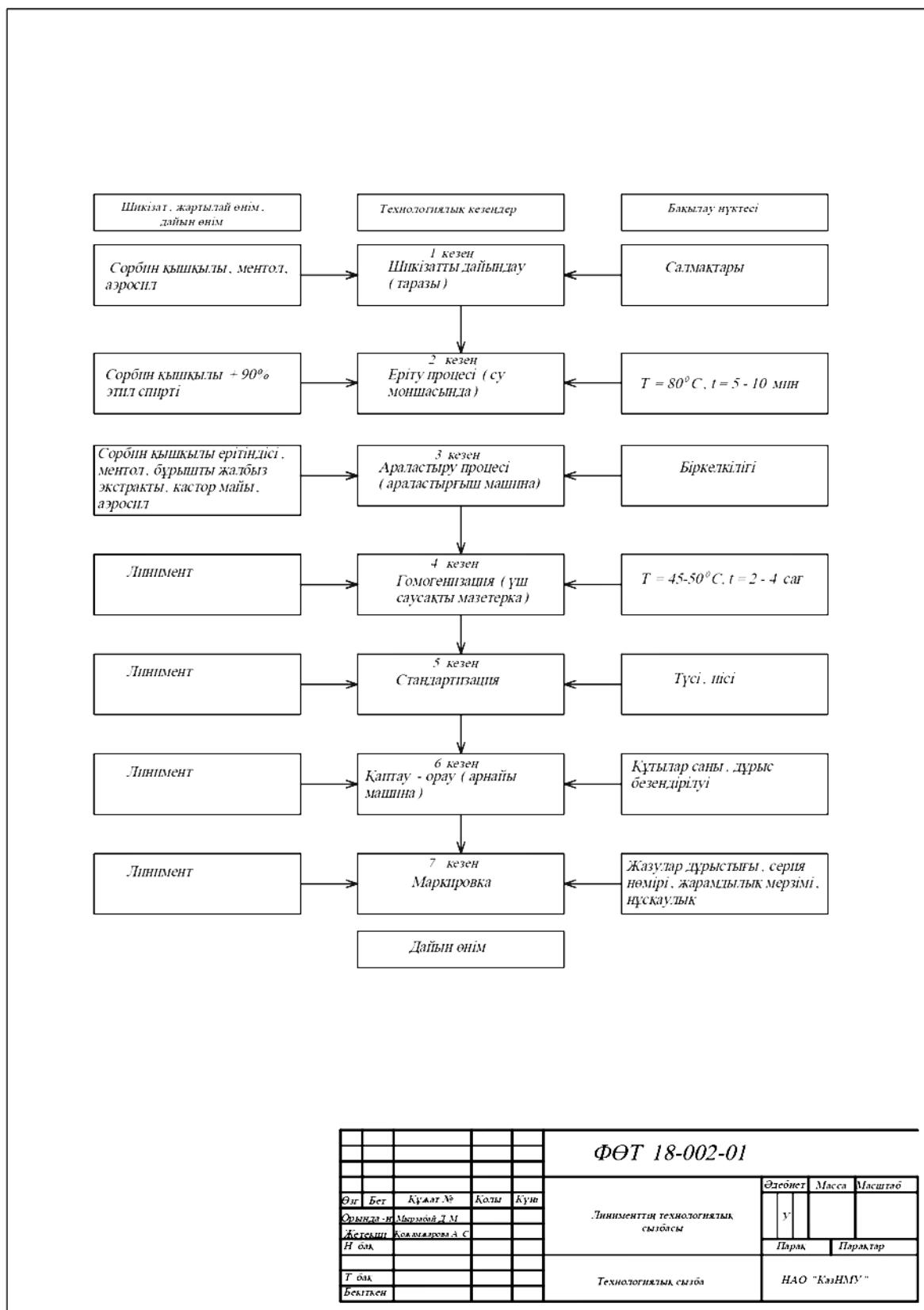
3. 3 – інші үлгіде сорбин қышқылын % - ы жоғары этил спиртімен, яғни 90% - ды этил спиртімен еріткіштігі бақыланды. Сорбин қышқылының еру процесі ойдағыдай жүзеге асты. Алайда, нәтиже біз күткендей болмады. Дайын болған дәрілік заттың құрамында аздап түйіршік байқалды.

4. Аталған жағдайларға байланысты және жоғарыда кестеде келтірілген деректерге байланысты 1,2,3 – інші модельдер ары қарайғы зерттеуден алынып тасталды. Өйткені олар ҚР МФ – ның талаптарына сай келмеді, талапқа сай деп – 4 үлгі тандалынды.

Кесте 3 - Оңтайлы деп тандалған левоментол линиментінің құрамы

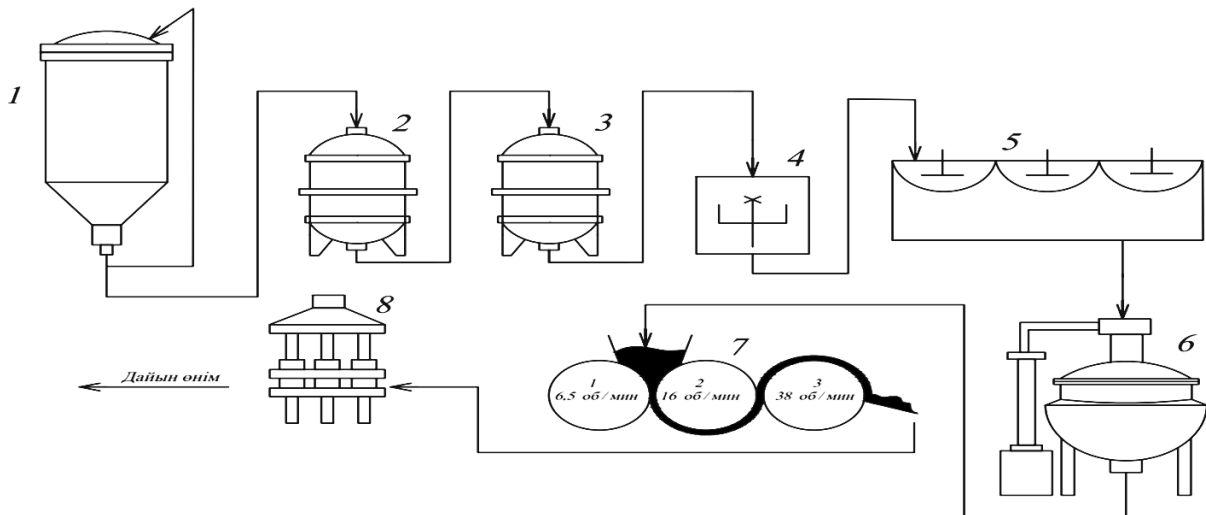
Компонент атауы	Ингредиент мөлшері, г
Бұрышты жалбыз экстракты	2,72
Сорбин қышқылы (E200)	1,46
Аэросил	0,78
Ментол	0,013
Левоментол	0,011
Кастор майы	12,1
Этил спирті 90 %	0,60

Сонымен қатар, дайын болған левоментол линиментіне технологиялық сызба құрастырылды.



Сурет 1 – Бұрышты жалбыз экстракты бар левоментол линиментінің технологиялық сызбасы

Мақалада тек қана оңтайлы құрамын ғана анықтап, технологиялық сызбасы жасалынып қана қоймай, өндіріс алаңындағы аппаратуралық сызбасы дайындалды. Және де қандай аппаратураны өндірісте қолданған тиімді екендігі туралы кесте дайындалды.



Сурет 2 – Аппаратуралық сызба

Кесте 4 - Аппараттар тізімі

№	Жабдықтың коды, атауы	Сипаттамасы	Өндіруші ел
1	Перколятор РТ-2000	Тот баспайтын болаттан жасалған AISI 304 сыйымдылығы, жалпы көлемі 2000 л. екі қабатты (AISI 430 болаттан жасалған жылу оқшаулау және қаптау, Ду600 сыйымдылығының үстіне шикізатты тиеуге арналған люк, алынатын шикізатты алынбалы жалған түбіне орналастыруға арналған ыдыстың ішіндегі кесу парағы. Түбі конус қайырмалы кронштейнде фланецпен қайырмалы болттармен төсемі бар силикон резеңкеден жасалған. Өткір бұмен жылыту және шөп қабатын қопсыту үшін фальшполдың үстіндегі будың кіру келте құбырлары. Ағызу кезінде Тот баспайтын шарлы шүмек Ду50. Өнімге TSM сенсоры. Жұмыс қысымы 0,4 атм есептік 0,6 атм, сынамалық 0,8 атм. Сақтандырғыш Клапан 0.6 атм. Буларды бұру келте құбыры. Экстракт Шығыс келте құбыры және өнім айналымы құбыры. Температураны автоматты бақылауға және реттеуге арналған басқару пульті, бу жіберу кезінде соленоидты клапанды басқару, циркуляциялық сорғыны басқару.	Ресей
2	Фильтр	Максималды жұмыс істеу қысымы 0,6 МПа. Діріл жиілігі 3000 – 4500 рет/мин.	Қытай
3	Фильтр	Максималды жұмыс істеу қысымы 0,6 МПа. Діріл жиілігі 3000 – 4500 рет/мин.	Қытай
4	Таразы GP сериялы	Үлкен массаларды жоғары дәлдікпен өлшеу мүмкіндігі. 12-ден – 101 кг-ға дейін өлшеу; Бір рет түрту арқылы қарапайым калибрлеу; Температура өзгерген кезде, автоматты калибрлеу; Сыртқы орта жағдайларын автоматты түрде реттеу.	Жапония

Кесте 4 – жалғасы

5	Су моншасы STEGLER WD – 4.	Ұнтақты бояумен боялған, тот баспайтын болаттан жасалған. Синхрондық функциясы бар микропроцессорлық бақылау; Сандық дисплей; Қыздырғыш элемент қызып кетуден қорғалған; 3 концентрлік болат сақина жүйесі ваннада 1 литрге дейін әр түрлі колбалар, стакандар, булану шыныаяқтарын және т.б. орналастыруға мүмкіндік береді.	Ресей
6	Араластырғыш машина (реактор) РСГ – 100	Реактор корпусан, қақпақтан, тефлоннан жасалған жүзбелі қырғыштары бар баяу жүретін зәкірлі араластырғыштан, түпкі гомогенизатордан, қақпақты қайыруға арналған актуатордан, басқару пультінен тұратын стационарлық үлгідегі автономды технологиялық қондырғыдан тұрады. 250 кг – ға дейін массаны қабылдай алады.	Украина
7	Үш саусақты мазетарка JM 200	Тегістеушикізаттың әртүрлі пішіндегі қозғалмайтын және айналмалы ұсақтағыш дискілер арасында өтуі арқылы жүзеге асырылады. Камерада 2 тегістеу аймағы бар, бірінші аймақта ұсақ ұнтақтау, екінші аймақта өте жұқа ұнтақтау жүреді. Бөлшектердің мөлшері тегістеу дискілерін реттеу арқылы реттеледі.	Ресей
8	Арнайы орағыш машина МЗ – 400 ЕД	Өнімді кейіннен дәнекерлей отырып, түтіктерге орауды жүзеге асыратын тиімділігі жоғары тубтолтырғыш кешен. Модель шағын және ірі партиялармен жұмыс істеу үшін өте қолайлы. Жеке негіз элементтерін ауыстыру мүмкіндігінің арқасында машина әсіресе түтік форматын ішінара өзгерту жағдайында сұранысқа ие моноблок ықшам дизайнға және қарапайым басқару интерфейсіне ие. Құбырлар 8 позициялық бұрылмалы табақтың көмегімен функционалды бөлімдер арасында қозғалады. Өнімнің дозасын беру операторға берілген мәнге сәйкес келеді. Түтікті толтырғаннан кейін машина дәнекерленген тігісті тығыз дәнекерлейді және материалдың қалдықтарын кесіп тастайды.	Қытай

1 – кезең. Бұрышты жалбыз экстрактын алу процесі жүзеге асырылады. Бұл экстракциялау әдісінде – перколятор қолданылады.

2 – кезең. Перколятордан босап шыққан экстрактыны фильтрден өткіземіз. Сүзілген экстракт 2 күнге, 15°C – да тоңазытқышқа қалдырылады.

3 – кезең. Тоңазытқыштан бұрышты жалбыз экстрактын алып, қайта фильтрден өткіземіз.

4 – кезең. Шикізатты, көмекші заттар мен материалдарды дайындау (өлшеу, елеу) Шикізаттарды, материалдар мен көмекші заттарды дайындау сатысында көмекші заттарды, әсер етуші заттарды, қолданылуы бойынша нұсқаулықтарды, қораптар мен жапсырмаларды осы аталған шикізаттар мен материалдарға арналған аналитикалық нормативтік құжат талаптарына сәйкестігіне бақыланады. Таразы. Шикізаттарды өлшеу. Шикізаттардың өлшеміне бақылау жүргізіледі. Сонымен қатар, негізді дайындау. Бұл кезеңде барлық линиментке қосылатын ингредиенттерді өлшеу процесі жүзеге асырылады.

5 – кезең. Әсер етуші заттарды ерітіп алу кезеңі. Процесс су моншасында жүзеге асады. Сорбин қышқылы мен 90% - ды этил спирті ерітіледі.

6 – кезең. Барлық ингредиенттерді араластыру. Арнайы араластырғыш машинада, масса

біркелкі болғанша араластырылады.

7 – кезең. Гомогенизация процесі жүзеге асырылады.

8 – кезең. Стандартизация кезеңінде, линименттің түсі, иісі бақыланады.

9 – кезең. Линименттерді арнайы орау машиналарында тубаға автоматты түрде құю жүзеге асырылады. Бұл сатыда қораптардың саны бақыланады.

10 – кезең. Маркировка сатысы орындалады. Дұрыс таңбалануы, жазулардың дұрыстығы, мөрдін дұрыс қойылуы, сақталу мерзімі, серия нөмірі бақыланады. Сонымен қатар, нұсқаулықтың бар жоқтығы қадағаланып, оның дұрыстығы тексеріледі.

Соңында алынған өнім толық бақылаудан өтіп болғаннан соң, дайын өнімге жіберіледі [9].

### **Қорытынды**

Жұмсақ дәрілік түрлер – жақпа, линименттер, пасталар, патчтар, гельдер, суппозиторийлер. Олардың барлығы жұмсақ консистенцияға ие, бірақ олар әртүрлі дисперсті жүйелерге жатады, басқа сөзбен айтқанда, бұл пластикалық серпімді тұтқыр ортасы бар дәрілер.

Жұмсақ дәрілік түрлер дәріхана ассортиментінің 15% - ын құрайды [10]. Дәрілік түрлер біздің елге шет жақтан импортталып келетіні өтірік емес. ҚР фармацевтикалық нарығында жұмсақ дәрілік препараттар жеткілікті ассортиментте және мөлшерде ұсынылған. Бірақ отандық өндіріс тек 8% - ды ғана қалдырады. Отандық өндірушілерге жақпа, гельдер, кремдер, линименттер мен пасталар түрінде жаңа препараттарды әзірлеу, өндіру және оларды нарыққа енгізу бойынша назар аудару қажет. Бұл топтың даму тенденциялары заманауи фармацевтиканың соңғы жетістіктерін біріктіретін жұмсақ дәрілік формалар түрінде дәрі-дәрмектерді дамытуға бағытталуы керек. Қазіргі таңда, шет жақтан импортталып келетін дәрі – дәрмектерді азайтып, отандық фармацевтикаға жаңашылдық енгізу керек. Яғни, отандық өнімдерді өңдеу, оларды дәріхана ассортиментіне қосу, өзге елдерден импортты тоқтатып, өз елімізден экспорттауды бастау өзекті болып табылады.

Өсімдік сығындылары бар левоментол линиментінің оңтайлы құрамы мен ұтымды технологиясы жасалды. Линименттің оңтайлы құрамын таңдау үшін, 4 үлгі дайындалынды. Оңтайлы деп таңдалған линиментке технологиялық сызба, аппараттық сызба-нұсқа жасалынды.

### **Пайдаланылған әдебиеттер**

1. Гроссман В.А. «Технология изготовления лекарственных форм», Москва – 2018 г.
2. Ярных Т.Г. «Линименты. Мази» дисс.к.фарм. наук, Украина
3. Сағындықова Б.А. «Дәрілердің өндірістік технологиясы», Алматы – 2016ж., 239 – бет.
4. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Медицина. - 2001. - 539 с.
5. Настойки, экстракты и их стандартизация / Под ред. проф. В.Л. Багирова, 2009.
6. Рамазанова Н.Х. О перспективном использовании некоторых эфиромасличных растений // Актуальные вопросы изучения и использования эфиромасличных растений. – Симферополь.1980. – С.125.
7. Государственная фармакопея РК Vol 2. Фармацевтические субстанции. Левоментол. Астана, 2009. Русский.
8. Николайчук Л.В., Жигар М.П. Целебные растения: Лекарств. свойства. Кулинар. рецепты. Применения в косметике. - 3-е изд., стереотип.-Х. Прапор,1993.-239 с.
9. Мамчур Ф. И., Гладун Я. Д. Лекарственные растения на приусадебном участке. - К. Урожай, 1985.-112 с., ил.
10. Зюбр Т.П., Васильев И.Б.«Мягкие лекарственные формы» (учебно-методическое пособие), Иркутск – 2008г.



## INCREASING OF GROWTH-STIMULATING EFFICIENCY OF KAZ-6 BY IMMOBILIZATION ON BENTONITE

T.Y. Zharkynbek<sup>1,2,\*</sup>, B.Y. Kapar<sup>2</sup>, D. Askar<sup>3</sup>,  
A.Yu. Ten<sup>1</sup>, B.B. Tyusupova<sup>2</sup>, V.K. Yu<sup>1</sup>

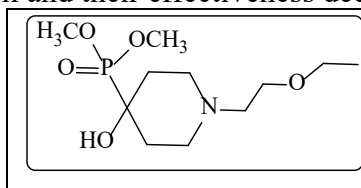
<sup>1</sup>A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan

(\*Corresponding author: [tolganay.zharkynbek@gmail.com](mailto:tolganay.zharkynbek@gmail.com))

Agriculture is one of the most important sectors of the economy in Kazakhstan, and a special place is occupied by the production of grain crops, in particular wheat. Of the 22.5 million hectares of arable land, 13.0 million hectares are used for sowing wheat. However, its performance is declining from year to year. According to the published data of the Ministry of Agriculture for 2021 and 2020, it was revealed that in 2021 the average yield was 9.2 centners per hectare, while in 2020 it was 11.9 centners. A comparative analysis of the results showed a decrease in productivity by 22.8%. Wheat yield deterioration is considered to be a consequence of land fertility decline and drought [1]. Successful methods for increasing grain yields include pre-sowing treatment of seed with plant growth stimulants, in particular a number of organophosphorus compounds. Organophosphorus preparations in small concentrations very effectively stimulate root formation and plant growth. However, in the process of irrigation, preparations due to their good solubility are washed out of the soil and their effectiveness decreases.



It was shown that pre-sowing treatment of seeds of 1-(2-ethoxyethyl)-4-(dimethoxyphosphoryl)-4-hydroxypiperidine (Kaz-6) synthesized by us [2] leads to better germination, growth, and development of plants. However, additional treatment of growing

wheat is not effective due to the rapid washing off of the drug from the plant. To eliminate this “shortcoming”, we carried out immobilization on Kaz-6 to bentonite. In addition, the regulatory properties of the resulting composite on Almaken wheat were studied in comparison with water and Kaz-6 solution.

To study the adsorption process on bentonite, Kaz-6 solutions with a concentration of  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ , and  $10^{-6}$ % were used. The method of surface tension of solutions (Rebinder method) of immobilized KAZ-6 bentonite indicates the adsorption of the stimulant. It turned out that with decreasing concentration, the adsorption process is enhanced.

**Results.** The seeds were mixed with immobilized bentonite and planted in the soil. It turned out that the best stimulation was shown by a sample of immobilized bentonite with a concentration of  $10^{-6}$ % Kaz-6. So, on the fourteenth day of observation, the average length of wheat grown on the basis of pure Kaz-6 at a concentration of  $10^{-6}$  was 14.6 cm; Kaz-6 adsorbed on bentonite is 16.6 cm, and the length of wheat seedlings grown in water is 11.18 cm.

Thus, when Kaz-6 was immobilized on bentonite, adsorption proceeded better at a concentration of  $10^{-6}$  Kaz-6. The expediency of immobilizing Kaz-6 on bentonite at a concentration of  $10^{-6}$ % is shown.

### References:

1. Ministry of Agriculture of the Republic of Kazakhstan // <https://www.gov.kz/memleket/entities/moa/press/news/details/286974?lang=ru>
2. Patent 5011 RK. MKI<sup>6</sup>C07F211/48, A61N 43/40. 1-(2-ethoxyethyl)-4-(dimethoxyphosphoryl)-4-hydroxypiperidine with plant growth stimulator activity // Yu V.K., Praliyev K.D.; stat. 28.12.95; publ. 15.08.97. Bul. No3.

*This work was financially supported by CS MES of RK, grant AP08856051*

## ПЕРСПЕКТИВТІ ЖАҢА КОМПЛЕКС ТҮЗГІШ ИОНИТТЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ГИДРОМЕТАЛУРГИЯДА ҚОЛДАНЫЛУЫ

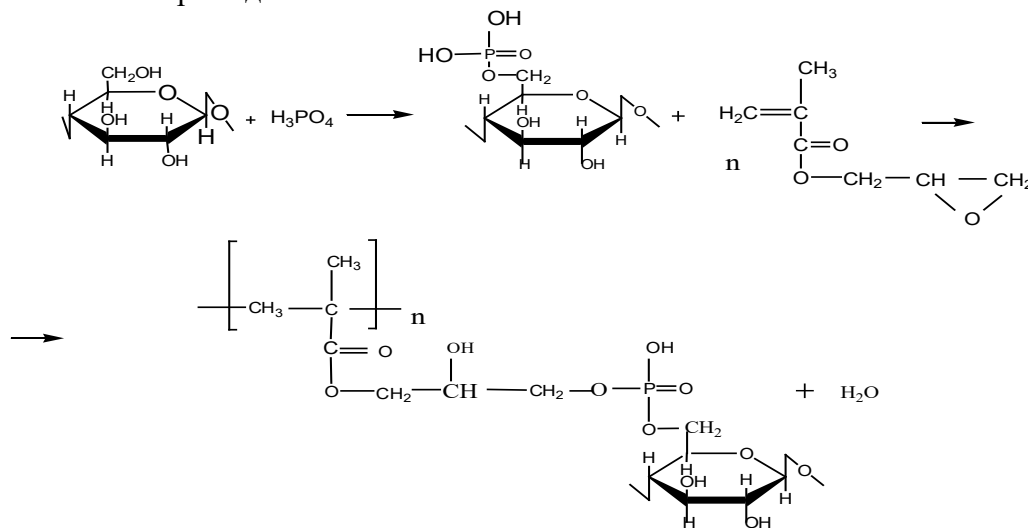
Н.А. Бектенов, Қ.А. Садыков, А.К. Байдуллаева, З.Н. Бектенова  
Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты, Алматы,  
Қазақстан

Соңғы жылдары ионалмастырғыштарды алуда 2,3-эпоксипропил қышқылының гомо- және сополимерлері кеңінен қолданылуда. Бастапқы мономер ретінде 2,3-эпоксипропил қышқылын пайдалану арқылы төзімді, реакцияға және комплекс түзу қабілеті жоғары сорбенттер алуға мүмкіндік береді [1]. Кешенді қасиеттерге ие ионалмастырғыштар синтездеу мәселесіне деген қызығушылық арта түсуіне байланысты олардың негізіндегі полимерлерді бір сатыда алуға мүмкіндік тудыратын қосылыстарға зерттеушілер назарын көптеп аударуда [2, 3].

Селективті сорбенттерді синтездеудің перспективті бағыты құрамында фосфоры бар ионалмастырғыштарды алу болып табылады [4]. Олар сорбция процесі кезінде өте жақсы ерекшелік қасиетімен өзгешеленеді. Осыған орай ҚР ауылшаруашылық өндірісінің қалдықтары: мақта, қамыс, бидай, көбінесе, өндірісте жанар-жағар май ретінде қолданылады. Әрине, бұл жағдай оны осындай тиімсіз пайдаланудың салдары. Шикізаттарды комплексті өңдеудің бір тиімді жолы оны құрамында целлюлозалы ионалмастырғыш шәйірлер алуға қолдану, бұл оның тиімділігін арттыратыны сөзсіз.

Құрамында целлюлозасы бар реагент ретінде мақтаны пайдалану тиімдірек болып табылады, себебі талшықтық мақтаның құрамы 90,9–96,0%  $\alpha$ -целлюлозадан, 1,0–1,7%  $\beta$ -целлюлозадан, 1,0–2,0% геми-целлюлоза мен кейбір басқа заттардан тұрады (лигнин, пектиндер, майлар, балауыз) [5, 6].

Құрамында фосфоры бар целлюлозалы катиониттер синтезін алдымен фосфор қышқылымен целлюлозаны әрекеттестіріп, сосын өнімді ГМА химиялық модификациялау арқылы іске асырылады:



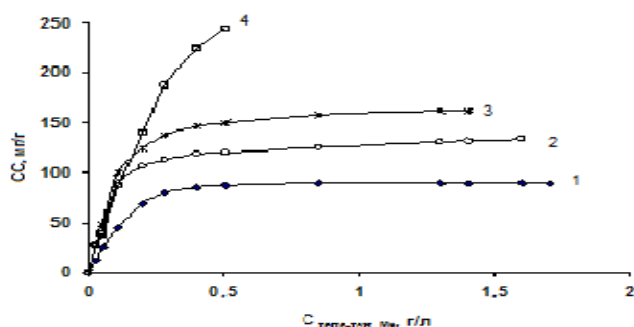
Целлюлозаның этерификациясы нәтижесінде бірінші сатыда бидай H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> қышқылымен химиялық модификациялау арқылы биополимермен әрекеттеседі. Ал екінші сатыда құрамында эпоксидті топтары бар ГМА әрекеттесуі селективті ионалмасытырғыштар алуға мүмкіндік береді. Глицидилді қосылыстардың фосфаттармен әрекеттесуі нәтижесінде октандық цикл ашылуы арқылы жүреді.

Құрамында фосфоры бар катиониттерді алудың оптимальді шарттары КФ-ГМА-С мен КФ-ГМА-К 120<sup>0</sup>С, 10 сағ., ал КФ-ГМА-Х 140<sup>0</sup>С, синтездеу уақыты 1сағат екені анықталды.

Сонымен, глицидилметакрилат пен қамыс, бидай сабанын ортофосфор қышқылымен химиялық түрлендіру арқылы салыстырмалы ауыспалы сыйымдылығы жоғары катиониттер алынды. Оларды металл иондары ерітінділерінен гидрометаллургияда, химиялық препараттар дайындауда, сорғыш ретінде қолдануға болады.

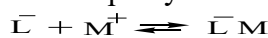
Полимерлі сорбенттерді түсті металлургияда, суды бөлуде, дайындауда, гидрометаллургияда мыс иондарының ерітінділерінен бөліп алуда, соруда экологиялық тиімді ғана емес, сондай-ақ металл иондарының шығынын да азайта түспек. Мысалы, түсті металлургия зауыттарындағы металдың шамамен 60–120 мг/г мөлшері ғана таза мыс болады екен. Ал цехтардағы гальваникалықағын сулардағы мыстың мөлшері 80–100 г/л және 10 г/л құрайтыны белгілі. Осы негізде әр түрлі селективті катиониттерді қолданып, металл қалдығын,  $\text{Cu}^{2+}$  иондарын сорып алуға болады [2, 3].

Процестің оптималды шарттарын анықтау үшін  $\text{Cu}^{2+}$  иондарын сорудың КС-ГМА-С, КС-ГМА-К, КС-ГМА-Х мен КУ-2х8 сульфокатиониттерінің концентрация мен  $\text{CuSO}_4$  ерітіндінің рН ортасына тәуелділігі зерттелді. Сонымен қатар иониттердің қату уақытының САС –на әсерін байқадық (1 сурет). ГМА мен ағаш өндірісінің қалдық шикізаты негізіндегі сульфокатиониттердің алмасу сыйымдылығының жоғары екенін көреміз.

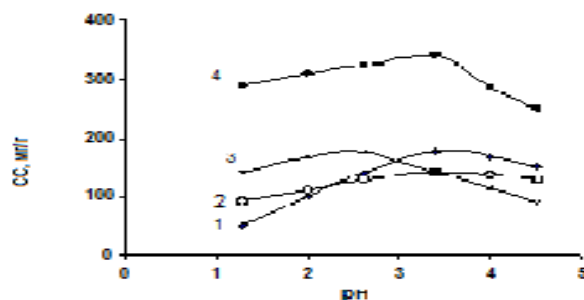


Сурет 1. Сульфокатиониттердің КС-ГМА-Х (1), КС-ГМА-К (2), КС-ГМА-С (3) мен КУ-2х8 (4)  $\text{Cu}^{2+}$  иондарын сорбциялық изотермалары, уақыт мерзімі 7 күн, рН 4,5

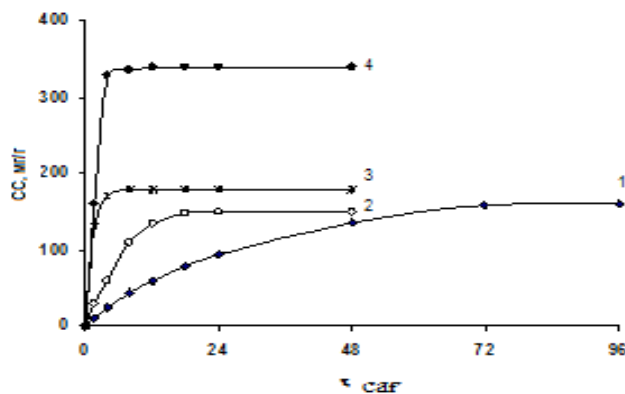
Ортаның қышқылдылығының сульфокатиониттің  $\text{Cu}^{2+}$  иондарын сору процесіне әсері көрсетілген (2 сурет). Металл мен катионит арасында ион алмасу процестері ғана емес, сорбенттің бифункционалдық топтарының арасындағы  $\text{Cu}^{2+}$  комплекс түзушілік қасиеттері нәтижесінде жүретінін көрсетеді. Кейбір әдебиеттерден белгілі болғандай, ауыспалы металдардың сорбциясы (М) лигандардың электрон-донорлы топтарының (L) комплекс түзушілік қабілеті арқылы іске асады. Бұл процесті мына схема түрінде былай көрсетуге болады:



ГМА мен ағаш өндірісінің қалдық шикізаттар негізіндегі сульфокатиониттердегі комплекс түзушілік қабілеттілігі оттегі атомы мен күкірттің бөлінбеген электрон жұптары арқылы жүреді.



Сурет 2.  $\text{Cu}^{2+}$  иондарының алмасу сыйымдылығына ортаның қышқылдылығының әсері КС-ГМА-С (1), КС-ГМА-К (2), КС-ГМА-Х (3) мен КУ-2х8 (4) сульфокатиониттері (әсерлесу мерзімі 7 күн,  $\text{C}_{\text{Cu}}$  2,0 г/л)



Сурет 3.  $\text{Cu}^{2+}$  иондарының алмасу сыйымдылығына ортаның сульфокатиониттердің КС-ГМА-Х (1), КС-ГМА-К (2), КС-ГМА-С (3) және КУ-2х8 (4)  $\text{CuSO}_4$  ерітіндісі (рН 3,4,  $C_{\text{Cu}}$  2,0 г/л) қатысындағы әсері

0,01н  $\text{CuSO}_4$  (0,318 г/л мыс) ерітіндісімен рН 5,1 күшті қышқыл катиониті мен темір гидроксидінің (III) негізіндегі полимер-неорганикалық сорбент  $\text{Cu}^{2+}$  иондарын алу барысында 2,10 мг-экв/г (66,7 мг/г) динамикалық айналмалы көлемге ие, ал катионит Dowex Marathon С (КУ-2х8аналогы) – 0,18 мг-экв/г (5,7 мг/г). Мыс катионының сорбциясындағы балдырлар негізіндегі сорбенттердің жалпы ауыспалы көлемі 56,65 мг/г, ал цеолит пен модифицирленген балдырлардың негізінде дайындалған комбинирленген сорбенттің көлемі – 12,79 мг/г құрайды. Бізге берілген мәліметтер мен әдеби мәліметтерді салыстыра келе ГМА мен мақта, қамыс және бидай сабаны негізіндегі жаңа сульфокатиониттерінің сорбциялық қасиеті ( $СЕ_{\text{Cu}}$  146,0-178,6 мг/г) белгілі иониттерге қарағанда біршама жоғары екені анықталды.

Сонымен, өндірістік КУ-2х8 катионитімен салыстырғанда жаңа ГМА мен ағаш өндірісінің шикізаттары негізіндегі сульфокатиониттерінің сорғыштық қасиеттері жоғары екені байқалады. Сондықтан ҚР ауылшаруашылық қалдықтары негізіндегі иониттерді синтездеп алып гидрометалургияда метал иондарын бөліп алуда қолдану тиімді болатындығы сөзсіз.

#### ӘДЕБИЕТТЕР

1. Ерғожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. (Монография). Алматы: CyberSmith, -242 с. 2021.
2. Ерғожин Е.Е., Бектенов Н.А. Эпоксиметакрилат сополимері негізіндегі комплекс түзгіш ионалмастырғыштар. (Монография). Алматы: - 2019 ж., 232 б.
3. Sheela M.S., Tamareslvy K., Krishan Kalleyana., Pal S.N. Studies on the synthesis of methacrylate based dental restorative regime // J. Appl. Polym. Sci. – 1991. – V.42. №3. –P. 561-573.
4. Porrhathnam Surenda, Kopha Arika, Raman Rajan C. Effect of syntesis variables on poze size and its distribution in beadea glycidyl methacrylate divinyl benzene copolymers // React. and Funct. Polym. –1996. –V.28. №3. –P. 227-233.
5. Убайдуллаев Б.Х., Кудратов А.М., Салимов З.С. О получении и ионообменных свойствах фосфорсодержащих производных целлюлозы некоторых видов растений // Химия природ. соед. 2004. №4. С. 335–336.
6. Ерғожин Е.Е., Бектенов Н.А., Мекебаева А.К., Чопабаева Н.Н. Фосфорнокислые карбоксильные катиониты на основе древесной целлюлозы // Химия природ. соед. 2003. №3. С. 234–237.

## **Секция 2.**

# **Нарастающие экологические проблемы в современном мире. Перспективы и достижения развития экологической науки и технологии**

## NEW ENVIRONMENTALLY FRIENDLY COMPOSITES BASED ON LEAF, STYRENE, AND VINYLTRIETHOXYSILANE

**O.V.Mukbaniani<sup>1,2</sup>, E.G.Markarashvili<sup>1,2</sup>, T.N.Tatrishvili<sup>1,2,\*</sup>, S.V.Tskitishvili<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Ivane Javakhishvili' Tbilisi State University, Department of Macromolecular Chemistry, I. Chavchavadze Ave., 1, Tbilisi 0179, Georgia*

<sup>2</sup> *Institute of Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials, Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, University street, 13, Tbilisi 0186, Georgia*

(\*Corresponding author: [tamar.tatrishvili@tsu.ge](mailto:tamar.tatrishvili@tsu.ge))

Wood is one of the natural products that human has consumed throughout history without changing its properties. In order to save wood, composite materials were prepared on the basis of renewable plant raw materials<sup>1,2</sup>. Wood sawdust boards are a composite material obtained by hot pressing (120-1400C) from sawdust and glue. Carbamide, melamine, or phenol-formaldehyde resins are used as a binder for the composite. Such a composition is characteristic of high-grade fiberboard of low, and medium density, which includes phenol-formaldehyde resin, which should be noted in the class of carcinogens due to the release of formaldehyde<sup>3</sup>. Nowadays, this material has a number of disadvantages, among which it is very important that formaldehyde released from resins containing this material is harmful to the human body. Headaches, shortness of breath, depression, adverse effects on the central nervous system, and others. Prolonged exposure to formaldehyde negatively affects human genetic activity, reproduction, eyes, and skin. One of the technical disadvantages of wood veneer tiles is their instability to moisture (moisture absorption of 16-20%), and poor adhesion to the nail, nail, especially during the second cut. Many countries have adopted appropriate standards for the removal of formaldehyde when using these composite materials. Interesting works have been proposed in the direction of obtaining environmentally friendly composites, based on renewable plant raw materials, from which phenol-formaldehyde resins are completely removed and replaced with new binders with alkoxysilanes.

The work effort was to obtain new environmentally safe compositions based on the fallen leaf of renewable plant raw materials<sup>4</sup>, where styrene and vinyltriethoxysilane will be used as a binder and softening agent for the first time. The aim was to obtain new formaldehyde-free composite materials based on fallen chador tree leaves of renewable plant raw materials, with increased physical and mechanical properties, environmental friendliness, easy-making technology, and resistance to microorganisms to meet all the modern requirements<sup>5</sup>. The use of wood composite materials will be safe for the human body. The work will implement the 1:1 copolymerization reaction of styrene and Vinyltriethoxysilane with Dicumyl peroxide and their applicability for in-situ copolymerization of leaf-based composite materials. The work has been carried out in the field of polymer chemistry, as well as in the field of obtaining new composite materials. Physical research methods such as Fourier transform infrared spectroscopy, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, Cozy nuclear magnetic resonance spectroscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, and optical microscopy were used<sup>6</sup>.

Investigations were an interdisciplinary study, the solution of which requires knowledge of several disciplines: organic chemistry, macromolecule chemistry, physical and analytical chemistry, and fundamental and specialized knowledge of polymeric materials.

**Acknowledgment:** The financial support of the Shota Rustaveli national scientific foundation of Georgia (Project № MR-21-243) is gratefully acknowledge.

### References

1. Birendra B. Adhikari, PooranAppadu, Vadim Kislitsin, Michael Chae , Phillip Choi and David C. Bressler. *Polymers*, 8,285, 2016.
2. El Barbary Hassan, Moon Kim, Hui Wan. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 112, 1436–1443, 2009.

3. O. Mukbaniani, J. Aneli, G. Buzaladze, T. Tatrishvili, E. Markarashvili. Wood Biorefinery Conference, NWBC 2015, Helsinki, Finland, 20-22 October. pp. 467-473, 2015

4. O. Mukbaniani, J. Aneli, G. Buzaladze, E. Markarashvili, T. Tatrishvili. Composites on the basis of straw with some organic and inorganic binders. Oxidation Communications 39, No 3-II, 2763–2777 (2016).

5. O. Mukbaniani, J. Aneli, G. Buzaladze, T. Tatrishvili, E. Markarashvili. Biocomposite on the basis of leaves. Oxid. Commun., 40 (I-II), 430-440, 2017.

6. O. Mukbaniani, W. Brostow, Haley E. Hagg Lobland, J. Aneli, T. Tatrishvili, E. Markarashvili, D. Dzidziguri, G. Buzaladze.. Pure and Applied Chemistry 90(6), 1001-1009, 2018.

## ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ РАСТВОРОВ ЖИДКОСТИ ГЛУШЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ФОРМАЛИНА

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

<sup>1</sup>Институт химических наук им.А.Б.Бектурова, Алматы, Казахстан  
(\*Corresponding authors: raushan\_1972@mail.ru, Sh\_ainura1029@mail.ru)

Каждый год в нефтегазовой отрасли Казахстана добывающая скважина останавливается не реже одного раза в год, в связи с необходимостью ремонта, при этом проводится комплекс работ по замене жидкости в скважине. Известно, что большую роль при ремонте скважин играют жидкости глушения. Этот ремонт состоит из мероприятий по обеспечению безопасной и безаварийной эксплуатации, включающих подбор, подготовку и доставку специальных жидкостей на скважину. Способ глушения скважин с требуемой плотностью жидкости должен быть простым, надежным и экономичным. Важнейшим вопросом является выбор жидкости глушения с оптимальной плотностью [1]. Кроме того, многие химические реагенты используются при ремонтных работах для предотвращения различных осложнений в процессах добычи нефти и повышения продуктивности скважин [2]. Высокие скорости коррозии могут привести к выходу из строя и повреждению скважинного оборудования и любых металлических конструкций скважин, контактирующих с агрессивными средами, что приводит к сокращению интервала между ремонтами скважин. Коррозия ежегодно обходится в миллиарды, и решение этой проблемы является важной задачей.

Основным решением этих проблем является использование различных методов борьбы с коррозией [3]. В частности, применение ингибиторов является одним из наиболее эффективных способов борьбы с коррозией металлов в различных агрессивных средах.

Состав, структура и свойства замедляющих реагентов определяют их антикоррозионное действие. Ингибиторы не должны оказывать вредного воздействия на продукты нефтегазового производства, их токсичность не должна превышать установленных санитарных норм и, самое главное, они должны быть совместимы с используемыми в процессе реагентами.

Одним из наиболее острых коррозионных факторов является микробиологическая коррозия, в частности, значительная часть коррозионных поражений нефтепромыслового оборудования обусловлена существованием ряда микроорганизмов и в первую очередь сульфатообразующих бактерий. Известно, что при обводнении добывающих скважин в сложной гетерогенной системе более 50 % пластовой воды составляют коррозионно-агрессивные ионы, кислые газы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). Их жизнедеятельность приводит к образованию сероводорода, повышающего агрессивность грунтовых вод. Сероводород ускоряет катодные и анодные реакции. Пластовая вода нефтяного месторождения помимо сероводорода содержит углекислый газ, повышающий коррозию оборудования [4]. Основным методом борьбы с коррозией нефтегазодобывающего оборудования является введение бактерицидных ингибиторов [5].

Одним из наиболее широко применяемых методов борьбы с сульфатами является введение раствора формалина. Формальдегид в виде водного раствора (формалин) является реагентом для подавления роста сульфатных бактерий и торможения коррозии. Этот реагент используется в нефтяной промышленности, а формалин включен в реестр «Перечень химических продуктов, разрешенных и допущенных к применению в нефтяной промышленности» [6].

В работе исследовано влияние концентрации формалина на коррозионную активность растворов жидкости глушения.

**Цель работы** - исследование раствора жидкости глушения, приготовленного на основе соли Оймаша и определение влияние добавки формалина на скорость коррозии стали.



Для приготовления жидкости глушения использована соль месторождения Оймаша. Техническая соль месторождения Оймаша – это кристаллический продукт в сыпучей форме и преимущественно серо-зеленоватого цвета. Соль используется для приготовления буровых растворов и других целей. В качестве бактерицида применяли формалин.

Для приготовления жидкости глушения использована соль месторождения Оймаша. Техническая соль месторождения Оймаша – это кристаллический продукт в сыпучей форме и преимущественно серо-зеленоватого цвета. Соль используется для приготовления буровых растворов и других целей. В качестве бактерицида применяли формалин.

Известно, что большинство нефтепромыслов Казахстана испытывает дефицит пресной воды, в результате чего в технологических целях для приготовления жидкостей глушения используют пластовую и морскую воду, которого берут в соотношении 2:1.

Ранее проведенные работы по выбору рабочих концентраций добавляемой технической соли при приготовлении жидкостей глушения показали, что при добавке соли от 1 до 25% увеличивает скорость коррозии металла и повышает плотность раствора жидкостей глушения. Исходя из полученных результатов, в качестве рабочей концентрации NaCl, при которой проведены дальнейшие испытания была выбрана концентрация 25% ( $\rho$ -1,160 г/см<sup>3</sup>,  $V_{кор}$ -0,198 мм/год). Исследование коррозионной активности модельных растворов жидкостей глушения выполнено гравиметрическим методом при комнатной температуре. В качестве образцов использовали стальные пластинки (Ст3) размерами 28x48x1мм. Продолжительность испытаний составляла 5 суток.

Модельные растворы соли Оймаша приготовлены растворением 25 г соли на 100 мл воды. Перед началом опыта измеряли плотности модельных растворов жидкостей глушения с формалином по методике [7] при помощи ареометров при температуре 20°C. Стальные пластины, взятые в качестве образцов, помещали в модельный раствор, приготовленный в соответствии с приведенной выше инструкцией.

Полученные данные результатов по исследованию коррозионных свойств жидкостей глушения с добавками растворов формалина приведены на рисунке. Выявлено, что в интервале концентраций формалина от 20-100 мг/л наблюдается повышение скорости коррозии стали. С увеличением концентрации формалина от 100 мг/л и выше приводит к снижению коррозии до 0,022 мм/год, при этом степень защиты металлов составляет от 34,31 до 66,67 %. Плотность модельных растворов составляет 1,152–1,158 г/см<sup>3</sup>. По агрессивности рабочая среда характеризуется как слабоагрессивная (в пределах 0,01-0,1мм/год).

ИК-спектры коррозионных отложений образовавшихся на поверхности стали в контрольном опыте и с добавками формалина показали, что основные изменения имеются в области 3413-3414 см<sup>-1</sup> характерные валентным и деформационным колебаниям связей С–Н, О–Н групп, которые указывают на образование оксидов железа. Частоты в областях 1072-1074 см<sup>-1</sup>, 1650 - 1590, 1030 см<sup>-1</sup>, характерны валентным колебаниям групп С–С.

Таким образом, исследований коррозионной агрессивности модельных растворов жидкостей глушения с добавками формалина показали, что снижение коррозии стали наблюдается при высоких концентрациях формалина 300-500 мг/л, следовательно исследуемые растворы относятся к категории слабоагрессивных сред.

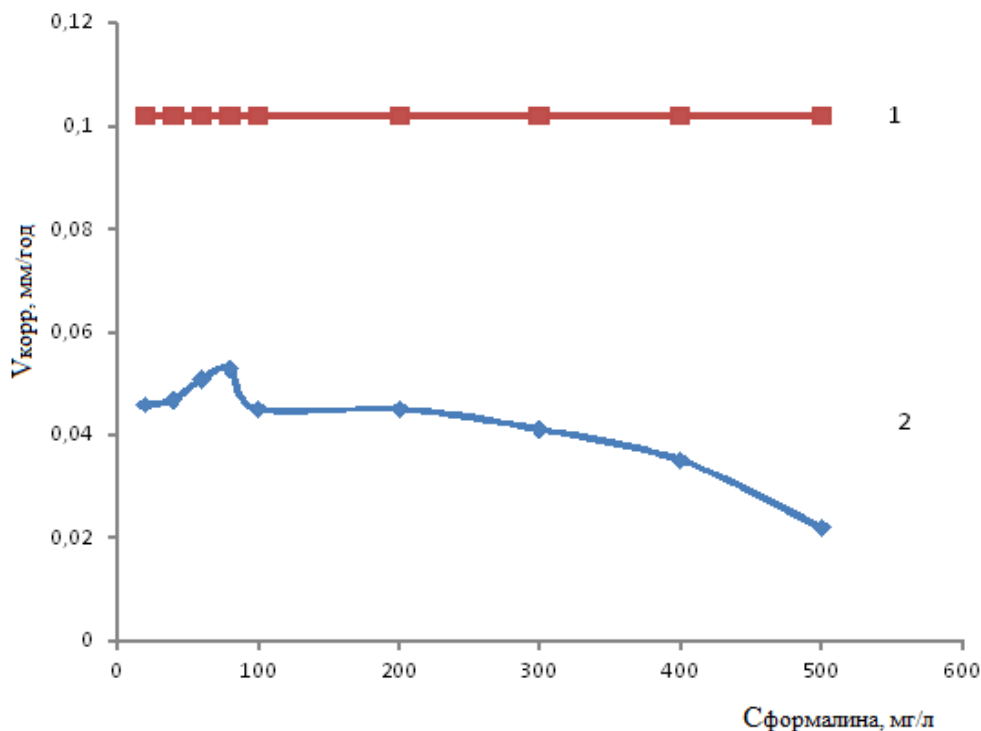


Рисунок 1 – Зависимость скорости коррозии от концентрации формалина в модельных растворах: 1 – контроль, 2 – с добавкой 25 % соли Оймаша

### Список литературы

1. Зейгман Ю.В., Мухаметшин В.Ш., Харина С.Б., Абуталипова Е.М., Авренюк А.Н., Хафизов А.Р. Особенности выбора составов жидкостей глушения скважин в осложненных условиях эксплуатации скважин // Нефтяное хозяйство. 2017, № 1. – С.66-69. <https://doi.org/10.31660/0445-0108-2017-3-66-71>
2. Рябokonь С.А. Технологические жидкости для заканчивания и ремонта скважин. 2-е изд. – Краснодар: 2009. – 337 с.
3. Попов А. А. Коррозия и защита металлов. В 2 ч. Ч. 1. Методы исследований коррозионных процессов : учебно-методическое пособие/ Н. Г. Россина, Н. А. Попов, Ж. А. Жилиякова, А. В. Корелин. Екатеринбург : Изд-во Урал. Ун-та, 2019. – 108 с.
4. Цыганкова Л.Е., Кузнецова Е.Г., Кузнецов Ю.И. Ингибирование коррозии и наводороживания углеродистой стали в H<sub>2</sub>S- и CO<sub>2</sub>-содержащей среде // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 2. С. 26-30.
5. Азимов Н.А., Файзулина Е.Ю., Гамидова Н.С., Мирмехтиева Э.Т.. Ингибитор коррозии - бактерицид для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий. Патент АР № 2011 0055, 2010.
6. Ибрагимов Г. З. Химические реагенты для добычи нефти. М.: Недра. – 1986. – 129 с.
7. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов / И.Л. Розенфельд. – М.: Metallургия, 1970. – 448 с.

## ПЕРЕРАБОТКА ШЕРСТНОГО ЖИРА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

**С.Р. Конуспаев<sup>1,\*</sup>, С.Д. Дюзелбаева<sup>1</sup>, З.С. Ахатова<sup>2</sup>, Б.А. Касенова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>КазНУ им. аль-Фараби, <sup>2</sup>КазНАУ, г. Алматы

(\*Corresponding author: srkonuspayev@mail.ru)

Казахстан исторически является овцеводческим регионом и образ жизни животноводов казахов связан с разведением овец. Среди продукции овцеводства особой популярностью пользуется шерсть, из которого производят шерстяную ткань, а шерстный жир используется для получения ланолина, являющийся идеальной мазевой основой в фармации и косметике. Состав шерстного жира — это сложные эфиры жирных кислот C<sub>4</sub>– C<sub>24</sub> с тремя классами спиртов: стериновые, терпеновые и алифатические.

В настоящем сообщении приведены сведения о количественном составе стериновых спиртов и солей жирных кислот, полученных при гидролизе шерстного жира.

Среди продуктов гидролиза шерстного жира, как отмечено, наиболее ценными являются стериновые спирты. Хроматографическим методом установлено, что содержание холестерина в смеси с другими стериновыми спиртами составляет 90 %.

В таблице 1 приведен состав жирных кислот, полученных нами [1] в виде его метиловых эфиров из натриевых солей жирных кислот.

Таблица 1. Состав жирных кислот, находящихся в шерстном жире овечьей шерсти.

№	Названия кислот	Время выхода, мин	%, содержание	
1	Масляная (C <sub>4:0</sub> )	9,904	0,7	
2	Капроновая (C <sub>6:0</sub> )	10,059	2,9	
3	Каприловая (C <sub>8:0</sub> )	11,815	2,2	
4	Лауриновая (C <sub>12:0</sub> )	16,140	2,3	
5	Пальмитиновая (C <sub>15:0</sub> )	21,134	1,8	
6	Маргариновая (C <sub>17:0</sub> )	26,379	0,7	
7	Олеиновая (C <sub>18:1 n-9</sub> )	27,778	0,8	
8	Линолевая (C <sub>18:2 n-6</sub> )	28,887	2,2	
9	Линоленовая (C <sub>18:3 n-6</sub> )	28,961	0,6	
	γ-Линоленовая (C <sub>18:3 n-6</sub> )	30,375	3,9	
	α-Линоленовая (C <sub>18:3 n-6</sub> )	31,149	3,5     ∑ 14,9	
	α-Линоленовая (C <sub>18:3 n-6</sub> )	31,253		6,3
	α-Линоленовая (C <sub>18:3 n-6</sub> )	31,445		0,6
10	Эйкозеновая (C <sub>20:1</sub> )	30,937	5,0	
11	Бегеновая (C <sub>20:0</sub> )	31,999	1,4	
12	Эйкозодиеновая (C <sub>20:2</sub> )	32,994	6,5	
13	Эруковая (C <sub>22:1 n-9</sub> )	34,616	2,9	
14	Эйкозантириеновая (C <sub>20:3, n-3</sub> )	34,956	5,7	
15	Арахидоновая (C <sub>20:4, n-6</sub> )	35,809	1,1	
16	Докозодиеновая (C <sub>22:2</sub> )	36,722	2,4	
17	Эйкозапентаеновая (C <sub>20:5, n-3</sub> )	37,731	5,6	
	Эйкозапентаеновая (C <sub>20:5, n-3</sub> )	37,861	9,8	
	Эйкозапентаеновая (C <sub>20:5, n-3</sub> )	38,519	3,6	
	Эйкозапентаеновая (C <sub>20:5, n-3</sub> )	38,743	8,8     ∑ 32,6	
	Эйкозапентаеновая (C <sub>20:5, n-3</sub> )	38,911		2,4

	Эйкозапентаеновая (C <sub>20:5, n-3</sub> )	39,262	1,8
	Эйкозапентаеновая (C <sub>20:5, n-3</sub> )	39,756	0,6
18	Селахолевая (C <sub>24:1</sub> ).	42,396	13,9
Итого			100,0

Из таблицы следует, что в составе солей жирных кислот отмечается эйкозапентаеновая кислота, сумма изомеров которых составляет 32,6 % максимальное количество, сумма изомеров линоленовых кислот – 14,9 % и селахолевая кислота – 13,9 %. Все эти непредельные кислоты известны в медицине под общим названием витамин F, относятся в группе незаменимых кислот, в пищевой промышленности они известны под названием омега-3, омега-6 и омега-9.

В шерстном жире состав непредельных жирных кислот не менее ценен, чем стероидные спирты, выделенные из продуктов гидролиза.

Таковыми ценными препаратами являются в чистом виде линоленовая и селахолевая кислоты, содержание которых составляет 14,9 и 13,9 % (Табл.1). Они относятся к незаменимым кислотам и в организм человека должны попадать с пищей. Если мы в работе [1] делали основной упор на получение стероидных спиртов, то состав непредельных жирных кислот в шерстном жире является не менее ценным, чем спиртовая часть продуктов гидролиза.

#### **Выводы**

1. Впервые установлен состав продуктов щелочного гидролиза шерстного жира: содержание холестерина, в смеси с другими стеринами составляет 90 %; обнаружено 18 жирных кислот, из которых 7 кислот с предельным углеводородным радикалом, а остальные имеют от одной до пяти непредельных связей в углеводородном радикале.

2. Содержание эйкозапентаеновой кислоты составляет 32,6 %, линоленовой - 14,9 % и селахолевой - 13,9 %, это заменимые для организма жирные кислоты. Все остальные кислоты, обнаруженные в шерстном жире, нужны для функционирования живого организма известны под названием омега-3, омега-6 и омега-9.

#### **Список литературы**

1. Конуспаев С.Р., Касенова Б.А., Ахатова З.С., Нурбаева Р.К. Щелочной гидролиз шерстного жира (ланолина) в среде протонных и апротонных растворителей. Вест. КазНУ сер. хим. 2018, № 1(88), с.3–9.

## НАНОКЕУЕКТІ КӨМІРТЕКТІ МАТЕРИАЛДАРДЫ АЛУ ӘДІСТЕРІ

Р.М. Бағдатов<sup>1</sup>, М. Әуелханқызы<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>ал-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, ал-Фараби даңғылы 71, 050040 Алматы

<sup>2</sup>Жану проблемалар институты, Бөгенбай батыр 178, 050012 Алматы

(\*Corresponding author: [auyelkhankyzy.m@kaznu.kz](mailto:auyelkhankyzy.m@kaznu.kz))

Әлем халқының өсуімен және энергияны көп қажет ететін технологиялардың қарқынды дамуымен энергияны тұтыну деңгейі артады, оның едәуір бөлігі органикалық қазбалы отынды жағу арқылы өндіріледі. Бұл жаңартылмайтын энергия ресурстарының сарқылуына және қоршаған ортаға зиянды әсер ететін ластаушы заттардың көп мөлшерін атмосфераға шығаруға әкеледі. Жаңартылатын көздерді (су, күн, жел және т.б.) қолдана отырып, электр энергиясын өндірудің заманауи технологиялары қазіргі технологиялық қоғамда экологиялық және энергетикалық қауіпсіздікті қамтамасыз етуге ықпал етеді [1].

Қазіргі уақытта энергияны электрохимиялық сақтау технологиялары бүкіл әлемде энергетикалық технологияларды дамытудың басымдықтарының бірі болып отыр. Бұл бағытта өткізгіштерге негізделген энергияны сақтау жүйелері меншікті сыйымдылықтардың жоғары мәндеріне және заряд пен разрядтың жылдамдығына, сондай-ақ олардың ұзақ пайдалану сипаттамаларына байланысты энергетиканың әртүрлі салаларында стационарлық мақсаттарда жиі қолданылады [2]. Жоғары кеуектілігі бар көміртегі жоғары беттік ауданға, тұрақты рамалық құрылымға және массалық сипаттамаларға ие. Нанотехнологияның дамуымен суперконденсаторлардың өзіндік энергиясын арттыру мүмкіндігі пайда болады және қазіргі кезеңде олар өнеркәсіптік ауқымда электр энергиясын жинақтау мен сақтаудың ең перспективалы құрылғылары болып қала береді [3]. Биомассадан алынған кеуекті көміртекті материал композициялық материалдарда сорбенттер, аталитикалық матрицалар және толтырғыштар ретінде қолданылады [4, 5]. Ұсынылған мақаланың ғылыми жаңалығы – өсімдік материалдарының жаңартылатын қалдықтарына негізделген белгілі бір сипаттамалары бар нанобөлшектерден материал алудың жаңа әдісін жасау және олардың негізінде жоғары тиімді өткізгіштерді дамыту. Ұсынылған әдістің басты ерекшелігі мен жаңалығы-өсімдік қалдықтарын алдын-ала механикалық активтендіруді және 3d диірмен көмегімен ұнтақтау процесін басқару құралы ретінде пайдалану, ол нанобөлшектердің көміртегі материалында кейінгі карбонизация процесінде жүреді. Ғылыми-зерттеу жұмыстар жүргізу нәтижесінде күріш қауызын, жержаңғақ және грек жаңғағының қабықтарын алдын ала механикалық активтеу жағдайларының кейінгі карбонизация процесінде алынған нанокеуекті көміртекті материалдардың құрылымдық сипаттамаларының өзгеруіне әсер ететін заңдылықтары анықталды. Нанокеуекті көміртекті алу әдісі үш кезеңде жүргізілді: алдын-ала механикалық активациялау, карбонизациялау және химиялық активациялау.

Алдын ала механикалық активтеу уақыты, карбонизация және термохимиялық активацияның температурасы мен уақыты сияқты параметрлердің алынған нанокеуекті көміртекті материалдардың нақты бетінің ауданына әсері зерттелді. Келесі нанокеуекті көміртекті материалдарды алу шарттары оңтайландырылынды: күріш қауызынан меншікті беті 2870-2920 м<sup>2</sup>/г, жержаңғақ қабығынан меншікті беті 1350-1410 м<sup>2</sup>/г және жаңғақ қабығынан меншікті беті 1440-1460 м<sup>2</sup>/г.

### Пайдаланылған әдебиеттер

1. J. Wang, X. Zhang, Z. Li, Y. Ma, and L. Ma, “Recent progress of biomass-derived carbon materials for supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 451, no. October 2019, p. 227794, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.227794.

2. M. Sevilla and R. Mokaya, “Energy storage applications of activated carbons: Supercapacitors and hydrogen storage,” in *Energy and Environmental Science*, 2014, vol. 7, no. 4, pp. 1250–1280, doi: 10.1039/c3ee43525c.

3. M. Barczak, Y. Elsayed, J. Jagiello, and T. J. Bandosz, “Exploring the effect of ultramicropore distribution on gravimetric capacitance of nanoporous carbons,” *Electrochim. Acta*, vol. 275, pp. 236–247, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.04.035.

4. S. Kim, Y. Yun, and Y. Choi, “Development of waste biomass based sorbent for removal of cyanotoxin microcystin-LR from aqueous phases,” *Bioresour. Technol.*, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.09.164.

5. M. Giorcelli, P. Savi, A. Khan, and A. Tagliaferro, “Analysis of biochar with different pyrolysis temperatures used as filler in epoxy resin composites,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 122, no. February 2018, pp. 466–471, 2019, doi:10.1016/j.biombioe.2019.01.007.

## CO<sub>2</sub> CONVERSION OF METHANE IN THE PRESENCE OF Ni-Al AND Ni-Fe-Al CATALYSTS

A.M. Manabayeva<sup>1,2,\*</sup>, G.N. Kaumenova<sup>2</sup>, M. Zhumabek<sup>2</sup>,  
D.Yu. Murzin<sup>3</sup>, S.A. Tungatarova<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup>Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Abo Akademi University, Process Chemistry Centre, Turku, Finland

<sup>4</sup>al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

(\*Corresponding author: manabaeva\_2018@mail.ru)

### Introduction

Methane and CO<sub>2</sub> are widely available and inexpensive carbonaceous gases. Consequently, their conversion into valuable products (synthesis gas) has a great economic potential for industrial applications. In this aspect, much attention in recent years has been attracted by carbon dioxide conversion of methane or dry conversion of methane (reaction 1) [1, 2].



Synthesis gas serves as a feedstock for further use in a number of chemical processes, such as the synthesis of methanol, the synthesis of dimethyl ether, and the Fischer-Tropsch synthesis. For these processes, an H<sub>2</sub>/CO molar ratio close to 1 is desirable. However, the distribution of products of the dry methane reforming reaction is usually affected by the simultaneous occurrence of the reverse water gas shift reaction (reaction 2), as a result of which the H<sub>2</sub>/CO ratio becomes lower than 1 [3, 4].



The last two reactions are limited by thermodynamic equilibrium. At high temperature, the Boudouard reaction (reaction 4) is not important for the formation of coke, while the decomposition of methane (reaction 3) is favorable. Supported noble metal catalysts such as Pt, Rh and Ir are widely used for dry methane reforming due to their excellent catalytic performance and resistance to coke deposition [5]. However, they are practically unsuitable for industrial applications due to their high cost and limited availability [5, 6]. However, they are prone to deactivation due to coke deposition under severe reaction conditions. Adding a second metal to the catalyst composition is one solution to this problem.

Fe and Co are commonly used to modify catalysts of carbon dioxide conversion. For example, researchers have found that the addition of iron can increase the activity of a catalyst. The catalytic performance of the x-FeNiAl catalyst is significantly higher than that of the NiAl catalyst without iron [7–8].

In the present work, nickel-based catalysts supported on aluminum oxide with the addition of iron in the reaction of carbon dioxide reforming of methane were studied.

### Experimental

*Catalyst preparation.* The catalyst 15% Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 5% Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 30% Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/50% urea was prepared by solution combustion method. The required amount of nitrate salts (Sigma, Aldrich) and urea (LLP Labhimprom, Kazakhstan) was weighed on an analytical balance. The metal nitrates were used as oxidizing agents, and urea as the fuel. The mixture of salts was placed in a quartz beaker. 15 ml of distilled water was heated to 80°C and added to the quartz beaker. After complete dissolution

of all salts present, the beaker with the solution was placed in a preheated muffle furnace. The catalyst was prepared at 500°C.

*Catalyst characterization.* Fresh and spent catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) using CuK $\alpha_1$  radiation on a Siemens Spellman DF3 spectrometer with 10% KCl as an internal standard for semi-quantitative XRD analysis.

*Catalytic reaction.* The activity of the developed catalysts was determined at the temperature range 600-900°C. The samples were kept for 15 min at the analyzed temperature in the flow of reacting components, after which the chromatographic analysis of the reaction products was performed. 2 ml of the catalyst and 4 ml of quartz were loaded into a quartz reactor 10 cm in diameter and 40 cm long. Process conditions are shown in table 1.

Table 1. Process conditions of dry reforming of methane

GHSV, h <sup>-1</sup>	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> with Ar
2000-5000	0.67-2

According to the table 1, experiments were carried out, varying GHSV in gas ratio of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 33%/33%/34% (1/1/1).

## Results and discussion

*Characterization of catalysts.* The phase composition of the Ni - Fe - Al + urea series of catalysts was studied by XRD. As a result of X-ray phase studies, it was found that in the fresh catalyst sample: NiO, 2 $\theta$  = 2,08; 1,48; 1,23 Å, Ni<sub>3</sub>Fe, 2 $\theta$  = 2,04; 1,77; 1,23 Å, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 2 $\theta$  = 4,66; 2,85; 2,43; 2,02; 1,65; 1,55; 1,43; 1,37; 1,28; 1,23 Å are present. And in the spent catalyst sample: Ni<sub>3</sub>Fe, 2 $\theta$  = 2,05; 1,77; 1,25 Å, Al<sub>2,667</sub>O<sub>4</sub>, 2 $\theta$  = 4,62; 2,84; 2,41; 1,98; 1,53; 1,40 Å, Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, 2 $\theta$  = 4,62; 3,41; 2,84; 1,40 Å are identified. According to the XRD data both fresh and spent catalysts have metal alloy Ni<sub>3</sub>Fe and metal oxides. However, catalyst before reaction has a spinel-type structure, while in the catalyst after reaction it was not found.

*Catalytic results.* Study of the activity of 15% Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 5% Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 30% Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/50% urea catalyst prepared at 500°C by solution combustion synthesis method was carried out in a flow catalytic installation at 800°C, initial gas mixture CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 33/33/34 (%), GHSV = 2000-5000 h<sup>-1</sup>. As shown in Fig. 1 and 2, the highest values of syngas yield and CO<sub>2</sub> conversion correspond to GHSV that is equal to 3000 h<sup>-1</sup>, while methane conversion decreases with increasing of GHSV. Fig. 3 shows the dependence of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> conversions and H<sub>2</sub>/CO ratio on the CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ratio. The higher this ratio, the lower methane conversion is. The conversion of CO<sub>2</sub> is increased 95% at CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1, then it is slowly decreased. The CO yield is decreased with rising of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ratio (in Fig. 4). The highest yield of H<sub>2</sub> is equal to 75% at equivalent gas ratio.

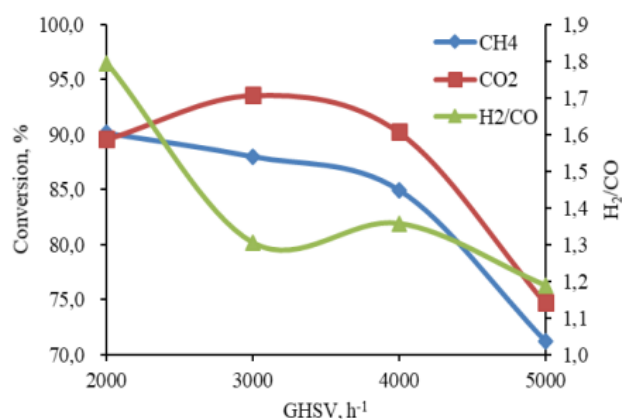


Figure 1. The effect of GHSV on the conversion of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, the H<sub>2</sub>/CO ratio at 800°C



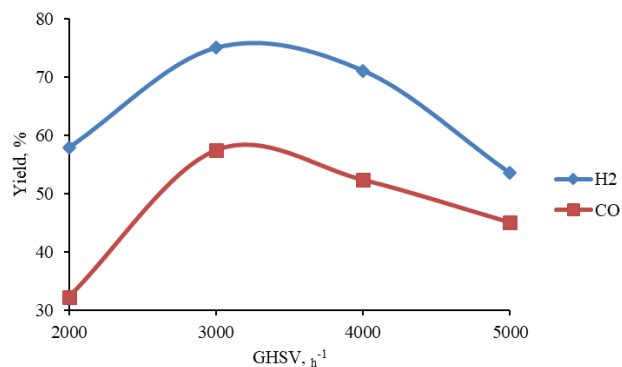


Figure 2. The effect of GHSV on the yield of H<sub>2</sub> and CO at 800°C

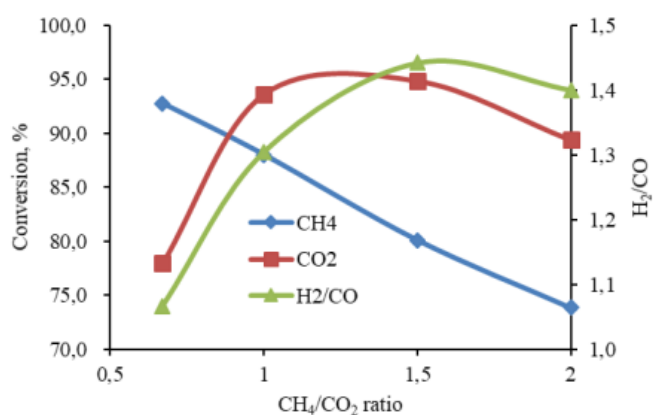


Figure 3. Influence of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ratio on conversion of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>/CO ratio at 800°C

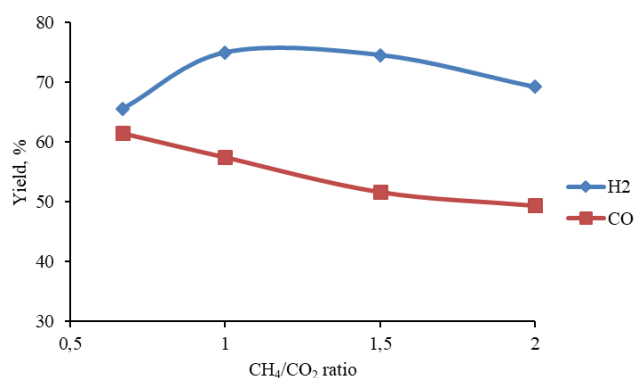


Figure 4. Influence of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ratio on the yield of H<sub>2</sub> and CO at 800°C

Comparing all graphs, optimal GHSV is equal to 3000 h<sup>-1</sup> and optimal CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ratio is 1.

### Conclusion

Ni-based catalysts and with adding iron were tested in dry reforming of methane. The developed catalysts make it possible to achieve 90.0% and 95.0% conversion of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, yields of H<sub>2</sub> - 75% and CO - 56% at 800°C and GHSV is equal to 3000 h<sup>-1</sup> on 15% Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 5% Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 30%

Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/50% urea catalyst. The presence of metal oxides, metal aluminates, metal alloys and spinel-type structures in catalysts contributes to the active work of the catalysts of dry reforming of methane has been established.

### Acknowledgements

This publication has been made within the projects (AP08855562) which are funded by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

### References

1. Jafarbegloo, M., Tarlani, A.; Mesbah, A. W., Muzart, J., & Sahebdehfar, S. (2016). NiO–MgO Solid Solution Prepared by Sol–Gel Method as Precursor for Ni/MgO Methane Dry Reforming Catalyst: Effect of Calcination Temperature on Catalytic Performance. *Catalysis Letters*, 146(1), 238-248. <https://doi.org/10.1007/s10562-015-1638-9>
2. Okutan, C., Arbag, H., Yasyerli, N., & Yasyerli, S. (2020). Catalytic activity of SBA-15 supported Ni catalyst in CH<sub>4</sub> dry reforming: Effect of Al, Zr, and Ti co-impregnation and Al incorporation to SBA-15. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(27), 13911–13928. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.052>
3. Park, J.-H., Yeo, S., & Chang, T.-S. (2018). Effect of supports on the performance of Co-based catalysts in methane dry reforming. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 26, 465–475. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.06.002>
4. Wang, Y., Fang, Q., Shen, W., Zhu, Z., & Fang, Y. (2018). (Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)@SiO<sub>2</sub> core-shell catalyst with high coke-resistance for the dry reforming of methane. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 125, 127-139. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1404-2>
5. Park, J.-H., & Chang, T.-S. Promotional Effect of Ruthenium Addition to Co/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Dry Reforming of Methane. (2019). *Catalysis Letters*, 149, 3148-3159. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02879-4>
6. Franz R., Tichelaar F. D., Uslamin E.A., & Pidko E.A. Dry reforming of methane to test passivation stability of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. (2021). *Applied Catalysis A: General*, 612(25), 117987. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.117987>
7. Zhang L., Meng Y., Yang J., Shen H., Yang C., Xie B., & Xia S. Theoretical study on dry reforming of methane catalyzed by Cu<sub>2</sub>M (M = Cu, Fe, Co, Ni) core-shell bimetallic clusters. (2021). *Fuel*, 303, 121263.
8. Yinghui Sun, Guojie Zhang, Ying Xu, Yongfa Zhang, Yongkang Lva, & Riguang Zhang. Comparative study on dry reforming of methane over Co-M (M = Ce, Fe, Zr) catalysts supported on N-doped activated carbon. (2019). *Fuel Processing Technology*, 192, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.017>

## НАНО- ЖӘНЕ МИКРО- ӨЛШЕМДІ ЖАБЫНДАРМЕН МЕТАЛДАРДЫ КОРРОЗИЯДАН ҚОРҒАУ

А. Шарипова<sup>1</sup>, А. Толынбаев<sup>1,2</sup>, М. Әуелханқызы<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, әл-Фараби даңғылы 71, 050040 Алматы

<sup>2</sup>Жану проблемалар институты, Бөгенбай батыр 178, 050012 Алматы

(\*Corresponding author: [auyelkhankyzy.m@kaznu.kz](mailto:auyelkhankyzy.m@kaznu.kz))

Графен өзінің ерекше екі өлшемді нанокұрылымына және тамаша физикалық және химиялық қасиеттеріне байланысты коррозияға қарсы материал ретінде ерекше назар аударды [1, 2]. Графен қабаттарын жұқа қабықшалар, қабатты құрылымдар немесе композиттер түріндегі металл коррозиясына қарсы тосқауыл ретінде бөлек немесе бірге пайдалануға болады. Соңғы бірнеше жылда графен негізіндегі коррозияға қарсы материалды қолдану бойынша зерттеулер саласы айтарлықтай кеңейді және екі компоненттен тұрады: біріншіден, таза графенді жабындар және екіншіден, графен композиттік жабындар. Полимерлі жабындарды құрастыруда графеннің және оның туындыларының әдеттен тыс пластинкалық құрылымына байланысты бұл материал коррозияға қарсы қоспа ретінде өте қолайлы [3]. Графен өте бұралған құрылымды жасайды, осылайша су мен оттегі молекулаларының метал негізіндегі материалдардың бетіне диффузиялануын болдырмайды, осылайша металды тотығудан және коррозиядан қорғайды.

Қалыңдығы 30 мкм мыс фольгасы графенді CVD әдісімен өсіру үшін пайдаланылды. Ол 15x30 мм өлшемдегі 2 жолақтарға кесілді. Синтезге әртүрлі ластаушы заттардың әсерін болдырмас үшін фольга беті механикалық күшпен және ультрадыбыстық ваннада еріткішпен әсер ете тазартылды. Жуу өнімдерін кетіру үшін дистиллятта жуылып, фольга Ag газ ағынында кептірілді. Мыс субстрат тікелей синтез камерасына немесе кейіннен эксперименттерде пайдалану үшін “петри” табақшасына орналастырылды. Синтез жасауға арналған эксперименттік қондырғы CVD қыздыру пеші қолданылды. Тәжірибе басталар алдында мыс субстрат реакция аймағында болатындай етіп газ камерасына орналастырылды. Одан кейін газ құбырлары тазартылды. Осыдан кейін камера алдыңғы вакуумдық сорғымен эвакуацияланды және Ag буферлік газбен толтырылды. Бірінші кезеңде камера газ ағынында (Ag + H<sub>2</sub>) сәйкесінше 890 °C қыздыру температурасына дейін қызады. Бұл қадам шамамен 90 минутты алады. Қажетті температураға жеткенде, субстрат H<sub>2</sub> ағынында 30 минут бойы күйдірілді. Синтез сатысында камераға газдардың жұмыс қоспасы (Ag+H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>) жеткізілді. Графен пленкаларының синтезі әртүрлі температурада (930-980 °C), газ қоспасының композицияларында және экспозиция уақытында (15 мин) жүргізілді. Үлгіні салқындату сатысы графен синтезі процедурасын аяқтады. Бұл үшін кварц түтігін мыс субстраты газ ағынының жоғары ағынындағы ыстық аймақтан шығуы үшін жылжытыла бастады. Ауа салқындату түтіктің сыртынан субстрат орналасқан аймаққа бекітілді. Осының арқасында субстрат 1000 °C-тан 150-200 °C-қа дейін салқындаған. Нәтижесінде мыс субстраттарындағы графеннің қабаты түзілгендігі Раман спекстрлері арқылы анықталды.

Мыс субстраттарын коррозияға тексеру электрохимиялық әдіс анодты еріту процесі арқылы жүргізілді. Электролитке батырылған металл өткізгіштер арасында ток өткенде анодтық еру жүреді. Салыстыру үшін 2 графенсіз мыс субстраттары дайындалды. Графенді мыс субстраты электролит ерітіндісіне батырылады, ол анод болып табылады. Яғни, оған (+) ток көзі қосылған. Электролит ерітіндісіне батырылған катод кәдімгі мыс субстрат болып табылады. Оған (-) ток көзі қосылған. Ток қосылған кезде, электрохимиялық анодты еру пайда болады, яғни графенмен қорғалмаған бөліктің беттерінің еруі. Тәжірибе нәтижесінде графен өсірілген мыс субстраттары коррозияға төзімді болып шықты.

**Пайдаланылган әдебиеттер**

1. Yeganeh M., Nguyen T.A. (2019) Methods for corrosion protection of metals at the nanoscale, *Kenkyu Journal of Nanotechnology & Nanoscience*, 5:37-44
2. Yilmaz O., Yorgancioglu A. (2019) Nanocoatings. *Polymeric Nanomaterials in Nanotherapeutics*, 299–331. doi:10.1016/b978-0-12-813932-5.00008-x
3. Van Lente H., van Til J. I. (2008) Articulation of sustainability in the emerging field of nanocoatings. *Journal of Cleaner Production*, 16(8-9):967–976. doi:10.1016/j.jclepro.2007.04.020

## ТАҒАМДЫҚ ҚАПТАМА САЛАСЫНДА ҚОЛДАНЫЛАТЫН БИОЛОГИЯЛЫҚ ЫДЫРАЙТЫН ҮЛДІРЛЕР АЛУ ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Г.Ж. Таңбаева\*, Б.М. Құдайбергенова

ал-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы қ., Қазақстан

(\*Corresponding author: gul199866@gmail.com)

Азық-түлік орамы тағамды қоршаған ортаның ластануынан қорғайды және тұтынушыларды тағамдық құндылық туралы ақпаратпен қамтамасыз етеді [1]. Осы мақсатта қолданылатын полимерлерге, соның ішінде полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол және полиамид сияқты полимерлерді қолдануға қызығушылық артуда [2]. Мұндай полимерлердің пластмассаларға, шыны мен металдарға қарағанда жақсы материалдық қасиеттерді қамтамасыз ететіндігіне байланысты артықшылығы болады. Ал олардың негізгі кемшілігі оның биоыдырамайтындығы мен қалпына келмейтіндігінде [3]. Бұл өз кезегінде қоршаған ортаға әсерін тигізбей қоймады. Себебі, мұндай материалдарды пайдалану нәтижесінде пайда болатын қалдықтар ыдырамайды [4]. Өсіп келе жатқан экологиялық мәселелерде биологиялық ыдырайтын, экологиялық таза және қайта өңделетін биополимерлердің қажеттілігі туындады [5].

Осыған байланысты, бұл жұмыс агар- $\text{NaKMnO}_4$  негізіндегі биоыдырайтын үлдірлерді алуға бағытталған. Агар- $\text{NaKMnO}_4$  негізіндегі үлдірлері алынып, олардың қасиеттері зерттелді.

Полисахаридтер негізіндегі үлдір алу үшін биополимерлер ретінде 2% агар- 2% карбоксиметилцеллюлозаның натрий тұзы ( $\text{NaKMnO}_4$ ) негізіндегі, әр түрлі қатынаста үлдірлер алынды. Бұл полисахаридтерді таңдап алу себебі жаңартылатын полимерлер арасында целлюлоза өзінің көптігі мен тамаша физикалық қасиеттеріне байланысты тартымды және перспективалы болып табылады [6].  $\text{NaKMnO}_4$  суда еритін полимер, одан өте мөлдір және икемді үлдір алуға болады. Бірақ оның жоғары гидрофильділігі және төмен механикалық қасиеттері олардың қолданылуын шектеді [7]. Осыған байланысты,  $\text{NaKMnO}_4$ -мен қатар басқа полимерлерді пайдалану  $\text{NaKMnO}_4$  үлдірлерінің қасиеттерін жақсарты алады. Агар бұл мақсат үшін қолайлы таңдау болып табылады, өйткені оның химиялық құрылымы суға төзімді және беріктілігі жоғары үлдір түзуге қабілетті [8].

Агар- $\text{NaKMnO}_4$  негізіндегі барлық үлдірлер мөлдір болды.  $\text{NaKMnO}_4$  мөлшері артқан сайын үлдірлердің жабысқақтық қасиеті де бірге артады. Агар мен  $\text{NaKMnO}_4$  полисахаридтерден тұратындықтан, химиялық құрылымы өте ұқсас болғандықтан ИҚ спектрлерінің нәтижесі гидроксил топтарының молекулааралық, молекулаішілік сутектік байланысын көрсетті. Сонымен қатар, композиттік үлдірлердің созылу беріктігі полимер мөлшерімен анықталды. Үлдірлердің шекті созылу беріктігі үлдір құрамындағы агар мөлшері артқан сайын артатындығы, ал  $\text{NaKMnO}_4$  мөлшері көбейген сайын созылу беріктігі төмендейтіндігі анықталды.

Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде Агар- $\text{NaKMnO}_4$  негізіндегі композиттік үлдірлердің үйлесімді, созылуға беріктігі жоғары, азық-түліктің бұзылуын болдырмай сақтауға қабілетті, экологиялық мәселелерді жоя алатын үлдірлер қатарына жатқызуға болады деп пайымдаймыз.

### Пайдаланылған әдебиеттер

1. Kirwan MJ, Strawbridge JW (2003) Plastics in food packaging. In: Coles R, McDowell D, Kirwan MJ (eds) Food packaging technology. Blackwell/CRC Press, Boca Raton, Florida, pp 174–240.
2. Marsh K, Bugusu B (2007) Food packaging-roles, materials and environmental issues. JFood Sci 72:R39–R55.
3. Atares L, Chiralt A (2016) Essential oils as additives in biodegradable flms and coatings for active food packaging. Trends Food Sci Technol 48:51–62.

4. CredouJ, Berthelot TJ (2014) Cellulose: From biocompatible to bioactive material. *Mater Chem B* 2:4767–4788.
5. KadamSU, Pankaj SK, Tiwari BK, Cullen PJ, O'Donnell CP (2015) Development of biopolymerbased gelatin and casein films incorporating brown seaweed *Ascophyllum nodosum* extract. *Food Packag Shelf Life* 6:68–74.
6. H.Abral, J. Ariksa, M. Mahardika, D. Handayani, I. Aminah, N. Sandrawati, A.B. Pratama, N. Fajri, S.M. Sapuan, R.A. Piyas, Transparent and antimicrobial cellulose film from ginger nanofiber, *Food Hydrocoll.* 98 (2020).
7. S.Roy, J.-W. Rhim, Carboxymethyl cellulose-based antioxidant and antimicrobial active packaging film incorporated with curcumin and zinc oxide, *Int. J. Biol. Macromol.* 148 (2020) 666–676.
8. S.Roy, J.-W. Rhim, Agar-based antioxidant composite films incorporated with melanin nanoparticles, *Food Hydrocoll.* 94 (2019) 391–398.

## ГРАФЕН ОКСИДІН КРАХМАЛМЕНМОДИФИКАЦИЯЛАУ НЕГІЗІНДЕ МЕМБРАНА АЛУ

Ж.Р. Сағдоллин<sup>1</sup>, Т.Қ. Қуанышбеков<sup>1,\*</sup>, Е. Жасасынов<sup>1</sup>, Қ. Ақатан<sup>1</sup>,  
С.Қ. Қабдрахманова<sup>2</sup>, Н. Қантай<sup>1</sup>, А.К. Батталова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан

<sup>2</sup>Композиттік материалдар ғылыми орталығы, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup>Satbayev University, Алматы, Қазақстан

(\*Corresponding author: [kuanyshbekov\\_17@mail.ru](mailto:kuanyshbekov_17@mail.ru))

Қазіргі уақытта графен оксиді (ГО) негізіндегі химиялық түрлендірілген композиттер ылғал және газ сенсорларына сезімтал элементі ретінде және ағынды сулардың құрамындағы ауыр металл иондарынан, сондай-ақ әртүрлі ластаушы заттардан залалсыздандыруға арналған тиімді адсорбенттер ретінде өзекті сала болып табылады [1]. Кейбір жарияланымдарда қатерлі ісік ауруларын емдеуші ретінде химиялық түрлендірілген ГО қолданылғаны және рибонуклеин қышқылының (РНҚ) интерференциясы негізінде қатерлі ісіктің гендік терапиясының құралы ретінде қолданылғаны туралы айтылған [2-3]. Сонымен қатар крахмалдың физика-химиялық қасиеттерінің ерекшеліктеріне байланысты ГО-ін крахмалмен модификациялау негізінде жаңа материалдар синтездеу арқылы ғылым, техника, медицина, электроника, нанокөпозиттер салаларында қолдану аясын кеңейтуге үлкен әсерін тигізеді.

Графен және графен оксидінің құрылымын өзара салыстырғанда, графен құрамы тек көміртек атомдарынан тұрады, мұнда көміртек атомдарыгексагональ  $sp^2$ -гибридті орбитальдары бар қосылыс, ал графен оксидінің құрамында ( $-O$ ,  $-COOH$ ,  $=O$ ,  $-OH$ ) оттекті функционалдық топтары бар [4-5]. Графенге қарағанда ГО-ндегі функционалдық оттекті топтардың болуы ГО-ін басқада биополимерлер тәрізді материалдармен модификациялауға зор мүмкіндік береді.

ГО-ін синтездеудегі негізгі шикізат көзі графит болып табылады және ГО Хаммерс әдісі арқылы синтезделінеді [6]. Графитті күкірт қышқылы, калий перманганаты, натрий нитраты сияқты күшті қышқылдармен модификациялау нәтижесінде гидроксил ( $-OH$ ), алкокси ( $C-O-C$ ), карбонил ( $C=O$ ), карбон қышқылы ( $-COOH$ ) оттегіге негізделген басқа да функционалдық топтардың түзілуіне ықпал етеді [7-8]. Сонымен, ГО дегеніміз графитті әртүрлі күшті тотықтырғыштармен өңдегенде түзілетін  $sp^2$  және  $sp^3$  – гибриді орбитальдары бар құрамында көміртегі, сутегі және оттегінің әртүрлі қатынастағы қосылысы [9].

Жоғарыда ескерілгендей полимерлер мен нанокөпозиттерді зерттеудің маңызды бағыттарының бірі ГО-інкрахмалмен модификациялау, өз кезегінде кең спектрлі белсенділікпен қолданылатын нанокөпозит болып табылады. Крахмал өзіндік құрылысының ерекшеліктеріне байланысты целлюлоза, наноцеллюлоза, карбокси метилцеллюлозамен салыстырғанда жақсы пластификатор және жарық өткізгіштігі жоғары қасиетке ие. Зерттеу барысында крахмал мембрана түзу ықпалдылығы жоғары болғандықтан ГО-мен 1/1 қатынасында түрлендірілді.

ГО-інкрахмалментүрлендірілгеннен кейін химиялық құрылысындағы ерекшеліктері Simex FT-801 ИК-Фурье спектрометрінде  $1150\text{cm}^{-1}$  жиілігінде  $-CO$  байланысы пайда болғаны анықталды және XPertPRO рентгендік дифрактометрінде  $2\theta=15^\circ$  жиілігінде пик пайда болды. SEM суреттерінің нәтижесі бойынша үлгінің қалыңдығы және беткі қабаты тегіс екендігі көрсетілді.

### Пайдаланылған әдебиеттер

1. Wang S, Li X, Liu Y, Zhang C, Tan X, Zeng G, et al. Nitrogen-containing amino compounds functionalized graphene oxide: synthesis, characterization and application for the removal of

pollutants from wastewater: a review. *J Hazard Mater.* (2018) 342:177–91. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.06.071

2. Ma N, Liu J, He W, Li Z, Luan Y, Song Y, Garg S. Folic acid-grafted bovine serum albumin decorated graphene oxide: An efficient drug carrier for targeted cancer therapy. *J Colloid Interface Sci.* (2017) 490:598–607. doi: 10.1016/j.jcis.2016.11.097

3. Ren L, Zhang Y, Cui C, Bi Y, Ge X. Functionalized graphene oxide for anti-VEGF siRNA delivery: preparation, characterization and evaluation *in vitro* and *in vivo*. *RSC Adv.* (2017) 7:20553–66. doi: 10.1039/C7RA00810D

4. Shin, D.S.; Kim, H.G.; Ahn, H.S.; Jeong, H.Y.; Kim, Y.-J.; Odkhuu, D.; Tsogbadrakh, N.; Kim, B.H. Distribution of oxygen functional groups of graphene oxide obtained from low-temperature atomic layer deposition of titanium oxide. *RSC Adv.* 2017, 7, 13979–13984.

5. Jiříčková, A.; Jankovský, O.; Sofer, Z.; Sedmidubský, D. Synthesis and Applications of Graphene Oxide. *Materials* 2022, 15, 920. <https://doi.org/10.3390/ma15030920>

6. T. K. Kuanyshbekov, K. Akatan, S. K. Kabdrakhmanova, R. Nemkaeva, M. Aitzhanov, A. Imasheva, E. Kairatuly. Synthesis of Graphene Oxide from Graphite by the Hummers Method. *Oxidation Communications* 44, No 2, 356–365 (2021)

7. Akatan, K., Kuanyshbekov, T., Kabdrakhmanova, S., Imasheva, A., Battalova, A., Abylkalykova, R., Nasyrova, A., & Ibraeva, Z. (2021). Synthesis of nanocomposite material through modification of graphene oxide by nanocellulose. *Chemical Bulletin of Kazakh National University*, 102(3), 14-20. <https://doi.org/https://doi.org/10.15328/cb1238>

8. Kuanyshbekov T.K., Tulegenova M.A., Baigarinova G.A., Guseinov N.R., Ilyin A.M.. Investigation of temperature influence on the process of reduction of graphene oxide // *VESTNIK KazNU.* – 2017. – Vol. 2, № 61. – P. 18 – 23.

9. Ayrat M. Dimiev and James M. Tour, Mechanism of Graphene Oxide Formation // *ACS Nano*, 2014, 8 (3), pp 3060–3068.



## ЛЕВАТИТ CNPLF - АНИОНИТ АВ-17-8 ИНТЕРПОЛИМЕРЛІ ЖҮЙЕЛЕРІНІҢ СКАНДИЙ ИОНДАРЫН СОРБЦИЯЛАУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Х. Химэрсэн<sup>1</sup>, Ж. Нарониук<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Gdansk University of Technology, Gdansk, Poland

(\*Corresponding authors: huana88@mail.ru, jozef.haponiuk@pg.edu.pl)

**Кіріспе.** Қазіргі кезде өндірістік ионалмастырғыштар шайырлар сорбциялық технологияларда әртүрлі метал иондарын бөлу үшін кеңінен қолданылады [1]. Ион алмастырғыштар – бұл ерімейтін, қатты полимерлер, электролит ерітінділерінде және органикалық еріткіштерде белгілі бір дәрежеде ісінеді [2]. Ион алмасу реакциясына қабілетті қышқыл немесе негізді функционалды топтары бар үш өлшемді гель мен макроторлы құрылымы бар жоғары молекулалы синтетикалық қосылыстар. Зерттеу объектілеріне макромолекулалық сорбенттер ретінде кеңінен қолданылатын өнеркәсіптік ион алмастырғыш шайырлар Леватит CNPLF (катион алмастырғыш) және АВ-17-8 (анионалмастырғыш) таңдалды [3].

Леватит CNPLF – матрицасы тігілген полиакрилатқа негізделген әлсіз қышқылды макрокеукті катионалмастырғыш. Механикалық және химиялық тұрақтылығына байланысты ауыз суды декарбонизациялау және жұмсарту үшін қолданылады [4].

Анионит АВ-17-8 – бұл гель құрылымы бар күшті негізді ион алмастырғыш шайыр. Ол жұмсарту технологиясында және суды минералсыздандыруда қолданылады. Жақсы осмостық тұрақтылығымен, сілтілерге, қышқылдарға, тотықтырғыштарға жоғары химиялық төзімділігімен ерекшеленеді, суда және органикалық еріткіштерде ерімейді [5-8]. Бұл жұмыстың мақсаты Леватит CNPLF және Анионит АВ-17-8 негізінде құрылған интерполимерлі жүйелердің скандий иондарына қатысты сорбциясын зерттеу.

### Тәжірибелік бөлім

*Құрал-жабдықтар.* Скандий иондарының концентрациясы Jenway-6305 (СК) спектрофотометрінде анықталды.

*Материалдар.* Зерттеу сулы ерітіндіде жүргізілді. Жұмысқа функционалды топтары қышқылдық және негіздік Леватит CNPLF және АВ-17-8 өндірістік иониттері қолданылды. Осы иониттердің негізінде CNPLF – АВ-17-8 интерполимерлі жұптар құрылды.

*Тәжірибе.* Тәжірибелер бөлме температурасында жүргізілді. Леватит CNPLF, АВ-17-8 және олардың негізіндегі интергелді жүйелердің сорбциялық қасиеттерін зерттеу келесідей жүргізілді:

1) Құрғақ күйіндегі интергелді жүйелерінің (Леватит (Н+) - АВ-17-8(ОН-)) есептелген мөлшері саңылаулары төмен молекулалық иондарды өткізетін, бірақ полимер дисперсиясын өткізбейтін арнайы полипропиленді фильтрге салынды, содан кейін скандий сульфатының ерітінділеріне орналастырылды (концентрация 100 мг/л).

2) 2 күн бойы скандий иондарының концентрациясын анықтау үшін аликвоттар алынды. Ерітіндідегі скандий иондарын анықтау әдісі сирек жер металдары иондарымен Арсеназо III органикалық аналитикалық реагентінің түсті кешенді қосылысын түзуге негізделген.

Шығару (сорбция) дәрежесі мына формула бойынша есептелді:

$$\eta = \frac{C_{\text{баст}} - C_{\text{қалд}}}{C_{\text{баст}}} * 100\%,$$

мұндағы  $C_{\text{баст}}$  – ерітіндідегі металдың бастапқы концентрациясы, г/л;  $C_{\text{қалд}}$  – ерітіндідегі металдың қалдық концентрациясы, г/л.

### Нәтижелер және оны талқылау

$Sc^{3+}$  иондарына қатысты Леватит CNPLF-AB-17-8 интерполимерлік жүйелерінің сорбциялық қасиеттері. Интерполимерлік жүйелердің сорбциясы кезіндегі ион алмасу шайырларының молярлық қатынасы мен уақытқа байланысты  $Sc^{3+}$  иондарының концентрациясының өзгеруі 1-кестеде көрсетілген. Скандий иондарының концентрациясы CNPLF-AB-17-8 = 2:4 және 1:5 қатынастарында әрекеттесудің 24 сағатында едәуір төмендеген (100 мг/л-ден сәйкесінше 81,67 және 82,3 мг/л-ге дейін), жеке CNPLF үшін сирек жер элементінің концентрациясы 100 мг/л-ден 87,88 мг/л-ге дейін, ал AB-17-8 100 мг/л-ден 87,57 мг/л-ге дейін төмендеген. Интерполимерлік жүйелердің 2:4 қатынасында сорбцияның нақты максимумы байқалады. Бұл қатынас катион мен анион алмастырғыштардың максималды иондану аймағы болып табылады. Бұл қатынаста 48 сағаттық өзара әрекеттесуде сорбцияның айтарлықтай жақсы жүргенін байқауға болады, скандийдің бастапқы концентрациясы 100 мг/л-ден 77,64 мг/л -ге дейін, ал жеке Леватит CNPLF үшін 100 мг/л-ден 85,71 мг/л және AB-17-8 үшін 100 мг/л-ден 80,12 мг/л-ге дейін төмендейді.

Кесте 1 – Леватит CNPLF-AB-17-8 интерполимерлік жүйелерінің қатысында  $Sc^{3+}$  иондарының концентрациясының өзгеруі, (С, мг/л)

	0,08 ч	0,5 ч	1 ч	2 ч	4 ч	6 ч	24 ч	48 ч
6:0	96,89	96,89	96,58	95,96	92,23	89,44	87,88	85,71
5:1	97,82	97,2	97,2	95,03	91,3	86,33	83,23	81,67
4:2	96,58	96,58	95,65	95,65	92,86	89,44	86,95	83,85
3:3	96,58	95,34	95,03	95,03	95,03	91	86,33	82
2:4	97,82	97,82	97,82	96,58	92,23	91	81,67	77,64
1:5	96,89	96,89	96,27	96,27	94,41	92,54	82,3	78,88
0:6	97,82	97,51	96,58	95,65	92,54	92,54	87,57	80,12

Леватит CNPLF-AB-17-8 интерполимерлік жүйелерінің молярлық қатынасына және уақытқа байланысты  $Sc^{3+}$  иондарын шығару дәрежесі 2-кестеде көрсетілген. Уақыт өте келе Леватит CNPLF: AB-17-8 = 2:4 қатынасында полимерлердің  $Sc^{3+}$  иондарын шығару дәрежесі жоғарылайды. Метал иондарын шығару дәрежесінің айтарлықтай жоғарылауы 6 сағаттан 48 сағат уақыт аралығында болады, бұл уақыттағы сорбцияның өсуі 9 % -дан 22,36% -ға дейін. Жеке Леватит CNPLF үшін өсім 10,56 % -дан 14,29 % -ға дейін, AB-17-8 үшін 7,46 %-дан 19,88 %-ға дейін.

Кесте 2 – Леватит CNPLF-AB-17-8 интерполимерлік жүйелерінің  $Sc^{3+}$  иондарын шығару дәрежесі, ( $\eta$  %)

	0,08 ч	0,5 ч	1 ч	2 ч	4 ч	6 ч	24 ч	48 ч
6:0	3,11	3,11	3,42	4,04	7,77	10,56	12,12	14,29
5:1	2,18	2,8	2,8	4,97	8,7	13,67	16,77	18,33
4:2	3,42	3,42	4,35	4,35	7,14	10,56	13,05	16,15
3:3	3,42	4,66	4,97	4,97	4,97	9	13,67	18
2:4	2,18	2,18	2,18	3,42	7,77	9	18,33	22,36
1:5	3,11	3,11	3,73	3,73	5,59	7,46	17,7	21,12
0:6	2,18	2,43	3,42	4,35	7,46	7,46	12,43	19,88

## **Қорытынды**

Зерттеу нәтижелерінен интерполимерлі жүйеде бастапқы ионалмастырғыш шайырлар қашықтан әрекеттесу әсерінен жоғары иондалған күйге өтетінін және соның әсерінен полимерлердің сорбциялық қасиеттерінің артатынын болжауға болады. Бұл қазіргі таңда қолданып жүрген сорбциялық әдістерді жақсартуға және соның негізінде жаңа сорбциялық технологиялар мен әдістер жасауға негіз бола алады.

## **Пайдаланылған әдебиеттер**

1. Krishnan S., Zulkapli N.S., Kamyab H., Mat Taib S.M., Fadhil Bin Md Din M., Abd Majid Z., Chaiprapat S., Kenzo I., Ichikawa Y., Nasrullah M., Chelliapan S., Othman N. Current technologies for recovery of metals from industrial wastes: An overview, *Environ Technol Inno.* 2021, 22, 101525. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101525>
2. Jörisen J. Ion exchange membranes as solid polymer electrolytes (spe) in electro-organic syntheses without supporting electrolytes. *Electrochim. Acta*, 1996, 41(4), 553-562. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00342-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00342-8)
3. Qadeer R., Hanif J., Khan M., Saleem M. Uptake of Uranium Ions by Molecular Sieve. *Radiochim. Acta*, 1995, 68(3), № 3, 197-202. <https://doi.org/10.1524/ract.1995.68.3.197>
4. Pehlivan E., & Altun T. Ion-exchange of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Ni<sup>2+</sup> ions from aqueous solution by Леватит CNP 80. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 140(1-2), 299-307. DOI:10.1016/j.jhazmat.2006.09.011
5. Kurian M. Cerium oxide-based materials for water treatment - a review. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020, 8(5), 104439. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104439>
6. Petrov G., Zotova I., Nikitina T., Fokina S. Sorption recovery of platinum metals from production solutions of sulfate-chloride leaching of chromite wastes. *Metals*. 2021, 11, 569. <https://doi.org/10.3390/met11040569>
7. Jumadilov T., Yskak L., Imangazy A., Suberlyak O. Ion Exchange Dynamics in Cerium Nitrate Solution Regulated by Remotely Activated Industrial Ion Exchangers. *Materials* 2021, 14, 3491. <https://doi.org/10.3390/ma14133491>
8. Altshuler H.N., Ostapova E.V., Malysenko N.V., Altshuler O.H. Sorption of nicotinic and isonicotinic acids by the strongly basic anion exchanger AB-17-8. *Russian Chem. Bul.*, 2017, 66, 1854-1859. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1957-7>

## **АРАЛ ТЕҢІЗІ СУЫНЫҢ АЗАЮ СЕБЕПТЕРІ**

**Х.Н. Жанбеков, Д.Е. Елікбай, Р.Н. Қарабалаева**

*Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы қ. Қазақстан*

Сырдария өзені Орталық Азияның төрт мемлекетінің аумағы арқылы өтеді (Қырғызстан, Тәжікстан, Өзбекстан және Қазақстан) және оның бассейнінде ұзындығы 10 км және одан асатын 500-ге жуық тұрақты өзендер бар.

Сырдария өзенінің бассейні бойынша Қазақстанның су ресурстары 17,1 км<sup>3</sup>/жыл дейін қысқарды, оның ішінде Өзбекстаннан тек 9,8 км<sup>3</sup>/жыл негізінен қатты ластанған коллекторлық-дренаждық су келеді. Қалған 7,3 км<sup>3</sup>/жыл мұнда Арыс, Келес және Шыршық өзенінен суару каналдары арқылы өтеді. Су тұтыну көлемі 29,4 км<sup>3</sup> дейін өсті, бұл ретте ауыл шаруашылығының үлесіне 19,1-і, ал өнеркәсіптің үлесіне 0,3 км<sup>3</sup>/жыл сәйкес.

Көптеген жылдар бойы өзен ағыны тек адамның экономикалық қызметінің ресурсы ретінде қарастырылды: судың адам өмірінің негізі ретіндегі рөлі ғана емес, сонымен қатар өсімдіктер мен жануарлар әлемінің қалған бөлігі, ландшафтық фактор ретіндегі судың рөлі ескерілмеді, аумақтың экологиялық жағдайы болжанбады. Сырдария су ресурстарына осындай тар утилитарлық қатынас, сондай-ақ оның суларының өнеркәсіптік және ауылшаруашылық ағындарымен ластануы аймақтың табиғи суларының экологиялық әлеуетінің тез сарқылуына әкелді [1].

### **Сырдария өзені бассейніндегі су ресурстарын пайдалану тарихы**

Келесі кезеңдер арқылы Сырдария өзені бассейніндегі су ресурстарын басқаруды бөлуге болады:

\* 1957 жылға дейін - ағынды реттеусіз шартты-табиғи режим;

\* 1957-1973 жж. - суармалы алқаптарды кеңейту, пайдалануға беру, Шардара және Чарванка су қоймаларының ағысын маусымдық реттеу;

\* 1960 жылдан 1979 жылға дейін 13 су қоймасы салынды және пайдалануға берілді (оның 2-уі Қазақстанда, 6 - уы Өзбекстанда, 5-уі Қырғызстанда).

\* 1974-1987 жж. - Тоқтоғұл су қоймасын салу және толтыру, суармалы алқаптарды одан әрі кеңейту;

\* 1988-1991 жылдары-Тоқтоғұл су қоймасы толығымен пайдалануға берілді, суару алаңдарын пайдалану, тұрақтандыру, бірыңғай жүйені енгізу, ағынды реттеу;

\* 1992 жылдан бастап - Тоқтоғұл су қоймасын пайдаланудың энергетикалық режиміне көшу, көп жылдық реттеуден бас тарту;

### **Әмудария өзені бассейніндегі су ресурстарын пайдалану тарихы**

Әмударияның негізгі салалары: Сурхаб (Кундуз), Кафирниган және Сурхандария.

1965 жылдан бастап Орта Азия өңірінде, оның ішінде Қазақстанда да "КСРО-ның мақта тәуелсіздігі" бағыты алынды, кез келген алға қойылған мақсатқа қол жеткізу саясатын жүзеге асыру барысында Әмудария бассейнінде экологиялық апат болды.

1989 жылы Арал теңізінің бірыңғай су айдыны екі дербес су айдынына бөлінді - Кіші (Солтүстік) және Үлкен Арал. Бұл тарихи факт (теңіздің бөлінуі) ғарыштан байқалып, "Известия" журналында жарияланды.

Арал теңізі Үлкен және Кіші Аралға бөлінген кезде Үлкен Арал деңгейінің абсолюттік белгісі шамамен 1989 жылы 39 м болды.

«Қазақстан, Қырғызстан, Тәжікстан, Түркіменстан және Өзбекстанның Арал теңізі мен Арал теңізінің проблемаларын шешу жөніндегі тұжырымдамасы» материалдарында анықталған Арал теңізінің құрғауының жағымсыз әсерінің негізгі көрініс аймағы. облыстың әлеуметтік-экономикалық дамуын ескере отырып, Өзбекстан бөлігінде Қарақалпақстанның төрт облысы анықталды: Мұйнақ, Бозтауыз, Кунград, Тахтакупыр және қазақ бөлігінде - Қызылорда облысының Арал және Қазалы аудандары.

Кіші Арал бойынша келтірілген деректерден Солтүстік Арал теңізінің контррегуляторының арқасында су деңгейінің шамамен бірдей деңгейде сақталып отырғанын көруге болады. Батыс және Шығыс теңіздеріндегі су деңгейі, аудандары мен көлемі жылдан жылға апатты түрде азайып келеді[2].

Арал теңізін қалпына келтіру бойынша, бірнеше жобалар қарастырылған, Аралды 1989жылы теңіз бір-бірінен оқшауланған Солтүстік (Кіші) және Оңтүстік (Үлкен) су айдынына бөлінді, яғни апаттың алдын алу немесе жаңа экологиялық жағдайға бейімдеу айғағы ретінде Солтүстік Арал теңізін «Көкарал» бөгеті арқылы бөлектеп сақтау мен Сырдарияға «Ақлақ» бекеті салынды. Үлкен теңізден Кіші теңізді бөліп алып, шағын аймақта экологиялық буфер ретінде сақтап қалу идеясын жүргізу мақсатында теңіздің арасын топырақпен бөгеу жұмысы қолға алынды. «Көкарал» бөгетінің құрылысы аяқталған соң қысқа мерзімде кіші теңіздің айдыны 87000 гектарға жетіп, жақын арада оны 330000 гектарға жеткізу ұсынылды. 2006жылғы мәліметтерге сай Аралдың су деңгейі біршама көтеріліп, судың көлемі бұрынғы 11 миллиардтан 25 миллиард текше метрге дейін көбейді. Ол өткен жылдармен салыстырғанда 10 еседен артық. Арал қаласынан 80,0 шақырым қашықтап кеткен теңіз қазір 12 шақырымдай жерде орналасқан. Бұл кіші теңіздің алғашқы жағымды бастамаларының бірі болды[3].

Арал теңізінің суының азаюы, құрғауы және минералдануы, қоршаған ортаға, Арал теңізінің маңында орналасқан халыққа кері әсерін тигізуде. Арал теңізінің күрт төмендеуі, халықтың ауыл шаруашылығына Арал теңізіне құятын өзендердің суларын есепсіз пайдалануы, суды көп қажет ететін күріш, мақта дақылдарын барынша көбейтіп жіберуі және т.б. себептерге байланысты. Соның салдарынан, өзен сағаларындағы өсімдіктерге бай жерлердің өзі тақырланып, топырақтың құнарлылығы азайып, деградиялануда. Теңіз суының тұздылығы өсіп, биологиялық тіршілігі жоқ су кеңістігіне айналды. Бұрын балық түрлері көп, жайқалған теңіз экожүйесі бар Арал теңізі бүгінде Үлкен және Кіші Арал болып екіге бөлінген. Теңіздің құрғаған жерлерінен тұз тозаңдарымен бірге пестицид, гербицид, улы химикаттар қалдықтары ұшып көтеріліп, түрлі аурулардың пайда болуына әкеліп соғуда.

### **Пайдаланылған әдебиеттер**

1. Жанбеков Х.Н. Экологическое состояние водного бассейна реки Сырдарьи в пределах реки РК. Монография, 2012. – стр. 4-7.
2. Духовный В.А., Авакян И.С., Мирабдуллаев И. И др. Аральское море и Приаралье. –Ташкент. 2015. – стр.108.
3. Джакишев М.Е. Радиоэкологическая обстановка на территории Республики Казахстан. – Алматы: Национальная атомная компания «Казатом-пром», 2001. – стр. 30.

**Секция 3.  
«Зеленая химия» и экологическая  
безопасность**

## СОЗДАНИЕ ФУНГИСТАТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ РАСТЕНИЙ

**А.З. Джуманазарова\*, Н.В. Гуцалюк, Е.Л. Шпота**

*Институт химии и фитотехнологий НАН КР, Кыргызская Республика, г. Бишкек,*

*(\*Corresponding author: dzhumanazarova@gmail.com)*

Для производства и сохранения сельскохозяйственной продукции и обеспечения продовольствием растущее население земли пестициды играют колоссальную роль. Без применения пестицидов потери урожая могут составить от 30 до 80%.

Пестициды условно можно разделить на две большие группы – синтетические и природного происхождения.

Благодаря синтетическим пестицидам произошла так называемая «зеленая революция», имевшая место в 1940-х — 1970-х годах, которая привела к значительному увеличению мировой сельскохозяйственной продукции. Однако, синтетические пестициды стали одними из крупнейших стойких органических загрязнителей воды и почвы, губительно воздействующие на окружающую среду и здоровье человека и превратились в глобальную проблему.

Для решения этой экологической задачи, одним из перспективных, но еще широко не разработанным направлением, является разработка биопестицидов с целью замены синтетических пестицидов; доля биопестицидов в мировом обороте составляют приблизительно 5%. Биопестициды, в отличие от синтетических пестицидов, практически не наносят вред окружающей среде; предполагается, что в будущем они полностью должны заменить синтетические [1].

Широкое применение биопестицидов связано с их направленным действием исключительно на определенную группу возбудителей заболеваний и вредителей растений, а потому они менее вредны для окружающей среды, чем химические препараты. Таким образом, альтернативой использования синтетических пестицидов является разработка биопрепаратов на основе природных компонентов, в том числе растительного происхождения.

Различают следующие виды биопестицидов:

1. Биопестициды на основе микроорганизмов (бактерий, грибов, водорослей и т.д.). Биопрепараты, полученные на такой основе, характеризуются узконаправленной областью применения и абсолютно безопасны для других живых организмов.

2. Биохимические пестициды представляющие собой натуральные вещества, например, полученные из растений и т.п.

Мы больший упор будем делать на биохимические пестициды.

В литературе описывается, что многие растения обладают пестицидными свойствами, благодаря содержанию в них вторичных метаболитов, проявляющие биологическую активность, однако, они не настолько эффективны, чтобы использовать их в широких промышленных масштабах в качестве биопестицидов.

Решением может стать использование нанотехнологий. Среди последних достижений в области сельскохозяйственных наук наноматериалы, а именно наночастицы металлов, играют важную роль в защите сельскохозяйственных культур благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам. Наночастицы металлов остаются связанными с клеточной стенкой патогена и вызывают её деформацию из-за высокой передачи энергии, приводящей к гибели патогена. Применение нанотехнологий в патологии растений направлено на решение конкретных сельскохозяйственных проблем, связанных с взаимодействием патогенов растений, и обеспечивает новые представления о защите сельскохозяйственных культур. Наноконпозиты отвечают двум наиболее важным критериям в лечении заболеваний: эффективность при минимальном воздействии на окружающую среду и меньшая токсичность для человека.

В связи с глобальными усилиями по сокращению образующихся опасных отходов и растущим спросом на синтез безопасных наноматериалов исследователи применили "зеленые" методы синтеза. Синтез наночастиц из растительных экстрактов и микробов является благом для передовых исследований в области нанотехнологий. Синтез внеклеточных наночастиц с различными локально доступными биологическими агентами является новой и экономичной концепцией для биопоисков [2].

Одним из наиболее безопасных с экологической точки зрения и дешевых способов синтеза наночастиц металлов является биосинтез с использованием растительных экстрактов [3].

По своей сути зеленый синтез нано-частиц металлов является окислительно-восстановительной реакцией, в которой клеточные и внеклеточные компоненты, такие как белки, углеводы, органические кислоты, фенолы и другие метаболиты способны передавать электроны катионам металлов, восстанавливая их заряд до нулевого в нанометровом масштабе. Функциональными группами, участвующими в синтезе наночастиц, являются альдегидные и кетогруппы, аминогруппа, карбоксильная, гидроксильная и сульфгидрильные группы, так что практически любое биологическое соединение, содержащее эти группы, можно использовать для преобразования ионов металлов в наночастицы [4].

Среди факторов, влияющих на синтез различных частиц, наиболее значимым является температура, которая влияет на размер и форму наночастиц, а также на скорость синтеза (с увеличением температуры возрастает скорость реакции и формирование зародышевых центров). Наряду с температурой время реакции также существенно влияет на морфологию наночастиц, а именно с увеличением времени реакции их размер увеличивается. Кроме температуры, важную роль в формировании наночастиц играет уровень pH, с помощью которого можно регулировать образование зародышевых центров (чем выше pH тем больше зародышевых центров) [5].

Синтез наночастиц с использованием растительных экстрактов условно можно разделить на три фазы: активации, роста и завершения. Фаза активации является начальной стадией, в которой ионы металлов извлекаются из прекурсора под действием растительных метаболитов – биомолекул, обладающих восстановительной способностью. При этом ионы металлов восстанавливаются до нульвалентного состояния, и происходит зародышеобразование из восстановленных атомов металла. В фазу роста формируются наночастицы различной морфологии, тогда как в фазу завершения полученные частицы стабилизируются метаболитами растений и становятся максимально активными [6].

Преимущество использования растительного экстракта для синтеза заключается в том, что он энергоэффективен, экономичен, защищает здоровье человека и окружающую среду, что приводит к меньшему количеству отходов и более безопасным продуктам. Этот экологически чистый метод может стать конкурентоспособной альтернативой традиционным физико-химическим методам, используемым для синтеза наночастиц серебра, и, таким образом, имеет потенциал для использования в биомедицинских приложениях и сыграет важную роль в оптоэлектронике и медицинских устройствах в ближайшем будущем.

Одним из не менее важных аспектов обеспечения продовольствием быстро растущее население Земли, является послеуборочное сохранение урожая.

По оценкам некоторых экспертов на этой стадии теряется около-18-20 % собранного урожая. Большое разнообразие бактериальных и грибковых возбудителей портит фрукты и овощи, поэтому разработка препаратов против этих фитопатогенов является актуальной задачей.

Согласно литературным данным известно, что наносеребро проявляет выраженные фунгицидные свойства в отношении ряда грибов при довольно низких концентрациях, что предполагает их широкую перспективу использования в медицине и агрохимии [7]. Так, для патогенных микроорганизмов рода *Candida* ингибирующий эффект наступал уже при концентрации 0,4– 25 мкг/л, а для *Trichophyton mentagrophytes* – при 1–4 мкг/л [8, 9].



Наночастицы оказали значительное негативное действие на рост *Trichosporon asahii*, минимальная ингибирующая концентрация составила 0,5 мг/л [10]. Угнетение роста культуры *Bipolaris sorokiniana* происходило при гораздо большей концентрации, равной 50 мг/л, а при значении 100 мг/л наблюдалось полное ингибирование роста мицелия [11].

Лаборатория химии и технологии растительных веществ Института химии и фитотехнологий НАН КР работает над созданием препаратов на основе растений, которые могут проявить фунгицидную активность. С этой целью нами проведены поисковые исследования экстрактов растений, в составе которых имеются активные вещества, и синтез в этих экстрактах наночастиц серебра.

Для проведения испытаний полученных препаратов, в лаборатории первоначально была изучена динамика заражения корнеплодов различными фитопатогенами при хранении. При подборе исследуемых растительных тест-культур, учитывали их принадлежность к различным таксономическим группам.

В эксперименте использованы методы *in vivo* (живые ткани растений) и *in vitro* (питательные среды).

Объектами исследования в качестве заражаемых культур рассмотрены: капуста огородная (*Brassica oleracea* L.), картофель (*Solanum tuberosum* L., 1753), свёкла (*Beta vulgaris* L.), морковь посевная (*Daucus carota subsp. sativus*) (HOFFM.) SCHUBL. & G. MARTENS (1834), редька посевная (*Raphanus sativus* L., 1753), лук репчатый (*Allium cepa* L., 1753), чеснок (*Allium sativum* L., 1753), огурец (*Cucumis sativus* L., 1753), яблоко сорта «Превосходный», яблоко сорта «Симиренко».

На рис.1 видно заражение фруктов микромицетами при хранении.



Рисунок 1. Заражение фруктов микромицетами при хранении.

Нами получены изоляты тестовых фитопатогенных штаммов микрофлоры для дальнейшего их применения в экспериментальной работе по поиску основы для биопрепаратов (рис. 2).



Рисунок 2

Некоторые из этих организмов специфичны для хозяина, тогда как другие поражают самые разные овощи, вызывая огромные экономические потери [12].

Объектами исследования в качестве фитопатогенов рассмотрены: *Fusarium sp.* и *Penicillium sp.* (рис. 3).

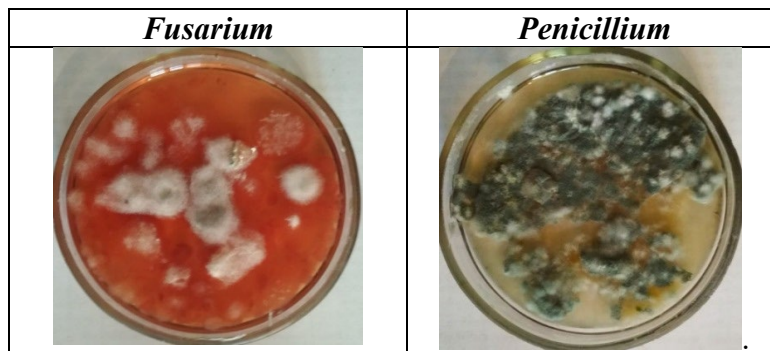


Рисунок 3

Проведено определение устойчивости накопительной ткани корнеплодов к различным видам фитопатогенов. На рис. 4 пример устойчивости накопительной ткани моркови к различным штаммам фитопатогенов.

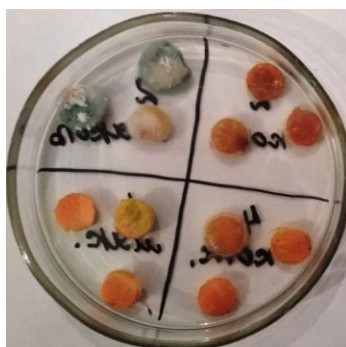


Рисунок 4

В качестве тестовых объектов были взяты образцы фруктов и корнеплодов, наиболее часто употребляемых в пищу, и потому, подлежащие длительному хранению, как при транспортировке, так и в помещении.

На рис. 5 представлена динамика развития микромицетов на накопительной ткани корнеплодов (*in vivo*) на примере *Penicillium*.



Рисунок 5

Экспериментальным путём установлено, что штаммы фитопатогенов обладают различной степенью вирулентности, даже если они принадлежат к одному таксону.

Также определялись избирательность или универсальность конкретного фитопатогена к различным видам корнеплодов (рис. 6):

Условные обозначения накопительной ткани корнеплодов в эксперименте:

Р - редька,

С - свёкла,

М - морковь,

К - картофель.

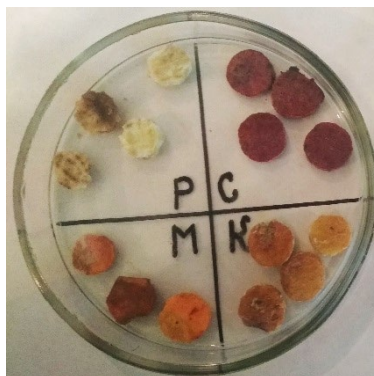


Рисунок 6

Проведены исследования устойчивости различных тканей растений (покровных и основных) к воздействию фитопатогенной микрофлоры.

Для выявления взаимодействия, экспериментальной фитопатогенной микрофлоры, с эпифитной и ризоплановой микрофлорой, использовали образцы кожуры корнеплодов и фруктов.

Установлено:

- 1) наиболее подвержена заражению основная (накопительная) ткань корнеплодов;
- 2) ткани кожуры более устойчивы к заражению, благодаря своему строению и конкуренции поверхностной микрофлоры подземной части корнеплода с патогенами.

На выше указанных патогенах, для установления действия и эффективности, были испытаны подготовленные нами экстракты на основе ниже приведенных растений и экстракты этих же растений, содержащие наночастицы серебра и цинка:

1. *Glycyrrhiza glabra* (корень);
2. *Peganum harmala L* (листья);
3. *Artemisia absinthium* (листья).

Были получены водные экстракты солодки голой (ЭСГ) и в этих экстрактах были синтезированы наночастицы серебра (ЭСГ+НЧС); водные экстракты гармалы (ЭГ) и в них наночастицы цинка (ЭГ+НЧZn); водные экстракты полыни горькой (ЭПГ) и в них наночастицы серебра (ЭПГ+НЧС). Образование в этих экстрактах соответствующих наночастиц металлов было установлено с помощью УФ-спектроскопии.

В таблице 1 приведены результаты испытания полученных препаратов на указанных выше фитопатогенах.

Таблица 1.

Результаты испытаний на фитопатогенах водных экстрактов из *Glycyrrhiza glabra*, *Peganum harmala* L, *Artemisia absinthium* и экстрактов, содержащих наночастицы серебра и цинка

Название фитопатогена	Условия проведения эксперимента					
	ЭСГ	ЭСГ+НЧС	ЭГ	ЭГ+НЧZn	ЭПГ	ЭПГ+НЧС
<i>Fusarium sp.</i> (выделен из моркови)	+	+	+	+	+	+
<i>Fusarium sp.</i> (выделен из картофеля)	+	+	+	+	+	+
<i>Penicillium sp.</i> (выделен из яблока 12.10.2021)	-	-	-	-	-	-
<i>Penicillium sp.</i> (выделен из яблока 14.02.2022)	+	+	+	+/-	+	+

Условные обозначения в таблице:

(+) – есть фунгистатическая активность, (-) - нет фунгистатической активности, (+/-) – очень слабая фунгистатическая активность

Из данных таблицы 1 можно видеть, что все изученные препараты индифферентны к *Penicillium sp.* (выделен из яблока 12.10.2021), а по отношению к остальным фитопатогенам проявляют фунгистатическую активность.

Далее нами рассмотрены экстракты, полученные разными способами из ниже приведенных растений:

1. *Solanum tuberosum* (кожура и листья);
2. *Peganum harmala* (семена);
3. *Calidum piperis* (стручки);
4. *Allium sativum* (зубчики).

Был получен водный экстракт из кожуры и листьев картофеля после обработки в течение 30 минут ультразвуком (ЭК, 30 м УЗ) и экстракт из кожуры и листьев картофеля после 50 минут озвучивания ультразвуком (ЭК 50 м УЗ);

Из семян гармалы была испытана фракция, осажденная этиловым спиртом из водного экстракта (ЭГ+ ЭС); также были испытаны водные экстракты перца горького (ПГ 30 м УЗ) и чеснока (ЭЧ 30 м УЗ) после 30 минутного озвучивания ультразвуком.

Таблица 2. Результаты испытаний на фитопатогенах водных экстрактов из *Solanum tuberosum*, *Peganum harmala* L, *Calidum piperis* и *Allium sativum*

Название фитопатогена	Условия проведения эксперимента				
	ЭК 30 м УЗ	ЭК 50 м УЗ	ЭГ+ЭС	ПГ 30 м УЗ	ЭЧ 30 м УЗ
<i>Fusarium sp.</i> (выделен из моркови)	-	-	+	+	+
<i>Fusarium sp.</i> (выделен из картофеля)	+	+	+	-	+
<i>Penicillium</i> (выделен из яблока 12.10.2021)	-	-	-	-	-
<i>Penicillium</i> (выделен из яблока 14.02.2022)	+	-	+	+	-

Условные обозначения в таблице:

(+) – есть фунгистатическая активность, (-) - нет фунгистатической активности, (+/-) – очень слабая фунгистатическая активность.

Из таблицы 2 можно видеть, что фунгистатическая активность наблюдается по отношению к *Fusarium sp.* (выделен из моркови) у фракции, выделенной из гармалы путем осаждения спиртом. А так же у экстракта полыни горькой и экстракта чеснока, полученных 30 минутным озвучиванием. *Fusarium sp.* (выделен из картофеля), все препараты, кроме ПГ 30 м УЗ, к *Penicillium sp.* (выделен из яблока .14.02.2022) все препараты, кроме ЭК 50 м УЗ и ЭЧ 30 м УЗ. Все изученные экстракты индифферентны к *Penicillium sp.* (выделен из яблока 12.10.2021), к *Fusarium sp.* (выделен из моркови) индифферентны.

Нами также испытаны на этих патогенах ранее полученные гидрогели на основе разбавленных растворов гицирама (GC) – (моноаммонийной соли глицирризиновой кислоты) ( $10^{-3}$  М), и разбавленных растворов аминокислот и нитрата серебра ( $10^{-3}$  М). Раствор L-цистеина и нитрата серебра обозначен как ЦСР, раствор L-глутаминовой кислоты и нитрата серебра – ГСР, раствор L-лизина и нитрата серебра – ЛСР. При смешивании гицирама с серебряными растворами аминокислот в соотношениях 4:4 и 2:6 образовались гидрогели, которые и были испытаны. Предполагается, что в этих гидрогелях серебро находится в ионном состоянии.

Таблица 3. Результаты испытаний на фитопатогенах гидрогелей гицирама и серебряных растворов L-цистеина, L-глутаминовой кислоты и L-лизина

Название фитопатогена	Условия проведения эксперимента					
	GC+ЦСР (4:4)	GC+ЦСР (2:6)	GC+ГСР (4:4)	GC+ГСР (2:6)	GC+ЛСР (4:4)	GC+ЛСР (2:6)
<i>Fusarium sp.</i> (выделен из моркови)	+	+	+	-	+/-	-
<i>Fusarium sp.</i> (выделен из картофеля)	+	+/-	+	+	+	+
<i>Penicillium sp.</i> (выделен из яблока 12.10.2021)	-	-	-	-	-	-
<i>Penicillium sp.</i> (выделен из яблока 14.02.2022)	+	+	+	-	+	+

Условные обозначения в таблице:

(+) – есть фунгистатическая активность, (-) - нет фунгистатической активности, (+/-) – очень слабая фунгистатическая активность

Из данных таблицы 3 можно видеть, что фунгистатическую активность проявляют по отношению к *Fusarium sp.* (выделен из моркови) GC+ЦСР (4:4), GC+ЦСР (2:6), к *Fusarium sp.* (выделен из картофеля) – практически все препараты, к *Penicillium sp.* (выделен из яблока 14.02.2022) – все препараты кроме GC+ГСР (2:6), а к *Penicillium sp.* (выделен из яблока 12.10.2021) – все изученные препараты индифферентны.

Таким образом, из анализа данных таблиц 1-3, можно сделать заключение, что наибольшую перспективу для поиска фунгистатических средств: представляют экстракты растений, содержащие наночастицы металлов (серебра, цинка), а также гидрогели, содержащие ионы серебра. Не модифицированные экстракты растений представляют меньший интерес.

### **Список литературы**

1. Global biopesticides Market (2018 – 2023), info@mordorintelligence.com.
2. Sharma, S., Ahmad, N., Prakash, A., Singh, V. N., Ghosh, A.K. and Mehta, B. R. / Synthesis of crystalline Ag nanoparticles (AgNPs) from microorganisms // *Materials Sciences and Applications*. – 2010. – V.1. – P. 1-7.
3. Рабинович Г. Ю., Любимова Н. А. Биосинтез наночастиц металлов и оксидов металлов их использование в качестве компонентов удобрений и препаратов для растениеводства: обзор литературы. *Аграрная наука Евро-Северо-Востока*. 2021;22(5):627-640. DOI: <https://doi.org/10.30766/2072-9081.2021.22.5.627-640>.
4. Vitta Y., Figueroa M., Calderon M., Ciangherotti C. Synthesis of iron nanoparticles from aqueous extract of *Eucalyptus robusta* Sm and evaluation of antioxidant and antimicrobial activity. *Materials science for energy technologies*. 2020;3:97-103. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.10.014>.
5. Singh A., Gautam P. K., Verma A., Singh V., Shivapriya P. M., Shivalkar S., Sahoo A. K., Samanta S. K. Green synthesis of metallic nanoparticles as effective alternatives to treat antibiotics resistant bacterial infections: A review. *Biotechnology Reports*. 2020;25:e00427. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00427>.
6. Chokkareddy R., Redhi G. G. Green Synthesis of metal nanoparticles and its reaction mechanisms. *Green metal nanoparticles*. 2018:113-139. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119418900.ch4>.
7. Liu R., Lal R. Potentials of engineered nanoparticles as fertilizers for increasing agronomic productions // *Science of the Total Environment*. – 2015. – V. 514. – P. 131–139.
8. Kim K., Sung W., Moon S. [et al.]. Antifungal effect of silver nanoparticles on dermatophytes // *Journal of Microbiology and Biotechnology*. – 2008. – V. 18. – № 8. – P. 1482–1484.
9. Panacek A., Kolar M., Vecerova R. [et al.]. Antifungal activity of silver nanoparticles against *Candida* spp // *Biomaterials*. – 2009. – V. 30. – № 31. – P. 6333–6340.
10. Xia Z., Ma Q., Li S. [et al.]. The antifungal effect of silver nanoparticles on *Trichosporon asahii* // *Journal of Microbiology, Immunology and Infection*. – 2016. – V. 49. – № 2. – P. 182–188.
11. Mishra S., Singh H. Silver nanoparticles mediated al-tered gene expression of melanin biosynthesis genes in *Bipolaris sorokiniana* // *Microbiological Research*. – 2015. – V. 172. – P. 16–18.
12. P. Chowdapp, Shivakumar Gowda / Nanotechnology in crop protection: Status and scope // *Pest Management in Horticultural Ecosystems*. - 2013. - Vol. 19. No. 2. – P. 131-151.

## ВЛИЯНИЕ МИКРОВОДОРОСЛИ ХЛОРЕЛЛА НА СОДЕРЖАНИЕ ИОНОВ, ОБУСЛАВЛИВАЮЩИХ МИНЕРАЛИЗАЦИЮ ПРИРОДНЫХ ВОД

И.В. Голодова\*, А.В. Падалкина, В.А. Рубе

Казахстан, г. Петропавловск, Северо-Казахстанский университет им. М. Козыбаева,

(\*Corresponding author: igolodova@inbox.ru)

Активная промышленная деятельность человека резко увеличила влияние антропогенных факторов на экосистемы. Один из примеров – уменьшение площади пресноводных водоёмов и дальнейшее их превращение в водоёмы с повышенной минерализацией, болота или высыхание. В водоёмах, находящихся в относительной близости от границ отступивших морей увеличение минерализации также возможно за счет воздушных потоков. В случае формирования искусственных водоёмов также существует проблема повышенной минерализации, что ограничивает их рекреационное значение.

Общая минерализация (солесодержание) – это суммарное содержание растворённых в воде солей, чаще всего неорганических (в основном бикарбонаты, хлориды и сульфаты кальция, магния, калия и натрия), а также небольшое содержание органических веществ (Таблица 1).

Таблица 1. Классификация природных водоёмов (по Овчинникову)

Тип солёности	Класс солёности	Минерализация, г/л	Химический тип
Пресные	Ультрапресные	< 0.2	Обычно гидрокарбонатные
	Пресные	0,2 – 0,5	
	Воды с относительно повышенной минерализацией	0,5 – 1	Обычно гидрокарбонатно-сульфатные
Солоноватые	Солоноватые	1 – 3	Обычно сульфатно-хлоридные
Солёные	Солёные	3 – 10	Преимущественно хлоридные
	Воды повышенной солёности	10 – 35	
Рассолы	Воды, переходные к рассолам	35 – 50	Хлоридные
	Рассолы	50 – 400	

В качестве очистки воды от ионов, вызывающих засоление воды, используют сложные многоступенчатые установки, оснащённые фильтрами, коагулянтами, флокулянтами, в качестве которых выступают различные химические реагенты.

Однако, в настоящее время помимо физических и химических методов очистки воды активно используются биологические методы. Один из них - использование микроводорослей [1]. Основная цель данной работы рассмотреть эффективность использования микроводоросли *Chlorella* для профилактики засоления природных вод.

### Методы исследования

Для изучения данного вопроса был проведён модельный опыт с использованием растворов, идентичных по ионному составу природным водам повышенной солёности. Для этого в дистиллированную воду были внесены хлорид кальция, сульфат магния и гидрокарбонат натрия. В получившихся растворах соотношения кальция и магния составляло

1:1, а содержание гидрокарбонатов было равно приблизительно 1г/л. Далее в каждый из растворов была внесена суспензия хлореллы в соотношении: объем суспензии хлореллы : объем модельного раствора = 1 : 10.

Для мониторинга изменений гидрохимических показателей воды (Таблица 2) определён состав исходных растворов, состав контрольных растворов с добавлением суспензии хлореллы и состав растворов с суспензией на 4 день опыта.

Таблица 2 – Методы анализа гидрохимических показателей растворов

Показатель	Метод анализа	Сущность метода
Жесткость	Титриметрический	Образование прочных бесцветных внутрикомплексных соединений ионов кальция и магния с трилоном Б.
Содержание ионов кальция	Титриметрический	Образование прочных бесцветных внутрикомплексных соединений ионов кальция с трилоном Б
Содержание сульфатов	Турбидиметрический метод (КФК-3-01)	Измерение интенсивности света, прошедшего через суспензию, образованную сульфат-ионами с осадительной смесью (длина волны 650 нм, длина кюветы – 3 см)
Содержание хлорид-ионов	Титриметрический	Образование практически нерастворимого хлорида серебра в присутствии хромовокислого калия
Содержание гидрокарбонат-ионов	Титриметрический	Титрования раствором соляной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого

Перед проведением анализов пробы воды содержащие суспензию хлореллы были разделены на фракции с использованием центрифуги, после чего верхняя фракция не содержащая клетки микроводоросли декантировалась.

### Результаты исследования

Время взаимодействия суспензии хлореллы с модельными растворами составило четверо суток. Все это время пробы воды находились в помещении с постоянной температурой и световым режимом. За четыре дня в пробах произошли видимые изменения: если изначально цвет проб был зелёным за счёт равномерного распределения клеток в толще, то к концу опыта все клетки хлореллы выпали на дно, а вода осталась прозрачной. Изменения по содержанию ионов в модельных растворах приведены в Таблице 3.1-3.3.

Таблица 3.1 – Содержание ионов в модельных растворах (исходное состояние)

Общая жесткость, Ж°	Кальций, мг/л	Магний, мг/л	Сульфаты, мг/л	Хлориды, мг/л	Гидрокарбонаты, мг/л
18,0	144	130	872	238	915
18,5	117	151	822	293	1013
27,9	297	157	844	472	842
25,7	216	178	1068	335	98
32,0	288	211	844	367	952
34,7	333	216	932	436	878



Таблица 3.2 – Содержание ионов в модельных растворах (1 сутки)

Общая жесткость, Ж°	Кальций, мг/л	Магний, мг/л	Сульфаты, мг/л	Хлориды, мг/л	Гидрокарбонаты, мг/л
17,1	216	76	700	243	1013
17,6	216	81	466	289	1061
21,6	252	108	296	477	964
23,4	270	119	508	348	159
27,0	486	32	442	385	1257
28,4	468	59	559	459	1061

Таблица 3.3 – Содержание ионов в модельных растворах (4 суток)

Общая жесткость, Ж°	Кальций, мг/л	Магний, мг/л	Сульфаты, мг/л	Хлориды, мг/л	Гидрокарбонаты, мг/л
11,3	0	135	827	353	781
14,9	0	178	881	339	781
18,0	0	216	957	472	525
31,1	252	221	892	385	122
25,7	288	135	923	376	634
22,5	360	54	1088	440	476

Таблица 3.4 – Изменение содержания ионов в модельных растворах (в конце опыта)

Модельный раствор	Общая жесткость, Ж°	Кальций, мг/л	Магний, мг/л	Сульфаты, мг/л	Хлориды, мг/л	Гидрокарбонаты, мг/л
18,0 Ж	-6,8	-144	+5	-45	+115	-134
18,5 Ж	-3,6	-117	+27	+58	+46	-232
27,9 Ж	-9,9	-297	+59	+113	0	-317
25,7 Ж	+5,4	+36	+43	-175	+50	+24
32,0 Ж	-6,3	0	-76	+79	+9	-317
34,7 Ж	-12,2	+27	+162	+157	+5	-403

Примечание: (-) количество ионов уменьшилось; (+) – увеличилось; 0 – не изменилось

Как видно из результатов, жёсткость незначительно снизилась еще в первый день опыта после добавления суспензии хлореллы. Это вызвано взаимодействием ионов в воде с компонентами суспензии.

К концу опыта жёсткость упала во всех пробах, кроме одной. Данная проба отличалась изначально минимальным среди всех содержанием гидрокарбонатов (98мг/л). В остальных пробах произошло уменьшение гидрокарбонатов с одновременным изменением содержания ионов кальция и магния. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что с помощью внесения микроводоросли уменьшается только временная жёсткость воды. Это связано с тем, что хлорелла активно поглощает гидрокарбонаты в процессе фотосинтеза (Рисунки 1, 2).

Содержание сульфат-ионов уменьшилось при внесении суспензии хлореллы, однако к концу опыта показатели оказались в том же диапазоне, что и в исходных растворах. Содержание хлорид-ионов с течением времени не произошло.

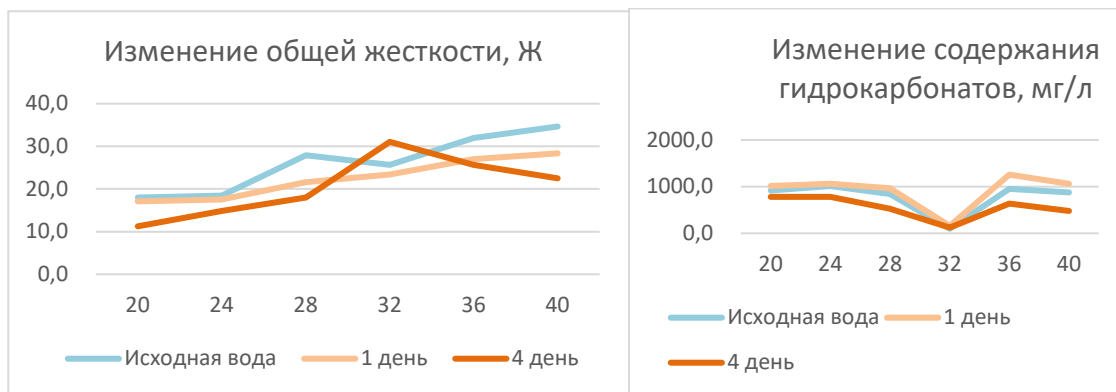


Рисунок 1 – Изменение общей жесткости и содержания гидрокарбонат-ионов в модельных растворах

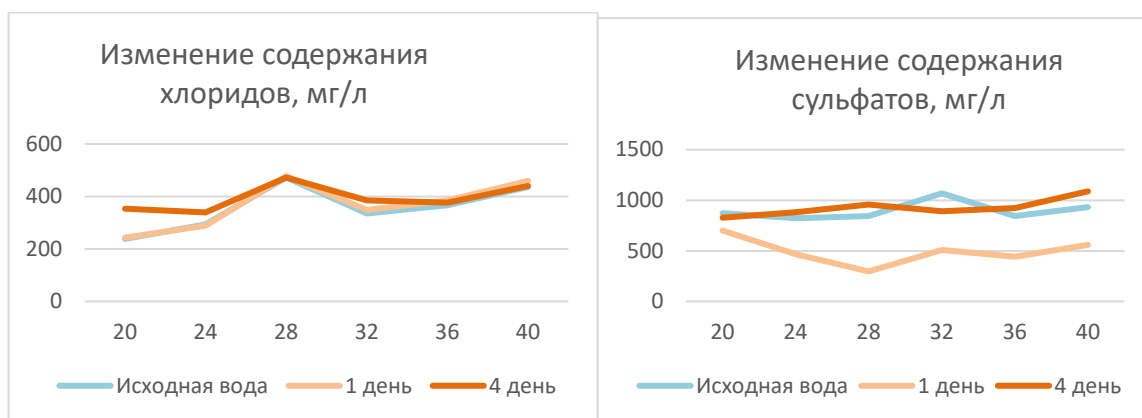


Рисунок 2 – Изменение содержания хлорид-ионов и сульфат-ионов в модельных растворах

Для оценки влияния суспензии хлореллы на общую минерализацию использовали данные для исходного раствора с наибольшим показателем жёсткости. По истечении четырёх суток содержание солей уменьшилось всего на 13%:

$$S_R = [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [SO_4^{2-}] + [Cl^-] + [HCO_3^-]$$

$$S_{исх.} = 2795 \text{ мг/л}$$

$$S_{40Ж} = 2418 \text{ мг/л}$$

$$S_{исх.} - S_{40Ж} = 377 \text{ г/л}$$

Оценивая полученные результаты, можно сделать вывод о незначительном уменьшении минерализацию воды при внесении суспензии хлореллы. Обязательным дополнительным требованием успешного использования хлореллы в условиях вод повышенной жёсткости является наличие биогенных элементов для полноценного процесса фотосинтеза в клетке водоросли. Поэтому, данный приём может использоваться для профилактики засоления пресных водоёмов при выполнении всего комплекса необходимых условий.

### Список литературы

1. Отчет о проведенных работах по биологической реабилитации Матырского водохранилища методом коррекции альгоценоза. Воронеж, 2011 г., 145 с.

## **АДАМ ДЕНСАУЛЫҒЫНА АЭРОТЕХНОГЕНДІ ЛАСТАНУДЫҢ ӘСЕРІ**

**Б.Б. Доскенова\*, А.Р. Жетписбаева**

*Солтүстік Қазақстан облысы, Петропавл қаласы, М. Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті,*

*(\*Corresponding author:bdoskenova@mail.ru)*

Экологиялық қауіпсіздік Қазақстан Республикасы Ұлттық қауіпсіздігінің құрамдас бөлігі ретінде орнықты дамудың міндетті шарты болып табылады және табиғи жүйелерді сақтаудың және қоршаған орта мен халықтың өмірінің тиісті сапасын қолдаудың негізі болып табылады.

Халық денсаулығының сыртқы орта факторларына тәуелділігі проблемаларының аса маңызды мемлекеттік маңызы бар, бұл Қазақстан үшін оның елеулі экологиялық проблемалар кешенімен ерекше өзекті. Қоршаған ортаға теріс антропогендік әсерді болдырмау және жою, адамның сапалы өмір сүру ортасын құру үшін, ең алдымен, экологиялық жағдайды сенімді, объективті және уақтылы бағалау қажет. Тек осы жағдайда ғана табиғи ортаның сапалық және сандық сипаттамаларын реттеу туралы негіздеме және дұрыс шешім қабылдауға болады.

Солтүстік Қазақстан облысы аумағының экологиялық жай-күйі едәуір дәрежеде антропогендік, сондай-ақ табиғи факторларға байланысты. Антропогендік жүктеме көбінесе қоршаған ортаның экологиялық мүмкіндіктерінен асып түседі және оның қалыпты жұмысын бұзады. Бұл биотаның, оның ішінде адамның өміріне теріс әсер етеді.

Біз зерттеп отырған облыс халықтың аурушандығы мен өлім-жітімінің жоғары көрсеткіштерімен, тіпті тұтастай алғанда республика денсаулығының қолайсыз жай-күйі аясында адамдардың көптеген аурулармен сырқаттанушылығының өсуімен сипатталатын күрделі демографиялық жағдаймен сипатталады. Сырқаттанушылықтың және ең алдымен онкопатологияның жоғары деңгейі ұзақ уақыт бойы байқалады және тұрақты өсу үрдісіне ие. Жұмыста облыс аурушандық деңгейінің жоғары көрсеткіштерімен, сондай-ақ орташа республикалық параметрлерден едәуір асатын олардың пайда болуының жедел өсу қарқынымен ерекшеленетіндігіне байланысты Солтүстік Қазақстан облысы халқының денсаулығы үшін қауіпті бағалауға ерекше назар аударылды, бұл қоғамды айтарлықтай алаңдатады. Бұл біздің зерттеуіміздің өзектілігін анықтайды.

Экологиялық жағдайды оның халық денсаулығына әсері тұрғысынан бағалау бойынша жұмыс жүргізілді.

Петропавл қаласының атмосфералық ауасының сапасына денсаулықтың тәуелділігін бағалауға мыналар жатады: тіркелген өзгерістерді ескеретін және оның сапасын қайта есептей отырып, урбандалған аумақтың ластану көздеріне мониторинг және түгендеу жүргізу; халықтың денсаулық жағдайын бағалауға қажет жоғары деңгейде айқындалатын халықтың сырқаттанушылық нысандарын картаға түсіру; осы жұмыс аясында пайдаланған алдыңғы зерттеулердің статистикалық және өзге де материалдарын жинау; атмосфералық ауа сапасының және медициналық-географиялық параметрлердің (тыныс алу жолдарының аурулары, онкологиялық аурулар және т.б.) картограммаларын жасау.

Солтүстік Қазақстан облысында түрлі өндірістердің қалдықтарын залалсыздандыру, сақтау және көму, пайдалану саласындағы қалыптасқан жағдай халықтың денсаулығына нақты қауіп төндіретін қоршаған ортаның қауіпті ластануының негізгі себептерінің бірі болып табылады. Қалдықтармен жұмыс істеудің қалыптасқан жүйесі сондай-ақ шикізаттың бағалы түрлерін қайта өңдеуден алынған пайда түрінде елеулі экономикалық залал келтіреді. Солтүстік Қазақстан облысында қалдықтарды сақтау және қайта өңдеу мәселелері қанағаттанарлықсыз шешілуде. Тұрмыстық қалдықтардың жалпы көлемі жыл сайын 30 млн.м<sup>3</sup> астам құрайды, олар ұйымдастырылған үйінділерге (27 дана) келіп түседі және Петропавл қаласындағы ҚТҚ полигонында сақталады. Қалдықтарды қайта өңдеу жүргізілмейді. Құрамында сынап бар өнімдерден металл сынапты қабылдау пункті мүлдем жоқ.

Солтүстік Қазақстан облысының антропогендік трансформациясының қазіргі деңгейі айтарлықтай жоғары болып табылады. Петропавл қаласы тұрғындарының денсаулығына атмосфералық ауаның ластануының әсерін бағалау бойынша зерттеулер ең үлкен қауіп қалқыма заттардың жоғары деңгейінен және обыр, атап айтқанда өкпе, асқазан және тері обырымен сырқаттану жағдайларының ең көп санынан туындайтынын көрсетті, мұнда атмосфераның жай-күйіне өнеркәсіптік кәсіпорындар, оның ішінде астық өңдеу кәсіпорындары әсер етеді.

Жалпы, қала улы және канцерогенді заттардың адсорбенттері болып табылатын тоқтатылған бөлшектердің әсерінен болады. Тыныс алу органдары ең алдымен атмосфералық ауадағы ластаушы заттардың әсеріне ұшырайды. Қалыптасқан жағдай жас топтары, жұмыс орны және тұрғылықты жері бойынша қала тұрғындарының ауруларын дамытуға ластаушы заттардың әсерін зерттеу мақсатында қосымша зерттеулерді талап етеді. Онкологиялық аурулар деңгейінің көрсеткіштері онкологиялық процестердің жасару жағына қарай жылжуын көрсетеді, сондай-ақ бұл үрдіс басқа да аурулар бойынша байқалады.

Экологиялық жағдайдың өткірлігін бағалауды ландшафттың жекелеген компоненттерінің тозу немесе бұзылу дәрежесін айқындау жолымен жүзеге асырамыз. Геожүйенің бұзылуының интегралды көрсеткіштерінің бірі-адам ағзасындағы биохимиялық процестердің ШРК (Шекті рұқсат етілген концентрация) нормаларының асып кетуі және оның денсаулық жағдайын тікелей немесе жанама түрде анықтау. Зерттеулер барысында әр металл үшін орташа концентрация, медиан және интерквантильдік диапазон анықталды. Үш ауыр металл бойынша ШЖК асып кеткені байқалды: қорғасын 4,9 есе, кадмий 3,2 есе және ванадий 2,1 есе асып түсті.

Фондық мәндердің артуы ванадий үшін 1,2 есе, хром 1,1 есе, темір 1,1 есе, кобальт 1,6 есе, мыс 2,1 есе және мырыш 1,4 есе тән. Негізгі учаскелер бойынша макро және микроэлементтердің құрамына топырақ пен өсімдік сынамаларын зерттеу деректерін талдай отырып, олардың фондық мәндерімен және ШРК нормаларымен салыстыра отырып, облыс аумағында ШРК нормаларының барлық дерлік аудандардағы ауыр металдардың (негізінен қорғасын, ванадий, кадмий және т.б.) мөлшерінен екі есе асып кетуі туралы қорытынды жасауға болады. Тимирязев, Шал ақын және Ғ.Мүсірепов аудандарының негізгі учаскелерінде йод пен селеннің жеткіліксіз деңгейі байқалады (облыс бойынша қалыпты шектегі фондық көрсеткіштер - 4,6).

Топырақтың максималды ластануы бар сараланған аймақтар, бұл экологиялық қолайсыздыққа байланысты одан әрі талдау қажеттілігімен тікелей байланысты. Тұрғын үй құрылысы аймағында канцероген болып табылатын кобальт үшін ШЖК елеулі асып кетуі осы металды топырақ сынамаларын зерттеуге қосу қажеттілігін айқындайды. Никель үшін ШРК-дан да, фондық мәндерден де асып кету байқалған жоқ.

Одан әрі талдау Петропавл қаласының функционалдық аймақтары бойынша, Солтүстік Қазақстан облысының әрбір әкімшілік ауданының негізгі учаскелері бойынша, сондай-ақ әрбір макро және микроэлемент бойынша жүргізілді. Солтүстік қазақстан облысы Петропавл қаласының әртүрлі ландшафттық-геохимиялық жағдайларындағы химиялық элементтердің фондық құрамы 2007 жылы норма шегінде айқындалды.

Мырыш үшін ШЖК артуы байқалған жоқ, бұл ретте облыстың барлық әкімшілік аудандарында оның шоғырлануы фоннан жоғары (1,9 есе). Топырақ сынамаларындағы мырыштың ең жоғары мәндері тұрғын үй құрылысында ( $134,8 \pm 75,5$  мг/кг) белгіленген. Топырақтағы мышьяк пен қорғасынның мөлшері бойынша ерекше жағдай қалыптасады.

Фондық аймақты қоса алғанда, барлық аймақтар бойынша мышьяқтың орташа құрамы 8,5 - 11,3 мг/кг (ШЖК=2,0 мг/кг) шегінде болады. Шамасы, облыс топырағының мұндай ерекшелігі ластануды бағалау кезінде нәтижені ШРК-мен емес, облыс бойынша Фон шамасымен 10,0 мг/кг-ға тең салыстыру қажет. Мышьяк концентрациясының ең жоғары мәндері тұрғын аймақта байқалды ( $11,8 \pm 3,9$  мг/кг).

Топырақ сынамаларындағы қорғасын мөлшері бойынша ШЖК артуы талдаулардың

жалпы санының 33% - ын құрады. Тұрғын аймақты бақылау кезінде ШРК асу зерттелген сынамалардың 47% - ында, ал көлік магистральдарында 55% жағдайда анықталды. Топырақтағы қорғасын қосылыстарының жоғарылауы көлік жолдарының жақын орналасуымен, осы топырақтарда жиналған тетраэтил қорғасын автокөліктерінің бензиндеріне антидетонациялық қоспа ретінде көп жылдар бойы қолданылуымен түсіндіріледі. Қорғасынды топырақтан шығару үшін қосымша шаралар қажет. Ең жоғары мәндер өнеркәсіптік кәсіпорындардың санитарлық-қорғау аймақтарында іріктелген топырақ сынамаларына тән болды (39,7±38,4).

SanPiN 2.1.7.1287-03 сәйкес тұрғын үй құрылысындағы химиялық ластанудың ШРК-дан асып кетуіне жол берілмейді, әсіресе қауіпті аймақтар үшін: балалар мен білім беру мекемелері, спорттық ойын алаңдары, балалар алаңдары, рекреациялық аймақтар, су қоймалары мен жағалау аймақтарын санитарлық қорғау аймақтары. Көрсетілген аймақтар "таза" санатына жататын топырақтарда орналасуы тиіс. Облыс бойынша қорғасынның фондық концентрациясы 25,8 мг/кг құрайды, бұл ШРК-дан біршама төмен (30 мг/кг). Петропавл қаласының аумағында тұрғын үй құрылысы аймағында іріктелген топырақ сынамаларындағы қорғасын құрамының статистикалық маңызды айырмашылықтары анықталды ( $t = -2,1$ ;  $p < 0,05$ ). Бұл ретте тұрғын үй құрылысы аймағындағы қорғасынның құрамы санитарлық-қорғау аймақтары мен автомагистральдардың жанында іріктелген сынамалардағы осы металдың құрамынан статистикалық тұрғыдан маңызды ерекшеленбеді ( $t_1 = 0,7$ ,  $t_2 = -0,03$ ;  $p > 0,05$ ).

Әсіресе қорғасынның жоғары мөлшері Қызылжар ауданында (1,5 ШЖК), М.Жұмабаев ауданында (1,6 ШЖК), Тимирязев ауданында (1,2 ШЖК), Ф. Мүсірепов және Шал ақын ауданында (1,3 ШЖК) байқалды, барлығы қорғасын үшін ШЖК артуы облыстың жеті ауданының аумағында тіркелді. Топырақтың ауыр металдарының құрамы бойынша қолайлы (Облыстың Есіл және Аққайың аудандары). Сондай-ақ зерттелген ауыл шаруашылығы алқаптарының (Облыстың Ақжар және Тайыншы аудандарының) топырағы да қолайлы. Петропавл және ОЭК ірі кәсіпорындарының "алауында" тұрған Аудандардың аумақтары, онда қорғасынның құрамы бойынша ШЖК бес есе артқаны анықталды. Топырақ сынамаларында ванадий (1,3 ШЖК), никель (1,1 ШЖК) құрамы бойынша 2-ЖЭО санитариялық-қорғаныш аймағында металдар құрамының жоғары деңгейі анықталды, бұл отынды жағу процесімен анық байланысты. Қауіптілігі 1-сыныпты қорғасын, зат құрамының жоғары деңгейі ЖЭО-2 әсер ету аймағында анықталды (4,6 ШЖК) топырақтың ластану санатына "қауіпті аймақ", тұрғын аймақ (1,75 ШЖК) ретінде жатқызылды.

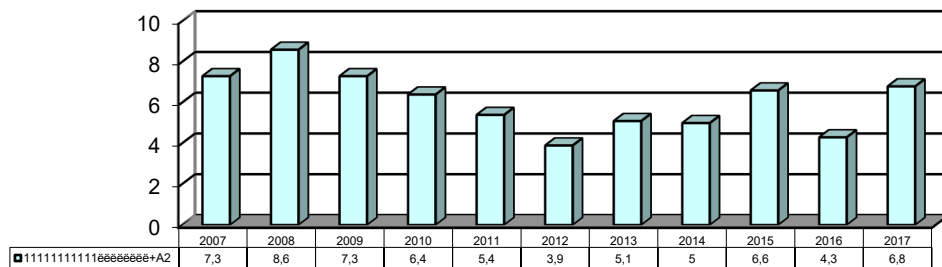
**Кесте 1.** 2007 ж (мг/кг) микро және макро элементтердің болуына Солтүстік Қазақстан облысының топырақтарын экологиялық зерттеу нәтижелері.

Элементтер	Минимум мәні	Максимум мәні	Орташа мәні	Медиана	25-ші процентиль	75-ші процентиль	Медиана ПДК	Фондық медиана мәні
Pb	136	245	30,8	14,9	21,8	16	15,1	1,2
Cd	125	40	85,4	114	184	170	10	11,1
Cu	309	707	35,2	34,4	40	47	34	10
Mn	2,8	3,55	309	409	707	100	407	34
Fe	58,9	89,7	2,8	3,5	3,55	2,5	2,55	407
V	32,8	40	58,9	61,8	89,7	90	55	2,55
Ni	436	589	32,8	37,5	40	58	30,6	55
Ca	17	16,8	436	454	589	650	377	29,6

Li	60	123	17	16	16,8	19	9,5	377
Zn	0,075	0,099	60	68	123	83	69	9,5
Hg	11,7	17,3	0,075	0,08	0,09	0,07	0,05	6,0
Co	54,1	70,4	11,7	13,9	17,3	18	7,56	1,054
M o	1,6	2	54,1	53	70,4	34	30	7,56
Cr	35,3	40,0	60,0	40,0	80,0	100,0	14,5	1,2
As	10	8,0	5,3	11,6	8,7	11,3	4,4	3,0
Se	30,2	40	60	70	0,6	83	1,0	0,3
I			1,2	-	40	30	34	0,5

### Атмосфералық ауаның жай-күйін экологиялық бағалау

Облыста атмосфералық ауаны ластайтын 400-ден астам кәсіпорындар мен ұйымдар бар. Ауа бассейнін ластаудың 3000-ға жуық стационарлық көздері тіркелген, оның ішінде 2740 ұйымдастырылған. Облыстың жалпы шығарындыларының 54% - ын жеткізетін Петропавлдың ауа бассейні барынша ластануда. Ауылдық аудандардан Ғ.Мүсірепов (9,4%), Қызылжар (7,3), Тимирязев (4,6), Айыртау (4,1), м. Жұмабаев (4,1) аудандары бөлінеді. Қалған ауылдық аудандардың үлесі әрқайсысының 4,0% - дан аз. Атмосфераға ластаушы заттардың негізгі жеткізушісі Петропавл болып табылады ("Солтүстік Қазақстан облысының атмосфералық ауаның Жалпы шығарындыларымен ластану дәрежесі" картасын қараңыз) Қазақстанның зерттелген 20 ірі қалаларының ішінде ауаның ластануы Петропавлды қоса алғанда, 11 қалада нормадан (ИА\*5=5) асып түседі, осылайша ластану деңгейі жоғары қалаларға жатады.



Сурет 1. Петропавл қ. ластанудың кешенді индексінің өзгеруі (2007–2017 ж.ж.)

Ластаушы заттар шығарындыларының негізгі көздері Петропавл ЖЭО-2 жылу электр станциясы ("Аксесс-Энерго ПТЭЦ-2" АҚ), қазандықтар мен автокөлік болып табылады. Қаланың ауа бассейнін ластайтын 136 ингредиенттен қауіптіліктің бірінші санатына азот диоксиді, күкірт диоксиді, фенол, марганец және оның қосылыстары, кремнийдің қостотығы, хром оксиді, қауіптіліктің екінші санатына-азот оксиді, бенз (а)пирен, ванадийге қайта есептегендегі электр станцияларының мазут күлі, қайта есептегендегі фторлы газ тәрізді қосылыстар жатады фтор және т.б. қауіптіліктің үшінші санаты 53 аталымды ластауды қамтиды. Бақылау деректерін талдау Петропавлдағы атмосфералық ауаның 54% ластануының айтарлықтай жоғары деңгейін растайды. 2017 жылы көміртегі оксиді – 2,4 ШЖК; азот диоксиді – 1,2 ШЖК; формальдегид сияқты ШЖК артқаны байқалды, бұл құрылыс индустриясы кәсіпорындарының және электр оқшаулау

материалдары зауытының жұмысымен байланысты. Көміртегі тотығы бойынша асу динамикасы байқалады – 2013 жылы 4 ШМК, 2021 жылы 5,6 ШМК; азот диоксиді – 2013 жылы 1,4 ШМК, 2017 жылы 3,2 ШМК, сондай – ақ фенолдар бойынша асу динамикасы – 2013 жылы 3,7 ШМК; 2013 жылы 1,8 ШМК; 1,7 ШМК – 2016 жылы; 1,6 ШМК-2017 жылы, бұл өнеркәсіптік өндірістің құлдырауымен байланысты. Солтүстік Қазақстан облысының ауа бассейнінің ластану проблемаларын қарау кезінде облыс аумағы бойынша ластаушы заттардың құрылымы мен бөлінуіне ерекше назар аударылды.

Барлық дерлік көздерден атмосфераға күкірт диоксиді, шаң, көміртегі оксиді, азот оксиді, көмірсутектер, соның ішінде канцерогендер кіреді. Қалаға тән өндірістердің ерекше түрлерінен қосымша фенол, формальдегид, бензапирен, абразивті шаң, астық шаңы және басқа да зиянды заттар шығарылады. Қала атмосферасындағы ингредиенттердің жалпы саны 130-дан асады, олардың көпшілігі бірінші және екінші қауіптілік санатына жатады. Петропавл 2-ЖЭО ("Аксесс-Энерго ПТЭЦ-2"АҚ) шығарындылары мен күл-қоқыстары өзіне ерекше қауіп төндіреді. ПТЭЦ-2 (1961) пайдаланыла бастағаннан бері күл – қож 33,5 млн.тонна жинақталды-күл-қож жылдық шығысы миллион тоннадан асады. Петропавл 2-ЖЭО күл үйінділерінің жалпы ауданы 440 га құрайды.

Жүргізілген зерттеулердің нәтижелері бойынша облыс бойынша шығарындыларда қалқыма заттар мен күкіртті ангидрид, көміртек оксиді және азот оксиді басым екені анықталды. Оның ішінде өзге фенолдар, мұнай өнімдері, кадмий, Оорғасын, сынап, мырыш және т.б



Сурет 2. Солтүстік Қазақстан облысының жылжымалы көздерінің ластаушы заттардың негізгі ингредиенттері шығарындыларының құрылымы %

Ауыр металдар бойынша ШЖК нормаларының артуы және йод пен селеннің жетіспеушілігі онкологиялық аурулар деңгейінің артуына ықпал етеді (Андропова, 1994; Волкотруб, 1994, 1995); (Кимина, Лифланд, 1985; көмірсіз соавт., 1991; Киреев бірге., 1997).

*Студенттердің тыныс алу ауруларының динамикасын анықтауда сауалнама жүргізілді.*

Ауруды емдемес бұрын оны алдын алу шараларын жүргізу тиімді болып табылады. Сондықтан сауалнама барысында барлық зерттеуге қатысқан студенттердің тыныс алу жүйесінің ауруларына байланысты сауалнама жүргізілді. Сауалнамада студенттердің жылына қанша рет тыныс алу жолдарының ауруларымен, сонымен қатар қандай аурулармен ауыратыны, алдын алу шараларын өткізетіндігіне байланысты сұрақтар қойылды. Сауалнама анонимді түрде өткізілді. Бастысы әр топқа жататын студенттердің тыныс алу ауруларының динамикасын анықтау болды.

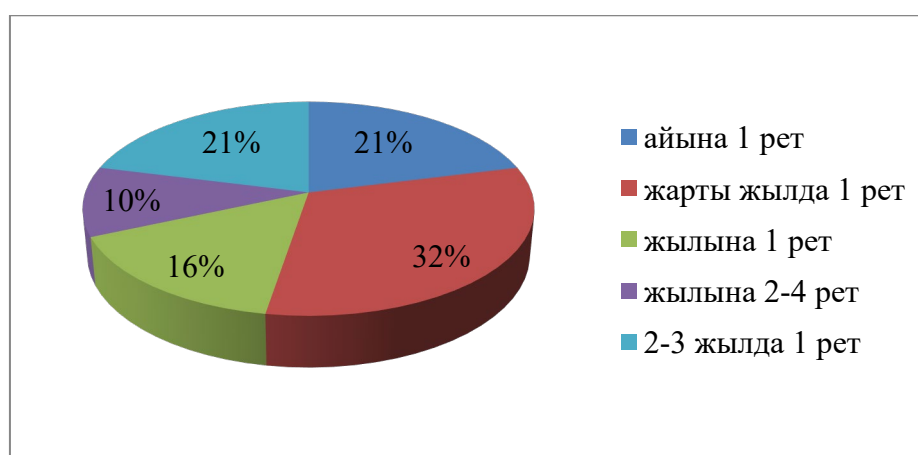
Бірінші курс студенттерінің алынған сауалнамаларды өңдеу барысында төмендегі мәліметтер алынды.

Кесте 2. Бірінші курс студенттерінің тыныс алу ауруларының динамикасы.

Сауалнама сұрақтары		Қызметкерлер саны
созылмалы аурулар		-
отбасыда созылмалы аурулармен ауыратындар		2
тыныс алу ауруларымен ауыру мерзімі	айына 1 рет	4
	жарты жылда 1 рет	6
	жылына 1 рет	3
	жылына 2-4 рет	2
	2-3 жылда 1 рет	4
тыныс алу ауруларының ауыр формаларымен ауыру мөлшері		16

Бұл кестеден бірінші курс студенттердің тыныс алу ауруларының динамикасы байқалды. Дәлірек айтқанда, сауалнама жүргізу уақытында барлық 20 адамнан тыныс алу жүйесінің созылмалы ауруларымен ауыратын студенттер жоқ, ал отбасыларында 2 адам созылмалы аурулармен ауыратындығы анықталды.

Тыныс алу ауруларымен ауыру мерзіміне келетін болсақ, бірінші курс студенттерінің ішінен айына 1 рет ауыратын адам саны – 4, жарты жылда 1 рет ауыратын адам саны – 6, жылына 1 рет ауыратын білім алушылар саны – 3, жылына 2-4 рет ауыратын студенттер саны – 2 және 2-3 жылда 1 рет ауыратын студенттер саны 4 болды. Ал тыныс алу ауруларының ауыр формаларымен соңғы 2-3 жылда ауыратын білім алушылар саны 16, солардың ішінде тұмаумен ауырған студенттер саны – 14, бронхитпен ауыратын білім алушылар саны – 1 және 1 студент пневмониямен ауыратыны белгілі болды.



Сурет 3. Бірінші курс студенттерінің тыныс алу жүйесінің ауруларымен ауыру динамикасы



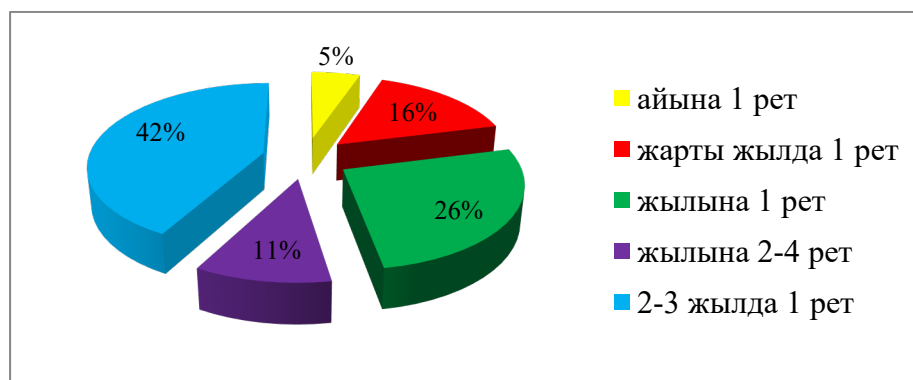
Бірінші курс студенттерінің 32%-ы жарты жылда 1 рет ауырады. Қалған 21%-ы айына 1 рет, келесі 21%-ы 2-3 жылда 1 рет, 16%-ы жылына 1 рет және ең аз мөлшері, 10%-ы жылына 2-4 рет тыныс алу жүйесінің ауруларымен ауырады. Көрсеткіштерге қарай бірінші курс студенттердің, яғни көбінесе отырып жұмыс істейтін студенттердің көп бөлігі жарты жылда 1 рет ауыратынын байқауға болады (сурет 3.14). Бұл топқа жататын студенттердің тыныс алу ауруларымен жиі ауыратыны қимыл-белсенділігіне және жұмыс қабілетіне байланысты болатынын айтуға болады.

Екінші курс студенттерінің тыныс алу ауруларының динамикасына көңіл бөлеміз.

Кесте 3. Екінші курс студенттердің тыныс алу ауруларының динамикасы.

Сауалнама сұрақтары		Қызметкерлер саны
созылмалы аурулар		1
отбасыда созылмалы аурулармен ауыратындар		2
тыныс алу ауруларымен ауыру мерзімі	айына 1 рет	1
	жарты жылда 1 рет	3
	жылына 1 рет	5
	жылына 2-4 рет	2
	2-3 жылда 1 рет	8
тыныс алу ауруларының ауыр формаларымен ауыру мөлшері		17

Екінші курс студенттері ішінен тыныс алу жүйесінің созылмалы ауруларымен 1 адам ауыратын болды. Ал отбасыларында 2 адам созылмалы аурулармен ауыратыны анықталды. Бұл көрсеткіштерді өндегенде студенттерде тыныс алу жүйесінің аурулары тұқым қуалаумен берілетіні мүмкін екендігі анықталды. Тыныс алу ауруларымен ауыру мерзіміне келетін болсақ, дене еңбегімен айналысатын студенттердің ішінен 1 адам айына 1 рет, 3 адам жарты жылда 1 рет, 5 адам жылына 1 рет, 2 студент жылына 2-4 рет және 2-3 жылда 1 рет ауыратын студенттер саны 8 болды. Тыныс алу ауруларының ауыр формаларымен ауыратын адамдар саны – 18. Солардың ішінен соңғы 2-3 жылда 15 студент тұмаумен, ал 1 студент бронх демікпесімен және 1 студент бронхитпен ауырған.



Сурет 4-Екінші курс студенттердің тыныс алу ауруларының динамикасы.

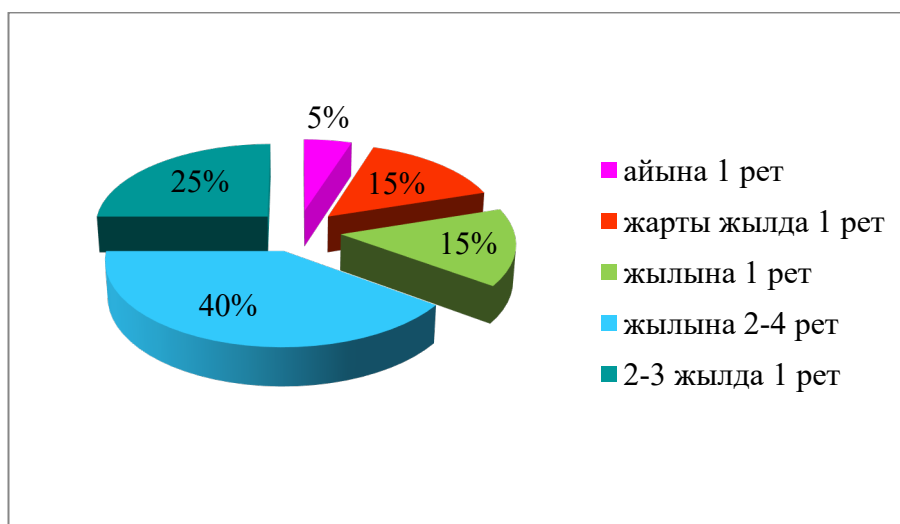
Екінші курс студенттердің 42%-ы 2-3 жылда 1 рет, 26%-ы жылына 1 рет, 16%-ы жарты жылда 1 рет, 11%-ы жылына 2-4 рет, ал 5%-ы айына 1 рет ауыратынын көруге болады. Студенттердің көп бөлігі 2-3 жылда тыныс алу жүйесінің ауруларымен ауырады. Бұл топтың білім алушылары тыныс алу ауруларымен сирек ауыратынын байқауға болады. Өйткені, дене еңбегімен қызмет ететін қызметкерлердің жұмыс қабілеті жоғары және қимыл-белсенділігі жоғары болады.

Үшінші курс студенттерінің тыныс алу ауруларының динамикасын қарастырамыз.

Кесте 4. Үшінші курс студенттердің тыныс алу ауруларының динамикасы.

Сауалнама сұрақтары		Қызметкерлер саны
созылмалы аурулар		1
отбасыда созылмалы аурулармен ауыратындар		2
тыныс алу ауруларымен ауыру мерзімі	айына 1 рет	1
	жарты жылда 1 рет	3
	жылына 1 рет	3
	жылына 2-4 рет	8
	2-3 жылда 1 рет	5
тыныс алу ауруларының ауыр формаларымен ауыру мөлшері		16

Бұл кестеден үшінші курс студенттердің тыныс алу ауруларының динамикасын көреміз. Сауалнама жүргізу уақытында барлық 20 адамнан тыныс алу жүйесінің созылмалы ауруларымен 1 адам ауыратыны анықталды. Отбасыларында 2 адам созылмалы аурулармен ауыратындығы байқалды. Тыныс алу ауруларымен ауыру мерзіміне келетін болсақ, үшінші курс студенттердің ішінен айына 1 рет ауыратын адам саны – 1, жарты жылда 1 рет ауыратын адам саны – 3, жылына 1 рет ауыратын студенттер саны – 3, жылына 2-4 рет ауыратын студенттер саны – 8 және 2-3 жылда 1 рет ауыратын білім алушылар саны 5 болды. Ал тыныс алу ауруларының ауыр формаларымен соңғы 2-3 жылда ауыратын студенттер саны 16, солардың ішінде тұмаумен ауырған студенттер саны – 10, бронхитпен ауыратын студенттер саны-1, пневмониямен ауыратын қызметкерлер саны – 3 және 2 адам бронх демікпесімен ауыратыны белгілі болды.



Сурет 5- Үшінші курс студенттердің тыныс алу ауруларының динамикасы

Үшінші курс студенттердің 40%-ы жылына 2-4 рет, 25%-ы 2-3 жылда 1 рет, 15%-ы жарты жылда 1 рет, 15%-ы жылына 1 рет, ал 5%-ы айына 1 рет ауыратынын көруге болады. Студенттердің көп бөлігі жылына 2-4 рет тыныс алу жүйесінің ауруларымен ауырады. Бұл топтың студенттері тыныс алу ауруларымен жиі ауыратынын байқауға болады.

Балалардың сырқаттану деңгейі ересектер мен жасөспірімдердің ауру деңгейінен 2-3 есе жоғары-100 мың тұрғынға шаққанда 1000-1700 жағдай шамасының амплитудасы. Ересектер мен жасөспірімдерде аурудың жиілігі бірдей: ол 300-ден 600-ге дейін. Облыс аумағында осы кластағы аурулар өте біркелкі емес және ең төменгі және максималды мәндердің үлкен амплитудасы бар. Ең жоғарғы мәні (100 мың тұрғынға 734 жағдай – Қызылжар ауданы) ең төменгі көрсеткіштен 17 есе жоғары (Уәлиханов ауданы тұрғындарының осындай санына 44 жағдай). 100 жағдайға/100 мыңға дейін градацияға Ақжар ауданы да түседі. Келесі градацияға – 100 мыңнан 150 /100 мыңға дейін-Айыртау, Тимирязев, Мамлют аудандары жатады. Сондай – ақ үш аудан (Ғ.Мүсірепов, Шал ақын және Есіл) шкаланың үшінші градациясын құрайды-100 мың тұрғынға шаққанда 150-ден 200 жағдайға дейін. Келесі градация тобында (200 – ден 250-ге дейін) Тайынша ауданы орналасқан және екі аудан бойынша 250-199 (Аққайың, Жамбыл) және 300-ден астам (М.Жұмабаев және Қызылжар) градацияға түседі. М. Жұмабаев ауданында сырқаттанушылық көрсеткіші Қызылжар ауданынан екі есе төмен.

Солтүстік Қазақстан облысының аудандары онкологиялық сырқаттанушылық деңгейі бойынша бір-бірінен ерекшеленеді. Бұл ретте облыстың солтүстік аудандарында онкологиялық аурулар жоғары деңгейде, облыстың оңтүстік – батысында орташа деңгей байқалды және орталық аудандарда сырқаттану төмендеуде.

Жұмыс нәтижелері Солтүстік Қазақстан облысының топырағының жай-күйіне мониторингтік зерттеулерді ұйымдастыру үшін, сондай-ақ халықтың денсаулығына теріс әсерді жою жөніндегі профилактикалық іс-шараларды әзірлеуді жүргізу үшін пайдаланылуы мүмкін. Атмосфера мен топырақты ластайтын ауыр әсерінен Солтүстік Қазақстан облысы халқының денсаулығы үшін қауіпті бағалау экологиялық мониторингті жүзеге асыру бойынша іс-шараларды жүргізу қажеттігін көрсетті.

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРРОЛА ПРИ ИОНИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНАМИ

У.Ж. Джусипбеков, М.Т. Ошакбаев, Е.А. Тусупкалиев, М.Н. Баимбетов,  
Ж.Н. Кайнарбаева, С.Ж. Жумагалиев, И.Э. Алтынбекова, А.А. Қыдырбай  
АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова» г. Алматы, Казахстан

Производные пиррола широко распространены в природе. К их числу относятся такие тетрапиррольные соединения, как хлорофилл, гемоглобин, витамины В<sub>12</sub> и другие имеющие важные физиологическое и биологическое значение. Во многих из этих соединений содержится особая группировка, состоящая из четырех пиррольных ядер-ядро порфина.

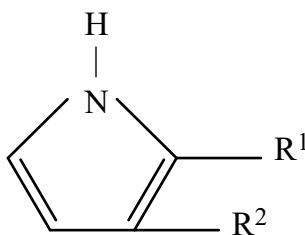
При замещении атомов водородов в β – положении пиррольных ядер на радикалы образуются порфирины. Некоторые из них образуют металлические хелатные комплексы. Так, порфирин крови – входящий в состав гемоглобина (пигмент крови), содержит комплексно связанный двухвалентный атом железа, парфирин хлорофилла (пигмент зеленых растений) – магний, а парфирин В<sub>12</sub> – кобальт. Отсюда очевидна необходимость систематические исследования основных представителей этих весьма важных классов органических соединений методом масс-спектрометрий с целью выявления общих закономерности поведения их при ионизации электронами (ИЭ) и получить необходимые данные для идентификации и качественного анализа, а также сложных органических соединений, содержащих в качестве фрагментов пиррольных ядер.

Ранее были рассмотрены масс-спектры тиофена и его некоторые производные. Зная соответствия пятичленных гетероциклических соединений (пиррол, фурен, тиофен) критериям ароматичности, и они относятся к π- избыточным гетероциклам, т.к. в них число электронов, образующихся ароматическую систему, превышает общее число атомов в цикле.

Продолжая ранее начатые работы [1-4] нами рассмотрены 15 масс-спектров некоторых производных пиррола. Интерес к пирролу и его производным, обусловлен не только их реакционной способностью, но и тем, что они обладают биологической активностью [5-8].

Целью настоящего исследования является выявления особенностей фрагментации их (1-16) МИ при ИЭ в зависимости от природы и расположения заместителей, позволяющих проводить надежную масс-спектрометрическую идентификацию сложных органических соединений содержащие пиррольного ядра.

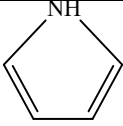
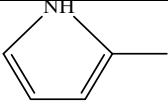
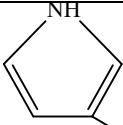
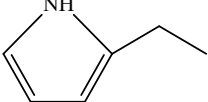
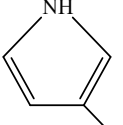
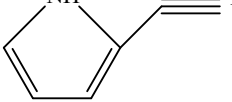
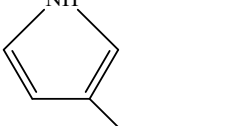
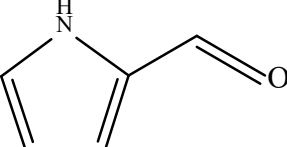
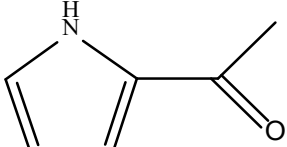
В этой связи нами рассмотрены масс-спектры ИЭ пятнадцати производных пиррола (2-16) и самого пиррола (1) взятого как модельного [9].

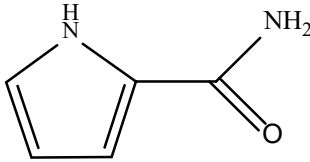
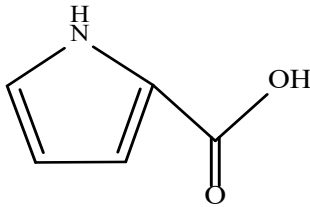
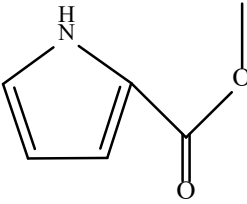

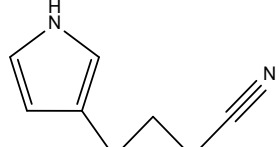
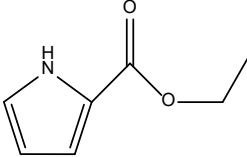
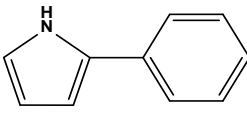


1-16

1: R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=-H; 2: R<sup>1</sup>=-CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=-H; 3: R<sup>1</sup>=-H, R<sup>2</sup>=-CH<sub>3</sub>; 4: R<sup>1</sup>=-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup>=-H; 5: R<sup>1</sup>=-H, R<sup>2</sup>=-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 6: R<sup>1</sup>=-CN, R<sup>2</sup>=-H; 7: R<sup>1</sup>=-H, R<sup>2</sup>=-CN; 8: R<sup>1</sup>=-CHO, R<sup>2</sup>=H; 9: R<sup>1</sup>=-C(O)CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=-H; 10: R<sup>1</sup>=-C(O)NH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup>=-H; 11: R<sup>1</sup>=-COOH, R<sup>2</sup>=-H; 12: R<sup>1</sup>=-C(O)CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=-H; 13: R<sup>1</sup>=(-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CN, R<sup>2</sup>=-H; 14: R<sup>1</sup>=-H, R<sup>2</sup>=(-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CN; 15: R<sup>1</sup>=-C(O)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup>=-H; 16: R<sup>1</sup>=-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup>=-H.

Таблица 1. Масс-спектры некоторых 1,2-замещенных производных пиррола (1-16)

Номер соединения	Формула и название соединения	Масс-спектр, m/z (I <sub>отн</sub> )
1	 Пиррол $\Sigma I = 400$ $W_{MI} = 26$	68(4,5) $M^+$ 67 (100), 66(8), 41(63), 40(54), 39(68), 38(25), 37(17), 28(51), 26(5,5).
2	 2-метилпиррол $\Sigma I = 215$ $W_{MI} = 33$	$M^+$ 81(71), 80(100), 53(11), 52(3), 51(3), 41(2,5), 40(2,5), 39(3), 28(12), 27(5).
3	 3-метилпиррол $\Sigma I = 275$ $W_{MI} = 26,7$	$M^+$ 81(73,5), 80(100), 78(7,5), 53(39,5), 52(15,5), 51(13,5), 50(11), 41(5,5), 40(7).
4	 2-этилпиррол	$M^+$ 95(56,5), 94(11,5), 81(7), 80(100), 53(12), 52(7), 51(4,5), 40(6), 39(7), 38(4,5). $\Sigma I = 220$ , $W_{MI} = 25,7$
5	 3-этилпиррол	$M^+$ 95(53,5), 94(11), 93(4), 81(6), 80(100), 78(5), 67(7), 65(5), 53(21), 41(5). $\Sigma I = 220$ , $W_{MI} = 24,3$
6	 2-цианопиррол	93(6), $M^+$ 92(100), 65(20), 64(10,5), 52(6,5), 41(19), 39(10), 38(13), 37(8,5), 28(10). $\Sigma I = 210$ , $W_{MI} = 50,4$
7	 3-цианопиррол	93(6,5), $M^+$ 92(100), 66(4,5), 65(21,5), 64(12), 63(3,5), 41(16), 38(9,5), 37(6), 28(9). $\Sigma I = 190$ , $W_{MI} = 56,0$
8	 2- карбальдегидпиррол	96 (7), $M^+$ 95 (100), 94 (67,5), 66 (53,5), 41 (6,5), 40 (8), 39 (27), 38 (8,5), 37 (5), 28 (7) $\Sigma I = 310$ , $W_{MI} = 35,6$
9	 2-Ацетилпиррол	110 (6), $M^+$ 109 (75), 95 (6), 94 (100), 67 (6), 66 (53), 43 (11), 40 (8), 39 (31), 38 (8) $\Sigma I = 310$ , $W_{MI} = 26,0$

10	 <p>2-карбалидпиррол</p>	<p>111 (5,5), M<sup>+</sup> 110 (100), 94 (45,5), 93 (28,5), 66 (22), 65 (10,5), 64 (3,5), 54 (4), 44 (11,5), 41 (6)</p> <p><math>\Sigma I = 240, W_{MI} = 44,0</math></p>
11	 <p>2-карбоксилпиррол</p>	<p>M<sup>+</sup> 111 (100), 94 (21,5), 93 (84), 66 (23,5), 65 (34,5), 40 (8), 39 (30,5), 38 (21), 37 (9,5), 28 (19)</p> <p><math>\Sigma I = 355, W_{MI} = 29,0</math></p>
12	 <p>2-метил-карбоксилатпиррол</p>	<p>M<sup>+</sup> 125 (67), 95 (7), 94 (100), 93 (38), 67 (5), 66 (38), 65 (12,5), 40 (6,5), 39 (35,5), 38 (12,5)</p> <p><math>\Sigma I = 330, W_{MI} = 20,3</math></p>
13	 <p>2-цианнопропилпиррол</p>	<p>M<sup>+</sup> 134 (27), 94 (8,5), 93 (9), 92 (11), 81 (8), 80 (100), 53 (13), 39 (7,5), 28 (7,5), 27 (5,5)</p> <p><math>\Sigma I = 200, W_{MI} = 13,5</math></p>
14	 <p>3-цианопропилпиррол</p>	<p>M<sup>+</sup> 134 (28), 94 (7,5), 93 (8,5), 81 (14), 80 (100), 53 (15), 52 (5,5), 39 (7), 28 (7,5), 27 (5,5)</p> <p><math>\Sigma I = 200, W_{MI} = 14,0</math></p>
15	 <p>2-этилкарбоксилатпиррол</p>	<p>M<sup>+</sup> 139 (26), 111 (20), 95 (16), 94 (100), 93 (95), 67 (20), 66 (44), 65 (22), 39 (44), 38 (16)</p> <p><math>\Sigma I = 405, W_{MI} = 6,4</math></p>
16	 <p>2-фенилпиррол</p>	<p>144 (12,5), M<sup>+</sup> 143 (100), 142 (8,5), 117 (9,5), 116 (27), 115 (53,5), 89 (9), 72 (9), 63 (8), 39 (7)</p> <p><math>\Sigma I = 250, W_{MI} = 45,0</math></p>

В таблице 1 представлены десять наиболее интенсивных пиков в масс-спектрах производных пиррола (2-16), в том числе самого пиррола (1). Стабильность МИ к ИЭ ( $W_{MI}$ ) и интенсивность характеристических ионов ( $F_1 - F_5$ ) от полного ионного тока приведены в таблице 2. Как видно из таблицы 1,2, что интенсивность их пиков в масс-спектре во многих

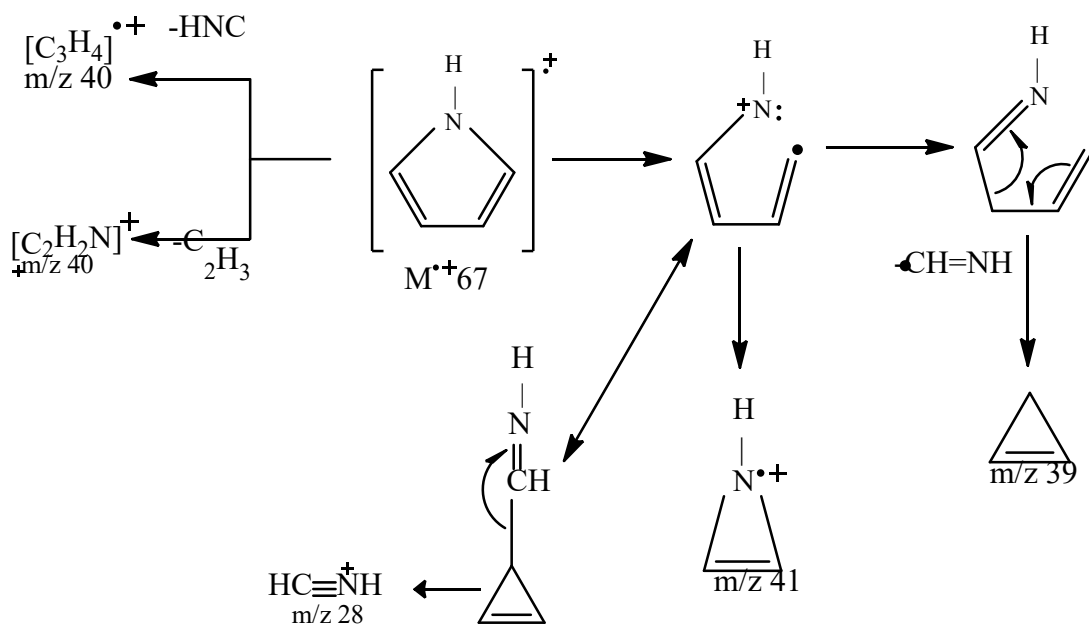
случаях максимальные и варьируются в пределах 26 – 100% ( $I_{\text{отн}}$ ) и стабильность МИ к ИЭ ( $W_{\text{МИ}}$ ) высокие и колеблется в пределах 6,4 – 54% ( $I_{\text{пит}}$ ).

Таблица 2. Стабильность МИ ( $W_{\text{МИ}}$ ) и интенсивность характеристических ионов ( $F_1$ - $F_5$ ) от полного ионного тока при ИЭ пиррола (1) и его некоторых производных (2-16)

Соединение	$W_{\text{МИ}}, \%$	$m/z$ ( $I_{\text{пит}}, \text{в } \%$ )				
		$F_1/F_1^1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	$F_5$
1	26,0	41 (15,75)	40 (13,5)	39 (17,0)	38 (6,25)	28 (12,75)
2	33,0	80 (46,5)	53 (5,1)	39 (1,4)	-	28 (5,6)
3	26,7	80 (36,3)	53 (14,3)	52 (5,6)	51 (5,0) 78 (2,7)	41 (2,0)
4	25,7	80 (45,4)	53 (5,4)	52 (3,2)	51 (2,0)	39 (3,2)
5	24,3	80 (45,4) 94 (5,0)	53 (9,5)	65 (2,2)	78 (2,2)	41 (2,2)
6	50,4	65 (9,5)	64 (5,0)	41 (9,0)	38 (6,2)	28 (4,7)
7	56,0	65 (11,3)	64 (6,3)	41 (8,4)	38 (5,0)	28 (4,7)
8	35,6	94 (22,5)	66 (17,8)	39 (9,0)	38 (2,8)	28 (2,3)
9	26,0	94 (32,2)	66 (17,1)	39 (10,0)	38 (2,5)	43 (3,5)
10	44,0	94 (19,0) 93 (11,8)	66 (9,1)	65 (4,3)	64 (1,4)	44 (4,8)
11	29,0	94 (6,0) 93 (23,6)	66 (6,6)	65 (9,7)	39 (8,6)	38 (5,9)
12	20,3	94 (30,3) 93 (11,5)	66 (11,5)	65 (3,7)	39 (10,7)	38 (3,7)
13	13,5	80 (50,0)	53 (6,5)	39 (3,7)	28 (3,7)	27 (2,7)
14	14,0	80 (50,0)	53 (7,5)	39 (3,5)	28 (3,7)	27 (2,7)
15	6,4	93 (23,4) 94 (24,7)	66 (10,8)	65 (5,4)	39 (10,8)	38 (4,0)
16	45,0	116 (10,8)	115 (21,4)	89 (3,6)	63 (3,2)	39 (2,8)

Масс-спектр самого пиррола [9] содержит самый максимальный пик МИ ( $M^+67$ ) и четыре интенсивных пиков фрагментных ионов  $[C_2H_3N]^+ m/z 41$ ,  $[C_2H_3N]^+ (m/z 40)$ ,  $[C_3H_3]^+ (m/z 39)$  и  $[CH \equiv NH]^+ m/z 28$ .

Механизм образования вышеперечисленных ионов, происходит следующим образом [10-12]:



Введение метильной группы в 2- или 3-положения кольца пиррола (2,3) оказывает существенного влияния на характер масс-спектра: содержат максимальный пик фрагмента  $[\text{M} - \text{H}]^+$ , с  $m/z$  80, обусловленный потерей атома водорода с образованием катиона азафульвена или пиридиния (F1, схема 1); в отличие от пиррола (1) образования МИ, происходит меньшей степени ( $I_{\text{отн}} = 71\%$  для 2 и  $I_{\text{отн}} = 73,5$  для 3, табл.1). Введение этильной группы в качестве заместителя в пиррольное ядро (2- или 3-положения) существенно меняет характер фрагментации. Как и следовало ожидать, основным направлением фрагментации МИ (4,5) является потеря метильного радикала с образованием иона  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$  с  $m/z$  80 с строением катиона азафульвена или пиридиния (схема 1), аналогично метилпирролам (2,3).

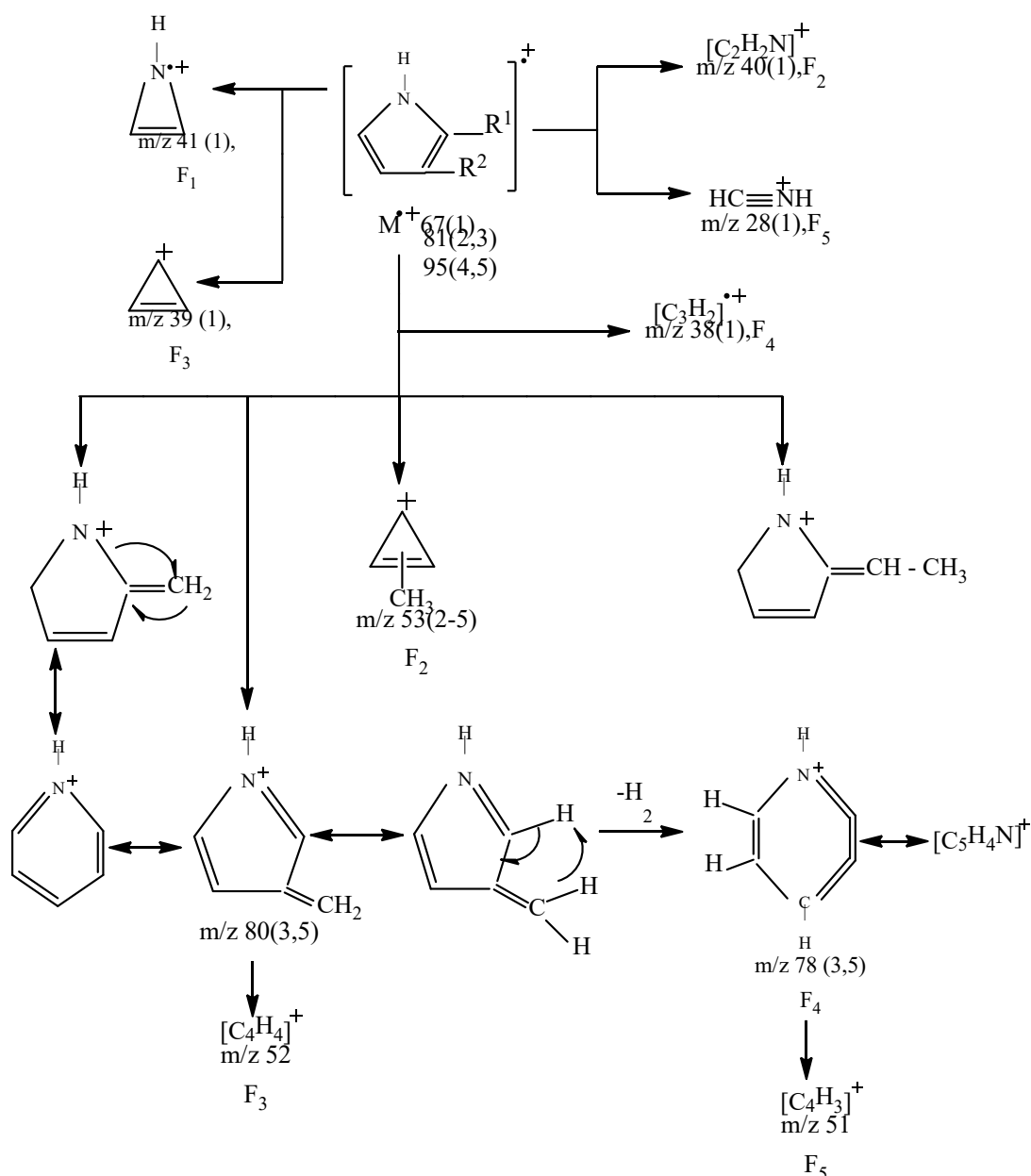
Замена алкильных групп (2 – 5) на цианогрупп (6,7), как и предполагалось, коренным образом меняет характер фрагментации МИ (6,7). Главным направлением реакции распада стабильного МИ ( $M^+92$ ) является выброс молекулы  $\text{HCN}$  ( $m/z$  65; 6,7) согласно схемы 2. По аналогии с метил- или этилпирролами (2 – 5) масс-спектры 2- или 3-цианопропилпирролов (13,14; схема 2) содержат максимальный пик катиона азафульвена или пиридиния  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{CN}]^+$  с  $m/z$  80. Введение карбонила ( $-\text{C}=\text{O}$ ), амида ( $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ ), карбоксила ( $-\text{COOH}$ ), сложноэфирных групп ( $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  и  $-\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ ) в пиррольное ядро (8-12,15) приводит к образованию ацильных ионов ( $\text{R}-\text{C}\equiv\text{O}^+$ ). В случае 2-фенилпиррола (16), сильно стабильный МИ ( $M^+143$ ) под действием ИЭ распадается с выбросами  $\text{HNC}$  и  $\text{H}_2\text{NC}$ .

**2-Метилпиррол (2).** В масс-спектре метилпиррола доминируют два пика – стабильного МИ ( $M^+81$ ) и сильно стабильного иона  $[\text{M}-\text{H}]^+$  с  $m/z$  80, возникновение которого обусловлено потерей атома водорода из метильного заместителя МИ (2) с образованием катиона азафульвена или пиридиния (F1, Схема 1). Далее в масс-спектре (2) имеются заметные пики с  $m/z$  53 и с  $m/z$  28, возникновение которых связано с образованием ионов  $[\text{C}_4\text{H}_5]^+$  и  $\text{HC}\equiv\text{N}^{\bullet+}$  соответственно.

**3-Метилпиррол (3).** Масс-спектр изомера (3) качественно одинаковы с изомером (2), но имеют значительные различия в интенсивности некоторых пиков с  $m/z$ : 53, 52, 51, 41, 40 (Таблица 1). Этот факт можно использовать для масс-спектрометрической идентификации соответствующих изомерных пар.



Схема 1 – Фрагментация МИ пиррола (1) и метил-, этилпирролов (2 – 5)

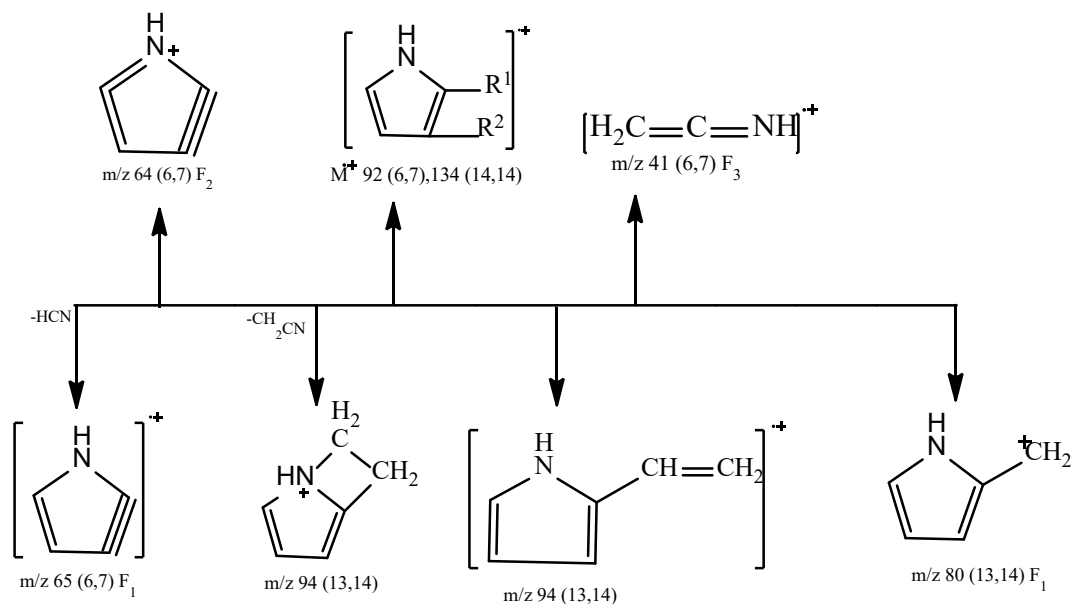


**2-, и 3-этилпирролы (4, 5).** Для двух изомерных этилпирролов (4, 5) характерен выброс метильного радикала (фрагмент F, с  $m/z$  80, Схема 1) с образованием катиона азофульвена или пиридиния, аналогично изомерам метилпирролов (2, 3), пики которых в масс-спектрах самый максимальный (Таблица 1, 2). Принципиальным различием масс-спектров этих соединений (4, 5) является отсутствие пика иона  $F_4$  с  $m/z$  78 в масс-спектре ээтилизомера (4), который отчетливо заметен в спектре 3-этилпиррола (5).

Существование иона  $F_4$  ( $m/z$  78) в масс-спектре 3-этилизомера объясняется вероятно тем, что сильностабильный фрагментный ион  $F_1$  ( $m/z$  80) может потерять молекулу водорода по Схеме 1. Такой распад маловероятен для структуры  $F_1$  ( $m/z$  80), образующийся из МИ 2-этилизомера (4). Следует отметить, что данный фрагмент ( $F_4$ ) с  $m/z$  78 отсутствует и в масс-спектре 3-метилпиррола (3). Это особенность может служить удобным критерием для установления положения алкильных заместителей в пирроле. В отличие от метилпирролов (2, 3) при фрагментации этилпирролов (4, 5), образование фрагментного иона  $[M-H]^+$  с  $m/z$  94 ( $F_2$ , Схема 1, Таблица 1, 2) происходит намного меньшей степени.

**2-, 3-цианопирролы (6, 7).** По аналогии с бензонитрилом ( $C_6H_5CN$ ) [13] пик МИ 2-, и 3-цианопирролов (6,7) является самым максимальным в масс-спектре. В области высоких массовых чисел спектрах цианопирролов (6,7) имеются два значительных пика фрагментных ионов  $F_1$  и  $F_2$  с  $m/z$ : 65, 64 (Таблица 1, 2; Схема 2). Эти ионы образуются за счет элиминирования цианистого водорода и группы атомов  $H_2CN$  из МИ ( $M^+$  92). В отличие от изомера (6) при фрагментации 3-цианопиррола (7) имеет место потеря цианогруппы ( $-CN$ ) с образованием энергетического невыгодного иона с  $m/z$  66 в меньшей степени.

**Схема 2- Фрагментация МИ некоторых цианопроизводных пиррола (6,7,13,14)**



**2-Карбальдегидпиррол (8).** Замена метильного заместителя в структуре 2-метильного пиррола (2) на альдегидную группу ( $-CHO$ ) не вносит неожиданных изменений в картину масс-спектра 2-карбальдегидпиррола (8). Основное направление фрагментации МИ (8) начинается с потери атома водорода и приводит к образованию иона ацила  $F_1$  с  $m/z$  94 (Схема 3). Помимо интенсивного пика фрагментного иона  $F_1$  ( $m/z$  94) в масс-спектре (8) имеется еще два интенсивных пика с  $m/z$  66 иона  $F_2$  и  $m/z$  39 иона  $F_3$ . Следует подчеркнуть, что интенсивный пик иона  $F_2$  ( $m/z$  66) как это ни странно, не наблюдаются в масс-спектрах вышеизложенных производных пиррола (2-6). Образование иона  $F_2$  ( $m/z$  66) происходит за счет выбора альдегидной группы из сильностабильного МИ (8). Ион циклопропенила, содержащего систему из двух  $\pi$ -электронов ( $F_3$ ,  $m/z$  39) возникает при расщеплении пиррольного ядра, далее, в результате отрыва  $HCN$ . Пик этого иона действительно является устойчивым, и интенсивность составляет 27% ( $I_{отн}$ , табл. 1) и 9% от полного ионного тока ( $I_{пит}$ , табл. 2).

**2-Ацетилпиррол (9).** В масс-спектре 2-ацетилпиррола (9) максимальным пиком также является пик фрагментного иона  $F_1$  с  $m/z$  94, обусловленный потерей метильной группы из стабильного МИ ( $M^+$  109). А также остальная часть масс-спектра (за исключением пика

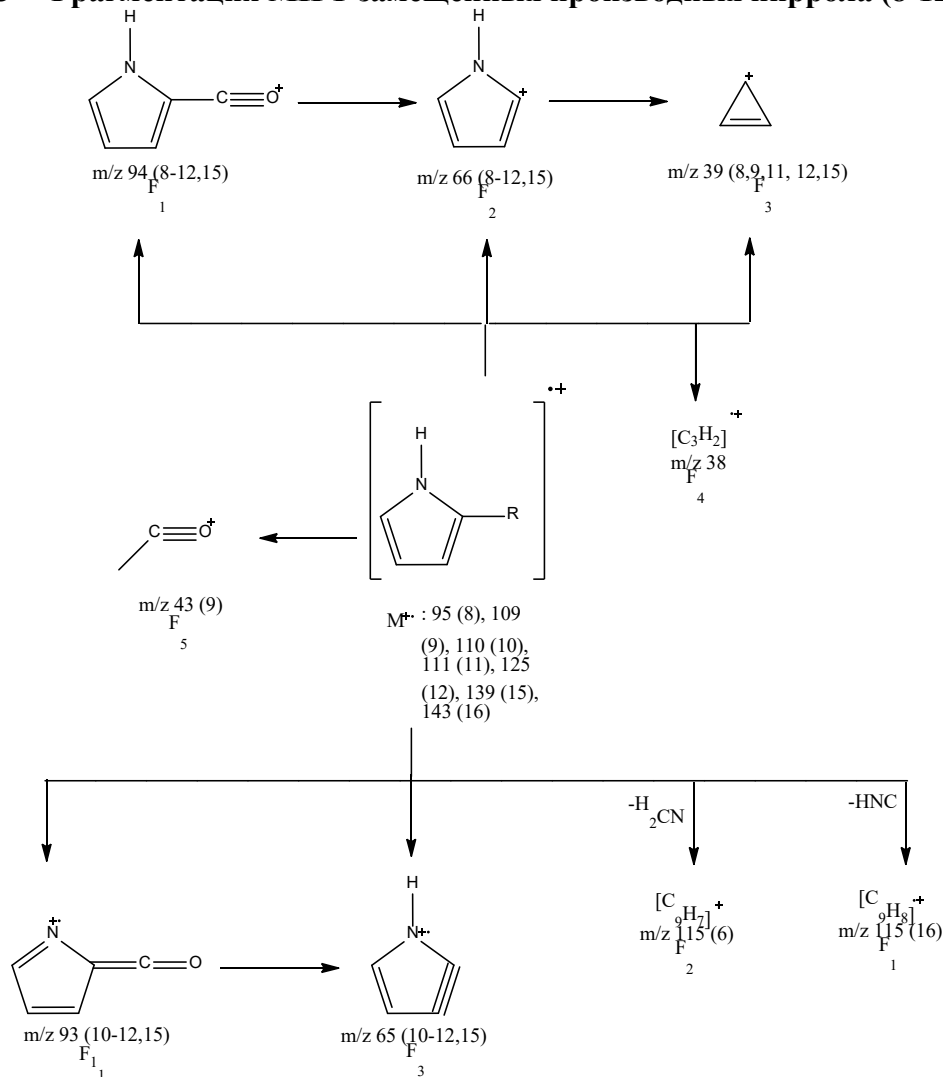
ацильного иона  $\equiv\sigma^+$  (с  $m/z$  43,  $F_4$ , схема 3) аналогичного масс-спектру 2-карбальдегидпиррола (8).

**2-Карбамидпиррол (10).** Замена метильного радикала в составе заместителя 2-ацетиолпиррола (9) на аминогруппу ( $-NH_2$ ) существенно меняет картину масс-спектра. Пик МИ ( $M^+$  110) карбамидпиррола (10) в масс-спектре самый максимальный (табл. 1). Далее сильностабильный МИ ( $W_{MI} = 44\%$ , табл. 2) выбрасывает аминогруппу ( $F_1$ ,  $m/z$  94), затем происходит выброс окиси углерода и образование иона  $F_2$  с  $m/z$  66. В масс-спектре (10) имеется

пик с  $m/z$  93 – второй по интенсивности среди фрагментных пиков (табл. 1), который отвечает иону  $F_1^+$  (табл. 2, схема 3), образованная его связано с выбросом  $\text{NH}_3$  из МИ ( $M^+$  110) в результате перегруппировочного процесса. Ион с  $m/z$  93 ( $F_1^+$ ) имеет структуру катион-радикала карбальдегидпиррола (схема 3) и превращается далее в пиррилевый катион-радикал  $F_3$  с  $m/z$  65 в результате выброса окиси углерода. Следует отметить, что характерным для амидов является образования иона  $^+\text{O}\equiv\text{CNH}_2$  с  $m/z$  44 [14], наблюдается и в масс-спектре 2-карбамидпиррола заметным пиком.

**2-Карбоксилпиррол (11).** Аналогично 2-карбамидпирролу (10) в масс-спектре пирролкарбоновой кислоты (11) наиболее интенсивным пиком является пик МИ ( $M^+$  111) 100% (табл. 1). Основные направления фрагментации пирролкарбоновой кислоты в целом те же, что и 2-карбамидпиррола (10): образование фрагментных ионов  $F_1$  ( $m/z$  94),  $F_2$  ( $m/z$  93),  $F_3$  ( $m/z$  66),  $F_4$  ( $m/z$  65) (табл. 2; схема 3). Наиболее интересным является пик катион-радикала  $F_2$  с  $m/z$  93, который возникает в результате потери молекулы воды, сопровождающейся необычной перегруппировкой. По-видимому, ион с  $m/z$  93 имеет структуру катион-радикал пирролона-2 ( $F_2$ ) и превращается далее в ион пиррилия с  $m/z$  65 ( $F_4$ ) в результате выброса окиси углерода (CO). Однако между масс-спектрами амидо- и карбоксил- пирролов (10, 11) все же существует различие. Например, наличие интенсивного иона циклопропенила ( $F_5$ ,  $m/z$  39) в масс-спектре 2-карбоксилпиррола (11) содержащего систему из двух  $\pi$ -электронов, что придает этому иону устойчивость, свойственную ароматическим соединениям.

### Схема 3 – Фрагментация МИ 1-замещенных производных пиррола (8-12, 15, 16)



**2-Метилкарбоксилатпиррол (12).** В масс-спектре сложного эфира (12) максимальным пиком является пик иона ацила ( $F_1$ ,  $m/z$  94), аналогично 2-ацетилпирролу (9), причем остальная часть масс-спектра (12), также идентична масс-спектру 2-ацетилпирролу (9) (за исключением пика с  $m/z$  65,  $F_4$ ).

**2-, 3- цианопропилпирролы (13, 14).** В масс-спектрах изомерных цианопропилпирролов (13, 14) максимальными пиками являются катион азофульвена или пиридиния ( $F_1$ ,  $m/z$  80), аналогично алкилпирролам (2-5). В области высоких массовых чисел имеются пики с  $m/z$ : 94, 93, 92 и 81 (табл. 1), которые отвечают фрагментам:  $[M-CH_2CN]^+$ ,  $[M-CH_3CN]^+$ ,  $[M-CH_4CN]^+$  и  $[M-C_2H_5CN]^+$ . 2-, 3- цианопропилпирролы различаются коренным образом от 2-, 3- цианпирролов (6, 7) по характеру распада по ИЭ. Цианпирролы (6, 7) обладают очень стабильными МИ ( $W_{MI} = 50,4-56,0\%$ , табл. 2), распад, которых происходит с трудом путем выброса HCN и  $H_2CN$  (схема 2). Пирролы (13, 14) гораздо менее устойчивы ( $W_{MI} = 13,5$  и  $14,0\%$ ) и их МИ ( $M^+ 134$ ) легко распадаются радикалами  $-CH_2CH_2CN$  с образованием катиона пиридиния  $F_1$  с  $m/z$  80 (схема 2).

**2-Этилкарбоксилатпиррол (15).** Масс-спектр его (15) очень сходен со спектром 2-метилкарбоксилатпирролом (12), за исключением того стабильность МИ ( $W_{MI} = 6,4\%$ , табл. 2) намного меньше и появление нового направления распада МИ (элиминирования молекулы этена). Таким образом, малостабильный МИ ( $M^+ 139$ ) реакции распада которых под ИЭ обусловлены четырьмя направлениями: первый вызван разрывом O – C связи (выброс  $C_2H_4$ ) образование катион-радикала пирроловат кислоты ( $F_1$ ,  $m/z$  111); второй связано с элиминированием эптокси группы с образованием главного характеристического фрагментного иона  $F_2$   $m/z$  94 (пик которого самый максимальный); третьей обусловлен выбросом молекул этанола с образованием иона пиррилона  $F_3$   $m/z$  93 – второй по интенсивности ( $I_{отн} = 95\%$ , таблица 1.)

Наконец четвертый- выброс заместителя целиком и образование стабилизированного за счет резонанса катиона пиррилия ( $F_4$ ,  $m/z$  66).

### 2- Фенилпиррил (16)

Введение фенильную группу в положения 2 молекулы пиррола (1) приводит к появлению МИ ( $M$  143) 2- фенилпиррола (16) пик которого самый максимальный в масс-спектре, аналогичного пирролу (1, Таблица 1) и обуславливает два основных пути фрагментации: потеря частицы HCN с образованием катион-радикала  $F_1$ ,  $m/z$  116 интенсивным пиком ( $I_{отн} = 27\%$ ) и выброс группы атомов с образованием фрагментного иона  $F_2$ ,  $m/z$  115, пик которого второй по интенсивности- 52,5%.

В масс-спектре 2- фенилпиррилла (16) имеется еще заметные пики иона  $[M-H]^+ m/z 142$  и  $[M-C_2H_2]^+ m/z 117$  (Таблица 1)

На основании анализа особенности поведения пятнадцати производных пиррола в условиях масс-спектрометрии ионизации электронами оказалось возможным вывести ряд электрических правил, позволяющих провести корреляции структуры соединения с его фрагментации:

1. Интенсивность пика молекулярных ионов максимальный (100%) в том случае, когда с пиррольным кольцом связаны электроноакцепторные заместители:  $-C \equiv N$  (-I,-M),  $-CHO$  (-I,-M),  $-COOH$  (-I,-M),  $-C(O)NH_2$  (-I,-M) и  $-C_6H_5$  (-I,+M), в том числе МИ самого пиррола.

2. Максимальный пик в масс-спектрах 2-,3-метил и 2-,3-этилпирролах обусловлен разрывом – связи, т.е с образованием ионов  $[M-H]^+$  ( $m/z 80$ ) и  $[M-CH_3]^+$  ( $m/z 80$ ) с интенсивностью  $I_{отн} = 100\%$ .

3. Пик иона с  $m/z 94$  максимальный т.е  $I_{отн} = 100\%$  в том случае, когда с пиррольным ядром соединены ацетилом, метилкарбоксилатом или этилкарбоксилатом в положении  $C_2$  пиррола.

4. Пик иона с  $m/z 94$  имеет разную величину (21,5+67,5%) – пиррольное ядро соединенные с карбальдегидной, амидной или карбоксильными группами в положении  $C_2$ .

Таким образом стабильности молекулярных и фрагментных ионов в основном будет определять действительные направление фрагментации и сделанные на основании полученных данных выводы могут быть использованы при установлении строения более сложных соединений, содержащих пиррольные ядра.

### Список литературы

1. Жумагалиев С.Ж., Сагинаев А.Т., Абилхайров А.И., Сериков Т.М. Масс-спектры и особенности фрагментации некоторых 2-замещенных Тиофенов // Известия НАН РК, сер. хим. технол. -2015, № 3.- С.17-26.
2. Сагинаев А.Т., Абилхайров А.И., Жумагалиев С.Ж. Масс-спектры и особенности фрагментации некоторых *N,N*- диалкил-2-тиофенилацетамидов Известия НАН РК,серия химия и технологии -2015, № 4.- С.44-50.
3. Жумагалиев С.Ж., Иманбеков К.И., Кенесбеков А.К., Байбатыров Г.Д. Масс-спектрометрическое поведение некоторых 2-замещенных тиофенов. // Химический Журнал Казахстана.-2016. № 1.- С.355-363.
4. Бектенов Н.А., Жумагалиев С.Ж., Байдуллаева А.К., Садыков К.А. Сравнительный анализ масс-спектров некоторых алкилзамещенных-2-тиофенилэтанов. // Химический Журнал Казахстана.- 2017. № 1.- С.93-100.
5. Parker J.K., Hassell G.M.E., Mottram D.S., Guy R.C.E Sensory and instrumental analyses of volatiles generated during the extrusion cooking of oat flours J.Agric. Food Chem., 2000. -48, p-3497-3506
6. Bredie W.L.P, Mottram D.S., Guy R.C.E. Effect of temperature and pH on the generation of flavor volatiles in extrusion cooking of wheat flour J.Agric. Food Chem., 2002. -50, p-1118-1125
7. Pino J.A., Marbot R., Fuentes V., Characterization of volatiles in Bullock heart (*Annona reticulata* L.) fruit cultivars from Cuba. J.Agric. Food Chem., 2003. -51., p-3836-3839
8. Siegmund B., Murkovic M., Changes in chemical composition of pumpkin seeds during the roasting process for production of pumpkin seed oil (Part 2: volatile compounds) J.Agric. Food Chem., 2004. -84., p-367-374
9. NISTMS Search. 2012. V.2.2
10. Будзикевич Г., Джерасси К., Уильямс Д. Интерпретация масс-спектров органических соединений.-Издание «Мир».- М., 1966. – Р.325
11. Porter Q. N., Baldes I. Mass Spectrometry of Heterocyclic compounds. N.Y. Wiley-Interscience, - 1971. - Р.563
12. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И., Масс-спектрометрия органических соединений. М: Химия,-1986.- Р.312
13. Лебедев А.Т., Масс-спектрометрия в органической химии. Москва: Техносфера, 2015.- Р.704
14. Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И., Проштаков Н.С. Основы масс-спектрометрия органических соединений. - М: МАИК «Наука / Интерпериодика», 20017.- Р.286

## **INFLUENCE OF THE NATURE OF TITANIUM DIOXIDE ON THE CATALYTIC PROPERTIES OF VANADIUM OXIDE CATALYSTS FOR 4-METHYLPYRIDINE OXIDATION**

**T.P. Mikhailovskaya<sup>1</sup>, A.M. Kenzheeva<sup>2</sup>, O.K. Yugay<sup>1</sup>, K.A. Kadirbekov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*JSC "Institute of Chemical Sciences named after. A.B. Bekturov, Almaty, Kazakhstan*

<sup>2</sup>*Kazakh National Pedagogical University named after Abay, Almaty, Kazakhstan*

Heterogeneous catalysts and processes using them underlay modern technologies for the processing of hydrocarbon raw materials in the chemical industry. Catalysts and catalytic technologies comply with the principles of "green chemistry"[1], as they make it possible to reduce the reaction time, increase its selectivity, increase the yield of the desired product, and increase the efficiency of the process.

One of the promising alternative methods for obtaining new catalysts and activating existing ones can be mechanochemical treatment (MCT) of solids [2]. Using the methods of mechanochemistry in the technology of catalysts, it is possible to synthesize components for their preparation under milder conditions; additional ingredients, which can lead to a decrease in the quality of finished catalysts, are not required. This method is environmentally friendly.

Nicotinic and isonicotinic acid are biologically active substances and are widely used in medicine. Thus, drugs based on isonicotinic acid have been developed for the prevention and treatment of tuberculosis - tubazid, ftivazid and saluzide. The work on the synthesis of these acids by vapor-phase catalytic oxidation of 3- and 4-methylpyridines [3] are carried out in the laboratory of petroleum chemistry and petrochemical synthesis of the Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov. Currently, studies are underway to obtain new catalytic systems based on vanadium pentoxide for the synthesis of isonicotinic acid.

We synthesized V-Ti-Zr-O catalysts containing titanium dioxide of various nature: TiO<sub>2</sub>-rutile and TiO<sub>2</sub>-anatase. Some samples of the catalyst with the same molar ratio were prepared using TiO<sub>2</sub>-anatase, which were processed mechanochemically on a Fritsch Pulverisette 6 planetary mill. Scanning electron microscopy - electron microscope JSM 6610 LV, JEOL, Japan was used to determine the particle size of the ground samples.

The particle sizes of commercial TiO<sub>2</sub> of rutile modification are in a wide range - from 2 to 50 μm, the samples are very heterogeneous in dispersed composition, the surface of the oxide particles is undeveloped. According to the conducted microscopic studies, the particle size of TiO<sub>2</sub>-anatase varies in the range (from 0.1 μm to 0.242 μm). A sample of TiO<sub>2</sub> subjected to treatment in a planetary mill for 10 minutes almost does not differ from the initial titanium dioxide in terms of particle size (0.104-0.276 μm). Larger agglomerated particles are also present. Titanium dioxide, which was ground for a longer time (1 hour) has smaller particles (0.069, 0.08, 0.098 microns, which corresponds to 69, 80, 98 nm) and they are also collected in larger formations. Electron micrographs showed that the treatment of titanium dioxide in a planetary mill for an hour reduces the particle size of the initial oxide.

The prepared samples of catalysts were tested in the vapor-phase oxidation of 4-methylpyridine under conditions without water supply and with 110 moles of water supplied to the reaction zone. It was found that the catalyst containing titanium dioxide-anatase showed a higher activity in the oxidation of 4-methylpyridine. The conversion of the starting material under anhydrous conditions at a temperature of 290°C was 84%, the yield of isonicotinic acid was 34.5%. Under conditions with water supply, the conversion of 4-methylpyridine on all samples prepared from TiO<sub>2</sub>-anatase and subjected to MCT reached 90-94%, the yield of isonicotinic acid at a temperature of 290-310 °C was 57.0-71.2%.

The obtained results show that the nature of one of the components of V-Ti-Zr catalysts - titanium dioxide - affects the catalytic properties of the prepared catalysts.

*The work was carried out under the program of targeted financing of scientific research by the CS MES RK for 2021-2023 under the project BR10965255.*

### **References**

1. L. Kustov, I. Beletskaya (2010). Catalysis is the most important tool of "green chemistry". *Advances in Chemistry*, 79(6), 493-515. [https://www.uspkhim.ru/php/getFT.phtml?jrnid=rc&paperid=4137&year\\_id=2010](https://www.uspkhim.ru/php/getFT.phtml?jrnid=rc&paperid=4137&year_id=2010)
2. S. Halameida, V. Zazhigalov (2003). Mechanochemical modification of V-containing catalysts. *Catalysis and petrochemistry*, 11, 85-97. [http://dspace.nbu.gov.ua/bitstream/handle/123456789/4002/2003\\_11\\_085-097.pdf?sequence=1](http://dspace.nbu.gov.ua/bitstream/handle/123456789/4002/2003_11_085-097.pdf?sequence=1)
3. P. Vorobyov, T. Mikhailovskaya, L. Saurambaeva, O. Yugai, A. Serebryanskaya, N. Chukhno, R. Kurmakyzy (2015). Pyridinecarboxylic acids: properties, applications, methods of preparation. Almaty: IP Bekitaeva, 254.

## МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА И ЕГО ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

А.П. Серебрянская\*, К.А. Кадирбеков

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

(\*Corresponding author: srbr-anna@mail.ru)

Наноразмерные материалы обладают многими уникальными свойствами. Это относится и к оксидам металлов, которые используются в синтезе оксидных катализаторов.

Известно, что каталитические свойства катализаторов зависят от размеров частиц, удельной поверхности и пористой структуры.

Повышение эффективности катализатора путем подбора компонентов катализатора с необходимой размерностью частиц для увеличения выхода целевых продуктов сделает процесс синтеза более экологически чистым и высокопроизводительным.

Существуют несколько методов синтеза нанокристаллических порошков. Это такие методы как: газофазный синтез, плазмохимический синтез, осаждение из коллоидных растворов, метод термического разложения и механохимический (также называемый механосинтезом).

Механохимический метод синтеза наноструктурных материалов по сравнению с другими методами более доступен, удобен, технологичен и не менее перспективен. Он основан на обработке порошков в мельницах с высокой энергонапряженностью, позволяющей достичь высоких степеней их диспергирования вплоть до наноразмеров.

Целью первого этапа работы было получение навыков экспериментального подхода в приготовлении компонентов катализатора механохимическим методом.

Для работы взяты товарные оксид алюминия и молибденовая кислота, которые по отдельности измельчали на планетарной мельнице. Продолжительность измельчения составляла 2 часа. На их основе приготовлен катализатор для синтеза этил-трет-бутилового эфира.

Основным экспериментальным подходом к измерению пористой структуры, а именно объема пор твердых дисперсных материалов и распределение их по размеру является метод низкотемпературной сорбции паров азота на поверхности раздела твердое тело/газ.

Физические характеристики и пористую структуру приготовленного катализатора определяли на анализаторе удельной поверхности фирмы "Quantachrome Instruments", производства США.

В таблице приведены данные распределения пор по размерам в приготовленном катализаторе.

Таблица 1. Распределение пор по размерам, рассчитанных по методу ВЈН

Радиус пор, Å	Объем пор, E-03 мл/г	Площадь пор, E+01 м <sup>2</sup> /г
13.6997	8.0525	1.1756
12.4356	6.5608	1.0552
11.3210	6.3560	1.1229
10.2341	6.4547	1.2614
9.1170	6.6962	1.4690
8.0209	6.7003	1.6707

Полученный катализатор имеет следующие параметры: удельную поверхность 70.6664 м<sup>2</sup>/г, площадь поверхности 72.0798 м<sup>2</sup>, а средний размер радиуса пор, рассчитанный по методу ВЈН равен 1.06954 нм.

Таким образом, применив механохимическую обработку исходных веществ получен катализатор с пористой структурой, который имеет на своей поверхности поры радиусом в диапазоне 8.0-13.7 Å, что соответствует 0.8-1.37 нм.



## ПРИНЦИПЫ «ЗЕЛеноЙ ХИМИИ» В СИНТЕЗЕ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

О.К. Югай\*, Т.П. Михайловская, К.А. Кадирбеков

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

(\*Corresponding author: yu.ok@mail.ru)

Индустриализация производства ведет к увеличению экологических проблем, таких как загрязнение окружающей среды, глобальное потепление и др. В 90-х годах прошлого века пришло осознание того, что воздействие человека на окружающий мир может быть губительно и необратимо, поэтому необходимо обратить внимание на минимизацию ущерба. Anastas, Warner и Armor [1] сформулировали 12 принципов «зеленой химии» – принципиально нового научного подхода к решению экологических проблем путем использования чистых и эффективных методов синтеза и альтернативных безопасных технологий, которые минимизируют промежуточные стадии, связанные с дополнительным использованием реагентов и образованием дополнительных отходов. Катализ – это одно из важнейших направлений Катализ позволяет более эффективно использовать сырье и добиваться высокой селективности образования целевых продуктов.

Синтез никотиновой кислоты прямым каталитическим окислением  $\beta$ -пиколина является ярким примером использования на практике принципов «зеленой химии» [2].

Никотиновая кислота и ее амид являются физиологически активными веществами и находят широкое применение как в медицине (витамин РР), так и в сельском хозяйстве. Никотиновая кислота – стимулятор роста растений, витамина добавка к кормам.

Традиционные методы синтеза никотиновой кислоты основаны на жидкофазном окислении  $\beta$ -пиколина или 2-метил-5-этилпиридина разбавленной азотной кислотой, оксидами хрома, кобальта, бихроматом или перманганатом, а также жидкофазным каталитическим окислением 3-метилпиридина кислородом воздуха.

В Институте химических наук им. А.Б. Бектурова разработан принципиально новый двухстадийный способ получения никотиновой кислоты каталитическим окислительным аммонолизом  $\beta$ -пиколина или 2-метил-5-этилпиридина (1 стадия – синтез 3-цианпиридина, 2 стадия – гидролиз последнего до никотиновой кислоты).

Данные способы являются активными и селективными, но не отвечают принципам «зеленой химии», вследствие опасности и токсичности отходов производства.

Поэтому большое внимание оказывается высокоэффективному производству никотиновой кислоты прямым каталитическим окислением  $\beta$ -пиколин [3]. В процессе используется кислород воздуха, отработанный катализатор не надо выделять из реакционной жидкости.

Основная роль в данном процессе принадлежит катализатору. В парофазном окислении  $\beta$ -пиколина или 2-метил-5-этилпиридина в основном применяются оксиднованадиевые катализаторы, модифицированные оксидами переходных металлов. Нами был разработаны и исследованы оксиднованадиевые катализаторы, модифицированные оксидами титана и олова. Парофазное окисление  $\beta$ -пиколина проводили при широком варьировании параметров процесса: диапазон температур от 230 °С до 310 °С, мольное соотношение реагентов  $\beta$ -пиколин: $O_2:H_2O = 1:7,5-20:85-150$ . Было установлено, что данные катализаторы являются достаточно активными и селективными в парофазном окислении  $\beta$ -пиколина. Так, при температуре 270 и мольном соотношении  $\beta$ -пиколин: $O_2:H_2O = 1:20:100$  селективность образования никотиновой кислоты составляла более 90 % при конверсии 85 %.

*Работа выполнена по Программе «Инновационные материалы полифункционального назначения на основе природного сырья и техногенных отходов» (BR10965255, 2021-2023 гг.)*

### Список литературы

1. Anastas, P.T., Warner, J.C. (1998) Green chemistry: theory and practice. New York: Oxford University Press, 135.
2. Chuck R. (2005). Technology development in nicotinate production. *Applied Catalysis A: General*, 280, 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.029>
3. Сембаев Д.Х., Ивановская Т.П. (2007) Технология никотиновой кислоты. *Химический журнал Казахстана*, 16(Спец.выпуск), 191–201.

## СИНТЕЗ МОРФОЛИН СОДЕРЖАЩИХ ДИТИОКАРБАМАТОВ И ИХ ТИОАНГИДРИДОВ

М.С. Муканова<sup>1,2,\*</sup>, И.Н. Ануарбекова<sup>1</sup>, Е.С. Сычева<sup>1</sup>, Д.Б. Маркина<sup>1,2</sup>, Э.С. Ержан<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Республика Казахстан, Алматы, Институт химических наук им. А.Б. Бектурова,

<sup>2</sup>Республика Казахстан, Алматы, Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби,

(\*Corresponding author: chem\_mukan@mail.ru)

На протяжении последних двух десятилетий возобновился интерес исследователей к классу органических соединений, содержащих в своей структуре дитиокарбаминовую группу. Ранее в лаборатории химии физиологически активных соединений были начаты исследования в области синтеза различных гетероциклических, ациклических и ароматических дитиокарбаминовых производных с целью создания новых биологически и поверхностно активных соединений, в том числе высокоэффективных средств защиты растений для повышения урожайности, корнеобразования, приживаемости и стрессоустойчивости сельскохозяйственных зерновых, технических, декоративных и других культур.

В течение последнего десятилетия в лаборатории был создан ряд препаратов с дитиокарбаминовой структурой, обладающих ростстимулирующей, побего- и корнеобразующей активностью [1-4]. Ранее, разработаны перспективные флотореагенты, среди которых пенообразователь - дециловый эфир морфолилдитиокарбаминовой кислоты (М-15) и собиратели - динатриевая соль N-октил-N,N-бис(2-ксантогенатэтил)-амин (АНИ-13) и N-(гептил)-N-(2-гидроксиэтил)амино-2-этилксантогенат натрия (АНИ-19) [5-7]. В настоящее время ведется активный поиск гербицидных, фунгицидных и антибактериальных препаратов среди синтезируемых в лаборатории многочисленных гетероциклических, ациклических и ароматических дитиокарбаминовых соединений.

Повышенный интерес к дитиокарбаматам обусловлен их разнообразной биологической активностью и способностью солей дитиокарбаматов к комплексообразованию с переходными металлами. Соответственно, широкий спектр биологической активности дитиокарбаминовых соединений обусловлен и природой аминной компоненты, на основе которых синтезируют исходные дитиокарбаматы. Большинство дитиокарбаминовых производных нашло применение в медицине, сельском хозяйстве, химической технологии и обогащении полезных ископаемых. Известны дитиокарбаматы, обладающие ростстимулирующей, цитотоксической, противораковой, противогрибковой, противоопухолевой, противотуберкулезной и противомикробной активностью. Комплексные соединения дитиокарбаматов с металлами также проявляют широкий спектр биологических свойств. Среди них авторами представлены комплексы, обладающие антиоксидантной, антибактериальной, противогрибковой и другой активностью [8-12]. Следует отметить простоту синтеза дитиокарбаматов, разработаны одnoreакторные трех- и четырехкомпонентные синтезы дитиокарбаминовых производных.

Синтез дитиокарбаматов и их производных является перспективным направлением в химии биологически активных соединений и открывает широкие возможности для исследований. С целью синтеза новых дитиокарбаминовых тиоангидридов нами разработаны условия ацилирования 3-морфолиноэтил- и 3-морфолинопропилдитиокарбаматов натрия.

Синтез исходных 3-морфолиноэтил- и 3-морфолинопропилдитиокарбаматов натрия осуществляли по ранее разработанной методике, взаимодействием эквимольных количеств соответствующих аминов с сероуглеродом в присутствии щелочи в среде этилового спирта при комнатной температуре с соответствующими выходами 97 и 96 % (рисунок 1). Состав и структура дитиокарбаматов натрия установлены с помощью данных элементного анализа и ИК-спектроскопии. В ИК-спектре в области 3299 см<sup>-1</sup> присутствует полоса поглощения валентных колебаний NH группы. Полосы поглощения в области 2964, 2918, 1241-1448 см<sup>-1</sup> относятся к валентным колебаниям CH<sub>2</sub> групп. Валентным колебаниям C=S группы отвечает поглощение в

области 1027 см<sup>-1</sup>. В области 816 см<sup>-1</sup> проявляется полоса поглощения C-S связи.

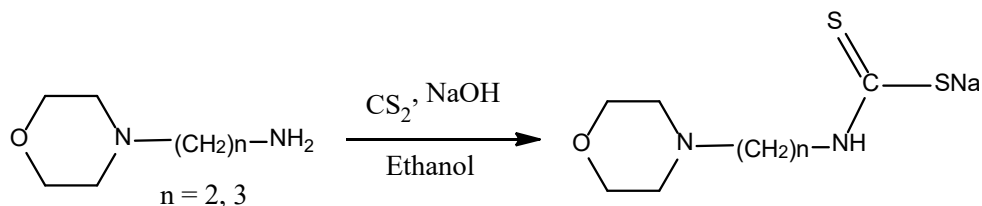


Рисунок 1 – Синтез 3-морфолиноэтил- и 3-морфолинопропилдителиокарбаматов натрия

Синтез тиоангидридов на основе 3-морфолиноэтил- и 3-морфолинопропилдителиокарбаматов натрия проводили путем ацилирования дителиокарбаматов соответствующими хлорангидридами в среде ацетона или хлороформа. В результате синтезирован ряд новых морфолинсодержащих тиоангидридов с выходами 48 – 97% (рисунок 2).

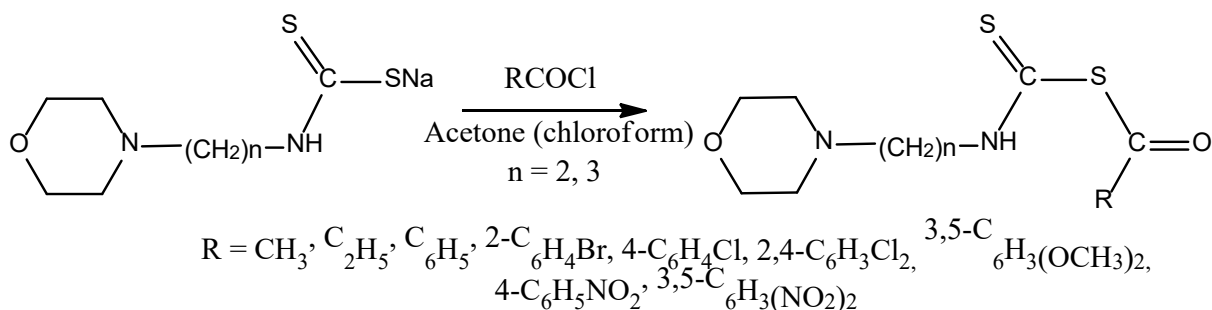


Рисунок 2 – Синтез тиоангидридов на основе 3-морфолиноэтил- и 3-морфолинопропилдителиокарбаматов натрия

Состав и индивидуальность синтезированных тиоангидридов подтверждены данными элементного анализа и ТСХ. Структура синтезированных соединений установлена на основании данных ИК-спектроскопии и спектров ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.

В ИК-спектрах тиоангидридов присутствует полоса поглощения валентных колебаний C=S группы в области 1011 – 1145 см<sup>-1</sup>. В области 622 – 759 см<sup>-1</sup> наблюдаются валентные колебания C-S связи. Присутствие в ИК спектрах интенсивной полосы поглощения C=O группы в области 1638 – 1735 см<sup>-1</sup> свидетельствует об образовании тиоангидридов.

Среди синтезированных морфолинсодержащих тиоангидридов выявлены препараты, обладающие ростстимулирующей и побегообразующей активностью [13,14]. Так, 3-морфолинопропилкарбамотиоэвовый пропионовый тиоангидрид в концентрации 0,01% активизирует длину проростков семян пшеницы до 5,1 см и увеличивает всхожесть их побегов до 88 %. 3-Морфолинопропилкарбамотиоэвовый бензойный тиоангидрид в концентрации 0,01% показал высокую побегообразующую способность, длина побегов при черенковании спиреи Вангутта составляет в среднем 3,91 см по сравнению с известными препаратами корневин (2,58см) и КН-2 (3,59см). При этом средний процент укорененных черенков составил 44%.

Таким образом, исследуемое в лаборатории химии физиологически активных соединений, направление в области создания различных гетероциклических, ациклических и ароматических дителиокарбаминовых производных и поиска среди них биологически активных веществ с ростстимулирующей, побего- и корнеобразующей, гербицидной, фунгицидной и антибактериальной активностью является перспективным и актуальным.

Работа выполнена в рамках программы целевого финансирования КН МОН РК № BR10965255 «Инновационные материалы полифункционального назначения на основе природного сырья и техногенных отходов».

### Список литературы

1. Sycheva Ye.S., Mukanova M.S., Mukanova G.S., Sarsenbaeva G.B. (2021) Growth stimulating activity of new plant growth regulators. Вестник КазНУ. Серия Биологическая. Experimental Biology., 89 (4). 34-41. DOI: <https://doi.org/10.26577/eb.2021.v89.i4.04>
2. Патент на полезную модель РК № 3938. Комплекс включения проп-2-инилморфолиндитиокар-бамата с  $\beta$ -циклодекстрином в качестве стимулятора корнеобразования / Муканова М.С., Сычева Е.С., Ержанов К.Б., Муканова Г.С. / Оpubл. 03.05.2019г., БИ. № 18.
3. Патент на полезную модель РК № 4775. Применение 2-(пиридин-3-ил)пиперидин-1-карбодитиоата натрия в качестве стимулятора роста растений / Муканова М.С., Сычева Е.С., Ержанов К.Б., Сарсенбаева Г.Б., Мухамадиев Н.С. / Оpubл. 19.06.2020г., БИ. № 24.
4. Патент на полезную модель РК № 5095. 3,4-Диметоксибензойный 1Н-1,2,4-триазол-1-карботиоевый тиоангидрид, обладающий ростстимулирующей активностью / Сычева Е.С., Муканова М.С., Сарсенбаева Г.Б., Мухамадиев Н.С. / опубл. 09.10.2020г., БИ № 40.
5. Инновационный патент РК № 26587. Дециловый эфир морфолиндитиокарбаминовой кислоты, обладающий пенообразующей способностью / Муканова М.С., Ержанов К.Б., Тусупбаев Н.К., Ержанова Ж.А., Муханова А.А. / Оpubл. 25.12.2012г., БИ № 12.
6. Инновационный патент РК № 26888. Динатриевая соль N-октил-N,N-бис(2-ксантогенатэтил)-амина, обладающий флотационной активностью при обогащении сульфидных руд // Ержанов К.Б., Акимбаева Н.О., Ануарбекова И.Н., Тусупбаев Н.К., Ержанова Ж.А., Муханова А.А. / Оpubл. 15.05.2013г., БИ № 5.
7. Иннов. патент № 28114. N-(гептил)-N-(2-гидроксиэтил)амино-2-этилксантогенат натрий, обладающий флотационной активностью при обогащении сульфидных руд / Ержанов К.Б., Акимбаева Н.О., Ануарбекова И.Н., Тусупбаев Н.К., Ержанова Ж.А., Муханова А.А. / Оpubл. 17.02.2014., БИ № 2.
8. Wei M.X., Zhang J., Ma F.L., Li M., Yu J. Y., Luo W., Li X. Q. (2018) Synthesis and Biological Activities of Dithiocarbamates Containing 2(5H)-Furanone-Piperazine, Eur. J. Med. Chem., 155: 165–170. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.05.056>.
9. Yu Jia-Ying Li Xue-Qiang, Wei Meng-Xue (2019) Synthesis and biological activities of artemisinin-piperazine-dithiocarbamate derivatives, Eur. J. of Med. Chem., 169: 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.02.071>.
10. Singh M., Garg A., Sidhu A. et al. (2013) Synthesis of quarternary ammonium salts with dithiocarbamate moiety and their antifungal activities against Helminthosporium oryzae, J Chem Sci., 125: 567–573. <https://doi.org/10.1007/s12039-013-0394-x>.
11. Horita Y., Takii T., Kuroishi R., Chiba T., Ogawa K., Kremer L., Sato Y., Hasegawa T., Onozaki K. (2011) Synthesis and evaluation of anti-tubercular activity of new dithiocarbamate sugar derivatives, Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters, 21 (3): 899-903. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2010.12.084>.
12. Gölcü, A. (2006). Transition Metal Complexes of Propranolol Dithiocarbamate: Synthesis, Characterization, Analytical Properties and Biological Activity. Transition Met Chem 31, 405–412. <https://doi.org/10.1007/s11243-006-0009-1>.
13. Патент на полезную модель РК № 4778. 3-Морфолинопропилкарбамотиоевый пропиононовый тиоангидрид, обладающий ростстимулирующей активностью / Муканова М.С., Ануарбекова И. Н., Сычева Е.С., Сарсенбаева Г.Б., Мухамадиев Н.С. / Оpubл. 09.10.2020г., БИ № 40.
14. Патент на полезную модель РК № 5094. 3-Морфолинопропилкарбамотиоевый бензойный тиоангидрид в качестве стимулятора побегообразования / Муканова М.С., Ануарбекова И. Н., Муканова Г.С. / Оpubл. 09.10.2020г., БИ № 40.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОМОТИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ДОБАВКИ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ К БИНАРНОЙ V-Ti-ОКСИДНОЙ СИСТЕМЕ В РЕАКЦИИ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ $\gamma$ -ПИКОЛИНА

А.М. Кенжеева, Т.П. Михайловская, А.Ж. Абюров, К.А. Кадирбеков

Казахский национальный педагогический университет имени Абая, г. Алматы, Казахстан

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

(\*Corresponding author: fishka\_jan@mail.ru)

**Введение.** В основе получения важных противотуберкулезных препаратов лежат процессы окислительной переработки метилпиридинов [1]. Промышленное их производство было связано с выделением метилпиридинов из легких пиридиновых оснований в виде смеси «метилольных производных» и окислением ее азотной кислотой до изоникотиновой кислоты. Последнюю в дальнейшем конденсируют с гидразином (до «тубазида»), а затем еще и с ванилином (до «фтивазида»). «Тубазид» (изониазид) является широко используемым противотуберкулезным препаратом.

Разработка гетерогенно-каталитических процессов окисления  $\gamma$ -пиколина изоникотиновую кислоту позволит создать новые, более эффективные, экологически чистые и безопасные методы получения вышеупомянутых противотуберкулезных препаратов [2].

Промышленный метод синтеза изониазида, разработанный ВНИХФИ в 1951 году и реализованный на ПО «Акрихин», включал 4 стадии: окисление  $\gamma$ -пиколина или его триметилольного производного марганцевокислым калием или азотной кислотой в изоникотиновую кислоту, получение хлоргидрата хлорангидрида изоникотиновой кислоты и, затем, без выделения его, хлоргидрата этилового эфира изоникотиновой кислоты, взаимодействие последнего с гидразин-гидратом и получение целевого гидразида изоникотиновой кислоты [3]. К недостаткам этого метода относятся многостадийность, использование в качестве окислителя дорогостоящего перманганата калия или азотной кислоты, образующей взрывоопасные вещества и вызывающей коррозию аппаратуры, а также ядовитого хлористого тионила на промежуточной стадии получения изониазида.

Более экономичным и перспективным является способ получения изониазида на основе изоникотиновой кислоты, получаемой каталитическим окислением  $\gamma$ -пиколина [4].

Исходя из представлений об изучаемых процессах как многостадийных, синтезируются многокомпонентные модифицированные оксиднованадиевые катализаторы, характеризующиеся широким набором активных центров различной природы. Научная новизна работ по синтезу оксиднованадиевых катализаторов окисления метилароматических соединений в альдегиды и карбоновые кислоты состоит в использовании нового подхода, который заключается в направленном воздействии на нуклеофильные свойства активных форм кислорода поверхности катализатора путем подбора промоторов [5].

Ранее было установлено, что модифицирование пентоксида ванадия добавкой диоксида титана приводит не только к повышению механической прочности и термической устойчивости катализатора, но и к увеличению его активности в парциальном окислении  $\beta$ - и  $\gamma$ -пиколинов [6]. В задачу данной работы входило изучение промотирующего действия добавки оксида циркония (IV) к бинарной V-Ti-оксидной системе с получением трехкомпонентных катализаторов.

**Экспериментальная часть.** В работе использовали высушенный и перегнанный  $\gamma$ -пиколинс т. кип. 141 °/695 мм,  $d_4^{20}=0,9547$ ,  $n_D^{20}=1,5058$ . Приведенные характеристики соответствовали справочным данным.

В качестве исходных компонентов катализаторов были использованы пентоксид ванадия и оксиды титана, циркония с маркой «ч.д.а.». Исходные оксиды в молярном соотношении 1:4:8 растирали в фарфоровой ступке до образования однородной шихты, которые затем прессовали в таблетки диаметром 15 мм и толщиной 3-4 мм и прокаливали при температуре 650 °С в

течение 3 часов в токе воздуха. После охлаждения таблетки дробили в зерна величиной 3-5 мм.

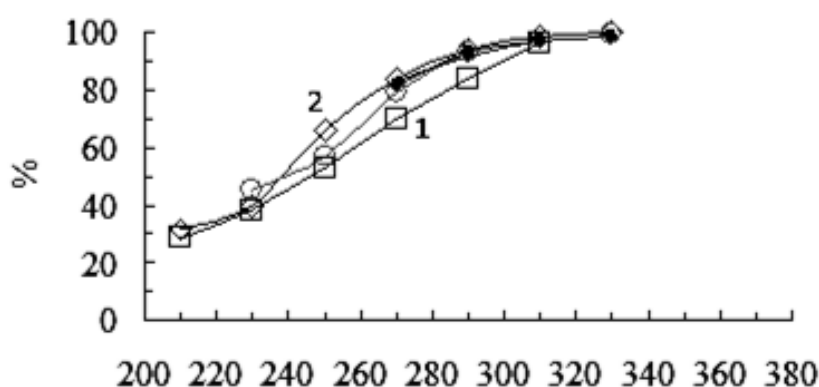
Исследование парофазного окисления  $\gamma$ -пиколина проводили на лабораторной проточной установке. В реакционную трубку из нержавеющей стали марки 1X18H10T с внутренним диаметром 20 мм и длиной 1000 мм загружали 100 мл катализатора в виде гранул размером 3–5 мм. Продукты реакции улавливали в скрубберах типа эрлифта, орошаемых водой. Пиридинкарбоновые кислоты определяли титрованием раствором щелочи с известным титром.

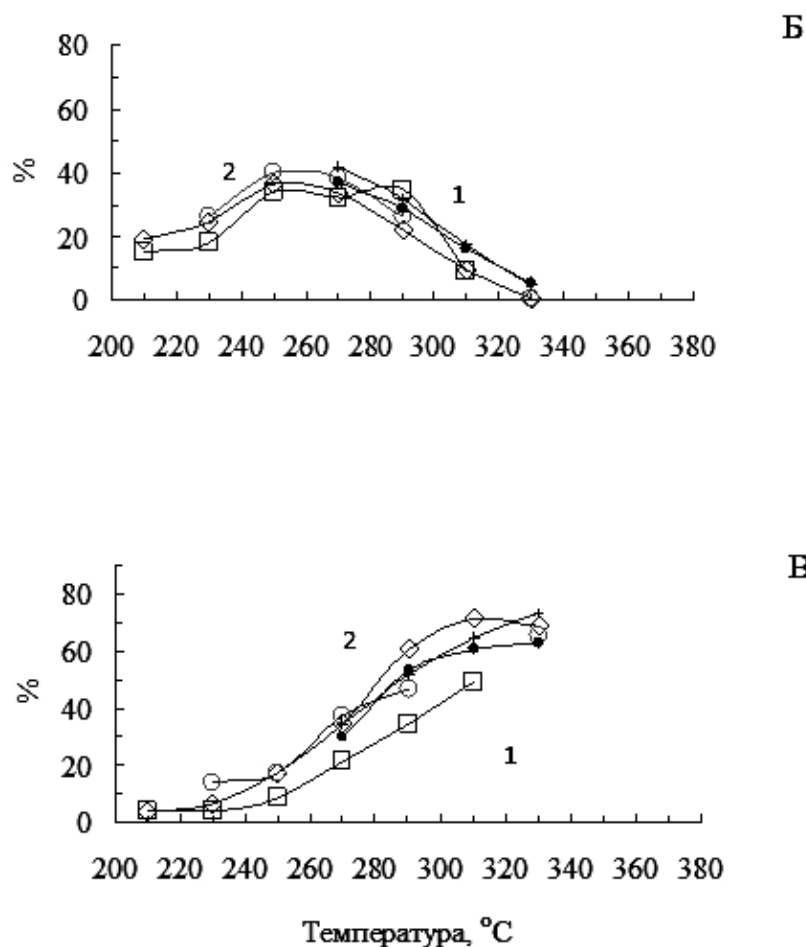
Хроматографический анализ продуктов окисления проводили на хроматографе «Цвет-106» с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали аргон. Стеклянная колонка длиной 1000 мм и диаметром 4 мм заполнена неподвижной жидкой фазой 25 % ПЭГА + 2 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на носителе ИНЗ-600. Температура термостата колонки – 125 °С, испарителя – 200 °С. Давление газа-носителя аргона – 4,0 кгс/см<sup>2</sup>, воздуха – 2,4 кгс/см<sup>2</sup>.

Продукты глубокого окисления анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Колонки из нержавеющей стали имели длину 3,5 м и внутренний диаметр 3 мм. Адсорбентом для определения СО служил активированный уголь марки АГ-5 (0,25–0,50 мм), для  $\text{CO}_2$  – полисорб-1 (0,16–0,20 мм). Температура термостата колонок 40 °С.

**Результаты.** Зависимость выхода продуктов окисления  $\gamma$ -пиколина от температуры на ванадийоксидных катализаторах, промотированных добавками  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , представлена на рисунке. Видно, что при молярном соотношении  $\gamma$ -пиколин: $\text{O}_2$ : $\text{H}_2\text{O}$ =1:14:110 и времени контакта 0,74с активность гетерогенного катализатора состава  $\text{V}_2\text{O}_5$ : $\text{TiO}_2$ : $\text{ZrO}_2$ =1:4:8 была достаточно высокой. При температуре 210 °С более 80 % исходного алкилпиридина вступало в реакцию. С повышением температуры до 330 °С конверсия  $\gamma$ -пиколина возрастала до 95-98%.

Модифицирование бинарной системы  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{TiO}_2$  добавкой диоксида циркония приводит к увеличению конверсии  $\gamma$ -пиколина, уменьшению выхода промежуточного пиридин-4-карбальдегида, очевидно, в результате увеличения скорости его превращения в изоникотиновую кислоту. В результате промотирования значительно увеличивается выход кислоты на тройном  $\text{V}_2\text{O}_5$ : $\text{TiO}_2$ : $\text{ZrO}_2$  катализаторе, а его максимум смещается в область более низких температур. Все это свидетельствует о наличии синергического эффекта в результате одновременного добавления диоксидов титана и циркония к пентоксиду ванадия.





Мольное отношение  $\gamma$ -пиколин:O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1)1:14:0; 2)1:14:110,0.

А – конверсия  $\gamma$ -пиколина, Б – выход пиридин-4-альдегида,

В – выход изоникотиновой кислоты.

Рисунок 1. Окисление  $\gamma$ -пиколина на тройном катализаторе V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : TiO<sub>2</sub> : ZrO<sub>2</sub> при различных температурах процесса

**Выводы.** Таким образом, промотирование пентоксида ванадия добавками TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> приводит к улучшению каталитического действия V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в окислении  $\gamma$ -пиколина. Различие в фазовом составе каталитических систем V-Ti-O и V-Ti-Zr-O влияет на их активность и селективность и отражается на воздействии воды на окислительные превращения  $\gamma$ -пиколина.

Трехкомпонентный V-Ti-Zr-оксидный контакт превосходит бинарный V-Ti-оксидный катализатор по своей каталитической активности в окислении  $\gamma$ -пиколина, что проявляется в увеличении конверсии исходного соединения, выхода изоникотиновой кислоты и снижении оптимальной температуры ее образования.

Вода может увеличивать или уменьшать окислительную способность катализатора в зависимости от его фазового и химического состава. При окислении  $\gamma$ -пиколина на модифицированных оксидованадиевых катализаторах добавки воды увеличивают выход изоникотиновой кислоты.

Степень увеличения избирательности образования изоникотиновой кислоты зависит от количества введенной воды и природы модифицирующей добавки в катализаторе.



### **Список литературы**

1. Марголис Л.Я. Окисление углеводов на гетерогенных катализаторах. – М.: Химия, 1977. – 328 с.
2. Vorobiov P.B., Saurambaeva L.I., Mikhailovskaya T.P. Oxidation of 3- and 4-methylpyridines on modified vanadium oxide catalysts // Russian Journal of General Chemistry. – 2013. – Vol. 83, N 5. – P. 972-978. .
3. Суворов Б.В., Кагарлицкий А.Д., Афанасьева Т.А. Парофазное окисление некоторых 4-алкилпиридинов на плавном ванадиевотитановом катализаторе // Изв. АН КазССР. Сер.хим. – 1974. – № 1. – С. 51-55.
4. Воробьев П.Б., Курмакызы Р., Сембаев Д.Х. Окисление и окислительный аммонолиз 4-пиколина на катализаторе из пентоксида ванадия // Хим. журн. Казахстана. – 2010. – № 1. – С. 40-46.
5. Михайловская Т.П., Югай О.К., Чухно Н.И., Воробьев П.Б. Окисление 4-метилпиридина на бинарных V-Ti-O-катализаторах // Хим. журн. Казахстана. – 2012. – № 1. – С. 63-69.
6. Михайловская Т.П. Оксидный ванадийтитановый катализатор частичного окисления 4-метилпиридина в изоникотиновую кислоту // Хим. журн. Казахстана. – 2011. – № 2. – С. 101-108.

## СИНТЕЗ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ЦИРКОНИЯ И НИОБИЯ КАТАЛИЗАТОРА $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{Cr}_2\text{O}_3$

А.А. Тажиева\*, С.С. Жолдыбаев, К.А. Кадирбеков

*Satbayev University, г. Алматы, Казахстан*

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

*(\*Corresponding author: ryspaevaakyl@gmail.com)*

На основе оксида железа разработан катализатор дегидрирования, который содержит калий в качестве промотора, оксид хрома в качестве стабилизатора и оксид РЗМ (Zr, Nb) в качестве модифицирующих добавок. Исследована активность и селективность разработанных катализаторов в синтезе стирола при температурах 550-650°C в инертной среде. Установлено, что добавление оксида циркония и ниобия снижает общую активность базового катализатора, но при этом подавляет образование побочных продуктов в виде бензола и толуола.

**Ключевые слова:** катализатор, дегидрирование, модификатор, этилбензол, стирол, селективность.

Стирол является основным источником сырья для производства пластмасс и каучуков синтетического происхождения. Полистирол и полистирольные пластики широко используются в машиностроении, электро- и радиотехнике, промышленности средства связи, строительство и др [1].

Мировое потребление стирола составляет 33 млн. тонна 2018 год, причем лидирующее положение по выпуску стирола в мире занимают страны Средней Азии (56%), остальные производители: Северная Америка (15%), Ближний Восток (12%), Европа (15%), Южная Америка (2%) [2]. Приведенные данные свидетельствуют о том, что на мировом рынке стирол и полистирольные пластики являются важнейшими крупнотоннажными синтетическими продуктами производства.

Известны многие способы получения стирола в промышленных целях. Из применяемых методов можно отметить процесс получения стирола из толуола и этилена, способ совместного получения стирола, этилбензола и бензола, взаимодействия бензола с этиленом, дегидромеризацию толуола, дегидратацию метилбензольного спирта в присутствии катализаторов и др. [3]. Несмотря на широкую изученность процесса получения стирола, в промышленных масштабах остается актуальным процесс дегидрирования этилбензола в присутствии катализаторов с последующим получением стирола. Дегидрирование с образованием стирола протекает по следующей реакции [4]:



Процесс протекает в газовой фазе при температуре 580-630°C на катализаторе, основным компонентом чаще всего выступает оксид железа, промотированный соединениями щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов [4]. Важной чертой процессов термокаталитического дегидрирования является их обратимость и эндотермичность. Для благоприятного их протекания необходимы высокие температуры и разбавление реакционной массы паром. Катализатор требует регенерации (выжигания кокса воздухом) через каждые 1-2 месяца работы, общий срок службы катализатора 1-2 года. Описанные недостатки процесса дегидрирования этилбензола определяют необходимость разработки эффективных катализаторов, способных работать более длительное время без регенерации и технологии получения стирола со сниженной себестоимостью, которые позволят наладить в Казахстане процессы глубокой переработки ароматических соединений (бензол, п-ксилол, этилбензол), производство которых налажены в Атырауском нефтеперерабатывающем заводе в 2017 году.

Основными зарубежными производителями катализаторов дегидрирования этилбензола являются ОАО «Каучук» (г.Стерлитамак), ОАО «НИИ Ярсинтез» (г.Ярославль), ОАО «Нижнекамскнефтехим» [5], «Shell», «SudChemie», «BASF» и др [6].

Обзор литературной базы показал, что каталитическая система дегидрирования является многокомпонентной системой, однако на сегодняшний день нет единого состояния проблемы, где выявлен основной активный компонент, превосходящий известные аналоги по селективности на рынке.

В данной работе в качестве каталитической системы исследованы многокомпонентные системы, где базовыми компонентами являются оксид железа  $Fe_2O_3$ , оксид хрома  $Cr_2O_3$  и оксид калия  $K_2O$ , а оксид циркония  $ZrO_2$  и оксид ниобия  $Nb_2O_5$  являются модифицирующими добавками. Количество модифицирующих оксидов в каталитической системе составляло 5%.

### Экспериментальная часть

Исследования катализаторов дегидрирования этилбензола проводилась на лабораторной установке с реактором проточного типа на неподвижном слое катализатора в газовой среде в присутствии азота (рисунок 1).

Процесс дегидрирования этилбензола в стирол проводился на трех катализаторах при различных температурах процесса. Приготовлены и исследованы следующие каталитические системы 85%  $Fe_2O_3$  – 10%  $K_2O$  – 5%  $Cr_2O_3$ (далее, катализатор К-1); 80%  $Fe_2O_3$  – 10%  $K_2O$  – 5%  $Cr_2O_3$  – 5%  $ZrO_2$ (далее, катализатор К-2)и 80%  $Fe_2O_3$  – 10%  $K_2O$  – 5%  $Cr_2O_3$  – 5%  $Nb_2O_5$ (далее, катализатор К-3).Температура изменялась от 550 до 650°C. Скорость подачи этилбензола составляла 1,53 г/час, скорость подачи азота 12,4 г/час, объем катализатора 0,01 л.

Контроль за составом исходного этилбензола и продуктов осуществлялся методом газовой хроматографии на приборе «Agilent 6980N Network Gas Chromatograph». Регистрация сигналов осуществлялась на масс-селективном детекторе этого же производителя марки «5975C inertMSD».

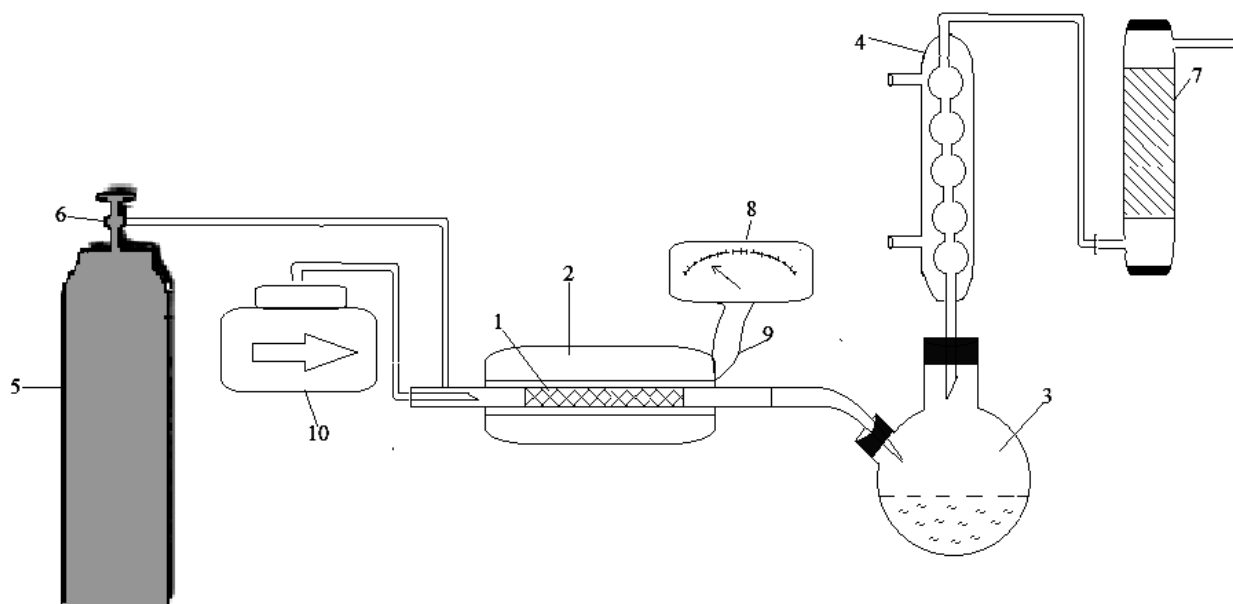


Рисунок 1 – Схема установки дегидрирования

1 – проточный реактор, 2 – печь, подогреватель, 3 – приемник, 4 – холодильник, 5 – баллон с азотом, 6 – редуктор, 7 – вывод  $H_2$ , 8 – вольтметр, 9 – термопара, 10 – система дозированной подачи реагентов

**Результаты и их обсуждение.** В рисунке 2 представлены сведения о изменениях выхода стирола от температуры при проведении экспериментов по дегидрированию этилбензола на приготовленных многокомпонентных катализаторах. Из рисунка 2 видно, что высокий выход стирола наблюдается при применении базового катализатора К-1, достигающий 64,7%, при температуре 600°C.

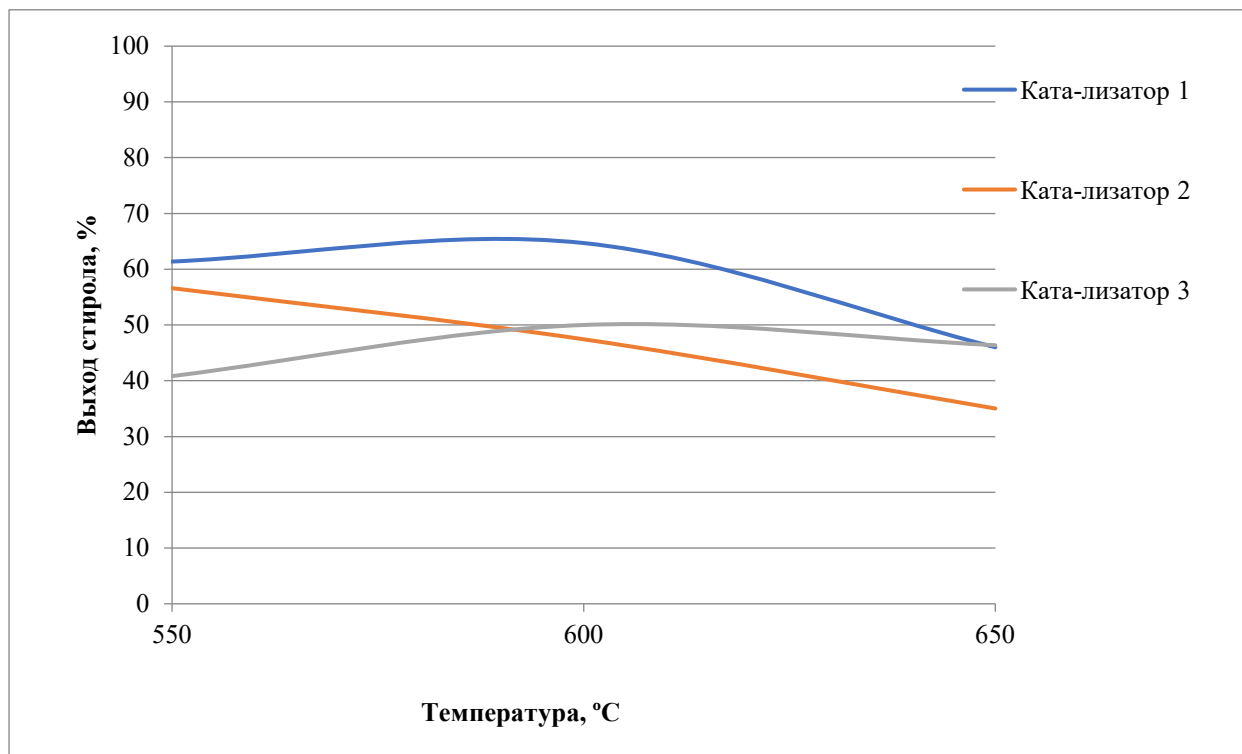


Рисунок 2 – Зависимость изменения выхода стирола от температуры реакции в присутствии катализаторов К-1, К-2 и К-3

При добавлении в базовый катализатор оксида циркония (катализатор К-2) выход стирола заметно уменьшается с повышением температуры. Высокий выход стирола достигается при 550°C, равный 56,6%.

В случае модифицирования базового катализатора с добавками оксида ниобия (катализатор К-3) высокий выход стирола наблюдается при температуре 600°C, который равен 50%.

Наряду с основной реакцией при дегидрировании этилбензола протекают побочные реакции, продуктами которых являются бензол и толуол [7]. На рисунке 3 схематично показаны зависимости выхода побочных продуктов при дегидрировании этилбензола в стирол в зависимости от температуры реакции.

Наименьший выход бензола и толуола отмечается при использовании катализатора К-3 при температуре 550°C. На графиках отмечается закономерность: с повышением температуры реакции увеличивается выход нежелательных продуктов реакции. При температуре реакции 650°C катализатор К-3 дает наивысший выход бензола и толуола, по сравнению с остальными каталитическими системами. Можно сделать вывод, что на всех трех составах катализатора при температуре 550°C протекает реакция с наименьшим выходом побочных продуктов, не превышающий 10%.

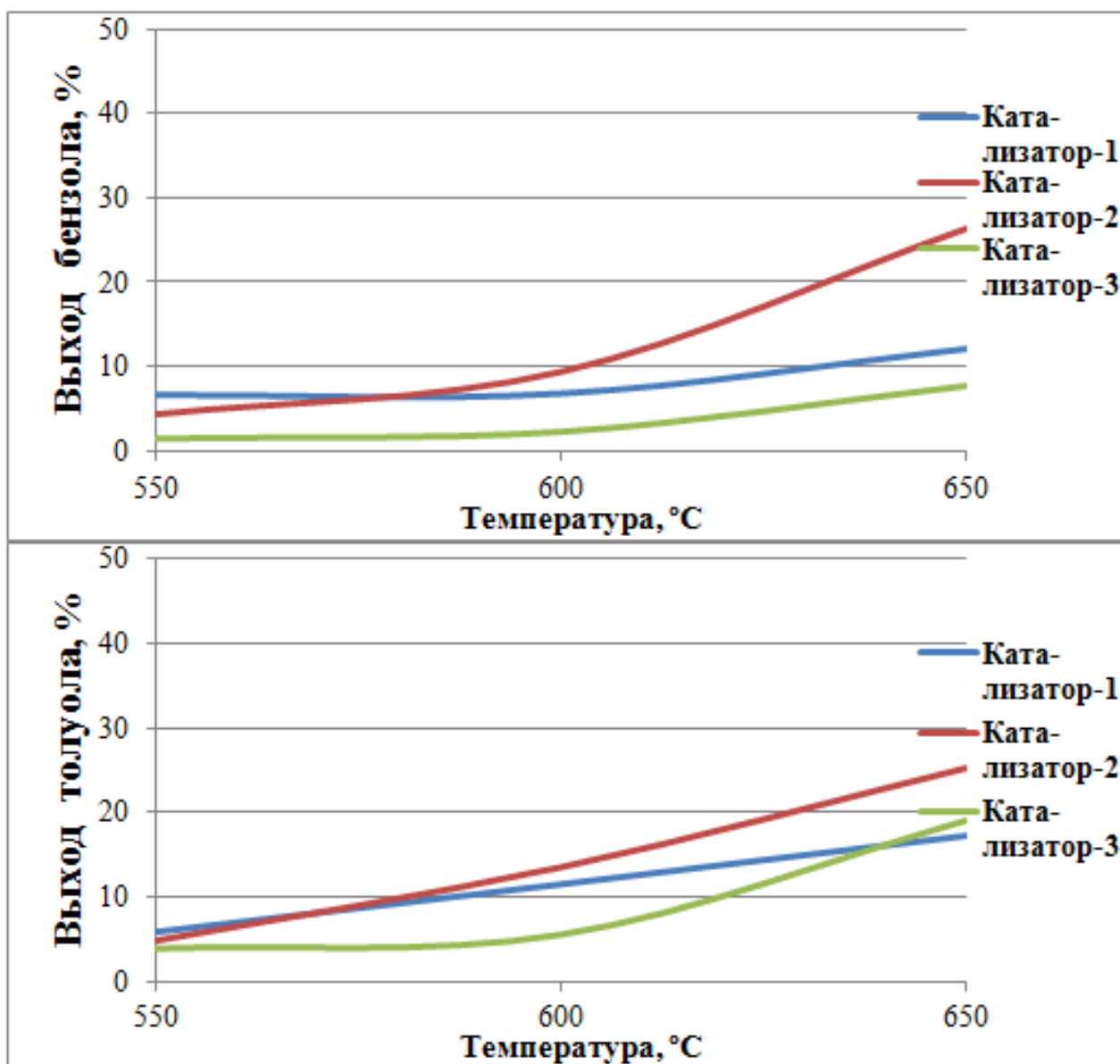


Рисунок 3 – Выходы побочных продуктов в присутствии катализаторов К-1, К-2 и К-3 при температуре 550-650°C

Как следует из рисунка – 4, конверсия этилбензола достигает своих максимальных значений (92,9 – 96,1%) при температуре реакции 650°C, последнее достигается на катализаторе К-1. При этой температуре оксиды церия и ниобия в составе каталитической системы ведут себя идентично по отношению к конверсии исходного вещества.

Конверсия этилбензола у катализаторов этой серии при рабочей температуре 550°C меньше, чем при температурах 600-650°C, причем их селективность при этой же температуре значительно выше, чем при остальных случаях. Максимальная селективность по стиролу отмечается при использовании каталитической системы с соединением оксида церия, равная 95,4% (550°C).

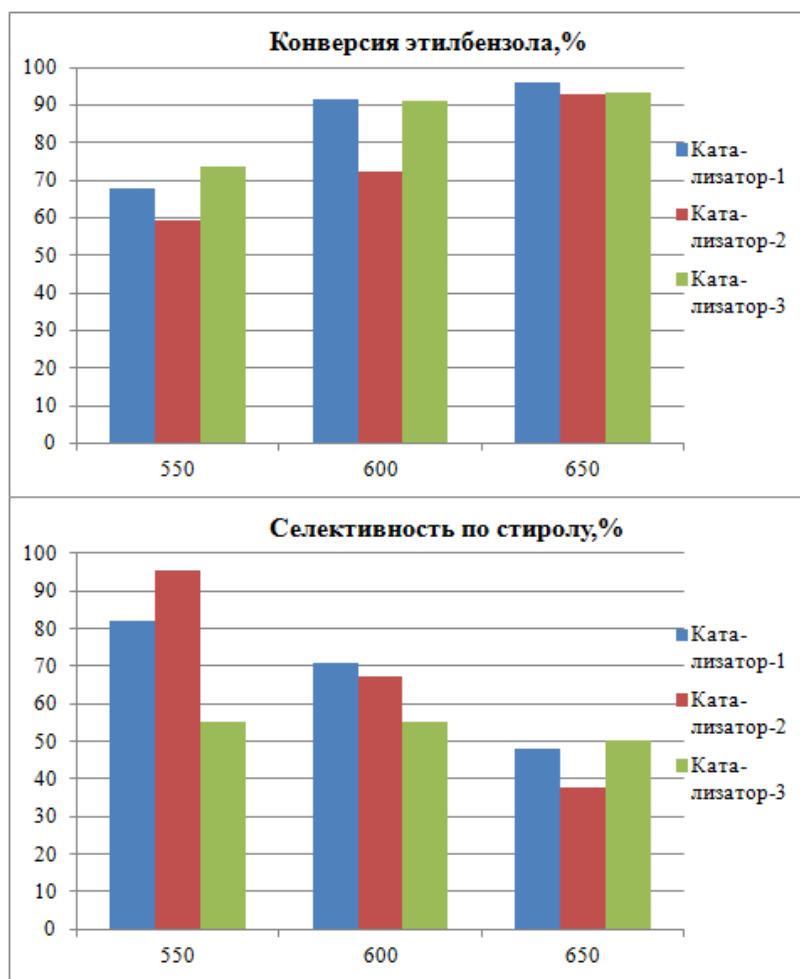


Рисунок 4 – Показатели эффективности катализаторов К-1, К-2 и К-3 при температурах 550-650°C в реакциях дегидрирования этилбензола

**Выводы.** Исследована активность и селективность многокомпонентных катализаторов в синтезе стирола при температурах 550-650°C в инертной среде. Установлено, что добавление оксида циркония и ниобия снижает общую активность базового катализатора на основе оксида железа, но при этом подавляет образование побочных продуктов в виде бензола и толуола. Показано, что оксид ниобия сильнее остальных компонентов промотирует образование стирола.

#### Список литературы

1. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. – Москва. «Наука», 2003 г. – 556 с.
2. АО «Пластик». Рынок полистирольных пластиков: факторы влияния и перспективы развития. – Москва, 2020 г.
3. Филимонова О.Н. Переработка и применение кубовых остатков ректификации стирола // Успехи современного естествознания. – 2010. – № 2. – С. 115-117;
4. Скарченко В.К. Дегидрирование углеводородов. – Киев, Наукова думка, 1981. – 317 с.
5. Котельников Г.Р., Качалов Д.В. Производство и эксплуатация катализаторов нефтехимии. Состояние вопроса и проблемы. // Кинетика и катализ. - 2001. - Т. 42. - № 5. - 790-798.
6. Newman R. Styrene catalyst developments // Hydrocarbon Engineering. - 2004. - 9. - № 11. - P. 47, 48, 50.
7. Хангок Й., Гардом Д., Кун-Сабо Т. Каталитическое дегидрирование этилбензола // Тез. докл. 7 нефтехим. Симпоз.-Киев, 15-20 окт. 1990.-С.133. РЖХим 91 4Н94

## **ПОДХОДЫ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ОТХОДОВ**

**К.А. Кадирбеков**

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

Зеленая химия является одним из наиболее перспективных и востребованных направлений химической науки, технологий и промышленности. К зеленой химии можно отнести любое усовершенствование химических процессов, которое снижает или полностью уничтожает вредную экологическую нагрузку на окружающую среду. Зеленая химия эффективно использует сырье, устраняет Отходы и избегают использования токсичных и/или опасных реагентов и растворителей при производстве и применении химических продуктов [1-3].

Исходя из подходов зеленой химии, одним из перспективных направлений в решении глобальной проблемы рационального использования углеводородного сырья является расширение сырьевой базы промышленного производства низших и высших олефинов за счет внедрения в практику новых процессов и катализаторов переработки остаточного углеводородного сырья: мазутов, технических парафинов, а также попутных нефтяных газов в высшие и низшие олефины.

Разработка новых катализаторов для нефтепереработки и нефтехимических процессов требует проведения большого объема исследовательских работ, направленных на изучение сложных каталитических систем в зависимости от свойств их отдельных составляющих, фазового состава, структуры и т.д.; на определение факторов, влияющих на активность, селективность и каталитическую стабильность изучаемых катализаторов.

В лаборатории химии нефти и нефтехимического синтеза АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова» в течение ряда лет разрабатываются эффективные катализаторы с использованием природного цеолита для процессов переработки технического парафина и попутного нефтяного газа [4-10]. Проведены исследования по установлению закономерностей формирования сложных каталитических систем в зависимости от природы модифицирующей кислоты (неорганической, органической и гетерополикислоты), а также модификатора - металла на активность, селективность и стабильность каталитических систем при синтезе различных олефинов из смеси алканов. Высшие  $\alpha$ -олефины являются исходным сырьем для многочисленных нефтехимических синтезов [11,12]. Основными потребителями легких олефинов являются производства полиэтилена, полипропилена, оксоспиртов, гликолей, спиртов, эфиров, винилхлорида, акрилонитрила, алкилбензолов, бутадиена, каучуков и многие другие вещества, без которых не может обойтись экономика любой страны [11].

В качестве объекта исследования нами изучен природный цеолит Шанканайского месторождения (Казахстан), основным пороодообразующим минералом которых является клиноптилолит, доля которого в породе колеблется с 40 до 84% мас. [5]. В данном сообщении представлены исследование кислотных свойств, установление текстурных и морфологических изменений на поверхности клиноптилолита при модифицировании его различными по природе кислотами или их сочетанием. Выявлено, что минеральные кислоты уносят с поверхности природного цеолита ионы щелочных и щелочно-земельных металлов; органические кислоты, образующие с ионами железа растворимые комплексные соединения, в основном уносят ионы железа, катализирующие процесс образования углерода из углеводородов; а дополнительное модифицирование цеолита гетерополикислотой приводит к глубокому разрыхлению ее поверхности [6, 8].

Известно, что цеолиты, являясь твердыми кислотами, выступают основными катализаторами процессов крекинга углеводородов [13]. Более сильные кислотные участки, чем цеолиты имеют гетерополикислоты (ГПК) [14]. Кислотность твердой ГПК близка к кислотности суперкислот. Это определяет перспективы их использования в качестве

кислотных гомогенных и гетерогенных катализаторов [15]. Наибольшее значение для катализа составляет ГПК 12 рядов. Хорошо изучены ГПК вольфрамового ряда  $PW_{12}$ -ГПК ( $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ ) или ряда молибдена  $PMo_{12}$ -ГПК ( $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ ). Например, в анионе Кеггина  $H_3PW_{12}O_{40}$  атом вольфрама расположен в центре октаэдра кислорода. Атом фосфора окружен 12  $WO_6$  октаэдрами, образуя тетраэдр  $PO_4$ . Эта структура сохраняется в концентрированных растворах ГПК даже после потери нескольких атомов кислорода. По этой причине ГПК обладает, как и цеолиты, высокой адсорбционной способностью. Например, полярные молекулы, такие как вода и спирты, легко проникают в поры ГПК и оставляют объем катализатора, расширяя и уплотняя расстояния между анионами кеггина, в то время как неполярные молекулы (например, углеводороды) не дают такого эффекта. Эта модель позволяет успешно объяснить характерное поведение ГПК, например высокую каталитическую активность при низких температурах, структура Кеггина имеет достаточно высокую прочность.

### **Материалы и методы**

Каталитические системы на базе природного цеолита Шанканайского месторождения были созданы путем модифицирования его минеральными и органическими кислотами, а также гетерополикислотами (ГПК). Были приготовлены и исследованы следующие каталитические системы НКл-1; 10%  $H_4ЭДТА/Кл$ ; 10%  $H_4ЭДТА/НКл-1$ ; 10%  $HSal/НКл-1$  и 10%  $PW_{12}$ -ГПК/НКл-1.

Каталитическая система НКл-1 приготовлена однократным модифицированием природного цеолита 1,75н соляной кислотой.  $H_4ЭДТА/Кл$  получена обработкой исходного природного образца цеолита 10% раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты. Каталитические системы 10%  $H_4ЭДТА/НКл-1$  и 10%  $HSal/НКл-1$  приготовлены путем ступенчатого модифицирования образцов природного цеолита сначала минеральной 1,75 н соляной кислотой, затем органической 10% этилендиаминтетрауксусной или сульфосалициловой кислотами. Каталитическая система 10%  $PW_{12}$ -ГПК/НКл-1 получена модифицированием кислотоактивированного образца природного цеолита 10% вольфрамовой гетерополикислотой  $PW_{12}$ -ГПК.

За изменениями в составе, поверхности и структуре образцов природного цеолита в процессе кислотной обработки следили методами спектрального элементного анализа, БЭТ, РФЭС, СЭМ, ПЭМ и ИКС с использованием низкотемпературной адсорбции  $CO$ .

Оксидные и элементные составы образцов природного цеолита Шанканайского месторождения определены методом эмиссионно- спектрального анализа на дифрактометре ДФС-13.

Методом БЭТ путем низкотемпературной адсорбции азота на установке «AccuSorb» фирмы «Mikromeritics» (США) определены площади удельной поверхности каталитических систем.

Методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) получена информация о качественном и количественном составе поверхностной области исследуемого образца и химическом состоянии элементов. XPS- спектры снимались на фотоэлектронном спектрометре ES-300 (KRATOS Analytical) в режиме постоянной энергии пропускания энергоанализатора фотоэлектронов, который оснащен системой автоматизации на основе IBM PC. Для съемки использовался источник рентгеновского излучения без монохроматора. Энергия излучения  $MgK\alpha$  - составляла 1253.6 эВ. Калибровка энергетической шкалы проводилась по энергиям связи  $Au4f_{7/2}$  равной 84.0 эВ. Качественный контроль химического состава поверхности осуществлялся по обзорным спектрам с диапазоном 0-1100 эВ. Для анализа количественного состава и химического состояния элементов велись съемки узких районов, и использовался режим: энергия пропускания спектрометра HV -25 эВ, шаг развертки - 0,1 эВ.

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с пространственным разрешением 1 и 10 Å на микроскопе JSM-6X80 и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на микроскопе JEM-2010 фирмы JEOL с ускоряющим



напряжением 200 кВ и разрешением 1,4 Å (0,14 нм) исследованы морфология и микрорельефы поверхности каталитических систем, элементный состав в наблюдаемой точке поверхности и картина распределения элементов по поверхности, а также их дисперсность. На электронном микроскопе системы PhilipsCM-20, оборудованном EDAX-спектрометром были проведены микроаналитические эксперименты.

С применением метода ИКС с использованием низкотемпературной адсорбции CO изучены кислотные свойства цеолитных катализаторов согласно [26]. Инфракрасные спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре FTIR-8300 фирмы Shimadzu в области 700-6000 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup> и числом сканов равным 100. ИК спектры приведены в единицах оптической плотности отнесенной к 1 г катализатора в 1 см<sup>2</sup> сечения светового потока и представлены в единицах A/ρ, что означает, оптическая плотность A, при п.п. ν нормализована на толщину таблетки образца г (в г/см<sup>2</sup>). Перед регистрацией спектров образцы каталитических систем прессовали в таблетки без связующего. Образцы каталитических систем помещали в кварцевую ИКС-ячейку для проведения адсорбционных измерений с окнами из CaF<sub>2</sub>, и тренировали на вакуумно-адсорбционной установке в вакууме (p < 10<sup>-6</sup> Бар) при 500<sup>0</sup>C, 1 ч.

## Результаты

*Исследование текстурных характеристик модифицированных образцов клиноптилолита*

В таблице 1 приведены текстурные характеристики каталитических систем, полученных из природного цеолита Шанканайского месторождения модифицированием неорганической, органической, ступенчато неорганической и органической кислотами, а также ступенчато неорганической кислотой и гетерополикислотой: Кл – исходный природный цеолит, НКл-1 – цеолит, модифицированный минеральной кислотой один раз, 10% Н<sub>4</sub>ЭДТА/Кл – природный цеолит, модифицированный этилендеаминтетрауксусной кислотой, 10% Н<sub>4</sub>ЭДТА/НКл-1 – декатионированный минеральной кислотой цеолит, модифицированный этилендеаминтетрауксусной кислотой, 10% HSal/НКл-1 – декатионированный цеолит, модифицированный сульфасалициловой кислотой, 10% PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл-1 – декатионированный цеолит, модифицированный гетерополикислотой 12 вольфрамового ряда.

Таблица 1. Текстурные характеристики каталитических систем, полученных модифицированием природного цеолита Шанканайского месторождения

Образцы	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г		Объемы пор, 10 <sup>-3</sup> * см <sup>3</sup> /г		Размеры пор, А°
	S <sub>м</sub>	S <sub>мк</sub>	V <sub>пор</sub>	V <sub>мк</sub>	D <sub>средн.</sub>
Кл	9,8	2,4	1,76	0,13 (7,4%)	72,2
10% Н <sub>4</sub> ЭДТА/Кл	28,2	-	-	-	-
НКл-1	52,6	38,0	4,86	0,18 (3,7%)	27,7
10%Н <sub>4</sub> ЭДТА/НКл-1	99,4	-	-	-	-
HSal/НКл-1	100,7	67,8	5,49	3,18 (58,0%)	21,2
10%PW <sub>12</sub> -ГПК/НКл-1	257,0	-	-	-	-

Общая поверхность исходного природного цеолита Шанканайского месторождения невысокая и находится в пределах 9,8 – 22,1 м<sup>2</sup>/г (таблица 1).

При модифицировании природного цеолита удельная поверхность растет. Например, при декатионировании клиноптилолита соляной кислотой 1,75 н удельная поверхность растет

от 9,8–22,1 до 52,6–59,0 м<sup>2</sup>/г, а при модифицировании природного цеолита этилендиаминтетрауксусной кислотой поверхность увеличивается незначительно 28,2 м<sup>2</sup>/г.

Интересные результаты получаются при модифицировании уже декатионированного цеолита. Так модифицирование его этилендиаминтетрауксусной кислотой ведет к росту удельной поверхности до 99,4, сульфасалициловой кислотой до 100,7, а модифицирование ГПК ведет к аномальному росту до 257,0 м<sup>2</sup>/г.

В рисунке 1 приведены адсорбционные и десорбционные изотермы природного образца клиноптилолита и его модифицированных форм, которые характеризуются наличием во всех изотермах сорбционных гистерезисов S-образного типа. Сорбционные гистерезисы образуются в результате капиллярной конденсации газов и его месторасположение обычно зависит от способа модифицирования.

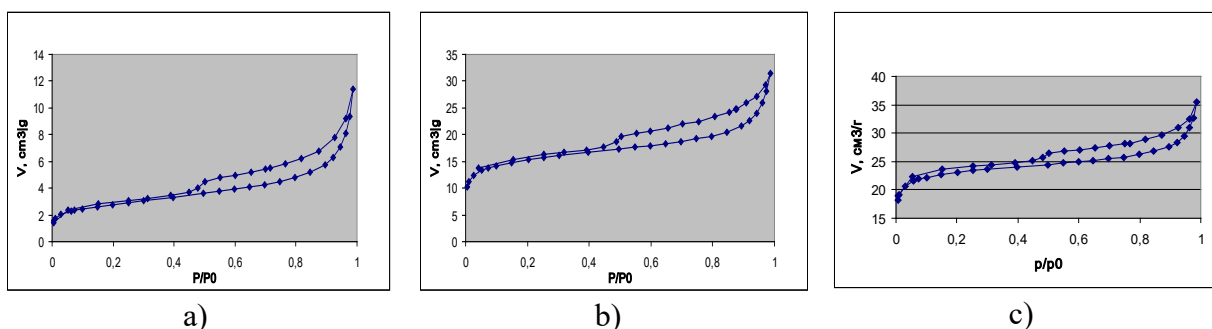


Рисунок 1 – Адсорбционные и десорбционные изотермы природного образца клиноптилолита Кл (а) НКл- 1 (б) и HSAI/НКл-1 (в)

Объем пор возрастает при модифицировании от  $1,76 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$  для исходного цеолита до  $4,86 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$  при модифицировании минеральной кислотой и до  $5,49 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$  при модифицировании сульфасалициловой кислотой. При этом увеличивается не только объем пор, но и растет их количество от 7,4 для исходного цеолита до 58,0 % для катализатора, модифицированного сульфасалициловой кислотой (таблица 1).

При общем росте количества и объемов пор модифицированного цеолита средний размер пор уменьшается. Если средний размер пор на исходном цеолите составляет 72,2 ангстрем, то при модифицировании соляной кислотой они составляют 27,7, а при модифицировании сульфасалициловой кислотой уменьшаются до 21,2 ангстрем (таблица 1).

#### Исследования состояния поверхности модифицированных образцов природного цеолита методом РФЭС

На фотоэлектронном спектрометре ES-300 получены РФЭ -спектры исходного клиноптилолита и его модифицированных форм: Кл, НКл-1, H<sub>4</sub>ЭДТА/НКл-1; HSAI/НКл-1, PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл-1 и PMO<sub>12</sub>-ГПК/НКл-1.

На рисунке 2 представлен типичный фотоэлектронный обзорный спектр образцов этой серии на примере катализатора H<sub>4</sub>ЭДТА/НКл-1 с обозначенными пиками от входящих в состав элементов. Количественный анализ состава проведен на основе расчета интегральных интенсивностей соответствующих узких линий в спектрах XPS. Введены поправки на атомную чувствительность каждого элемента ASF.

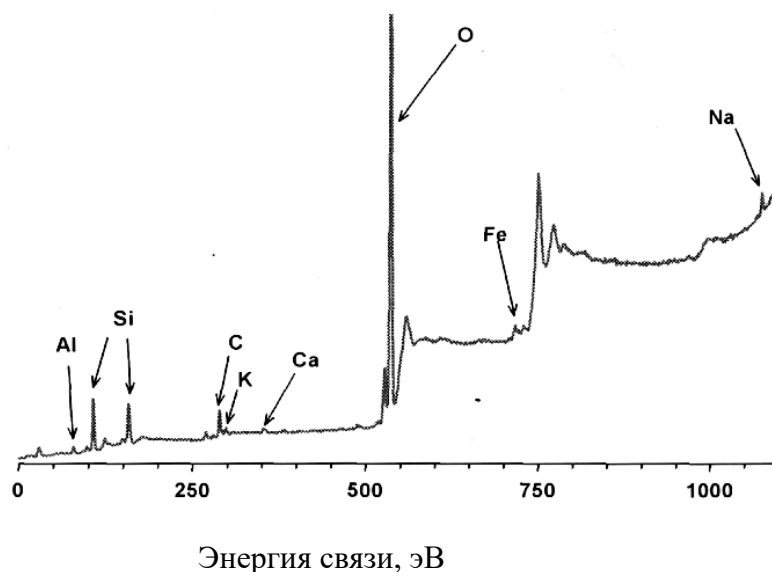


Рисунок 2 - Фотоэлектронный обзорный спектр образца H<sub>4</sub>ЭДТА/НКЛ-1

Можно видеть, что в образце присутствуют алюминий, кремний, углерод, кислород, также есть небольшое количество калия, кальция и железа. Эти элементы входят в состав практически всех образцов данной серии. Кремний Si2p и алюминий Al2p представлены пиками, с энергией связи характерной, в основном, для кремния и алюминия в составе цеолитов и алюмосиликатов. Пики в области 750 -1100 эВ являются следствием оже-процессов (испускания электрона с внешних оболочек в ходе процесса релаксации после фотоионизации) и принадлежат соответственно кислороду и углероду.

В таблице 2 представлено содержание элементов, рассчитанное по данным РФЭС, нормированное на количество алюминия.

Таблица 2. Химический состав поверхности образцов клиноптилолита

Образец	Al	Si	C	K	O	Fe	Ca	Na	W	Mo
Кл	1	3,0	4,4	0,08	16,8	0,19	0,30			
НКЛ-1	1	3,7	5,0	0,19	20,4	0,21	0,15			
H <sub>4</sub> ЭДТА/НКЛ-1	1	5,4	5,3	0,16	25,9	0,31	0,13	0,26		
HSaI/ НКЛ-1	1	7,3	8,3	0,2	34,1	0,39	0,12	0,11		
PW <sub>12</sub> -ГПК/НКЛ-1	1	6,1	7,7	0,22	33,0	0,35			0,58	
PMo <sub>12</sub> -ГПК /НКЛ-1	1	6,5	8,4	0,19	34,8	0,32				0,85

Необходимо отдельно отметить, что нанесение на поверхность ГПК влияет на состояние других элементов. Из таблицы атомных отношений элементов видно, что соотношение Si/Al в данных образцах цеолита варьируется весьма существенно - от 3 до 6,5. Однако, учитывая их относительно низкую концентрацию, можно полагать, что изменение состояния Al и Si в основном связано с взаимным влиянием.

Спектры РФЭС образцов PW<sub>12</sub>-ГПК/НКЛ-1 и PMo<sub>12</sub>-ГПК /НКЛ-1 показали присутствие в образцах вольфрама и молибдена (рисунок 3). В исходном спектре можно выделить два дублета W4f с энергиями связи компоненты W4f<sub>7/2</sub> 34.4 эВ и 36.1 эВ (рисунок 3, а).

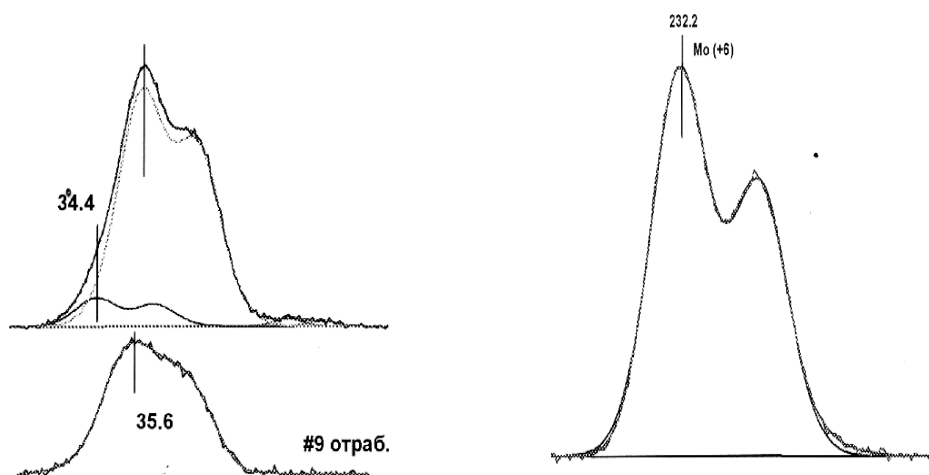


Рисунок 3 – Спектры вольфрама W4f (а) и молибдена Mo3d (б)

Подобные энергии связи характерны для окисленного состояния вольфрама  $W^{3+}$  и  $W^{6+}$ , соответственно. После реакции наблюдается только размытый дублет с энергией связи первой компоненты  $\sim 35,6$  эВ, что также относится к состоянию  $W^{6+}$ . Заметное уширение пиков, может быть связано с либо со структурной неоднородностью ГПК после воздействия РС, либо образованием углерода на поверхности и его воздействием на ГПК. Спектр молибдена (рисунок 3,б) может быть аппроксимирован только одним дублетом с энергией связи пика компоненты  $Mo3d_{5/2}$ , равной 232.2 эВ. Подобное значение энергии связи характерно для заряженного состояния молибдена (+6).

Таким образом, метод РФЭС дает возможность оценивать энергетическое состояние элементов поверхности, что дает возможность понять механизм действия активного центра катализатора.

#### **Исследования состояния поверхности модифицированных образцов природного цеолита методами электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ)**

На рисунке 4 представлены снимки различных модифицированных образцов природного цеолита, полученных нами с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6X80.

Согласно электронным снимкам гранулы природного цеолита имеют неправильные формы (рисунок 4,а) и характеризуются специфической структурой, состоящие из неровностей и трещин, обуславливающей возможность проникновения в их объем сравнительно крупных катионов (рисунок 4,б).

Поверхность же декатионированного клиноптилолита НКл-1, полученная с помощью СЭМ, характеризуется неоднородностью и наличием множественных неглубоких каналов, которые имеют слоистую структуру (рисунок 4,в).

При ступенчатом модифицировании сначала минеральной кислотой затем органической кислотой, микрорельефы поверхности четкие, при этом характер углублений слоистых структурах декатионированного клиноптилолита увеличивается, поверхность еще сильнее разрыхляется, в частности, при модифицировании сульфасалициловой кислотой появляются крупные поры и поверхность разрыхляется с отслоением целых пластов и появлением новых пор (рисунок 4, г).

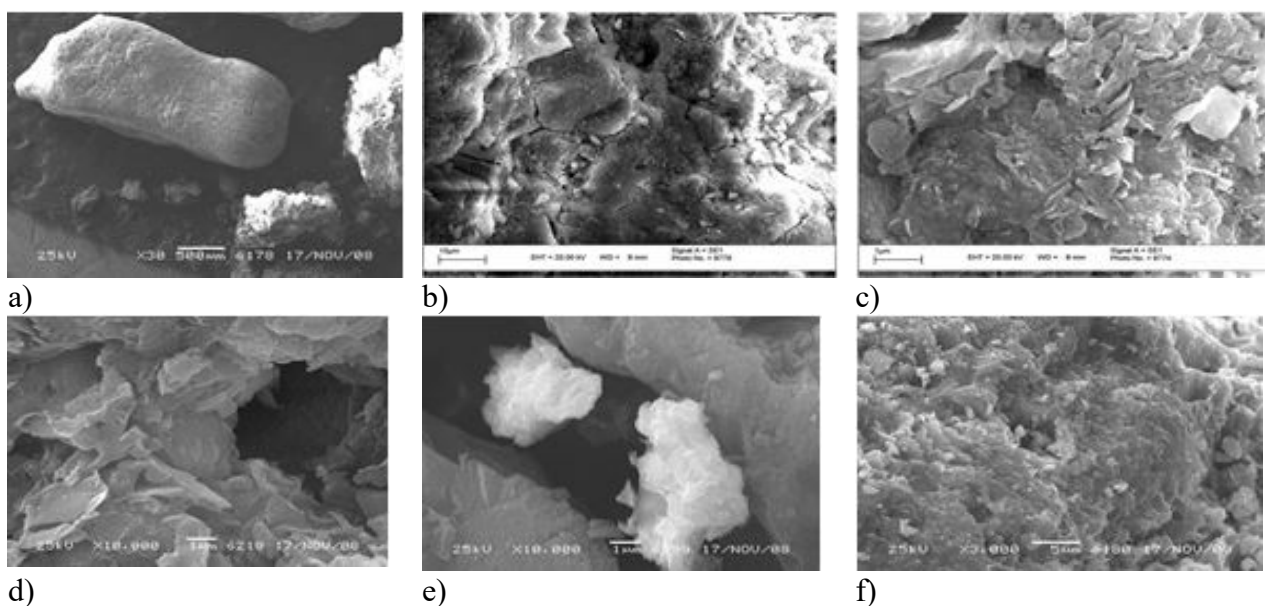


Рисунок 4 – Электронно-микроскопический снимок модифицированных образцов природного цеолита: гранулы природного цеолита (а) и его внешнего слоя (б); НКл-1 (в); HSal/НКл-1 (г)км; PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл-1 (д). Степень разрешения 1см = 1 мкм.

Данные микроэлементного анализа свидетельствуют о том, что соотношение основных элементов клиноптилолита, в частности кремния к алюминию, по сравнению с данными катализатора НКл-1, уменьшается. При этом на поверхности катализатора HSal/НКл-1 обнаружено низкое содержание железа.

На рисунок 4 также представлены снимки образца PW<sub>12</sub>-ГПК/ НКл. Из рисунка видно, что на поверхности клиноптилолита слоистые структуры НКл при модифицировании покрываются равномерно распределенными и прочносвязанными с поверхностью клиноптилолита агломератами PW<sub>12</sub>-ГПК (рисунок 4, д).

В электронно-микроскопических снимках тонкого слоя каталитической системы PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл-1 полученных методом ПЭМ на микроскопе JEM–2010 можно увидеть пятен разных размеров, которые имеют разные формы и контрасты (рисунок 5). Микроаналитические эксперименты на EDAX-спектрометре показали, что выше указанные пятна имеют одинаковые составы, идентичные с PW<sub>12</sub>-ГПК (рисунок 5).

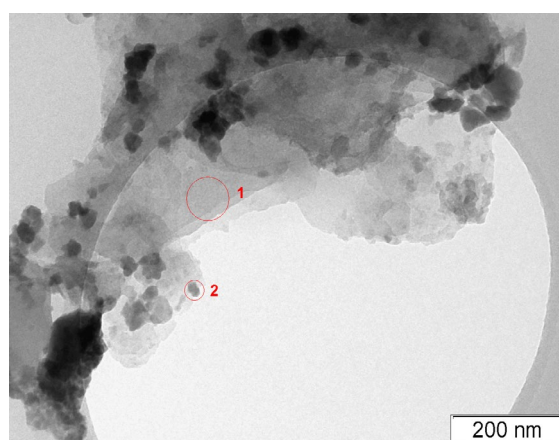


Рисунок 5а – Электронно-микроскопический снимок образц акаталитической системы PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл-1, полученный методом ПЭМ ВР. Степень разрешения 1см =200нм

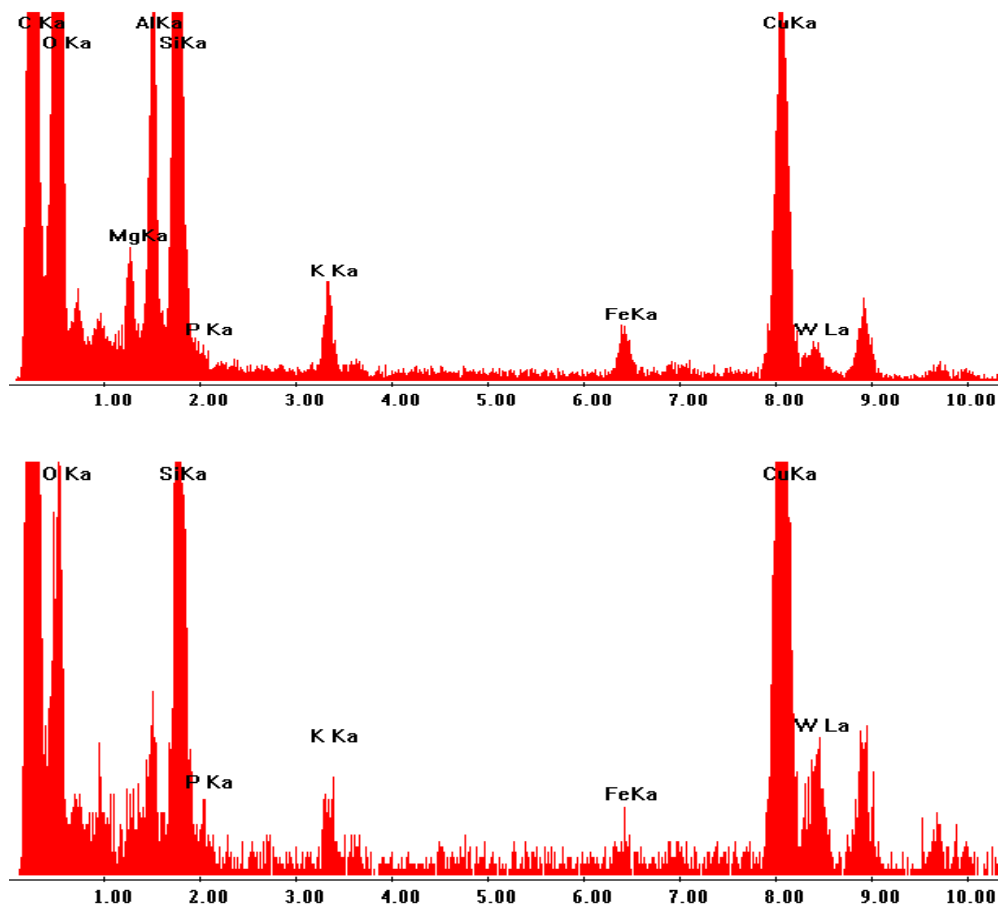


Рисунок 5б –Рентгеновские спектры поверхности образца каталитической системы  $PW_{12}$ -ГПК /НКл-1 полученные на EDAX-спектрометре. а ) точка №1, б) точка №2

Видимо, это обусловлено высокими степенями дисперсности и распределения частиц  $PW_{12}$ -ГПК по поверхности клиноптилолита. По ним можно судить о качественной и количественной составах работающей поверхности. Так в наблюдаемой точке поверхность катализатора состоит из кремния (1,61%), алюминия (0,74%), кислорода (80,2%), а также встречаются фосфор (1,52%) и вольфрам (15,85%), которые качественно соответствуют составу данного катализатора.

Детальное изучение поверхности цеолита методом ПЭМ ВР, действительно, показал образования устойчивых структур кластеров, которые частично внедрены в объем цеолита (рисунок 6). Размеры этих кластеров составляют 1-2 нанометров (рисунок 6). Часто повторяющиеся полосы в снимках принадлежит кристаллической решетке клиноптилолита. Так, кластеры равномерно распределены по поверхности цеолита и доступны для реагирующих веществ. (рисунок 6).

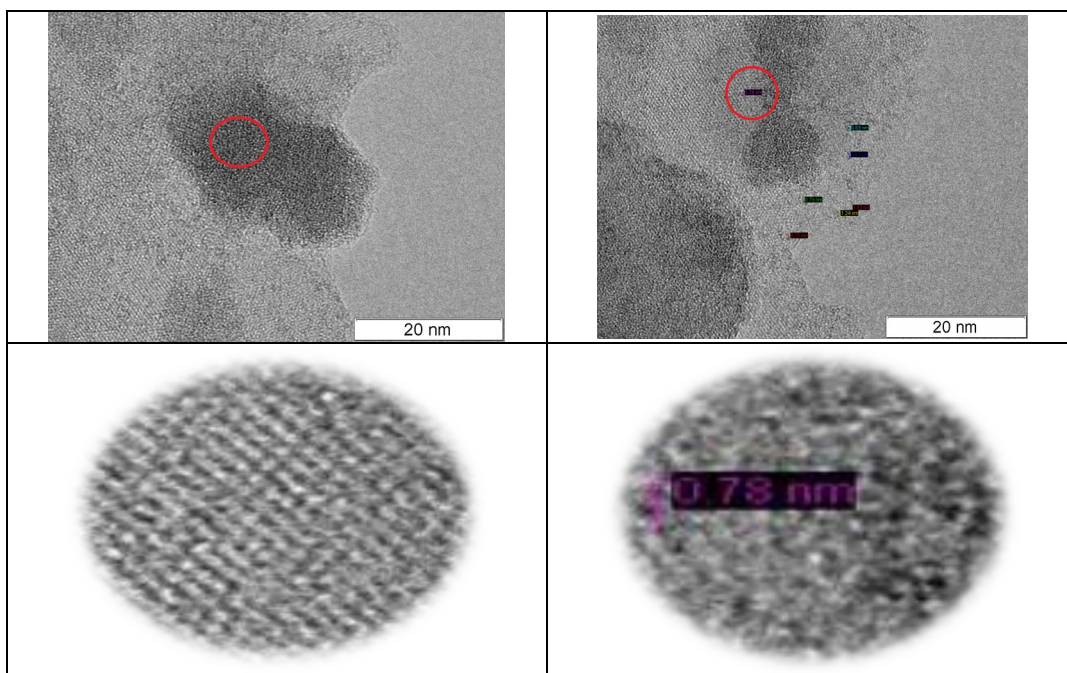


Рисунок 6 – Электронно-микроскопический снимок образца каталитической системы  $PW_{12}$ -ГПК/НКл-1, полученный методом ПЭМ ВР. Степень разрешения  $1\text{см} = 20\text{нм}$

В некоторых местах поверхности клиноптилолита высокодисперсные частицы ГПК расположены слоями в виде ассоциатов – они в снимках проявляются в виде контрастных участков, в тоже время размеры частиц четко проявляются (0,78 – 1,32 нм) (рисунок 6). Составы наноструктур по данным EDAX-спектрометра также идентичны с  $PW_{12}$ -ГПК.

#### **Исследование кислотных свойств поверхности модифицированных образцов природного цеолита**

На ИК-Фурье спектрометре FTIR-8300 фирмы Shimadzu в области  $700\text{--}6000\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  и числом сканов равным 100 регистрировали инфракрасные спектры катализаторов НКл-1 (спектр №104), 10% HSal/НКл-1 (спектр №103), 10%  $H_4EDTA$ /НКл-1 (спектр №105) и 10%  $PW_{12}$ -ГПК/НКл-1 (спектр №101), полученных модифицированием образцов клиноптилолита 1,75н соляной, 10% сульфосалициловой, 10% этилендиаминтетрауксусной кислотами и 10% водным раствором гетерополикислоты 12 вольфрамового ряда  $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$  соответственно. Их ИК-спектры в области валентных колебаний ОН-групп, полученные при тестировании с использованием последовательной адсорбции  $CO$  при 77К приведены на рисунке 7.

В спектре образца 10%  $PW_{12}$ -ГПК/НКл наблюдаются п.п.  $3620, 3660, 3700$  и  $3735\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к поглощению изолированных ОН-групп. В спектре образцов НКл и 10% HSal/НКл наблюдается увеличение интенсивности п.п. изолированных ОН-групп по сравнению с образцом 10%  $PW_{12}$ -ГПК/НКл, что может свидетельствовать об небольшом увеличении концентрации гидроксильного покрова. Для образцов НКл и 10% HSal/НКл по сравнению с образцом 10%  $PW_{12}$ -ГПК/НКл наблюдается появление интенсивной п.п.  $3680\text{--}3690\text{ см}^{-1}$ . Для образца 10% HSal/НКл по сравнению с образцом 10%  $PW_{12}$ -ГПК/НКл наблюдается смещение п.п. изолированных групп в область низких частот ( $3620 \rightarrow 3600\text{ см}^{-1}$ ), и значительное увеличение интенсивности п.п.  $3735\text{ см}^{-1}$ . Образец 10%  $H_4EDTA$ /НКл, по нашему мнению, имеет разрушенную цеолитную структуру, в спектре этого образца наблюдаются п.п.  $3600$  и  $3710\text{ см}^{-1}$ . Общая концентрация ОН групп для образца 10%  $H_4EDTA$ /НКл, отнесенная к массе образца, в 8-10 раз ниже чем для остальных образцов.

№104 – НКЛ; №101 - 10%PW<sub>12</sub>-ГПК/НКЛ; №103 - 10%HSal/НКЛ; №105 - 10%Н<sub>4</sub>EDТА/НКЛ

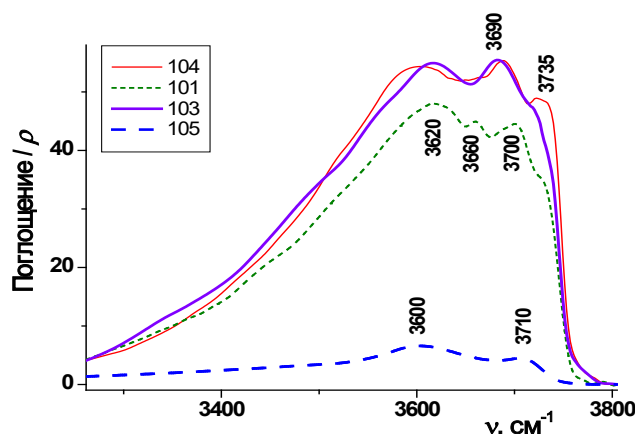


Рисунок 7. ИК спектры образцов катализаторов в области валентных колебаний ОН-групп

Силу Б.к.ц. можно определять из величины сдвига валентных колебаний ОН-групп ( $\Delta\nu_{\text{ОН}}^{\text{CO}}$ ) в присутствии адсорбированного СО. Чем больше сдвиг, тем более сильные кислотные центры. Концентрация Б.к.ц. и их сила, выраженная через величину сдвига п.п., приведены в таблице 3.

Таблица 3. Бренstedовские кислотные центры (Б.к.ц.) и их концентрация на поверхности каталитических систем на основе клиноптилолита для процессов крекинга углеводородов

Катализатор	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Б.к.ц. I		Б.к.ц. II		Б.к.ц. III	
		$\Delta\nu_{\text{ОН}}$ , см <sup>-1</sup>	С, мк- моль/г	$\Delta\nu_{\text{ОН}}$ , см <sup>-1</sup>	С, мк- моль/г	$\Delta\nu_{\text{ОН}}$ , см <sup>-1</sup>	С, мк- моль/г
10%PW <sub>12</sub> -ГПК/НКЛ		340	4	320	6	220	30
НКЛ	23,6	340	4	280	20	225	45
10%HSal/НКЛ	12,6	340	1	310	15	235	35
10%Н <sub>4</sub> EDТА/НКЛ	19,4	-	-	-	-	-	-

Таким образом, на образцах каталитических систем наблюдаются три вида кислотных центров различающиеся по силе и концентрации, которая определяется по величине и интенсивности сдвига. При адсорбции СО на катализаторах чем больше сдвиг валентных колебаний ОН-группы ( $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ , см<sup>-1</sup>), тем сильнее кислотные центры. Сильные кислотные центры обнаруживаются на 10%PW<sub>12</sub>-ГПК/НКЛ и НКЛ. На 10%HSal/НКЛ их концентрация в 4 раза ниже, а на 10%Н<sub>4</sub>EDТА/НКЛ сдвига не наблюдается, что дает повод говорить об отсутствии на поверхности бренstedовских кислотных центров.

Бренstedовские центры второго типа на 10%PW<sub>12</sub>-ГПК/НКЛ по величине сдвига сильнее, чем на других каталитических системах, хотя их концентрация меньше. Кислотных центров третьего типа на каталитических системах, примерно, одинаковые количества, но они, очевидно, не определяют активность при крекинге. Общая концентрация сильных кислотных центров на 10%PW<sub>12</sub>-ГПК/НКЛ больше, чем на других образцах каталитических систем.

### Обсуждение

Модифицирование образца природного цеолита различными кислотами приводит к структурным изменениям клиноптилолита. Кислотная активация клиноптилолита увеличивает его поверхность и объем пор, уменьшает средний диаметр пор, которые в свою



очередь, напрямую влияют на кислотные свойства активных центров цеолита, ответственных за кислотно-основные реакции, а также их распределению по поверхности каталитических систем.

В результате исследования установлено, что каталитические системы полученные модифицированием природного цеолита различными веществами, по площади удельной поверхности, располагаются в ряд: Кл → H4ЭДТА/Кл → НКл-1 → H4ЭДТА/НКл-1 → HSal/НКл-1 → PW12-ГПК/НКл-1.

Особое внимание заслуживает весомый рост поверхности при модифицировании 10 % PW12-ГПК до 257,0 м<sup>2</sup>/г, поскольку это значение гораздо выше, чем для чистого цеолита и ГПК. Очевидно, что при нанесении ГПК на поверхность цеолита происходит глубокое взаимодействие. Кроме того, такой рост вызван образованием новых наноструктур, что было показано методами ПЭМ и СЭМ.

В ряду образцов: Кл → НКл-1 → HSal/НКл-1

площадь гистеризисной петли уменьшается и увеличиваются количество адсорбированных газов на поверхности клиноптилолита. Данный факт можно связать с увеличением объемов пор образцов. Катализаторы по объему и количеству пор можно расположить в ряд:

(Vпор): Кл → НКл-1 → HSal /НКл-1.

Распределение пор на поверхности образцов каталитических систем смещается в сторону микропор, или иначе, на поверхности преимущественно встречаются микропоры.

Очевидно, рост поверхности образцов каталитических систем, идет за счет образования новых микропор. Определение поверхности микропор (S<sub>мк</sub>) также показывает их рост при модифицировании от 2,49 до 38,07 при модифицировании соляной кислотой и 67,84 м<sup>2</sup>/г при модифицировании сульфосалициловой кислотой.

С помощью метода РФЭС получено информация о качественном и количественном составе поверхностной области исследуемых образцов и химическом состоянии элементов. Так как, образцы подвергались жестким воздействиям кислоты, возможно аморфизация их поверхностей. Нанесение на поверхность ГПК влияет на состояние других элементов. Однако, учитывая их относительно низкую концентрацию, можно полагать, что изменение состояния Al и Si в основном связано со взаимным влиянием. В тоже время, чисто качественно можно заключить, что уменьшение энергии связи Al<sub>2p</sub> связано с переходом от структур алюмосиликатного типа к структурам, обогащенным относительно алюминия. Об этом также свидетельствуют ранее полученные данные ИКС и РФА[24,25].

В результате РФЭС исследования выяснены, что при внесении гетерополикислот молибденового и вольфрамового рядов каркас цеолита частично разрушается с образованием отдельных алюминийкислородных и кремнийкислородных структур. При этом состояния основных элементов цеолита мало меняется. Молибден и вольфрам в исходных катализаторах находятся в виде фаз Mo (6+) и W (6+) соответственно, которые показывают о сохранении гетерополиподобной структуры.

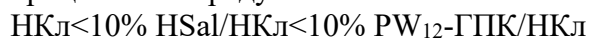
Морфология и микрорельефы поверхности, элементный состав в наблюдаемой точке поверхности и картины распределения элементов по поверхности исходного клиноптилолита и его модифицированных кислотами форм исследованы с помощью электронной микроскопии.

Так, в частности, с применением СЭМ отмечено, что при ступенчатом модифицировании сначала минеральной кислотой затем гетерополикислотой, дисперсность частиц гетерополикислоты на поверхности природного цеолита высокие, при этом слоистые структуры цеолита покрываются равномерно распределенными и прочносвязанными с его поверхностью агломератами гетерополикислоты.

При модифицировании декатионированного цеолита ГПК 12 вольфрамового ряда, как уже сказано выше, происходит резкий рост величины удельной поверхности катализатора. Очевидно, что при нанесении ГПК на поверхность цеолита происходит глубокое

взаимодействие. Так на снимках катализатора ПЭМ ВР видны однородные структуры ГПК вкрапленного в поры цеолита. Размеры этих структур составляют несколько нанометров. Очевидно, что возникновение этих наноструктур ведет к изменению каталитических свойств, а именно, крекирующая активность катализатора заметно возрастает, соответственно, растет выход жидких продуктов реакции, представляющие собой в основной массе длинноцепные α-олефины [1,2].

Для образцов каталитических систем определены сила и концентрация кислотных центров методом ИКС по адсорбции СО. В ряду:



происходит значительное увеличение доли сильных и очень сильных кислотных центров Бренстеда. Сильные кислотные центры обнаруживаются на 10 %  $\text{PW}_{12}\text{-ГПК} / \text{НКл}$  и НКл. Бренстедовские центры второго типа на 10 %  $\text{PW}_{12}\text{-ГПК} / \text{НКл}$  по величине сдвига сильнее, чем НКл, хотя их концентрация меньше. Кислотных центров третьего типа на катализаторах, примерно одинаковое количество, но они, очевидно, не определяют активность катализатора при крекинге. Общая концентрация сильных кислотных центров на 10 %  $\text{PW}_{12}\text{-ГПК} / \text{НКл}$  и сумма сдвигов 340 и 320  $\text{см}^{-1}$  выше, чем на НКл. Необходимо отметить, что увеличение кислотности коррелируют с высокими значениями силикатного модуля ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ) образцов цеолита.

Таким образом, создание катализаторов на основе природного цеолита перспективны для создания современных химических технологий глубокой переработки парафинистого нефтяного сырья в уникальные нефтехимические материалы.

#### Список литературы

1. Anita Ivanković<sup>1</sup>, Ana Dronjić<sup>1</sup>, Anita Martinović Bevanda<sup>2</sup>, Stanislava Talić<sup>2</sup> // Review of 12 Principles of Green Chemistry in Practice. 2017; 6(3): 39-48, <http://www.sciencepublishinggroup.com/j/ijsgce>, doi: 10.11648/j.ijrse.20170603.12
2. Hosam El-Din Mostafa Saleh and M. Koller // Principles of Green Chemistry, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.71191>. 2018. p.14.
3. Statement on green chemistry, <https://ebookpdf.com/anastas-p-t-warner-j-c-green-chemistry-theory-andpractice-oxford-univ-press-1998> 11. Paul Anastas and Nicolas Eghbali, Green Chemistry: Principles and Practice, Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 301–312
4. Kairat A. Kadirbekov, Dauren K. Zhambakin, Almaz K. Kadirbekov, Kylysh I. Imanbekov. An influence of modifying acids on clinoptilolite composition and structure // Journal of Chemical Technology and Metallurgy (Scopus), 54, 5, 2019, P.999-1008.
5. Kairat Kadirbekov, Dauren Zhambakin, Almaz Kadirbekov, Kylysh Imanbekov, M. Kazaryan, A. Godymchuk and L. Rieznichenko / Influence of acid activation on the physicochemical properties of natural zeolite in developing a catalyst for cracking of hydrocarbons. Journal: MATEC Web of Conferences (Scopus, WoS) 2017, Volume 96, Page 00002 (DOI: 10.1051/mateconf/20179600002)
6. Tashmukhambetova ZH. KH., Zhakirova N. K, Sassykova L. R, Kadirbekov K.A., Aubakirov Y. A, Zhumakanova A. S, Nalibayeva A. M. Synthesis and Study of Catalysts of Cracking on the Basis of Heteropolyacids / Orient J Chem (Scopus) 2017; 33(6). Available from: <http://www.orientjchem.org/?p=40947>
7. Кадирбеков К.А., Молдабаев М., Кадирбеков А.К., Иманбеков К.И. и др. Влияния природы модифицирующих кислот на каталитическую активность природного цеолита при переработке высокопарафинистого нефтяного сырья в длинноцепочные α-олефины // Химический журнал Казахстана. – 2020, №1. – С.142-154.

8. S. R. Konuspayev, K. A. Kadirbekov, A. T. Sarsekova, Catalytic synthesis of higher  $\alpha$ -olefins by paraffin cracking. // *Petroleum Chemistry (Scopus, Springer, WoS, CA(core))*, 2010, Volume 50, Number 5, Page 368-372 <https://doi.org/10.1134/S0965544110050087>
9. Патент РК № 23474. Способ получения альфа-олефиновых углеводородов / Кадирбеков К.А., Нурбаева Д.Р., Сарсекова А.Т., Нурлыбаев И. Опубл. 25.12.2012. бюл. № 12.
10. Инновационный патент 22040 РК. Способ получения  $\alpha$ -олефиновых углеводородов /Кадирбеков К.А., Конуспаев С.Р., Нурбаева Р.К., Сарсекова А.Т., Курбангалиева Г.В.; Опубл. 15.12.2009, бюл. №12.
11. Abdallah A. Al-Shammari, Syed A. Ali, Nabil Al-Yassir, Abdullah M. Aitani, Kehinde E. Ogunronbi, Khalid A. Al-Majnouni, Sulaiman S. Al-Khattaf, Catalytic cracking of heavy naphtha-range hydrocarbons over different zeolites structures, *Fuel Processing Technology*, 122 (2014), p. 12–22
12. Zhang Yuanzheng. *Advances in Catalytic Cracking of Higher Olefins* // *Shiyouhuagong = Petrochem. Technol.* - 2008. - 37, № 8. - С. 852-857.
13. Исаков Я.И., Миначев Х.М. Новые возможности использования цеолитных материалов в катализе // *Нефтехимия*. 1990. Т.XXX. № 3. С. 291–325.
14. Okuhara T. Гетерополикислота – гетерогенный катализатор // *Shokubai. Catalysts and Catalysis*. –2003. – Т. 45, № 1. –С.32-34.
15. WangY-ry, WangJ. Приготовление, характеристика каталитические свойства гетерополярной кислоты, пропитавшей ультростабильныйY- цеолит. II. Изопропилирование нафталина // *Petrochem. Technol.* – 2003. –Т.32, № 6. - С. 453-457.

**СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ  
Международной научно-практической конференции**

**«Современные проблемы развития фундаментальной и прикладной химии  
и технологии низко- и высокомолекулярных соединений в решении  
промышленных и экологических задач»,**

посвященной

70-летию со дня рождения заслуженного казахстанского ученого, академика РАН,  
члена американского химического общества

**ДЖУМАДИЛОВА ТАЛКЫБЕКА КОЖАТАЕВИЧА**

Подписано к печати 26.05.2022 г.