

ISSN 1563-0331
eISSN 2312-7554

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

CHEMICAL BULLETIN

OF KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

№ 4 (99)

Алматы
"Қазақ университеті"
2020

Министерство информации и коммуникаций
Республики Казахстан
Основан 04.05.2017 г.

Регистрационное свидетельство № 16499-Ж

Выходит 4 раза в год
(март, июнь, сентябрь, декабрь)

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР СЕРИИ «ВЕСТНИК КАЗНУ»

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА «ВЕСТНИК КАЗНУ. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»

НАУЧНЫЙ РЕДАКТОР

Кенесов Булат Нурланович
кандидат химических наук, профессор, директор Центра физико-химических методов
исследования и анализа
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ

Адильбекова Акбота Оразбакеевна
кандидат химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)
editor@bulletin.chemistry.kz

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ:

Виталий Хуторянский
PhD
Университет Рединга (Великобритания Англия)

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

Аппазов Нурбол Орынбасарулы
кандидат химических наук, профессор, заместитель генерального директора
Казахского научно-исследовательского института рисоводства им. Ибрая Жахаева (г.
Алматы, Казахстан)

Карлсен Ларс
доктор наук, профессор
Awareness Center, Роскильде (Дания)

Дженезян Тьерри
PhD, профессор
Center of Microelectronics in Provence, MINES Saint-Étienne (Франция)

Турдеан Грациелла
PhD, ассоциированный профессор
University «Babes-Bolyai», Cluj-Napoca (Румыния)

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАУЧНОГО РЕДАКТОРА

Уралбеков Болат Муратович
кандидат химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

ТЕХНИЧЕСКИЙ СЕКРЕТАРЬ

Бакайкина Надежда
МНС Центра физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-
Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Шмаков Сергей Николаевич
кандидат химических наук
Университет Коннектикута, США

Сейлханова Гульзия Амангельдыевна
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Галеева Алина Кулбаевна
кандидат химических наук, заведующая кафедрой Аналитической, коллоидной
химии и технологии
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Козиел Яцек Адам
PhD, профессор
Университет штата Айова (США)

Надиров Рашид Казимович
кандидат химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Тасибеков Хайдар Сулейманович
кандидат химических наук, ассоц. профессор,
декан факультета химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби (г.
Алматы, Казахстан)

**ВЕСТНИК КАЗНУ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

№ 4 (99)

ИБ №14124

Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Заказ №16208.
Издательский дом «Қазақ университеті»
Казахского национального университета имени аль-Фараби,
г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71, КазНУ.
Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».

© КазНУ им. аль-Фараби, 2020

ИБ №14124

Пішімі 60x84 1/8. Офсетті қағаз.
Сандық басылыс. Тапсырыс №16208.
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің
«Қазақ университеті» баспа үйі,
Алматы қ., әл-Фараби даңғылы, 71.
«Қазақ университеті» баспа үйінің баспаханасында басылды..

© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2020

Құрамында хром (VI) бар ағынды суларды тазарту

Қ. Советова, А.Г. Исмаилова*

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: akmaral.ismailova@kaznu.kz

Хромды өндіру кезінде және құрамында хром бар материалдарды тасымалдау процесінде табиғи сулар мен топырақтың хром қосылыстарымен ластануы сөзсіз болады. Бұл жұмыста құрамында хром бар қосындылармен ластанған ағынды және табиғи суларды тазарту тәсілі ретінде көміртекті сорбенттермен хром иондарының сорбциясы (VI) зерттелді. Сорбциялық әдіспен элементтерді бөліп алу және концентрлеу хромды бөлудің ең тиімді және қарапайым технологиялық тәсілдерінің бірі болып табылады. Хром (VI) бөліп алу үшін аммиакты селитрамен модификацияланған бидай дәнін қайта өңдеу қалдықтарынан БДҚҚ (бидай дәнінің қауызы немесе кебек) алынған көміртекті сорбенттер қолданылды. Өңделген сорбенттер БДҚҚ+NH₄NO₃ (3%), БДҚҚ+NH₄NO₃ (5%), БДҚҚ+NH₄NO₃ (7%) түрінде пайдаланылды. Хром сорбциясы әртүрлі факторларға байланысты зерттелді. Ең тиімді сорбент болып БДҚҚ+NH₄NO₃ (3%) екені анықталды және оның көмегімен 30 минут ішінде рН=1 мәніндегі ерітінділерден хром бөліну дәрежесі 98% – бен бөліп алынады. Бұл сорбент құрамында 36 мг/л дейін хром иондары (VI) бар өнеркәсіптік ағынды суларды тазарту үшін сынақтан өткізілді. Металдың бөліну дәрежесі 95,2% құрады. Алынған нәтижелер ағынды сулар құрамындағы хромнан тазарту үшін БДҚҚ+NH₄NO₃ (3%) сорбентін қолданудың мүмкінділігі мол екендігін куәландырады.

Түйін сөздер: хром; сорбция; сорбент; сорбциялық алмасу сыйымдылығы; тазарту дәрежесі.

Очистка сточных вод содержащих хром (VI)

К. Советова, А.Г. Исмаилова*

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: akmaral.ismailova@kaznu.kz

При производстве хрома и в процессе транспортировки хромсодержащих материалов неизбежно происходит загрязнение природных вод и почв соединениями хрома. В данной работе исследована сорбция ионов хрома (VI) углеродными сорбентами, как способ очистки сточных и природных вод, загрязненных хромосодержащими соединениями. Сорбционный метод извлечения и концентрирования является одним из наиболее эффективных и простых технологических способов выделения хрома. Для извлечения хрома (VI) применяли углеродные сорбенты, полученные из отходов переработки пшеничного зерна ОППЗ (шелуха или отруби пшеничного зерна), модифицированные аммиачной селитрой. Были использованы ОППЗ+NH₄NO₃ (3%), ОППЗ+NH₄NO₃ (5%), ОППЗ+NH₄NO₃ (7%). Сорбцию хрома исследовали в зависимости от различных факторов. Установлено, что наиболее эффективным сорбентом является ОППЗ+NH₄NO₃ (3%), с помощью которого за 30 мин удаётся извлекать хром на 98% из растворов при рН=1. Данный сорбент был апробирован для очистки промышленных сточных вод содержащих до 36 мг/л ионов хрома (VI). Степень извлечения металла составила 95,2%. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения сорбента ОППЗ+NH₄NO₃ (3%) для очистки сточных вод от соединений хрома (VI).

Ключевые слова: хром; сорбция; сорбент; емкость сорбционного обмена; степень очистки.

Treatment of waste water containing chromium (VI)

K. Sovetova, A.G. Ismailova*

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

In the production of chromium and in the process of transportation of chromium-containing materials, contamination of natural waters and soils with chromium compounds inevitably occurs. In this paper, the sorption of chromium (VI) ions with carbon sorbents is studied as a method for treating waste and natural water contaminated with chromium-containing compounds. Sorption method of extraction and concentration of elements is one of the most effective and simple technological method of chromium extraction. For extraction of chromium (VI), carbon sorbents obtained from recycling of wheat grains waste (RWGW) (wheat husk or bran) modified with ammonium nitrate were used. RWGW (recycling of wheat grains waste) + NH₄NO₃ (3%), RWGW (recycling of wheat grains waste) + NH₄NO₃ (5%), RWGW (recycling of wheat grains waste) + NH₄NO₃ (7%) were used. Chromium sorption was investigated depending on various factors. It has been established that the most effective sorbent is RWGW (recycling of wheat grains waste) + NH₄NO₃ (3%), with which it is possible to extract chromium by 98% from solutions at pH=1 in 30 min. This sorbent has been tested for industrial wastewater treatment containing up to 36 mg/L of chromium (VI) ions. The metal recovery rate was 95.2%. The obtained results indicate the prospects of application of RWGW (recycling of wheat grains waste) + NH₄NO₃ (3%) for wastewater treatment from chromium (VI).

Key words: chromium; sorption; sorbent; capacity of sorption exchange; degree of purification.



Құрамында хром (VI) бар ағынды суларды тазарту

Қ. Советова , А.Г. Исмаилова* 

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: akmaral.ismailova@kaznu.kz

1. Кіріспе

Хром – өмірлік маңызды микроэлемент, бұл элемент көміртекті және липидті алмасуды реттеп, қандағы қанттың деңгейін қалпына келтіріп, инсулинді өндіруді оңтайландырады және холестерин метаболизмін реттеуге мүмкіндік береді.

Тотығу дәрежесі +3 және +6 болатын хром қосылыстарының барлығы ұлы болып келеді. Әсіресе бұл хром қышқылы мен оның тұздарына, сонымен бірге хром (VI) оксидіне қатысты. Олар теріні, тыныс алу жолдарын зақымдап, көзді ауыртады [1,2].

Хром және оның қосылыстары – қазіргі жаңа техниканың бағалы материалдары болып саналады. Хром – қара металлургияда қолданылатын бірден – бір легирлеуші элемент. Хром және хром құймаларын: металл қорытпаларын дайындауда, электроникада, антикоррозиялық жабындар дайындауда, тері илеуде, бейнелеу өнерінде әртүрлі бояулар дайындауда, химиялық реакцияларда өршікті ретінде пайдаланылады [3,4].

Қазіргі таңда еліміз хром кенінің қоры жөнінен және хром өндіру бойынша әлемдегі алдыңғы қатарлы елдердің (дүние жүзі бойынша хром өндіруден 2-орын) құрамында. Хромды өндіру кезінде және тасымалдау процесінде міндетті түрде хром немесе хром өнімдерінің жергілікті жерлердегі суға, топыраққа өтуі байқалады. Химиялық сарқынды суларда, машина жасайтын зауыттарда, тоқыма өнеркәсібінде, былғары илеу кәсіпорындарында және басқа да кәсіпорындардағы сарқынды сулардың құрамындағы хромның мөлшері ШРЕК-дан жоғары [5]. Осыған байланысты ағынды суларды хром (VI) иондарынан тазарту бүгінгі таңдағы өзекті мәселелердің біріне айналып отыр.

Өнеркәсіптік ағынды суларды құрамындағы хромнан тазартудың бірнеше әдістері бар. Ең жиі қолданылатын әдістер: реагенттік (химиялық), физика-химиялық,

биологиялық, электрхимиялық, флотациялық, сорбциялық болып бірнеше топқа жіктеледі [6-12].

Ағын суларды тазартудың ең тиімді, қарапайым технологиялық әдістерінің бірі – сорбциялық әдіс. Сорбция процесінде сорбенттер ретінде табиғаты әртүрлі ұсақ дисперсті реагенттер қолданылады. Бұл әдіс экологиялық тазалығымен, қолжетімділігімен, қарапайымдылығымен, концентрлеу коэффициенті мәнінің жоғарылығымен және бөлу әдістерінің ішіндегі жоғары селективтілігімен ерекше болып табылады. Сорбциялану үдерісін гальваникалық өндірістік ағын сулардан хромды бөлу және тазарту үшін қолданады [6,7].

Зерттеу жұмысының негізгі мақсаты хром ионының көміртекті сорбенттермен сорбциясын зерттеу және құрамында хром бар ағынды суларды тазалау тәсілі ретінде әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-нің «Физика – химиялық талдау және зерттеу орталығында» дайындалған бидай қауызы негізінде модифицирленген көміртекті сорбенттерді сынау.

2. Тәжірибелік бөлім

Жұмыста бихроматтың стандартты ерітіндісі қолданылды, ол үшін калий бихроматының нақты мөлшері нақты көлемде ерітілді.

Хром (VI) мөлшері фотометрлік әдіспен анықталды. Ерітінді құрамындағы хромды – Cr (VI) фотометрлік әдіспен анықтау үшін 1,5-дифенилкарбазид индикаторы қолданылды. Индикаторды дайындау үшін: 0,1 г ДФК (1,5-дифенилкарбазид) аналитикалық таразыда өлшеп алынды, үстіне 49 мл 90% C₂H₅OH және 1 мл H₂SO₄ (1:9) ерітінділерін құйып, 100мл-лік стаканда шыны таяқша көмегімен араластыра отырып біртекті фазаға айналғанша ерітінді дайындалды. Дайын болған индикаторымыз қара түсті ыдыста (темный сосуд) сақталады. Индикаторымызды стаканнан арнайы ыдысқа ауыстырмас бұрын рН-ын тексеріп аламыз, рН (ДФК)=1-2 аралығында болуы керек.

Әдісте қолданылатын дифенилкарбазид қышқыл ортада бихромат ионымен күлгін түсті қосылыс түзе отырып әрекеттеседі. Әдіс өте сезімтал: толқын ұзындығы $\lambda=540$ нм кезінде молярлы жұтылу коэффициенті $\epsilon=4,2 \cdot 10^2$ тең.

Градуирлеу графигін тұрғызу үшін: сыйымдылығы 50,0 мл өлшем колбаларына стандартты калий бихроматының ерітіндісінен 0; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 мл алынып, оған 0,5 мл (10 тамшы) концентрлі H_3PO_4 , 1 мл ДФК индикаторын қосып, өлшем колбасы бидистилденген сумен белгіге дейін жеткізілді. 15 минуттан соң ерітінділердің оптикалық тығыздығын жасыл жарық сүзгісінде ($\lambda=540$ нм), қабат қалыңдығы 20 мм кюветада, салыстыру ерітіндісі ретінде нөлдік ерітіндіні қолданып, ерітіндінің оптикалық тығыздығы фотокolorиметр (КФК-2) құрылғысында өлшенді.

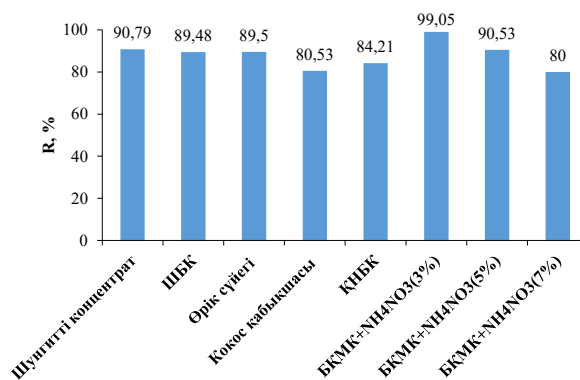
Сорбция процесі түрлі сорбенттермен статикалық жағдайда орындалды, сорбент:ерітінді қатынасы 1:50 мен 1:500 аралығында болу үшін құрамында хром (VI) бар бихроматтың стандартты ерітіндісінің нақты көлеміне белгілі қатынасқа сәйкес массадағы сорбент салынып, тәжірибе мақсатына қажет уақыт аралығында жанастырылды, белгілі уақыттан кейін зерттеуге үлгі алынып отырылды. Ортаның рН мәні 0,5 тен 7 аралығындағы әсерін зерттеу үшін қажетті қышқылдылық NaOH және HCl ерітіндісі арқылы тұрақтандырылып, ерітіндінің рН-ы «И-160МИ» иономерімен реттелді. Сорбциядан кейінгі металл концентрациясы фотометриялық әдісімен және көп компонентті жүйе құрамынан индуктивті плазмалы байланысқан масс-спектрометрия әдістерімен ICP-MS Agilent 7500 құрылғысында анықталды.

3. Зерттеу нәтижелері және талқылау

Хроммен ластанған ағынды суларды сорбциялық әдіспен тазарту үшін табиғаты әртүрлі сорбенттермен қатар көміртекті сорбенттер де жиі пайдаланылады. Көміртекті сорбенттердің қолданылу себебі, тазарту дәрежесі, кеуектілігі жоғары, құны арзан, қолжетімді болып келеді. Көміртекті сорбент ретінде шунгитті концентрат, қайыңнегізді белсендірілген көмір, өрік сүйегі, Шұбаркөлдік белсендірілген көмір, кокос қабықшасы қолданылады. Ғылыми мақалада зерттеу жұмысын жүргізу үшін алғаш рет әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-нің «Физика – химиялық талдау және зерттеу орталығында» дайындалған аммиакты селитрамен модификацияланған бидай дәнін қайта өңдеу қалдықтарынан БДҚҚ (бидай дәнінің қауызы немесе кебек) алынған көміртекті сорбенттер қолданылды (немесе бидай қауызының модификацияланған көміртекті БҚМК сорбенті). Өңделген сорбенттер БДҚҚ+ NH_4NO_3 (3%), БДҚҚ+ NH_4NO_3 (5%), БДҚҚ+ NH_4NO_3 (7%) түрінде пайдаланылды. Жақшада сорбенттерді модификациялау кезінде аммоний нитратының құрамы көрсетілген және сәйкесінше ондағы селитра мөлшері 3%, 5%, 7%-ды құрайды. Бидай өндірісінің қалдықтарын карбонизациялау нәтижесінде алынған модификацияланған көміртектің йодтық саны 61,5 тең. Сорбенттердің алыну жағдайлары (пиролиз

уақыты, температурасы, өлшемі, модифицирлеуші қоспа құрамы, активациялау уақыты) және әдістемесі [13] келтірілген.

Алдымен жоғарыда аталып өткен көміртекті сорбенттер көмегімен хромның стандартты ерітіндісінің сорбциясы зерттелініп, сорбция процесіне селективті сорбент таңдалып алынды. Хромның стандартты ерітіндісінің сорбциялық тәуелділігі 1-суретте келтірілген.



1-сурет – Хромның түрлі сорбенттермен сорбциялану тәуелділігі ($l=2$ см, $C=10^{-4}$ моль/л)

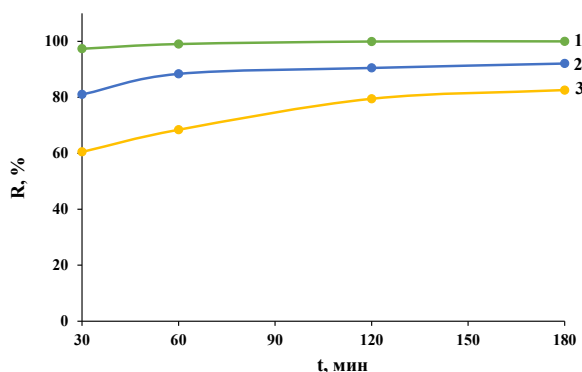
Берілген 1-суретте, көміртекті сорбенттердің ішінен ең максималды бөліну дәрежесін бидай қауызы негізінде модифицирленген көміртекті БҚМК+ NH_4NO_3 (3%) сорбенті көрсетті, яғни оның максималды бөліну дәрежесі $R=99,05\%$ -ды құрайды.

Сорбция процесінің эффективті жүруіне бірнеше факторлар әсер етеді. Мысалы, процесс кезінде қолданылатын сорбенттің табиғаты, құрылымы, құрамының өзіндік ерекшелігі, сорбент кеуектілігі, металл концентрациясы, ерітіндінің қышқылдық ортасы, қатты фаза сорбент пен сұйық фаза ерітіндінің қатынасы, яғни сорбент массасы және т.б. факторлар әсер етеді. Сол себепті, хромның жаңадан өңделген сорбенттермен бөлінуіне бірнеше факторлардың әсері зерттелді.

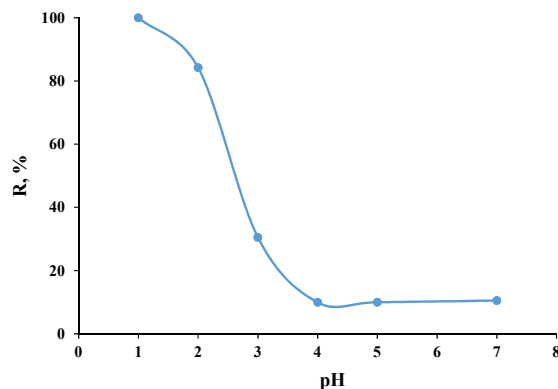
3.1 Сорбция процесіне уақыттың әсері

Хромның бидай қауызы негізінде модификацияланған көміртекті сорбентімен уақытқа байланысты сорбциясы (БДҚҚ+ NH_4NO_3 (3%), БДҚҚ+ NH_4NO_3 (5%), БДҚҚ+ NH_4NO_3 (7%)) көміртекті сорбенттерімен қарастырылды. Зерттеу нәтижесі 2-суретте келтірілген.

Байқап тұрғанымыздай, қарастырылып отырған бидай қауызы негізінде модифицирленген көміртекті сорбенттердің ішінен ең ықтималды бөліну дәрежесін БҚМК+ NH_4NO_3 (3%) сорбенті көрсетеді, оның сандық бөліну дәрежесі $R=97,37\%$ -ды құрайды. Және де таңдап алынған сорбентпен хромның сорбциясы үшін ықтималды уақыт 30 минутты құрайды.



2-сюрет – Хромның уақытқа байланысты сорбциялық тәуелділігі (1 – БҚМК+NH₄NO₃ (3%); 2 – БҚМК+NH₄NO₃ (5%); 3 – БҚМК+NH₄NO₃ (7%))



3-сюрет – Ортаның қышқылдылығына байланысты хромның сорбциялық тәуелділігі (l=2см, t=30 мин; сорбент – БҚМК+NH₄NO₃ (3%))

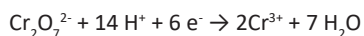
3.2 Ортаның қышқылдылығына байланысты хром сорбциясы

Хромның таңдап алынған сорбентпен сорбциясына ортаның қышқылдығының әсері төмендегі 3-сюретте көрсетілген.

3-сюреттен БҚМК + NH₄NO₃(3%) сорбентімен хром сорбциясына pH әсерін зерттеу нәтижесінде, максимальды бөліну дәрежесі pH=1 тең болған кезде орнайтынын байқауымызға болады. pH=1 тең болған кезде R=98,0%, ал күшті қышқылдық ортада pH мәні бірден кем болғанда хромды бөліп алудың ықтималды жағдайы t=30 минутта бөліну дәрежесі R=99,90%-ды құрады.

Сұлы ортада хром анион және катион күйінде жүреді, сонымен қатар поликонденсатты ион түрінде де кездеседі. Әдебиеттерді зерттей келе сұлы ерітіндідегі хромның күйін және оның қышқылдық ортадағы адсорбциялық қабілетін келесідей түрлерге талдауға болады:

1) Қатты қышқылдық ортада (pH≤1) сұлы ерітіндіде Cr (VI) кеуекті материалдармен (сорбенттермен) Cr(VI) → Cr(III) ауысып, келесі схема бойынша тотығу – тотықсыздану реакциясына түсуі мүмкін:



Яғни, қатты қышқылдық ортада (pH≤1) сұлы ерітіндіде хром (Cr³⁺) катион күйінде болады, сондағы Cr³⁺ ионы сорбция барысында кеуекті сорбент бетіне жинақталады.

2) pH = 1-6 интервалында сұлы ерітінді құрамында Cr (VI) → Cr₂O₇²⁻ анион түрінде кездеседі.

3) pH = 6-7 болған кезде, сұлы ортада хром Cr₂O₇²⁻ және CrO₄²⁻ күйінде болады.

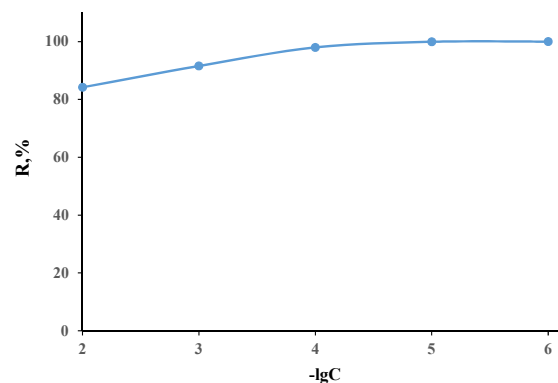
4) pH ≥ 7 болған кезде, Cr (VI) практикалық тұрғыда сорбцияланбайды сұлы ерітінді құрамында CrO₄²⁻ мономер күйінде кездеседі [14].

Зерттеу нәтижесі бойынша сандық бөліну дәрежесі pH мәні 1-1,3 аралығында басталады.

3.3 Хромның сорбциясына металл концентрациясының әсерін зерттеу

Хромның сорбциясына металл концентрациясының әсерін зерттеу үшін металдың әртүрлі сұйытылған ерітінділері дайындалып, сорбция процесі жүргізілді және оның нәтижелері 4-сюретте келтірілген.

БҚМК + NH₄NO₃ (3%) сорбентімен хром сорбциясына ерітінді концентрация әсерінен ерітінділер сұйытылған сайын бөліну дәрежесі тұрақталанатынын көрінеді және де тиімді металл концентрациясы C=10⁻⁴ моль/л құрайды, себебі металл концентрациясын ары қарай сұйылту оның түрінің өзгермейтіндігін дәлелдейді.



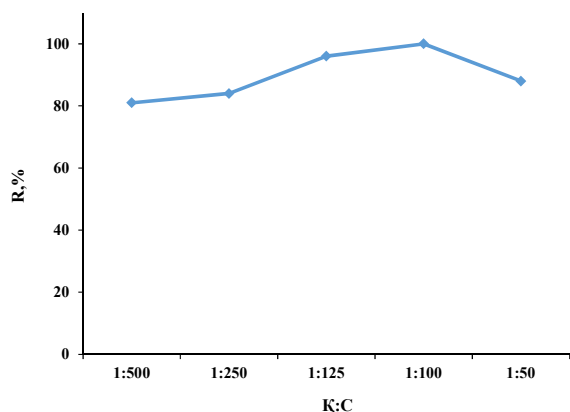
4-сюрет – БҚМК + NH₄NO₃(3%) сорбентімен хром сорбциясына металл концентрациясы әсерінің тәуелділік графигі (l=2 см, t=30 мин; сорбент – БҚМК+NH₄NO₃ (3%), pH=1)

3.4 Сорбция процесіне қатты және сұйық фазалар қатынасының әсері

Хромның селитра мөлшері 3% болатын бидай қауызынан модификацияланған көміртекті сорбентпен (БҚМК + NH₄NO₃ (3%)) сорбциясына қатты және сұйық

фазалардың қатынасының әсері зерттелініп, нәтижелер 5-суретте көрсетілді.

БҚМК + NH_4NO_3 (3%) сорбентімен хром сорбциясына қатты және сұйық фазалар қатынасының зерттеу нәтижелерінен сорбция процесіне ықтималды фазалар қатынасы 1:100 көрсетеді, себебі қатты және сұйық фазалардың өзара қатынасы 1:100 құрағанда тазару дәрежесі жоғары мәнге ие – 98,95% болды.



5-сурет – БҚМК + NH_4NO_3 (3%) сорбентімен хром сорбциясына қатты және сұйық фазалар әсерінің тәуелділік графигі (l=2 см, t=30 мин; сорбент – БҚМК+ NH_4NO_3 (3%), pH=1, $C_{Cr^{6+}}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Сонымен, хром стандартты ерітіндісінен хромды бөліп алынуына әртүрлі факторлардың әсерін зерттей келе тиімді мәндер нәтижелері 1- кестеде жинақталған:

1-кесте – Хромның бөлінуіне ықтималды жағдайлар

Сорбент түрі	БҚМК+ NH_4NO_3 (3%)
Металл концентрациясы	$C = 10^{-4}$ моль/л
Фазалар қатынасы	Қ:С = 1:100
Ортаның қышқылдығы	pH = 1,0
Ықтималды уақыт	t = 30 минут
Бөліну дәрежесі	98,0%

Алынған ықтималды мәндерді қолданып хроммен ластанған ағынды су құрамынан (нақты объектілерден) хром мөлшерін анықтауға болады.

Осы мақсатта таңдап алынған параметрлерді пайдалана отырып, зерттеу объектісі АҚ «Ақтөбе хром қосылыстары зауытынан» шыққан хром қосылыстармен ластанған ағынды судың сорбциясы жүргізілді.

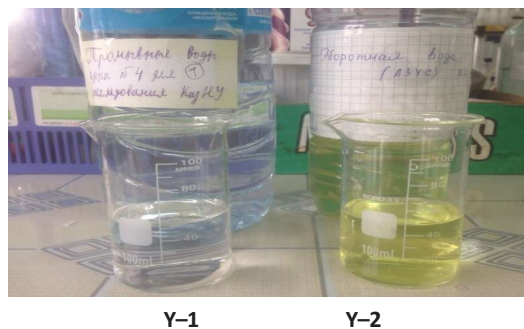
АҚ «АХҚЗ» – Ақтөбе қаласында орналасқан, хром қосылыстарын өндіретін мамандандырылған кәсіпорын. Зауыт құрылысы 1949 жылы қараша айында КСРО

Министрлер Кеңесінің қаулысы бойынша бой көтеріп, 1957 жылы шілде айында өзінің алғашқы жұмысын бастады. Аталмыш зауыт: натрий монохроматы, натрий бихроматы, калий бихроматы, хром ангидридi, металлургиялық және пигментті хром оксидтері сияқты қосылыстарды және хром сульфатын өндіріп шығарады.

Мамандандырылған кәсіпорын орналасқан аймақта жыл сайын экологиялық бақылау, сараптама жұмыстары жүргізіледі. Соның нәтижесінде Ақтөбе қаласындағы ірі өзендер мен ағынды сулар құрамында хромның мөлшері ШРЕК-дан (0,005 – 0,05 мг/мл) асып кеткені анықталды. Сондықтан қазіргі таңда хроммен ластанған ағынды суларды тазарту өзекті мәселелердің біріне айналып отыр.

6-суретте зерттеу нысаны ретінде Ақтөбе қаласынан алынған хром қосылыстарымен ластанған екі түрлі үлгі бейнеленген:

- 1) АҚ «АХҚЗ» зауытындағы №4 цехтан алынған сарқынды су (Y-1);
- 2) АҚ «АХҚЗ» зауытындағы айналмалы су (Y-2).



6-сурет – Ақтөбе қаласынан алынған зерттеу нысаны

Зерттеуге алынған үлгілер құрамын анықтау үшін индуктивті плазмалы байланысқан масс-спектроскопия әдісі қолданылды және зерттеу нәтижелері 2-кестеде келтірілген.

2-кесте бойынша №1-үлгі құрамында хром жоқ болып шықты. Бірақ, нақты хромның бар немесе жоқ екеніне көз жеткізу үшін, ары қарай зерттеу жұмыстарын жүргіздік. Химиялық зерттеу нәтижесі бойынша хромның үлгі құрамында нақты жоқ екендігі, керісінше №1-үлгіде күкірт мөлшерінің көп екендігі анықталынды.

№2 – үлгі құрамында хром мөлшері көп болды (36,0 мг/л). АҚ «АХҚЗ» зауытындағы айналмалы су құрамындағы хром мөлшерін азайтып, жою үшін жоғарыдағы зерттеу нәтижелері бойынша хромның бөлінуіне ықтималды жағдайларды қолдана отырып, сорбция процесі жүргізілді. Сонымен хром анықталуына кедергі келтіретін иондар бүркемеленіп, сорбцияға дейінгі және кейінгі нәтижелер салыстырылды. АҚ «АХҚЗ» зауытындағы айналмалы су (Y-2) құрамындағы хромды сорбция әдісімен зерттеу нәтижелері 3-кестеде келтірілген.

2-кесте – Индуктивті плазмалы байланысқан (ИПБ) масс – спектроскопия әдісімен анықтаудан алынған өндірістік ерітінділердің құрамы

Элемент	Үлгі – 1	Үлгі – 2
	Мөлшері, мг/л	
Na	көп мөлшерде	410,0
K	17,0	14,00
Ca	0,49	64,00
Mg	0,23	42,00
Al	1,40	0,56
Cr	0,00	36,0
Fe	0,15	0,35
Mn	0,0001	0,042
Cu	0,69	0,24
Ni	0,04	0,15
Zn	0,20	3,70
Sr	0,069	1,90
V	3,90	0,00

3-кесте – АҚ «АХҚЗ» зауытындағы айналмалы су (Y-2) құрамындағы хромды сорбция әдісімен зерттеу нәтижелері

Сорбцияға дейін	Сорбциядан кейін	Сорбциядан кейінгі тазарту дәрежесі	Статикалық алмасу сыйымдылығы
(Y-2) құрамындағы Cr мөлшері, мг/л		R, %	CAC, моль/г
36,0	0,047	95,26	0,181·10 ⁻⁵

Әдебиеттер

- 1 Мамырбаев А.А. Токсикология хрома и его соединений. – Актобе: Көкжиек, 2012. – С.7-8.
- 2 Андреева Н.Н, Цвирова А.С., Красюкова В.С., Пономарева Н.И. Экспрессное определение хрома (III) и хрома (VI) в биологически активных добавках к пище // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – Т.71, №11. – С.13.
- 3 Қоқанбаев Ә.Қ. Беттік құбылыстар. – Алматы, 2013. – 656 б.
- 4 Гириш Кумар К., Мутхазельви Р. Спектрофотометрическое определение хрома (III) с использованием 2-гидроксипензальдиминоглицина // Журнал аналитической химии. – 2006. – Т.61, №1. – С.33-36.
- 5 ГН 2.1.5.2280–07. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Дополнения и изменения № 1 к ГН 2.1.5.1315–03.
- 6 Злобина Е., Даминава А. Экстракция хрома. – М.: Lambert Academic Publishing, 2013. – С.10-12.
- 7 Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Грибанов Е.Н., Розовский Ю.Г. Избирательное концентрирование и спектрофотометрическое определение Cr(III) в природных и сточных водах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – Т.77, №7. – С.9-11.
- 8 Аникин В.Ю., Басаргин Н.Н., Косолапова Н.И., Розовский Ю.Г. Определение хрома (VI) и хрома (III) в почвах, питьевых, природных и сточных водах после предварительного концентрирования сорбентом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Т. 74, №6. – с.15-19.

Кестеден көріп тұрғанымыздай сорбцияға дейін зерттеу нысанының құрамында 36,0 мг/л хром болса, сорбциядан кейінгі хром мөлшері 0,047 мг/л-ді құрайды. Тазартылғаннан кейінгі есептелген бөліну дәрежесі 95,2%-ды көрсетеді.

Хромның сулы ерітінділерден ықтималды жағдайда толық бөлінуіне селективті сорбент ретінде БҚМК+NH₄NO₃(3%) көміртекті сорбенті анықталды және ағынды суларды тазалау тәсілі ретінде сыналды.

4. Қорытынды

Зерттеу жұмысында хромның сорбциясы жүргізілді. Зерттеу нәтижесінде хромды бөлуде көміртекті сорбенттердің ішінен ШК (94,74%), ШБК (96%) және ҚБК (92,11%) сорбенттерімен бөліп алу дәрежесі анықталды.

Зерттеу жұмысында жаңадан өңделген құрамында селитра мөлшері 3%, 5%, 7% болатын бидай қауызы негізінде модифицирленген (БҚМК+ NH₄NO₃ (3%), БҚМК+ NH₄NO₃ (5%), БҚМК+ NH₄NO₃ (7%)) көміртекті сорбенттер көмегімен хромның сорбциясы зерттелінді. Барлық аталған үш сорбентте ортаның қышқылдығына байланысты сорбция жүргізілді, тиімді сорбент таңдалды, хромның БҚМК+ NH₄NO₃ (3%) сорбентімен ықтималды бөліну дәрежесі (98%) ортаның қышқылдылығы рН = 1 және сорбция уақыты t = 30 минутта анықталды.

Көпкомпонентті жүйеден, яғни АҚ «АХҚЗ» зауытындағы айналмалы су құрамындағы хромды сорбциялық әдіспен бөліп алу процесі жүргізіліп, сыналды. Сорбцияға дейін зерттеу нысанының құрамында 36,0 мг/л хром болса, сорбциядан кейінгі хром мөлшері 0,047 мг/л-ді құрады. Ал, тазарту дәрежесі 95,2% - ды көрсетті.

Зерттеу жұмысының нәтижесі бойынша қолданылған БДҚҚ+NH₄NO₃ (3%) сорбенті химиялық өнеркәсіптерден шығарылатын ағынды сулар құрамындағы хромнан тазартуда қолданылу мүмкіндігі бар.

- 9 Suvardhan K., Suresh Kumar K., Rekha D., Kiran K., Jaya Raj B., Chiranjeevi P. Novel solid-phase extraction and pre-concentration technique coupled with ICP-AES for the determination of Cr(III), Ni(II) and Zn(II) in various water samples // *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*. – 2007. – Vol.62, Is.4. – P.376-381.
- 10 Лейкин Ю.А. Физико – химические основы синтеза полимерных сорбентов. М.: БИНОМ, 2015. – 15-17 с
- 11 Rana P., Mohan N., Rajagopal C. Electrochemical removal of chromium from waterwaste by using carbon aerogel electrodes // *Water Research*. – 2004. – Vol.38, Is.12. – P.2811-2820.
- 12 Баранова М.В., Шарифуллина Л.Р. Исследование сорбционной активности углеродных материалов к ионам хрома (VI) // *Успехи химии и химической технологии*. – 2017. – Т.ХХХI, №13. – С.60-62.
- 13 Тасибеков Х.С. Технология производства новых углеродсодержащих материалов полифункционального назначения на основе растительного сырья Казахстана. Годовой отчет о научно исследовательской работе. – N0115PK01197. – Алматы: КазНУ, 2016. – 55 с.
- 14 Головина В.В., Еремина А.О., Соболев А.А., Чесноков Н.В. Извлечение хрома из водных растворов пористыми материалами на основе отходов лесозаготовки местного древесного сырья (кора и щепа) // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2017. – №6. – С.191.

References

- 1 Mamyrbayev AA (2012) Toxicology of chromium and its compounds [Токсикология хрома и его соединений]. Kokzhiek, Aktobe, Kazakhstan. P.7-8. (In Russian)
- 2 Andreeva NN, Tsvirova AS, Krasnyukova VS, Ponomareva NI (2005) Plant laboratory. Diagnostics of materials [Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov] 71:11-13. (In Russian)
- 3 Kokanbaev AK (2013) Surface processes [Bettik qubilistar]. Almaty, Kazakhstan. ISBN 978-601-80333-5-3. (In Kazakh)
- 4 Girish K, Mutkhalzvi P (2006) *J Anal Chem* 61:33-36. <https://doi.org/10.1134/S1061934806010072>
- 5 GN 2.1.5.2280–07. Maximum permissible concentrations (MPC) of chemicals in water of water objects of economic, drinking, cultural, and household water use. Additions and changes №1 to GN 2.1.5.1315–03. (In Russian)
- 6 Zlobina E, Daminova A (2013) Extraction of chromium [Ekstraktsiya khroma]. Lambert Academic Publishing, Moscow, Russia. P.10-12. (In Russian)
- 7 Basargin NN, Oskotskaya ER, Griбанov EN, Rozovskiy YuG (2011) Factory laboratory. Diagnostics of materials [Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov] 77:9-11. (In Russian)
- 8 Anikin VYu, Basargin NN, Kosolapova NI, Rozovskiy YuG (2008) Factory laboratory. Diagnostics of materials [Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov] 74:15-19. (In Russian)
- 9 Suvardhan K, Suresh Kumar K, Rekha D, Kiran K, Jaya Raj B, Chiranjeevi P (2007) *Journal of Analytical Chemistry [Zhurnal Analiticheskoi Khimii]* 62(4):376-381.
- 10 Leykin YuA (2015) *Physico-Chemical Bases of Polymer Sorbents Synthesis*. BINOM, Moscow, Russia. P.15-17. (In Russian)
- 11 Rana P, Mohan N, Rajagopal C (2004) *Water Res* 38:2811-2820. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.02.029>
- 12 Baranova MV, Sharifullina LR (2017) *Advances in Chemistry and Chemical Technology [Uspekhi khimii i khimicheskoy tekhnologii]* 16:60-62. (In Russian)
- 13 Tasibekov KhS (2016) *Technology for the production of the new polyfunctional carbon-containing materials based on vegetable raw materials in Kazakhstan. Annual report of research work (MSE N0115PK01197)*. KazNU, Almaty, Kazakhstan. (In Russian)
- 14 Golovina VV, Eremina AO, Sobolev AA, Chesnokov NV (2017) *Journal of Siberian Federal University. Chemistry [Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya]* 6:191. (In Russian)

Моделирование оптимального состава резиновой смеси с использованием промышленных отходов

М.Б. Абилев^{1,*}, А.М. Жилкашинова¹,
С.К. Кабдрахманова¹, А.В. Троеглазова²

¹Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан

²Сибирский государственный университет геосистем и технологий, Новосибирск, Россия

*E-mail: m.abilev@mail.ru

Из-за сложного состава резиновой смеси оптимизация рецептуры ее приготовления является сложным процессом. Эксперименты, необходимые для определения оптимального состава, представляют собой многоступенчатый процесс, требующий временных и материальных затрат. Целью данной статьи является использование метода математического моделирования для определения оптимального состава резиновой смеси с добавлением промышленных отходов. В качестве промышленных отходов использованы сера Тенгизского месторождения и шлаки металлургического производства. Уравнение Протодьяконова применялось для вывода обобщенного уравнения и проверки его адекватности. Выведенные уравнения были использованы для приготовления резиновой смеси. Проведен процесс вулканизации смеси с добавкой отходов и без нее. Изучена кинетика вулканизации оптимизированной смеси. Оптимизированный композит обеспечивает более высокий уровень минимального и максимального крутящего момента, сокращение времени инициирования и оптимальное время вулканизации по сравнению со смесью без добавки. Испытания на растяжение показали, что состав резиновой смеси, подобранный методом математического моделирования, не уступает стандартной рецептуре. Расчетная модель для определения оптимального состава резиновой смеси может быть использована для исследовательских и прикладных целей в различных отраслях промышленности, связанных с резиной.

Ключевые слова: резиновая смесь; оптимизация состава; математическое моделирование; промышленные отходы; растяжение; вулканизация.

Өндірістік қалдықтары қосылған резеңке қоспасының оңтайлы құрамын модельдеу

М.Б. Абилев^{1,*}, А.М. Жилкашинова¹,
С.К. Кабдрахманова¹, А.В. Троеглазова²

¹Сәрсен Аманжолова атындағы Шығыс-Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан

²Сібір мемлекеттік геожүйелер мен технологиялар университеті, Новосібір, Ресей

*E-mail: m.abilev@mail.ru

Резеңке қоспасының күрделі құрамына байланысты оны дайындауға арналған формуланы оңтайландыру күрделі процесс болып табылады. Оңтайлы композицияны анықтау үшін қажет эксперименттер уақыт пен ақшаны талап ететін көп сатылы процесс болып табылады. Осы мақаланың мақсаты - өндірістік қалдықтар қосылған резеңке қосылыстың оңтайлы құрамын анықтау үшін математикалық модельдеу әдісін қолдану. Өндірістік қалдықтар ретінде Теңіз кен орнының күкірті және металлургиялық өндіріс шлактары пайдаланылды. Протодьяконов теңдеуі жалпыланған теңдеуді шығару және оның сәйкестігін тексеру үшін пайдаланылды. Резеңке қоспасын дайындау үшін теңдеулер қолданылды. Қалдықтармен және қалдықтарсыз қоспаның вулканизациялау процесі жүргізілді. Оңтайландырылған қоспаның вулканизациясының кинетикасы зерттелді. Оңтайландырылған композит қоспасыз үлгімен салыстырғанда айналу моментінің минималды және максималды деңгейлерін, инициация уақыты қысқаруын және қалпына келудің оптималды уақыттарын қамтамасыз етеді. Созылу сынақтары математикалық модельдеу әдісімен таңдалған резеңке қосылыстың құрамы стандартты құрамынан кем түспейтіндігін көрсетті. Резеңке қосылысының оңтайлы құрамын анықтауға арналған есептеу моделі қауіпсіздікке байланысты әр түрлі салаларда ғылыми-зерттеу және қолданбалы мақсаттарда қолданыла алады.

Түйін сөздер: резеңке қоспасы; құрамды оңтайландыру; математикалық модельдеу; өндірістік қалдықтар; созылу; вулканизация.

Modeling the optimal rubber composition using industrial waste

M.B. Abilev^{1,*}, A.M. Zhilkashinova¹,
S.K. Kabdrakhmanova¹, A.V. Troyeglazova²

¹Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

²Siberian State University of Geosystems and Technologies, Novosibirsk, Russia

*E-mail: m.abilev@mail.ru

Due to the complex composition of the rubber compound, the optimization of the formulation for its preparation is a complex process. The experiments required to determine the optimal composition are a multi-step process that requires time and money. The purpose of this article is to use the method of mathematical modeling to determine the optimal composition of a rubber compound with the addition of industrial waste. Sulfur of the Tengiz deposit and metallurgical production slags were used as industrial waste. The Protodyakonov equation was used to derive the generalized equation and check its adequacy. The escaped equations were used to prepare the rubber compound. The process of vulcanization of the mixture with and without the addition of waste was carried out. The kinetics of vulcanization of the optimized mixture has been studied. The optimized composite provides higher minimum and maximum torque levels, shorter initiation times and optimal cure times compared to a blend without additive. Tensile tests have shown that the composition of the rubber compound, selected by the method of mathematical modeling, is not inferior to the standard formulation. The computational model for determining the optimal composition of the rubber compound can be used for research and applied purposes in various industries related to rubber.

Key words: rubber composite; optimization of the composition; mathematical modeling; industrial waste; tensile test; vulcanization.



Моделирование оптимального состава резиновой смеси с использованием промышленных отходов

М.Б. Абилев^{1,*}, А.М. Жилкашинова¹, С.К. Кабдрахманова¹, А.В. Троеглазова²

¹Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан

²Сибирский государственный университет геосистем и технологий, Новосибирск, Россия

*E-mail: m.abilev@mail.ru

1. Введение

В настоящее время резиновая промышленность является одной из наиболее важных отраслей промышленности. Уникальные свойства резины обуславливают ее широкое применение в качестве конструкционного материала в машиностроении, сельском хозяйстве, транспортной промышленности, авиации и т.д. Резина сочетает в себе свойства твердых тел (упругость, стабильность формы), жидкостей (аморфность, высокая деформируемость при малом объемном сжатии) и газов (повышение упругости вулканизационных сеток с ростом температуры, энтропийная природа упругости). При этом каждое из этих свойств в значительной степени зависит от химического состава резины [1-5].

Рецептура приготовления резиновых смесей различается в зависимости от целей использования смеси, условиями эксплуатации и техническими требованиями к изделию. Основными ингредиентами резиновых смесей являются природные и синтетические каучуки – одни из основных продуктов переработки нефти [6-8]. В основном, резиновая технология базируется на использовании синтетических каучуков, среди которых наиболее широко применяется синтетический изопреновый каучук (СКИ-3). Химический состав изопрена приблизительно идентичен натуральному каучуку, однако по ряду показателей он не достигает должного уровня [7,9]. В связи с этим при построении рецептур резиновых смесей оказывается необходимым использование ряда модификаторов различного назначения. Разработка и применение новых, более эффективных добавок является важным направлением повышения качества и долговечности резиновых изделий.

Помимо каучука основным ингредиентом резиновой смеси являются вулканизирующие вещества, принимающие участие в образовании пространственной структуры вулканизата. Сейчас в этих целях широко применяется сера [10-12]. Сера также является одним из продуктов переработки нефти и очистки природного газа. Однако, по сравнению с каучуком, сера широко не применяется и, в основном, скапливается в виде отходов. Большое количество серосодержащих отходов является причиной серьезных экологических проблем для нефтедобывающих стран, одной из которых является Республика Казахстан. Поэтому развитие технологий в отраслях промышленности, в которых сера применяется как продукт переработки нефти и вторичное сырье, является одной из актуальных задач.

Для повышения скорости вулканизации, снижения температуры процесса и получения резины с удовлетворительными свойствами к старению, выцветанию, стабильности, целесообразно введение в реакционную систему органических ускорителей. В этой области широкое распространение получили дитиокарбаматы, ксантогенаты, тиурамы, тиазольные ускорители, ускорители типа альдегидаминов и ускорители основного характера [13, 14].

Химизм действия ускорителей, относящихся к группам дитиокарбаматов и ксантогенатов обусловлен наличием в их составе группы дитиоокислоты. Механизм действия этих ускорителей изучен недостаточно и по предварительным данным носит каталитический характер [13]. Наиболее распространенным классом ускорителей являются тиазолы, поскольку их применение приводит к получению резины с благоприятными физико-механическими свойствами [14].

Для вулканизации СКИ-3 в качестве ускорителя процесса целесообразно одновременно применять альтакс и сульфенамид [14]. При этом наблюдается обратная зависимость между содержанием серы и содержанием ускорителя. Однако введение в реакцию смесь избыточного количества сульфенамида приводит к образованию густой пространственной сетки, препятствующей правильной ориентации макромолекул и, как следствие, к уменьшению относительного удлинения и предела прочности при растяжении с 250 до 20-25 кгс/см² несмотря на увеличение модуля эластичности [14].

Для получения резины с улучшенными физико-механическими свойствами в состав реакционной смеси вводят активаторы (оксиды металлов и органические основания), что приводит к повышению предела прочности при растяжении и увеличению модуля эластичности. Активирующее действие таких добавок зависит преимущественно от типа каучука.

В качестве наполнителей для улучшения технических характеристик резиновой смеси используют технический углерод, тонкоизмельченный скрытокристаллический графит, терморасширенный графит, продукт детонированного синтеза углеводородов, продукты синтеза фуллеренов, дисперсные продукты биохимической переработки природных углей [15-18]. Установлено значительное влияние природы и условий получения наполнителей на морфологические, химические, энергетические и, как следствие, адсорбционные параметры поверхности наполнителя. Способность наполнителей образовывать в углеводородной среде каучука цепочечных структур придает резине новые технически ценные свойства, в том числе термоокислительную и усталостную выносливость, повышенную адгезию резин к текстильному и металлическому корду и т.д. [19-24].

Благодаря сложному составу резиновой смеси, оптимизация рецептуры ее приготовления представляет собой сложный процесс. Эксперименты, необходимые для определения оптимального состава, составляют многостадийный процесс, требующий временных и материальных затрат.

Однако в последнее время для приготовления сложных смесей в промышленности все чаще применяют метод математического моделирования. Применение метода математического моделирования позволяет сокращать время, затрачиваемое на подбор оптимального состава резиновой смеси, прогнозировать определенные свойства готовой продукции методом моделирования [25-30]. В настоящее время метод математического моделирования играет одну из важных ролей в оптимизации технологического процесса в любой отрасли промышленности.

Целью данной работы является применение метода математического моделирования для определения оптимального состава резиновой смеси с использованием промышленных отходов.

2. Экспериментальная часть

2.1 Характеристика материалов

Синтетический цис-изопреновый каучук [C₅H₈]_n (поли-2-метил-1,4-бутадиен) марки СКИ-3 с содержанием цис-1,4 звеньев не менее 96% и молекулярной массой от 100 тыс до 1 млн г/моль был приобретен в компании ТОО «Kaz belt center» (г. Усть-Каменогорск) (Рисунок 1).

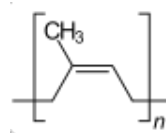


Рисунок 1 – Поли-2-метил-1,4-бутадиен

Альтакс (2,2-дибензтизолдисульфид) массовая доля основного компонента не менее 93,5% (ЗАО «Русхиммедь»).

ДФГ (1,3-дифенилгуанидин), массовая доля основного компонента не менее 97,0 % (ПАО «Химпром»).

Стеариновая кислота, чда, массовая доля основного компонента не менее 99,0 % (ПАО «Химприбор»).

Технический углерод марки П-324 (ОАО «Ярославский технический углерод») предварительно кондиционировали в сушильном шкафу СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5-И5М (ООО «НПФ ТерМИКС», Россия) при температуре (105±5) °С в течение 2 ч для этого технический углерод помещали в открытый сосуд соответствующих размеров так, чтобы толщина слоя не превышала 10 мм. Технический углерод после кондиционирования хранили в закрытом влагонепроницаемом сосуде.

Для определения содержания меди и железа в вулканизируемых образцах продуктов полимеризации, применяли следующие реактивы: H₂SO₄ (хч, пл. 1,92 г/мл, ТОО «Казфосфат»), HNO₃ (хч, пл. 1,56 г/мл, ТОО «КазАзот»), 10 % раствор аммиака (чда, ТОО «КазАзот»), 25 % раствор сульфосалициловой кислоты (чда) (ОАО «Борисовский завод медицинских препаратов»).

2.2 Промышленные отходы

В качестве наполнителя был использован шлаковый материал свинцово-цинкового производства в количестве 10 масс.ч. Шлаковый материал представляет собой кристаллы мелкой фракции черного цвета. Отбор проб был произведен точечным методом. Точечные пробы шлаков были отобраны методом «конверта по диагонали». Из точек контролируемого «элементарного» участка образцы шлаков массой до 0,5 кг были отобраны послойно из глубины 20 см, с помощью трубчатого пробоотборника. Образцы шлаковых материалов упаковывали в полиэтиленовые мешочки. Из точечных проб были подготовлены объединенные пробы.

В качестве вулканизирующего агента при вулканизации изопренового каучука СКИ-3 применяли серу, полученную

при переработке нефтегазового сырья Тенгизского происхождения. Пробы тенгизской серы отбирали в серных блоках ТОО «Тенгизшевройл». По своим физико-химическим показателям тенгизская сера соответствует качеству технической серы и представлена в основном в наиболее активной S2-форме и смеси S3, S4, S5, S6 и S8 – молекулярных форм. Образцы тенгизской серы измельчали в шаровой мельнице PULVERISETTE 6 (Германия), высушивали при температуре $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ до постоянной массы в низкотемпературной лабораторной электропечи SNOL 58/350 (Литва).

2.3 Аналитический контроль исходных материалов

Элементный состав шлака определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре CPB-1M (Техноаналит, Казахстан) и масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS Agilent 7500 cx (Agilent technologies, США). Полученные результаты приведены в таблице 1.

Органические вещества в составе элементарной и тенгизской серы, как основного вулканизирующего агента каучука марки СКИ-3 исследовали с помощью ИК-спектроскопии. Массовую долю общей серы определяли методом сжигания навески в токе кислорода, для определения массовой доли свободной серы был использован сульфитный метод перевода экстрагированной гексаном серы в тиосульфат.

Таблица 1 – Элементный состав шлаковых материалов цветной металлургии после обработки дистиллированной водой

Элементы	Содержание, %
Mg	0,597±0,002
Al	2,259±0,001
Pb	0,905±0,002
P	0,463±0,012
S	0,967±0,003
K	0,964±0,017
Ca	9,071±0,002
Mn	0,276±0,001
Ba	2,752±0,023
Cu	0,939±0,002
In	0,152±0,011
As	0,174±0,001
Rb	0,013±0,002
Sr	0,043±0,001
Zr	0,015±0,001
Si	15,874±0,001
Zn	19,487±0,013
Fe	45,050±0,001

2.4 Изготовление резиновой смеси

Изготовление резиновой смеси проводили на лабораторном микросмесителе типа Брабендер с подогревом при температуре роторов и стенок камеры от 25 до 200°C, предназначенного для приготовления резиновых смесей в лабораторных условиях.

Температуру в смесителе не менее 5 мин перед смешением. Частота вращения ротора в незагруженном смесителе – 60 об/мин.

Смесь готовят в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2 – Приготовление резиновой смеси

Операции смешения	Начало операции с момента подачи каучука на вальцы, мин	Продолжительность операции, мм
Разогрев каучука СКИ-3, пропуск два раза между валками провисающей шкуркой, затем вальцевание	0	1
Введение стеарина	1	1
Подрезка смеси на валке по два раза с каждой стороны	—	—
Введение альтакса	3	2
Подрезка смеси на валке по два раза с каждой стороны	—	—
Введение дифенилгуанидина	5	2
Подрезка смеси на валке по два раза с каждой стороны	—	—
Введение углерода технического П-324	6	3
Подрезка смеси на валке по три раза с каждой стороны	—	—
Введение серы тенгизской	8	3
Подрезка смеси на валке по два раза с каждой стороны	—	—
Срезка смеси и сдвиг валков до зазора 0,3-0,4 мм (по свинцу). Пропуск смеси при этом зазоре рулоном шесть раз	9	4
Листование смеси до толщины 1,0-1,2 мм	10	4
Снятие смеси по истечении 20-й минуты	—	—

Примечание: Смесь не подрезают, если в запасе имеются ингредиенты, не вошедшие в каучук.

Выгруженную из микросмесителя смесь немедленно пропускают дважды на стандартных вальцах при заданной температуре и зазоре 0,5 мм при одинаковой скорости вращения валков. Затем увеличивают зазор до 3 мм и пропускают смесь дважды для снятия тепла. Полученную смесь взвешивают. Ее масса отличалась от общей массы всех материалов более чем на $\pm 0,5\%$.

Алгоритм работ по получению резиновых смесей:

1. приготовление стандартной (ненаполненной) резиновой смеси СКИ-3 II группы с прямой заменой серы молотой по ГОСТ 127.4 на опытный образец серы (продукт отходов «сера тенгизская») и определение свойств вулканизата;

2. приготовление наполненной резиновой смеси на основе стандартного рецепта с частичной заменой технического углерода на опытный образец наполнителя (шлак металлургического производства) и определение свойств вулканизата;

3. приготовление серийной резиновой смеси ИРП 1365 на основе СКИ-3 с заменой марки серы и частичной заменой технического углерода П-803 на опытный образец наполнителя.

Приготовление резиновых производилось на лабораторных вальцах типа ПД 320 160/160.

Режим приготовления: температура поверхности валков вальцов перед смешением – 71 °С, режим смешения – 10 мин, листование – 3 мин.

2.5 Определение массовой доли золы

Чистый тигель высотой (43±2,0) мм нагревали в муфельной печи при температуре (550±2) °С в течение 30 мин, затем охлаждали в эксикаторе до температуры окружающей среды и взвешивали на аналитических весах (АО «Умега», Литва) с точностью до 0,1 мг. Пробу исследуемой резиновой смеси массой 1,0000 г помещали в тигель, установленный в отверстие теплоизоляционной пластины. Осторожно нагревали тигель на горелке в вытяжном шкафу, следя за тем, чтобы смесь не загоралась.

После обугливания смеси постепенно увеличивали, нагрев горелкой до полного удаления летучих веществ и получения сухого углеродного остатка. Тигель с содержимым помещали в муфельную печь, нагретую до температуры (550±2) °С, оставляя дверцу печи приоткрытой, что обеспечивает приток воздуха, необходимого для окисления углерода.

Продолжали нагревание до полного окисления углерода и получения светлой золы. Вынимали тигель с содержимым из муфельной печи, охлаждали в эксикаторе до температуры окружающей среды и взвешивали. Снова нагревали тигель с содержимым в течение 30 мин в муфельной печи, нагретой до температуры (950±2) °С, охлаждали в эксикаторе до температуры окружающей среды и взвешивали.

2.6 Определение массовой доли меди и железа

В охлажденную чашку, содержащую золу исследуемой резиновой смеси, наливали 20 см³ 3 н. раствора серной кислоты и нагревали до полного растворения осадка, затем содержимое чашки переносили в стакан вместимостью 250 см³, смывая порциями по 5 см³ дистиллированной воды. В раствор, находящийся в стакане, добавляли 2 см³ концентрированной азотной кислоты и нагревали его до кипения.

По охлаждению в стакан помещали кусочек бумаги конго красный и прибавляли концентрированный аммиак по каплям при перемешивании до изменения окраски бумаги из синей в красную.

После этого прибавляли еще 1 см³ аммиака и давали раствору кипеть в течение 1-2 мин. После охлаждения осадок отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя лента», собирая фильтрат в делительную воронку вместимостью 250 см³.

Осадок промывали пять-шесть раз раствором аммиака с массовой долей 1% порциями по 5 см³, затем в фильтрат добавляли раствор аммиака с массовой долей 1%, доводя общий объем в делительной воронке до 100 см³.

Фильтр с осадком гидроокиси железа помещали в стакан вместимостью 250 см³, в котором проводили осаждение аммиаком, и приливали 50 см³ 3 н. раствора серной кислоты. Содержимое стакана нагревали до полного растворения осадка. Горячий раствор отфильтровывали в мерную колбу вместимостью 100 см³, промывая фильтр холодной водой. Когда температура содержимого колбы достигала температуры окружающей среды, его объем доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали.

Аликвотную часть сернокислого раствора (10 см³) переносили пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 см³, бросали в нее кусочек бумаги конго красный, добавляли из бюретки медленно небольшими порциями, а к концу по каплям, раствор аммиака с массовой долей 10% до синесиреновой окраски бумажки, затем наливали 5 см³ раствора сульфосалициловой кислоты с массовой долей 25% и 10 см³ раствора аммиака с массовой долей 10%.

В смесь доливали воды, до метки, перемешивали и через 5 мин проводили анализ на спектрофотометре СФ-2000 (Спектр, Россия) при длине волны 440 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя жидкости 50 мм. В качестве сравнения использовали дистиллированную воду.

2.7 Определение потери массы при сушке

Чашку с пробой резиновой смеси помещали в сушильный шкаф и сушили в течение 2 ч при температуре (105±2) °С. Затем чашку с пробой охлаждали в эксикаторе до температуры окружающей среды и взвешивали.

2.8 Испытание резиновой смеси на растяжение

С целью оценки активности и целесообразности замены стандартных ингредиентов на новые модификации вулканизирующих веществ и наполнителей в лабораторных условиях были приготовлены ненаполненная и наполненная резиновые смеси на основе СКИ-3. При этом, прототипом сравнения служила ненаполненная резиновая смесь, содержащая идентичный количественный и качественный состав аналогичный наполненной смеси, но без специальных добавок, а именно не содержала углерод П-324, а тенгизская сера заменена на обычную стандартную техническую серу.

Испытание резин на растяжение осуществляли на универсальной машине для испытаний WDW-5E (Electronic Universal Testing Machine WDW-5E (China, Ltd. TIME-Shijin Group)). Метод предполагает оценивание следующих показателей: прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, напряжение при заданном удлинении. Прибор обеспечил измерение силы при заданных удлинениях и в момент разрыва с погрешностью измерения силы при прямом ходе не более $\pm 1\%$ от измеряемой силы, начиная с 0,2 от наибольшего предельного значения каждого диапазона измерения; ход активного захвата – не менее 1000 мм; скорость движения активного захвата – (500 ± 50) и (1000 ± 50) мм/мин; измерение расстояния между метками и захватами при растяжении образца устройством с ценой деления шкалы не более 1 мм.

Образцы перед испытанием кондиционировали в течении 10 часов при комнатной температуре в темном месте. Испытания проводили при комнатной температуре и скорости движения активного захвата от 450 до 700 мм/мин. Резиновый образец закрепляли в захватах машины по установочным меткам так, чтобы ось образца совпадала с направлением растяжения, далее проверяли нулевые установки прибора, измеряющих силу и удлинение, и приводили в действие механизм растяжения.

В ходе непрерывного растяжения образца, фиксировали силу, соответствующую заданным удлинениям, а в момент разрыва образца фиксировали силу и расстояние между метками для образцов лопаток, при этом, при разрыве образца за пределами узкой части результаты испытаний не учитывали.

Упруго-прочностные свойства исследуемых образцов оценивали согласно ГОСТ 270-75.

При определении значения прочности при растяжении после старения образцы подвешивали за нерабочие участки на нитях и помещали в термостат, нагретый до температуры старения 80 °С в течении 72 ч.

2.9 Исследование процесса вулканизации

Для оценки свойств резины определяли вулканизационные параметры на основании реологических кривых, полученных на реометре Монсато 100 (Monsanto, Германия) по ГОСТ 12535-84 при температурах 120 ± 1 °С и 140 ± 1 °С сразу по окончании изготовления резиновых смесей и через 1 месяц. Определение вулканизуемости образцов проводили из каждой партии резиновых смесей наполненной и ненаполненной, различающихся значениями термообработки, по окончании испытания строили кривую кинетики вулканизации. Из реограмм по стандартной методике рассчитывали M_1 – минимальный крутящий момент при сдвиговой деформации, вызываемой колебаниями ротора с определенной частотой и амплитудой при заданной температуре образца резиновой

смеси. Образцы для испытания из листов резиновой смеси представляли овальную форму, что позволяло эффективно заполнить испытательную камеру. При работе реометра на диаграмме автоматически регистрируется кривая кинетики вулканизации, при уменьшение крутящего момента после достижения максимального значения испытания заканчивали. Далее минимальный крутящий момент определяли по вулканизационной кривой по наименьшему значению крутящего момента. Оптимальное время вулканизации t , мин определяли по шкале времени от начала записи вулканизационной кривой до момента времени, соответствующего значению крутящего момента $M_L + 0,9\Delta M$, где ΔM – разность максимального и минимального крутящих моментов.

3. Математическое моделирование

3.1 Изучаемые факторы

Моделирование и оптимизацию параметров процесса получения резины с заданными физико-механическими свойствами осуществляли методом вероятностно-детерминированного многофакторного планирования эксперимента. В качестве переменных параметров принимали содержание тенгизской серы (заменитель товарной серы), стеариновой кислоты, П-324 и исследуемого наполнителя (металлургический шлак). Параметрами отклика были нормируемые показатели качества резины: массовая доля золы, меди, железа, стеариновой кислоты, потеря массы при сушке.

Для характеристики поведения процесса получения готовой продукции были выведены математические модели, на основании которых выявляли наиболее благоприятные условия получения резины, удовлетворяющей необходимым физико-механическим свойствам. Модель экспериментально подтверждали путем проведения процесса в условиях повторяемости. Уровни изучаемых факторов представлены в таблице 3.

3.2 Матрица шестифакторного планирования эксперимента

Для расчета математической модели оптимального состава резиновой смеси проводили эксперименты по выявлению зависимостей нормируемых характеристик от варьируемых параметров. Эксперименты проводили с использованием резиновых смесей различного состава в соответствии с таблицей 4.

3.3 Полиномиальные модели

Результаты определения нормируемых характеристик при различных составах резиновой смеси были использованы при построении математической модели оптимального состава. Для выбора значимых факторов использовали факторные планы с возможностью построения модели с разложением по ортогональным полиномам (1).

$$y = a_0 + a_1 \cdot \sum_{i=1}^n x_i + a_2 \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 + \dots + a_j \cdot \sum_{i=1}^n x_i^j \quad (1)$$

где y – числовое значение параметра отклика сигнала, %;

n – число уровней варьируемых факторов;

x – значения выбранных факторов заданного уровня;

a_j – численные коэффициенты.

Вид регрессионной функции (1) определяли по форме графической зависимости. Численные коэффициенты функции регрессии оценивали методом наименьших квадратов и методом Крамера.

3.4 Проверка значимости исследуемых зависимостей

Для установления значимости или незначимости частных зависимостей применяли коэффициент нелинейной множественной корреляции (R) и его значимость (t_R), рассчитываемые по формулам (2) и (3) соответственно:

$$R = \sqrt{1 - \frac{(N-1) \cdot \sum (Y_3 - Y_T)^2}{(N-K-1) \cdot \sum (Y_3 - Y_{cp})^2}} \quad (2)$$

Таблица 3 – Уровни изучаемых факторов

№	Фактор	Уровень					
		1	2	3	4	5	6
1	содержание каучука СКИ-3, масс.ч. (%)	100	100	100	100	100	100
		(61,5)	(71,7)	(79,1)	(84,4)	(90,1)	(88,1)
2	содержание тенгизской серы, масс.ч. (%)	0,5	1	1,5	2	3	4
		(0,4)	(0,7)	(1,2)	(1,7)	(2,7)	(3,5)
3	содержание альтакс, масс.ч. (%)	1	1,5	2	2,5	3	3,5
		(0,6)	(1,1)	(1,6)	(2,1)	(2,7)	(3,1)
4	содержание ДФГ, масс.ч. (%)	1	1,5	2	2,5	3	3,5
		(0,6)	(1,1)	(1,6)	(2,1)	(2,7)	(3,1)
5	содержание углерода технического П-324, масс.ч. (%)	60	35	20	10	0	0
		(36,9)	(25,1)	(15,8)	(8,4)	(0)	(0)
6	содержание стеариновой кислоты, масс.ч. (%)	0	0,5	1	1,5	2	2,5
		(0)	(0,3)	(0,7)	(1,3)	(1,8)	(2,2)

$$t_R = \frac{R\sqrt{N-K-1}}{1-R^2} > 2 \quad (3)$$

где, N – число описываемых точек (уровней);

K – число действующих факторов;

Y_3 – экспериментально полученные результаты;

Y_T – теоретически рассчитанные результаты.

Таблица 4 – План-матрица шестифакторного планирования эксперимента по оптимизации состава резины

№	Значения факторов					
	1	2	3	4	5	6
1	1	1	1	1	1	1
2	2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3	3
4	4	4	4	4	4	4
5	5	5	5	5	5	5
6	6	6	6	6	6	6
7	1	2	3	4	5	6
8	2	3	4	5	6	1
9	3	4	5	6	1	2
10	4	5	6	1	2	3
11	5	6	1	2	3	4
12	6	1	2	3	4	5
13	1	3	4	5	6	2
14	2	4	5	6	1	3
15	3	5	6	1	2	4
16	4	6	1	2	3	5
17	5	1	2	3	4	6
18	6	2	3	4	5	1
19	1	4	5	6	2	3
20	2	5	6	1	3	4
21	3	6	1	2	4	5
22	4	1	2	3	5	6
23	5	2	3	4	6	1
24	6	3	4	5	1	2
25	1	5	6	2	3	4
26	2	6	1	3	4	5
27	3	1	2	4	5	6
28	4	2	3	5	6	1
29	5	3	4	6	1	2
30	6	4	5	1	2	3
31	1	6	2	3	4	5
32	2	1	3	4	5	6
33	3	2	4	5	6	1
34	4	3	5	6	1	2
35	5	4	6	1	2	3
36	6	5	1	2	3	4

Если рассчитанное значение коэффициента значимости превышает критическое значение, равное двум, это свидетельствует о значимости выбранной математической модели и, как следствие, значимости влияния данного фактора на данный параметр отклика сигнала.

Для вывода обобщенного уравнения и проверки его адекватности применяли уравнение Протодьяконова (4).

$$Y_{II} = \frac{\prod_{i=1}^n Y_i}{Y_{cp}^{n-1}} \quad (4)$$

где, Y_{II} – обобщенная функция;

Y_i – частная функция;

$\prod_{i=1}^n$ – произведение всех частных функций;
 Y_{cp} – общее среднее всех учитываемых значений обобщенной функции в степени, на единицу меньшей числа частных функций.

4. Результаты и обсуждение

4.1 Исходные данные

Содержание каучука СКИ-3, серы, альтакс, ДФГ, технического углерода и стеариновой кислоты были выбраны как основные параметры, влияющие на технологические характеристики резиновой смеси. Данные, необходимые для построения математической модели и полученные путем измерения соответствующего параметра, представлены в таблице 5. Закономерности изменения исследуемых параметров в зависимости от состава смеси определяли на основании полученных данных.

Таблица 5 – Экспериментальные значения частных функций, %

Фактор	Уровни						Среднее
	1	2	3	4	5	6	
Массовая доля золы							
1	0,52	0,33	0,44	0,85	0,92	0,78	0,64
2	0,40	0,38	0,55	0,85	0,55	1,10	0,64
3	0,62	0,55	0,55	0,70	0,62	0,80	0,64
4	0,62	0,65	0,55	0,62	0,62	0,78	0,64
5	0,39	0,67	0,76	0,64	0,55	0,83	0,64
6	0,42	0,57	0,70	0,80	0,70	0,65	0,64
Массовая доля меди							
1	$4,77 \cdot 10^{-3}$	$3,03 \cdot 10^{-4}$	$3,33 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$5,52 \cdot 10^{-4}$	$2,90 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
2	$1,69 \cdot 10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$1,69 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
3	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
4	$2,35 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
5	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$2,03 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$5,83 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
6	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
Массовая доля железа							
1	0,0143	0,0267	0,0517	0,0203	0,0057	0,0234	0,0237
2	0,0267	0,0267	0,0362	0,0292	0,0108	0,0126	0,0230
3	0,0199	0,0352	0,0380	0,0245	0,0145	0,0100	0,0237
4	0,0227	0,0305	0,0511	0,0193	0,0114	0,0072	0,0237
5	0,0095	0,0310	0,0455	0,0394	0,0065	0,0102	0,0237
6	0,0167	0,0197	0,0473	0,0270	0,0249	0,0065	0,0237
Потери массы при сушке							
1	0,45	0,80	1,39	1,02	0,83	1,25	0,96
2	0,75	0,87	0,83	0,83	1,18	1,27	0,96
3	0,59	0,52	0,95	1,24	0,92	1,51	0,96
4	0,93	0,58	0,69	1,02	1,27	1,25	0,96
5	0,58	0,80	0,71	1,02	1,02	1,60	0,96
6	0,94	0,67	0,67	1,09	1,02	1,35	0,96

4.2 Расчет коэффициентов

Расчет коэффициентов полиномиальных моделей проводили методом наименьших квадратов для каждого из шести рассматриваемых факторов и для каждого из четырех параметра отклика (таблица 6).

4.3 Проверка адекватности математических моделей

Результаты матричной проверки значимости влияния шести исследуемых факторов на рассматриваемые параметры отклика сигнала (массовая доля золы, меди, железа и потеря массы при сушке) представлены в таблице 7.

Таблица 6 – Расчетные значения частных функций для определения (%)

Функция	Уровень						среднее
	1	2	3	4	5	6	
Массовая доля золы							
$Y_1 = 7,68 - 0,21x_1 + 1,47 \cdot 10^{-3}x_1^2$	0,50	0,38	0,49	0,67	0,95	0,84	0,64
$Y_2 = 0,35 + 0,09x_2 + 0,02x_2^2$	0,41	0,47	0,54	0,61	0,80	1,02	0,64
$Y_3 = 0,77 - 0,23x_3 + 0,07x_3^2$	0,61	0,57	0,58	0,61	0,68	0,79	0,64
$Y_4 = 0,87 - 0,30x_4 + 0,08x_4^2$	0,65	0,59	0,58	0,60	0,66	0,76	0,64
$Y_5 = 0,67 + 5,96 \cdot 10^{-3}x_5 - 1,78 \cdot 10^{-4}x_5^2$	0,39	0,66	0,72	0,72	0,67	0,67	0,64
$Y_6 = 0,41 + 0,44x_6 - 0,14x_6^2$	0,41	0,59	0,71	0,76	0,73	0,64	0,64
Массовая доля меди							
$Y_1 = 0,09 - 2,32 \cdot 10^{-3}x_1 + 1,47 \cdot 10^{-5}x_1^2$	$4,58 \cdot 10^{-3}$	$8,43 \cdot 10^{-4}$	$4,08 \cdot 10^{-5}$	$4,54 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
$Y_2 = 1,25 \cdot 10^{-3} + 9,02 \cdot 10^{-4}x_2 - 2,88 \cdot 10^{-4}x_2^2$	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
$Y_3 = -1,95 \cdot 10^{-3} + 2,99 \cdot 10^{-3}x_3 - 5,66 \cdot 10^{-4}x_3^2$	$4,73 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
$Y_4 = -1,23 \cdot 10^{-3} + 2,20 \cdot 10^{-3}x_4 - 3,83 \cdot 10^{-4}x_4^2$	$5,87 \cdot 10^{-4}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-3}$	$1,91 \cdot 10^{-3}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
$Y_5 = 1,07 \cdot 10^{-3} + 5,30 \cdot 10^{-5}x_5 - 7,62 \cdot 10^{-7}x_5^2$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
$Y_6 = 7,06 \cdot 10^{-4} + 1,62 \cdot 10^{-3}x_6 - 5,40 \cdot 10^{-4}x_6^2$	$7,06 \cdot 10^{-4}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
Массовая доля железа							
$Y_1 = -0,76 + 0,02x_1 - 1,40 \cdot 10^{-4}x_1^2$	0,012	0,037	0,038	0,028	0,010	0,017	0,024
$Y_2 = 0,03 + 3,95 \cdot 10^{-3}x_2 - 2,14 \cdot 10^{-3}x_2^2$	0,029	0,029	0,028	0,027	0,020	0,009	0,024
$Y_3 = -0,01 + 0,04x_3 - 0,01x_3^2$	0,024	0,031	0,033	0,029	0,020	0,006	0,024
$Y_4 = -0,01 + 0,05x_4 - 0,01x_4^2$	0,025	0,033	0,034	0,030	0,019	0,001	0,024
$Y_5 = 0,01 + 2,15 \cdot 10^{-3}x_5 + 3,72 \cdot 10^{-5}x_5^2$	0,007	0,042	0,040	0,030	0,012	0,012	0,024
$Y_6 = 0,01 + 0,04x_6 - 0,02x_6^2$	0,014	0,029	0,035	0,034	0,024	0,006	0,024
Потеря массы при сушке							
$Y_1 = -12,53 + 0,34x_1 - 2,1 \cdot 10^{-3}x_1^2$	0,39	1,00	1,16	1,14	0,98	1,05	0,96
$Y_2 = 0,74 + 0,04x_2 + 0,02x_2^2$	0,76	0,80	0,86	0,92	1,09	1,30	0,96
$Y_3 = 0,25 + 0,27x_3 + 0,02x_3^2$	0,53	0,69	0,86	1,03	1,21	1,41	0,96
$Y_4 = 1,12 - 0,48x_4 + 0,16x_4^2$	0,80	0,76	0,79	0,91	1,10	1,37	0,96
$Y_5 = 1,28 - 0,027x_5 + 2,64 \cdot 10^{-4}x_5^2$	0,61	0,66	0,85	1,04	1,28	1,28	0,96
$Y_6 = 0,86 - 0,28x_6 + 0,19x_6^2$	0,86	0,77	0,78	0,88	1,08	1,37	0,96

Таблица 7 – Коэффициент корреляции R и его значимость t_R для частных функций параметров отклика

Номер фактора	Зола		Медь		Железо		Потеря массы при сушке	
	R	t_R	R	t_R	R	t_R	R	t_R
1	0,9031	4,21	0,8147	2,81	0,7434	2,22	0,7931	2,60
2	0,7659	2,39	0,9417	5,60	0,7493	2,26	0,9380	5,41
3	0,7976	2,64	0,8395	3,09	0,8574	3,33	0,8276	2,95
4	0,8311	2,99	0,7515	2,28	0,7169	2,06	0,8028	2,69
5	0,7182	2,06	0,7115	2,03	0,8741	3,60	0,7701	2,41
6	0,9698	7,95	0,8649	3,45	0,7901	2,58	0,8471	3,19

По превышению значения t_R критической величины можно сделать вывод о значимости влияния каждого из рассмотренных факторов на все параметры отклика при изготовлении резины.

Рассчитанные на основании уравнения Протодьяконова коэффициент корреляции и его значимость для каждого из рассматриваемых параметров отклика сигнала представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Коэффициент корреляции R и его значимость t_R для частных функций параметров отклика

Параметр отклика	R	t_R	Вывод
Массовая доля золы	0,4193	2,49	значимо
Массовая доля меди	0,5410	3,46	значимо
Массовая доля железа	0,8108	7,46	значимо
Потеря массы при сушке	0,4262	2,54	значимо

Тот факт, что значения t_R оказались выше критической величины (2,00) свидетельствует об адекватности выведенного обобщенного уравнения. Это позволяет использовать выведенные для разных параметров отклика многофакторные математические модели с целью установления оптимальных значений варьируемых факторов. На основании полученных результатов установлено 4 оптимальных состава смеси для изготовления резины для каждого определяемого параметра (таблица 9).

4.4 Пример применения математической модели

Качество получаемой резины должно удовлетворять следующим требованиям:

- массовая доля золы – не более 0,5 %;
- массовая доля меди – не более $1 \cdot 10^{-4}$ %;
- массовая доля железа – не более 0,004 %;
- потеря массы при сушке – 0,5 %.

Допустим, для получения резины нас устраивает следующий состав переменных компонентов:

- СКИ-3 – 100 масс.ч.;
- альтакс – 1,0 масс. ч.;
- ДФГ – 1,5 масс.ч.;

— П-324 – 60 масс.ч.;

— стеариновая кислота – 0,5 масс.ч.

Поскольку в качестве вулканизатора используется не техническая сера, а сера, полученная при переработке нефтегазового сырья Тенгизского месторождения, то целесообразно рассчитать ее оптимальное количество при постоянных содержаниях остальных компонентов (СКИ-3, альтакс, ДФГ, П-324, стеариновой кислоты). Для каждого фактора при указанных значениях переменных X рассчитывают значения функций Y для всех определяемых параметров (содержании золы, меди, железа и потеря массы при сушке). Расчеты на примере параметра (содержание золы) отражены на схемах (5-9).

$$Y_1 = 7,68 - 0,21x_1 + 1,47 \cdot 10^{-3} x_1^2 = 1,6756 \quad (5)$$

$$Y_3 = 0,77 - 0,23x_3 + 0,07x_3^2 = 0,6051 \quad (6)$$

$$Y_4 = 0,87 - 0,30x_4 + 0,08x_4^2 = 0,5934 \quad (7)$$

$$Y_5 = 0,67 + 5,96 \cdot 10^{-3} x_5 - 1,78 \cdot 10^{-4} x_5^2 = 0,3904 \quad (8)$$

$$Y_6 = 0,41 + 0,44x_6 - 0,14x_6^2 = 0,5911 \quad (9)$$

С учетом допустимых содержаний золы, меди, железа и потери массы при сушке выводят обобщенное уравнение Протодьяконова (4) с одной неизвестной величиной – X2 – содержание тенгизской серы. Обобщенная формула примет вид (10).

$$0,5 = \frac{1,6756 \cdot Y_2 \cdot 0,6051 \cdot 0,5934 \cdot 0,3904 \cdot 0,5911}{0,64^5} \quad (10)$$

$$Y_2 \cdot 0,1388 = 0,0537$$

$$Y_2 = 0,39$$

Подставив рассчитанное значение 0,39 в регрессионное уравнение для второго фактора (тенгизская сера) при определении содержания золы, получим выражение (11).

$$0,39 = 0,35 + 0,09x_2 + 0,02x_2^2 \quad (11)$$

Таблица 9 – Оптимальные составы резиновой смеси

Параметр отклика	Содержание компонентов в смеси (факторы)					
	СКИ-3	Тенгизская сера	Альтакс	ДФГ	П-324	Стеариновая кислота
Массовая доля золы, %	100	1,0	1,5	2,0	60	0,5
Массовая доля меди, %	100	4,0	1,0	1,0	60	2,5
Массовая доля железа, %	100	4,0	3,0	3,0	60	2,5
Потеря массы при сушке, %	100	0,5	1,5	1,5	60	0,5

Решая квадратное уравнение, находим оптимальное содержание тенгизской серы в смеси для приготовления резины. Полученные результаты представлены в таблице 10.

Путем подстановки значений варьируемых факторов в обобщенные уравнения для каждого из четырех параметров отклика находили значения, соответствующие найденному экстремуму.

Таким образом, проведенные расчеты позволили наглядно изучить влияние основных реагентов на химический состав резины и установить оптимальный состав смеси для изготовления резины, отвечающей необходимым физико-химическим свойствам: 100 масс.ч. СКИ-3; 25,0 масс.ч. тенгизской серы; 1,0 масс.ч. альтакса; 1,5 масс.ч. ДФГ; 60 масс.ч. технического углерода П-324; 0,5 масс.ч. стеариновой кислоты.

4.5 Проверка оптимальности предлагаемого состава резиновой смеси

С целью обоснования оптимальности выбранного химического состава резины были проведены ряд исследований по выявлению качественных показателей резиновой смеси.

Основные требования к методам и приборам для механических испытаний резиновой смеси (ГОСТ 269-66) обусловлены спецификой механических свойств этих материалов. Такими специфическими свойствами являются: большие деформации при сравнительно низких напряжениях; времени нагружения и температуры испытания; чувствительность к воздействию различных немеханических факторов, таких как свет, тепло, озон, кислород и др. агрессивных сред.

4.5.1 Испытание резин на растяжение

Результаты исследования прочности показали, что прочность при растяжении у наполненной смеси выше, чем у ненаполненной, в 1,1 раз (таблица 11). Данное соотношение сохраняется и при старении резины в течение 72 часов.

Результаты испытаний показывают, что синтетический каучук СКИ-3 имеет высокие механические показатели наполненной резины, что является критерием регулярности изопренового каучука типа СКИ-3. Введение в рецептуру наполнителей различного происхождения и химического состава позволяет снизить каучуковую составляющую, получить готовое изделие с требуемыми характеристиками. Введение полуактивной марки печного технического углерода П-324 также способствует повышению прочности и износостойкости резины.

Увеличение прочности испытуемой резины связано с тем, что дисперсные добавки, участвуя в процессе вулканизации, способствуют увеличению плотности поперечной сшивки, а также препятствуют проникновению молекул среды в структуру эластомерных композиций.

Таблица 10 – Результаты решения уравнений

Параметр отклика	Содержание тенгизской серы, масс.ч.
Массовая доля золы	0,3
Массовая доля меди	21
Массовая доля железа	25
Потеря массы при сушке	15

Таблица 11 – Результаты исследования условной прочности

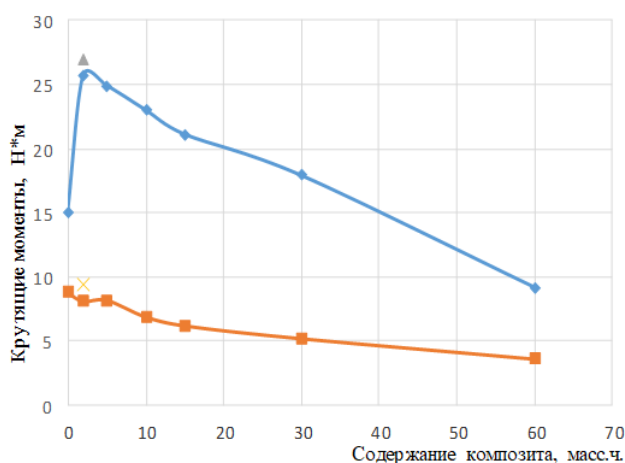
Показатели	Ненаполненная смесь	Наполненная смесь
Растяжение при 23 °С, МПа	28,0±0,01	32,1±0,01
Растяжение после старения в течение 72 ч при 100 °С, МПа	19,8±0,02	21,5±0,01

4.5.2 Исследование кинетики вулканизации

С целью определения функции, которую может выполнять предложенная композиция в ненаполненной и наполненной резиновых смесях, было исследовано влияние специальных добавок (тенгизская сера и углерод П-324) на кинетику вулканизации смеси на основе каучука СКИ-3.

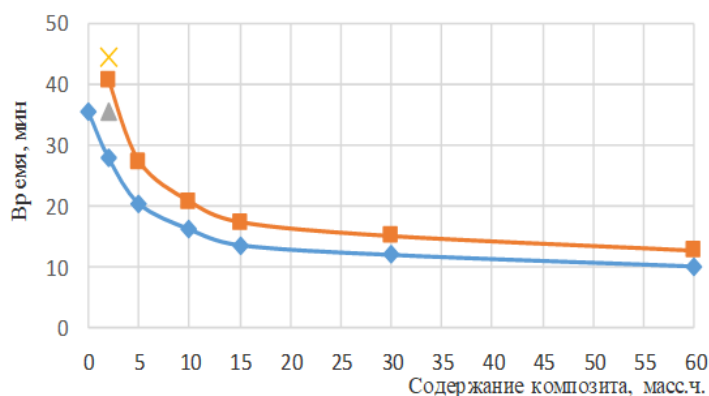
В резиновой смеси с добавкой композиции тенгизской серы и углерода (наполненная смесь) проявляется тенденция к сокращению времени начала вулканизации и скорость вулканизации увеличивается (также и при увеличении температуры) по сравнению с ненаполненной смесью (рисунки 2 и 3). Анализ образцов с месячной выдержкой на открытом воздухе показал небольшие изменения (3-10%) вулканизационных характеристик в сторону их уменьшения по сравнению с образцами, анализируемыми непосредственно после приготовления. Данные кинетики вулканизации анализируемой резиновой смеси (с добавкой композита) доказывают, что данная смесь обеспечивает более высокий уровень минимального и максимального крутящего моментов по сравнению со смесью без добавки, снижение времени начала вулканизации и оптимального времени вулканизации резиновых смесей. Таким образом, исследуемый композит достаточно хорошо совмещается с эластомерами, вступает во взаимодействие с каучуками и ингредиентами вулканизирующей группы, диспергируя ингредиенты и активируя вулканизацию резиновых смесей.

Анализ характера изменения вулканизационных характеристик резиновых смесей с композитом свидетельствует о высокой химической активности этих материалов по отношению к синтетической матрице на основе СКИ-3.



x – минимальный момент смеси с композитом; Δ – максимальный момент смеси с композитом; □ – минимальный крутящий момент смеси без композита, ϕ – максимальный крутящий момент смеси без композита

Рисунок 2 – Кривая вулканизации резиновой смеси



x – оптимальное время вулканизации смеси с композитом, мин; Δ – время начала вулканизации с композитом, мин; □ – оптимальное время вулканизации без композита, мин; ϕ – время начала вулканизации

Рисунок 3 – Кинетика вулканизации резиновой смеси с композитом и без него

5. Заключение

Проведенные расчеты позволили создать математическую модель оптимального состава резиновой смеси. Данная модель использована для расчета добавки промышленных отходов (тенгизская сера, металлургический шлак) для оптимизации процесса вулканизации.

Модификация резиновых смесей позволяет создавать композиционные материалы, обладающие высокой стабильностью к действию масла и стабильными упруго-прочностными свойствами, а также снизить себестоимость готовой продукции за счет удешевления полимерных

композиций и упрощения технологии изготовления готовой продукции. Рассчитанная модель определения оптимального состава резиновой смеси может быть использована в исследовательских и прикладных целях.

Благодарности

Данная работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (№1918/ГФ4 «Способ объемной модификации резины и изготовление резинотехнических деталей малой единичной массы при использовании метода прессования»).

Литература

- 1 Rolere S., Liengprayoon S., Vaysse L. et al. Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: A rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously // *Polymer Testing*. – 2015. – Vol.43. – P.83-93.
- 2 Choi S.-S., Kwon H.-M., Kim Y. et al. Determination of bound rubber composition of filled SBR/BR blend compounds by analysis of the unbound rubber composition and bound rubber content // *Polymer Testing*. – 2017. – Vol.59. – P.414-422.
- 3 Zhuang G.-L., Wey M.-Y., Tseng H.-H. A novel technique using reclaimed tire rubber for gas separation membranes // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Vol.520. – P.314-325.
- 4 Zhao X., Niu K., Xu Y. et al. Morphology and performance of NR/NBR/ENR ternary rubber composites // *Composites Part B: Engineering*. – 2016. – Vol.107. – P.106-112.
- 5 Vélez J.S., Velásquez S., Giraldo D. Mechanical and rheometric properties of gilsonite/carbon black/natural rubber compounds cured using conventional and efficient vulcanization systems // *Polymer Testing*. – 2016. – Vol.56. – P.1-9.
- 6 Lopes D., Ferreira M.J., Russo R. et al. Natural and synthetic rubber/waste – Ethylene-Vinyl Acetate composites for sustainable application in the footwear industry // *Journal of Cleaner Production*. – 2015. – Vol.92. – P.230-236.
- 7 Sisanth K.S., Thomas M.G., Abraham J. et al. *Progress in Rubber Nanocomposites*. - Cambridge: Woodhead Publishing, 2017. – P.1-39.
- 8 George S.C., Rajan R., Aprem A.S. et al. The fabrication and properties of natural rubber-clay nanocomposites // *Polymer Testing*. – Vol.51. – 2016. – P.165-173.
- 9 Sushkevich V.L., Ordonsky V.V., Ivanova I.I. Synthesis of isoprene from formaldehyde and isobutene over phosphate catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – Vol.441-442. – P.21-29.
- 10 Rabiei S., Shojaei A. Vulcanization kinetics and reversion behavior of natural rubber/styrene-butadiene rubber blend filled with nanodiamond – the role of sulfur curing system // *European Polymer Journal*. – 2016. – Vol.81. – P.98-113.
- 11 Polacco G., Filippi S. Vulcanization accelerators as alternative to elemental sulfur to produce storage stable SBS modified asphalts // *Construction and Building Materials*. – 2014. – Vol.58. – P.94-100.
- 12 Griebel J.J., Glass R.S., Char K. et al. Polymerizations with elemental sulfur: A novel route to high sulfur content polymers for sustainability, energy and defense // *Progress in Polymer Science*. – 2016. – Vol.58. – P.90-125.
- 13 Alves L.C., Rubinger M.M.M., Tavares E.C. et al. Syntheses, spectroscopic characterization, crystal structure and natural rubber vulcanization activity of new disulfides derived from sulfonyldithiocarbimates // *Journal of Molecular Structure*. – 2013. – Vol.1048. – P.244-251.
- 14 Aprem A.S., Joseph K., Mathew T. et al. Studies on accelerated sulphur vulcanization of natural rubber using 1-phenyl-2,4-dithiobiuret/tertiary butyl benzothiazole sulphenamide // *European Polymer Journal*. – 2003. – Vol.39, Is.7. - P.1451-1460.
- 15 Silva L.M.A., Andrade F.D., Filho E.G.A. et al. NMR investigation of commercial carbon black filled vulcanized natural rubber exposed to petrodiesel/biodiesel mixtures // *Fuel*. – 2016. – Vol.186. – P.50-57.
- 16 Schwartz G.A., Cervený S., Marzocca Á.J. et al. Thermal aging of carbon black filled rubber compounds. I. Experimental evidence for bridging flocculation // *Polymer*. – 2003. – Vol.44, Is.23. – P. 7229-7240.
- 17 Malas A., Das C.K. Influence of modified graphite flakes on the physical, thermo-mechanical and barrier properties of butyl rubber // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol.699. – P.38-46.
- 18 Song J., Ma L., He Y. et al. Modified graphite filled natural rubber composites with good thermal conductivity // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2015. – Vol.23, Is.5. – P.853-859.
- 19 Song K. *Progress in Rubber Nanocomposites*. Chapter 2 – Micro- and nano-fillers used in the rubber industry. A volume in Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, 2017. – P.41-80.
- 20 Tchalla S.T., Le Gac P.Y., Maurin R. et al. Polychloroprene behaviour in a marine environment: Role of silica fillers // *Polymer Degradation and Stability*. – 2017. – Vol.139. – P.28-37.
- 21 Wang J., Ji C., Yan Y. et al. Mechanical and ceramifiable properties of silicone rubber filled with different inorganic fillers // *Polymer Degradation and Stability*. – 2015. – Vol.121. – P.149-156.
- 22 Bahl K., Miyoshi T., Jana S.C. Hybrid fillers of lignin and carbon black for lowering of viscoelastic loss in rubber compounds // *Polymer*. – 2014. – Vol.55, Is.16. – P.3825-3835.
- 23 Zhong B., Jia Z., Luo Y. et al. Understanding the effect of filler shape induced immobilized rubber on the interfacial and mechanical strength of rubber composites // *Polymer Testing*. – 2017. – Vol.58. – P.31-39.
- 24 Ondrušová D., Slavomíra D., Pajtášová M. et al. Alternative Filler Based on the Waste from Glass Production and Its Effect on the Rubber Properties // *Procedia Engineering*. – 2017. – Vol.177. – P.462-469.
- 25 Uddin M.S., Ju J. Multiscale modeling of a natural rubber: Bridging a coarse-grained molecular model to the rubber network theory // *Polymer*. – 2016. – Vol.101. – P.34-47.
- 26 Alimardani M., Razzaghi-Kashani M., Ghoreishy M.H.R. Prediction of mechanical and fracture properties of rubber composites

- by microstructural modeling of polymer-filler interfacial effects // *Materials & Design*. – 2017. – Vol.115. – P.348-354.
- 27 Nguyen Q.T., Tinard V., Fond C. The modelling of nonlinear rheological behaviour and Mullins effect in High Damping Rubber // *International Journal of Solids and Structures*. – 2015. – Vol.75-76. – P.235-246.
- 28 Ovalle Rodas C., Zaïri F., Naït-Abdelaziz M. et al. Temperature and filler effects on the relaxed response of filled rubbers: Experimental observations on a carbon-filled SBR and constitutive modeling // *International Journal of Solids and Structures*. – 2015. – Vol.58. – P.309-321.
- 29 Marckmann G., Chagnon G., Le Saux M. et al. Experimental investigation and theoretical modelling of induced anisotropy during stress-softening of rubber // *International Journal of Solids and Structures*. – 2016. – Vol.97-98. – P.554-565.
- 30 Shangguan W.-B., Wang X.-L., Deng J.-X. et al. Experiment and modeling of uniaxial tension fatigue performances for filled natural rubbers // *Materials & Design*. – 2014. – Vol.58. – P.65-73.

References

- 1 Rolere S, Liengprayoon S, Vaysse L et al (2015) *Polym Test* 43:83-93. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.02.011>
- 2 Choi S-S, Kwon H-M, Kim Y et al (2017) *Polym Test* 59:414-422. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.03.003>
- 3 Zhuang G-L, Wey M-Y, Tseng H-H (2016) *J Membr Sci* 520:314-325. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.07.044>
- 4 Zhao X, Niu K, Xu Y et al (2016) *Compos Part B-Eng* 107:106-112. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.073>
- 5 Vélez JS, Velásquez S, Giraldo D (2016) *Polym Test* 56:1-9. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.09.005>
- 6 Lopes D, Ferreira MJ, Russo R et al (2015) *J Clean Prod* 92:230-236. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.063>
- 7 Sisanth KS, Thomas MG, Abraham J et al (2017) *Progress in Rubber Nanocomposites*. Woodhead Publishing, Cambridge, UK. P.1-39. ISBN: 978-0-08-100409-8
- 8 George SC, Rajan R, Aprem AS et al (2016) *Polym Test* 51:165-173. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.03.010>
- 9 Sushkevich VL, Ordonsky VV, Ivanova II (2012) *Appl Catal A-Gen* 441-442:21-29. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.06.034>
- 10 Rabiei S, Shojaei A (2016) *Eur Polym J* 81:98-113. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.05.021>
- 11 Polacco G, Filippi S (2014) *Construction and Building Materials* 58:94-100. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.02.018>
- 12 Griebel JJ, Glass RS, Char Ket al (2016) *Progress in Polymer Science* 58:90-125. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.04.003>
- 13 Alves LC, Rubinger MMM, Tavares EC et al (2013) *Journal of Molecular Structure* 1048:244-251. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.05.062>
- 14 Aprem AS, Joseph K, Mathew T et al (2003) *Eur Polym J* 39(7):1451-1460. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00382-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00382-8)
- 15 Silva LMA, Andrade FD, Filho EGA et al (2016) *Fuel* 186:50-57. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.060>
- 16 Schwartz GA, Cerveny S, Marzocca AJ et al (2003) *Polymer* 44(23):7229-7240. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.09.007>
- 17 Malas A, Das CK (2017) *J Alloys Compd* 699:38-46. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.232>
- 18 Song J, Ma L, He Y et al (2015) *Chin J Chem Eng* 23(5):853-859. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2014.05.022>
- 19 Song K (2017) *Progress in Rubber Nanocomposites*. Woodhead Publishing, Cambridge, UK. P.41-80. ISBN: 978-0-08-100409-8
- 20 Tchalla ST, Le Gac PY, Maurin R et al (2017) *Polym Degrad Stabil* 139:28-37. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.03.011>
- 21 Wang J, Ji C, Yan Y et al (2015) *Polym Degrad Stabil* 121:149-156. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.09.003>
- 22 Bahl K, Miyoshi T, Jana SC (2014) *Polymer* 55(16):3825-3835. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.061>
- 23 Zhong B, Jia Z, Luo Y et al (2017) *Polym Test* 58:31-39. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.12.010>
- 24 Ondrušová D, Slavomíra D, Pajtášová M et al (2017) *Procedia Eng* 177:462-469. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.246>
- 25 Uddin MS, Ju J (2016) *Polymer* 101:34-47. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.08.037>
- 26 Alimardani M, Razzaghi-Kashani M, Ghoreishy MHR (2017) *Mater Des* 115:348-354. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.061>
- 27 Nguyen QT, Tinard V, Fond C (2015) *Int J Solids Struct* 75-76:235-246. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2015.08.017>
- 28 Ovalle Rodas C, Zaïri F, Naït-Abdelaziz M et al (2015) *Int J Solids Struct* 58:309-321. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2014.11.001>
- 29 Marckmann G, Chagnon G, Le Saux M et al (2016) *Int J Solids Struct* 97-98:554-565. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2016.06.028>
- 30 Shangguan W-B, Wang X-L, Deng J-X et al (2014) *Mater Des* 58:65-73. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.01.035>

Көміртекті нанотүтікшелердің алынуы және олардың функционализациясы

М. Назипқызы^{1,2*}, Н. Қуантай²

¹Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

²Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: meruert.nazhipkyzy@kaznu.kz

Ұсынылып отырған жұмыста гидрофобты қасиеті бар құмның бетінде көміртекті нанотүтікшелердің синтезі химиялық бұдан тұндыру (CVD) әдісімен жүргізілді. Көміртекті нанотүтікшелерді синтездеудің ең тиімді температурасы болып 800 °C орнықтырылды. Пропан-бутан газ қоспасы газ тәріздес көміртек көзі ретінде пайдаланылды. Аргон (Ar) газы инертті тасымалдаушы газ ретінде пайдаланылды. Никель нитраты (Ni(NO₃)₂) көміртекті нанотүтікшелерді синтездеу үшін катализатор ретінде таңдалды. Көміртекті наноматериалдардың барлық ерекше қасиеттерімен қатар қолданыс барысында мәселе туындататын агрегацияға бейімділік пен басқа заттардың матрицасына инерттілік қасиеті де бар. Аталған мәселені шешу мақсатында көпқабатты көміртекті нанотүтікшелердің беткі қабатын химиялық тәсілмен функционализациялау бойынша тәжірибелер жүргізілді. Көміртекті нанотүтікшелердің беткі қабатына карбоксил топтарын енгізу үшін, оның беткі қабаты H₂SO₄/HNO₃ қышқылдардың концентрлі қоспасымен өңделді. Нәтижесінде, нанотүтікшелердің беткі қабатындағы функционалды топтардың негізгі үлесін карбоксильді, карбонильді және гидроксильді топтар құрайтыны орнықтырылды. Гидрофобты құм бетінде синтезделген көміртекті нанотүтікшелер келесідей зерттеу әдістерімен талданды: сканерлеуші электронды микроскоп, оптикалық микроскоп, элементтік талдау, комбинациялық шашырау спектроскопия әдісі және функционализацияланған нанотүтікше үлгілерінің сапалық бағалауы ИҚ-спектроскопия әдісімен жүргізілді.

Түйін сөздер: синтез; көпқабатты көміртекті нанотүтікшелер; CVD; функционализация; катализатор.

Получение углеродных нанотрубок и их функционализация

М. Назипқызы^{1,2*}, Н. Қуантай²

¹Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

*E-mail: meruert.nazhipkyzy@kaznu.kz

В предлагаемой работе синтез углеродных нанотрубок проводился на поверхности песка с гидрофобными свойствами методом химического осаждения из паровой фазы (CVD). Эффективная температура для синтеза углеродных нанотрубок составляет 800 °C. Пропан-бутановая газовая смесь была использована в качестве источника газообразного углерода. Газ аргон (Ar) применяли в качестве инертного газа-носителя. Нитрат никеля (Ni(NO₃)₂) был выбран в качестве катализатора для синтеза углеродных нанотрубок. Несмотря на все особые свойства углеродных наноматериалов, одной из проблем при его использовании является его склонность к агрегации и инертность к матрице различных веществ. Для решения данной проблемы была проведена химическая функционализация поверхностного слоя многостенных углеродных нанотрубок. Для введения карбоксильных групп в поверхностный слой углеродных нанотрубок, его поверхность обрабатывали концентрированной смесью кислот H₂SO₄/HNO₃. Установлено, что основной частью функциональных групп в поверхностном слое нанотрубок являются карбоксильные, карбонильные и гидроксильные группы. Углеродные нанотрубки, синтезированные на поверхности гидрофобного песка, были проанализированы следующими методами: сканирующим электронным микроскопом, оптическим микроскопом, элементным анализом, Рамановской спектроскопией и с помощью ИК-спектроскопией.

Ключевые слова: синтез; многостенные углеродные нанотрубки; CVD; функционализация; катализатор.

Production of carbon nanotubes and their functionalization

М. Nazhipkyzy^{1,2*}, N. Kuantai²

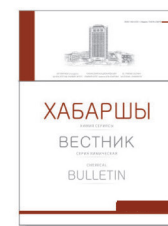
¹Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: meruert.nazhipkyzy@kaznu.kz

In this work, the synthesis of carbon nanotubes was carried out on the sand surface with hydrophobic properties by chemical vapor deposition (CVD). The effective temperature for the synthesis of carbon nanotubes is 800 °C. Propane-butane gas mixture was used as a source of gaseous carbon. Argon gas (Ar) was used as an inert carrier gas. Nickel nitrate (Ni(NO₃)₂) was chosen as a catalyst for producing carbon nanotubes. Despite all the special properties of carbon nanomaterials, one of the problems with its use is its tendency to agglomerate and inert to the matrix of various substances. In order to solve this problem, the chemical functionalization of the surface layer of multiwall carbon nanotubes was carried out. To introduce carboxyl groups into the surface layer of carbon nanotubes, its surface was treated with a concentrated mixture of acids H₂SO₄/HNO₃. It has been established that the main part of the functional groups in the surface layer of nanotubes are carboxyl, carbonyl and hydroxyl groups. Carbon nanotubes synthesized on the surface of hydrophobic sand were analyzed by the following research methods: scanning electron microscope, optical microscope, elemental analysis, Raman spectroscopy and a qualitative assessment of functionalized nanotubes using IR spectroscopy.

Key words: synthesis; multiwall carbon nanotubes; CVD; functionalization; catalyst.



Көміртекті нанотүтікшелердің алынуы және олардың функционализациясы

М. Нажипқызы^{1,2*} , Н. Қуантай² 

¹Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

²Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: meruert.nazhipkyzy@kaznu.kz

1. Кіріспе

Нанотүтікшелердің қасиеттері атомдық орналасуға, түтікшелердің диаметрі мен ұзындығына, морфологиясына немесе наноқұрылымдығына байланысты. Бірқабатты нанотүтікшелердің (БҚНТ) диаметрі 1 нм және ұзындығы сантиметрге дейінгі цилиндр қалыптастыру үшін біркелкі оралған графеннің бір қабатынан тұрады. Көпқабатты нанотүтікшелер (КҚНТ) тығыз түрде құрылған бір-бірінен 0,35 нм-мен бөлінген концентрлі цилиндрлерден тұрады [1,2].

Көміртекті нанотүтікшелерді алудың негізгі әдістерінің бірі – CVD (chemical vapor deposition) әдісі, яғни, каталикалық бөлшектердің бетінде графитті тозаңдату және газфазалық тасымалдағыштардың ыдырауына негізделген [2,3].

Танымал синтетикалық әдістердің көпшілігінің басты мәселесі - олар әдетте металл және аморфты қоспалармен ластанған, диаметрлері мен хиральдігі әртүрлі нанотүтікшелер қоспаларын беретін үлгілерді өндіреді.

Соңғы жылдардағы зерттеу жұмыстарының негізгі бағыты көміртекті нанотүтікшелердің (КНТ) беткі модификациясының үйлесімділігі мен ерігіштігін арттыру болып табылады. КНТ-дің ковалентті емес немесе ковалентті функционализациялануы олардың үйлесімділігі мен ерігіштігін арттыра алады [4,5]. Көміртекті нанотүтікшелердің коваленттік функционализациясының кемшілігі: модификациядан кейін олардың құрылымы мен бастапқы қасиеттері өзгеріске ұшырайды. Көміртекті нанотүтікшелердің идеалды құрылымы мен ерекше қасиеттерін өте аз ғана өзгерте отырып модификациялау мүмкіндігін анықтау, қазіргі уақытта үлкен міндетке айналып отыр.

Әдетте, көміртекті нанотүтікшелердің беткі модификациясы неғұрлым көп болса, соғұрлым олардың айрықша қасиеттері өзгереді [4,5].

Алайда, әрбір нақты қолданыс үшін, беттік сипаттамалары бар (мәселен, сенсорлы датчиктерде жақсы биоүйлесімді болып келетін немесе нанокомпозиттерде полимерлі матрицалармен оңай біріге алатын) көміртекті нанотүтікшелерді синтездеу айтарлықтай оңай емес. Сондықтан, көміртекті нанотүтікшелердің бүйір және шеткі бөліктерінің модификациясы, жақсартылған беттік және көлемдік қасиеттері бар материалдарды жасау кезіндегі қажетті манипуляция болып табылады. Қажетті қасиеттерді беру үшін, көміртекті нанотүтікшелердің беткі қабатын өзгертудің екі негізгі тәсілі бар. Олар: функционалды топтардың ковалентті байланысы және химиялық қосылыстарды көміртекті нанотүтікшелердің бетінде Ван-дер-Ваальс күші, электростатикалық немесе п-электрондық өзара әрекеттесу есебінен валентті емес ұстап тұру.

Көміртекті нанотүтікшелердің беткі қабатына карбоксильді, гидроксильді және карбонильді топтарды егу нәтижелері [6] жұмыста келтірілген.

Осы жұмысқа ұқсас зерттеу жұмыстарының авторлары [7,8] көміртекті нанотүтікшелерді қышқыл қоспасында өңдеу кезінде синтезден кейінгі көміртекті наноматериалды металл катализатордың бөлшектерінен және аморфты көміртектен тазартуға болатындығын көрсеткен.

[9] жұмыста КНТ-нің N атомдарымен легирлену нәтижелері келтірілген. Азоттың орналасуымен сандық құрамынан тәуелді, көміртекті нанотүтікшелер жартылай өткізгіш те, металдық та қасиеттерге ие бола алатындығы байқалған.

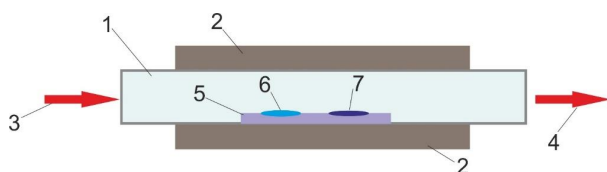
Функционалды топтардың көміртекті наноматериалдарға олардың әртүрлі табиғаттағы

қосылыстармен өзара әрекеттесуі кезінде қосылу мүмкіндігі нанотүтікшелердің жоғары реакциялық қабілеттілігімен байланысты. Көміртекті нанотүтікшелер мен көміртекті наноталшықтар басқа көміртекті материалдар сияқты құрамында оттегі бар қышқылдармен немесе басқа реагенттермен өзара әрекеттескен кезде функционалды топтар беттік қабатқа қосылады.

Бұл жұмыста гидрофобты құмның бетінде CVD әдісімен алынған көміртекті нанотүтікшелердің беткі қабаты оттегі құрамды топтармен модификацияланды. Модификацияланған көміртекті нанотүтікшелердің беткі қабатына отырғызылған топтар ИҚ-спектроскопия әдісімен зерттелді.

2. Тәжірибелік бөлім

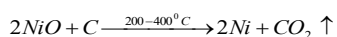
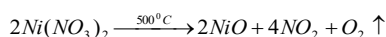
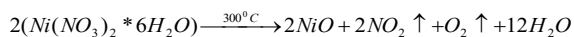
CVD әдісімен көміртекті нанотүтікшелерді алу үшін катализатор тасымалдаушы ретінде гидрофобты құм пайдаланылды. Көміртекті нанотүтікшелердің синтезі үшін қажетті катализатор ретінде никель металының тұзы, ал көміртекті тасушы ретінде пропан-бутан қоспасы падаланылды. 1-ші суретте эксперименталды қондырғының сызбанұсқасы келтірілген.



1 – кварц түтікше, 2 – пеш, 3 – газдың енуі, 4 – газдың шығуы, 5 – үлгіге арналған қайық, 6 – КНТ, 7 – катализатор

1-сурет – КҚНТ синтезіне арналған тәжірибиелік қондырғының сызбанұсқасы

Никель нитраты ($Ni(NO_3)_2$) көміртекті нанотүтікшелерді алу үшін катализатор ретінде таңдалды. Пропан-бутанды қоспасы реакторға түскен кезде көміртегі және сутегі атомдарына ыдырайды. Никель оксидінің түзілуі және оның көміртегімен реакциясы төменде келтірілген:



Көпқабатты көміртекті нанотүтікшелердің беткі қабатын химиялық функционализациялау жүргізілді.

Алынған нанотүтікшелердің морфологиясы мен құрамы «Quanta 200i 3D», сканирлеуші электрондық микроскопымен (FEI, АҚШ), «DM 6000M Leica Microsystems» оптикалық микроскопымен (Германия) және элементтік талдау (AMETEC Materials Analysis Division, АҚШ) арқылы және SolverSpectrum құрылғысында комбинациялық шашырау спектроскопиясы (NT-MDT, Ресей) әдісімен зерттелді.

Функционализацияланған нанотүтікше үлгілерінің сапалық бағалауы ИҚ-спектроскопия әдісімен жүргізілді (Spectrum 65, Perkin Elmer). КНТ-мен функционалды топтар арасында байланыс түзілу үшін көпқабатты нанотүтікшенің беткі қабаты $HNO_3:H_2SO_4$ қышқылдарының 1:1 (2 мл:2 мл) және 1:3 (2 мл:6 мл) қатынастағы концентрлі ерітінділерімен өңделді. Өңдеуді жүзеге асыру үшін 0,05 г мөлшерде көпқабатты көміртекті нанотүтікшеге, $HNO_3:H_2SO_4$ қышқылдарының 1:1 (2 мл:2 мл) және 1:3 (2 мл:6 мл) қатынастағы концентрлі ерітінділерінің құйылып, $50^\circ C$ -қа дейін, 20 минут ультрадыбысты моншада қыздырылып, орта бейтарап болғанша дистилденген сүмен шайылды. Ары қарай үлгі сүзіліп, ерітінді кептіргіш шкафта $90^\circ C$ температурада, 20 мин кептірілді. Функционализациялау нәтижесінде, үлгінің салмағы бастапқы салмағынан 10 есеге артқандығы байқалды.

2. Зерттеу нәтижелері және оларды талдау

Гидрофобты құм бетінде синтезделген көміртекті нанотүтікшелердің сканерлеуші электронды және оптикалық микроскоппен, элементтік талдау, комбинациялық шашырау спектроскопия әдісімен алынған нәтижелері 2-ші суретте келтірілген.

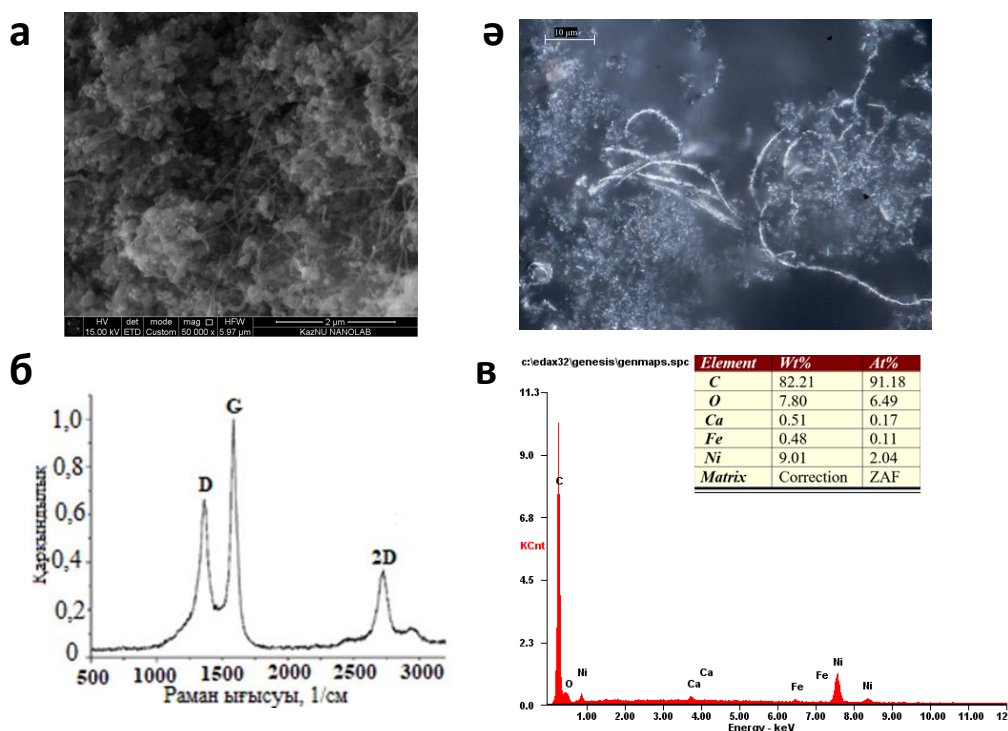
Көміртекті нанотүтікшелердің сканерлеуші электронды микроскоп арқылы алынған көріністерінен үлгінің құрамында көміртекті нанотүтікшелердің бар екендігін анық байқай аламыз (2, а сурет).

Оптикалық микроскоп арқылы алынған үлгі көріністерінен гидрофобты құмның беткі қабатында ақ көміртекті нанотүтікшелердің өскендігін көруге болады (2, ә сурет).

Сонымен қатар, алынған нанотүтікшелердің көпқабатты екендігіне Раман спектрлері дәлел болып отыр. Көміртекті нанотүтікшелердің Раман спектрлерінің сипаттамалары жайлы [10] жұмыста терең қарастырылған. Раман спектрлері ең негізгі G және 2D көміртекті шыңдармен сипатталған. G шыңының 1577 см^{-1} - ге, ал 2D-ның 2720 см^{-1} -ге ығысуы аз қабатты графенге, сонымен қатар, нанотүтікшелерге сәйкес келеді (2, б сурет).

EDAX талдауы көміртекті нанотүтікшелердің синтезі үшін катализатор ретінде қолданылған никельдің бар екендігіне көз жеткізе аламыз (2, в сурет).

Сұйық фазалы функционализациялауды қарқындырау үшін әртүрлі физика-химиялық әдістер қолданылады [11]. Оның ішінде азот және күкірт қышқылының қоспасын тиімді пайдалану болып табылады.

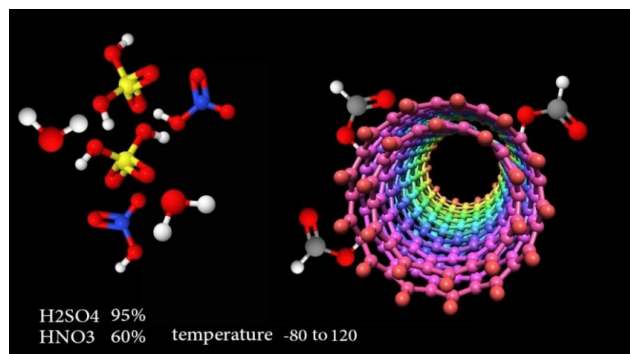


а – сканирлеуші электронды микроскоптық көрінісі; ә – оптикалық микроскоптық көрінісі;
б – Раман спектрлері; в – элементтік талдау (EDAX)

2-сурет – Көпқабатты көміртекті нанотүтікше үлгісінің зерттеу нәтижелері

Сол себепті, функционализациялау сызбанұсқасы 3-ші суретте көрсетілгендей етіп, Materials Studio Materials Modeling & Simulation бағдарламасының қосымшасы көмегімен модельденді.

Модельдеу үшін температура, қысым, ерітіндінің концентрациясы қажет болғандықтан, әдебиеттер негізінде КНТ-нің функционализациясына арналған оңтайлы шарттардың бірі H_2SO_4 95%, HNO_3 60% және бөлме



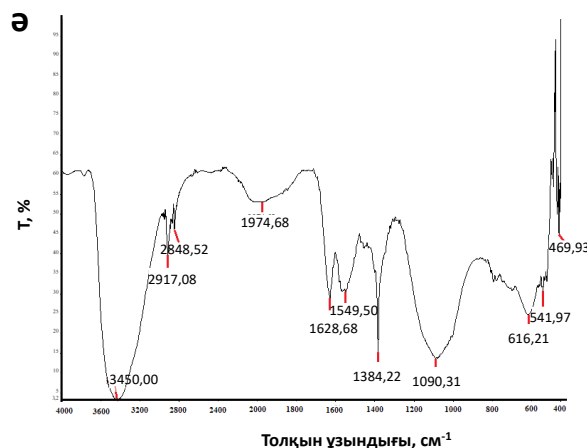
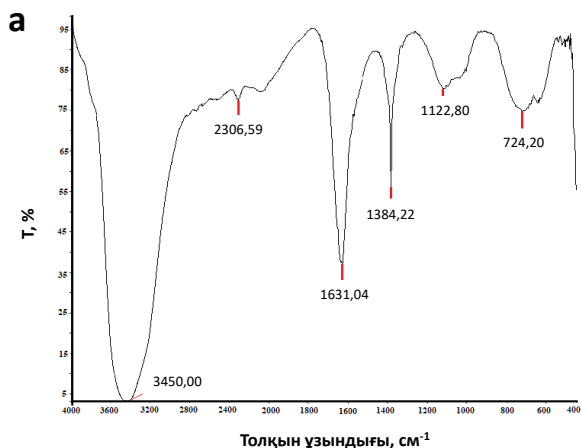
3-сурет – HNO_3 - H_2SO_4 қоспасымен функционалды топтардың КНТ беткі қабытында қалыптасу моделі

температурасы ($25^\circ C$) қолданылды. Бағдарлама қосымшасы үшін модельдеу кезіндегі температура $-80^\circ C$ -тан $120^\circ C$ аралағында жатады (3-сурет).

Қалыптасу моделі H_2SO_4 95%, HNO_3 60% және $25^\circ C$ бөлме температурасы үшін құрылды. Яғни, Materials Studio Materials Modeling & Simulation бағдарламасының қосымшасы осындай қалыптасу модельдерін құруда маңызы өте зор. 3-ші суреттен функционализацияның көпқабатты нанотүтікшелер үшін ең сыртқы қабатта орын алатындығын түсіндіреді.

КНТ функционализациялаудың негізгі 3 түрлі моделі бар, соның ішінде біз ковалентті функционализацияны, оның ішінде тотығу тазарту, яғни КНТ-дің карбоксилденуін пайдаландық [11].

КНТ бетіндегі функционалды топтардың бар екендігі ИҚ-спектроскопия әдісімен зерттелді. ИҚ-Фурье-спектроскопия әдісі көміртекті наноматериалдардың құрылымын сапалы бағалау әдісі ретінде қолданылады. Бұл үлгілер үшін сапалы ИҚ-спектрлерді алу қиындық туғызады, өйткені олар қара түсті, яғни толқын ұзындығының барлық көрінетін аймағында сәулелерді жұтады. Спектрлерде байқалатын шыңдар, әдетте, функционалды топтардың түрлі типтерінің өзара әрекеттесуімен байланысты болады.



4-сурет – $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ қатынасында 50°C температурада өңделген көпқабатты нанотүтікшелердің ИҚ-спектрлері: а – 1:1 қатынасында; ә – 1:3 қатынасында

4-суретте $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ қоспасымен 50°C температурада қыздыру арқылы функционализацияланған көпқабатты нанотүтікшелердің ИҚ-спектрлері келтірілген.

4-ші суретте функционалды топтардың түзілгендігін көрсету үшін, бастапқы КҚНТ спектрлері 5-ші суретте келтірілді.

4-ші және 5-ші суреттерді салыстыра отырып, қай аймақта қандай шыңның пайда болғандығын байқай аламыз.

Үлгілердің ИҚ-спектрлерінде жұтылудың сипаттамалық жолақтары байқалады (4-сурет). Алынған спектрлердің ішінен КҚНТ бетінде келесі топтардың

түзілуін көруге болады: О-Н (3450 cm^{-1}), $>\text{C}=\text{O}$ ($1631,04\text{ cm}^{-1}$), COO^- ($1384,22\text{ cm}^{-1}$) (4, а-сурет); C-H-CH_2- ($2917,08\text{ cm}^{-1}$), CH- ($2848,52\text{ cm}^{-1}$), -C-C- ароматты сақинада ($1974,68\text{ cm}^{-1}$), $>\text{C}=\text{O}$ ($1628,68\text{ cm}^{-1}$), N-C=O ($1549,50\text{ cm}^{-1}$), COO^- ($1384,22\text{ cm}^{-1}$), C-O-C ($1090,31\text{ cm}^{-1}$), О-Н (3450 cm^{-1}), ($616,21$; $541,97$; $469,93\text{ cm}^{-1}$), (4, ә-сурет).

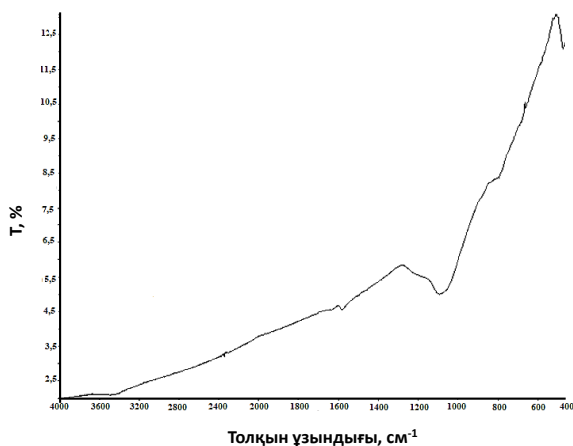
4-ші суреттерден үлгілерді $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ қышқылдар қоспасымен өңдеген кезде алынған шыңдардың бастапқы үлгіге қарағанда қарқынды екендігі байқалды [12].

4. Қорытынды

Гидрофобты құм бетінде көпқабатты көміртекті нанотүтікшелер CVD әдісімен синтезделінді. Алынған көпқабатты көміртекті нанотүтікшелердің морфологиялық ерекшеліктері мен құрылымы туралы ақпараттарды алу үшін физико-химиялық зерттеу әдістерімен талданды. КҚНТ-дің функционализациясы жүзеге асырылды. Нәтижесінде, күкірт және азот қышқылдарының қоспасымен өңделген нанотүтікшелердің беткі қабатындағы функционалды топтардың негізгі үлесін карбоксильді, карбонильді және гидроксильді топтар құрайтындығы орнықтырылды.

Алғыс білдіру

Бұл жұмысты Қазақстан Республикасының Білім және Ғылым министрлігінің АР05133836 «Электроспиннинг әдісімен талшықты композициялық материалдарды алу және олардың негізінде суперконденсаторлар үшін электродтар жасау» гранты қолдағаны үшін алғыс білдіреміз.



5-сурет – Өңделмеген көпқабатты нанотүтікшелердің (бастапқы үлгі) ИҚ-спектрлері

Әдебиет

- 1 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. – 1991. – Vol. 354. – P. 56-58.

- 2 E.N. Ganesh. Single Walled and Multi Walled Carbon Nanotube. Structure, Synthesis and Applications // International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering. – 2013. – Vol. 2, Is. 4. – P. 311-320.
- 3 Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Prikhodko N.G., Mansurov Z.A., Nemkaeva R.R. Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes Obtained on the Basis of Oil Sludge and Soot // Universal Journal of Applied Science. – 2015. – Vol. 3. – P. 17-20.
- 4 Musso S. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites // Composites Science and Technology. – 2009. – Vol.69. – P. 1985-1990.
- 5 Hong C.Y., You Y.Z., Pan C.Y. Surface Modification of Nanotube Fillers. Edited by Vikas Mittal. Polymer Nanotube Nanocomposites Synthesis, Properties, and Applications // Technology & Engineering. – 2011. – P.331.
- 6 Захарычев Е.А., Рябов С.А., Семчиков Ю.Д., Разов Е.Н., Москвичев А.А. Исследование влияния степени функционализации на некоторые свойства многослойных углеродных нанотрубок // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2013. – №1. – С.100-104.
- 7 Van Thu Le, Cao Long Ngo, Quoc Trung Le, Trinh Tung Ngo, Duc Nghia Nguyen, Minh Thanh Vu Surface modification and functionalization of carbon nanotube with some organic compounds // Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. – 2013. – Vol.4. – ID.035017.
- 8 Lee Y.S. Synthesis and properties of fluorinated carbon materials // Journal of Fluorine Chemistry. – 2007. – Vol.128. – P.392-403.
- 9 Huang Y. Structure and electronic properties of nitrogen-containing carbon nanotubes // Synthetic Metals. – 2000. – Vol.113. P.251-255.
- 10 Jorio A., Pimenta M.A., Souza A.G., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering // New Journal Physics. – 2003. – Vol.5. – P.139.1-139.17.
- 11 Hirsch A., Vostrowsky O. Functionalization of carbon nanotubes // Topics in Current Chemistry. – 2005. – Vol.245. – P.193-237.
- 12 Temirgaliyeva T.S., Nazhipkyzy M., Nurgain A., Turganbay A., Dinistanova B., Mansurov Z.A. Synthesis of Multiwall Carbon Nanotubes by the CVD Method and their Functionalization. Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2020. – Vol.93, Is.1. – P.91-94.

References

- 1 Iijima S (1991) Nature 354:56-58. <http://doi.org/10.1038/354056a0>
- 2 Ganesh EN (2013) International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering 2:311-320.
- 3 Nazhipkyzy M, Lesbayev BT, Prikhodko NG, Mansurov ZA, Nemkaeva RR (2015) Universal Journal of Applied Science 3:17-20. <https://doi.10.13189/ujas.2015.030202>
- 4 Musso S (2009) Compos Sci Technol 69:1985-1990. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.05.002>
- 5 Hong CY, You YZ, Pan CY (2011) Technology & Engineering 331.
- 6 Zakharychev EA, Ryabov SA, Semchikov YuD, Razov EN, Moskvichev AA (2013) Bulletin of the Nizhny Novgorod University named after N. I. Lobachevsky [Vestnik Nizhegorodskogo universiteta imeni N. I. Lobachevskogo] 1:100-104. (In Russian)
- 7 Van Thu Le, Cao Long Ngo, Quoc Trung Le, Trinh Tung Ngo, Duc Nghia Nguyen, Minh Thanh Vu (2013) Adv Nat Sci: Nanosci Nanotechnol 4:035017. <https://doi:10.1088/2043-6262/4/3/035017>
- 8 Lee YS (2007) J Fluorine Chem 128:392-403. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2006.11.014>
- 9 Huang Y (2000) Synthetic Met 113:251-255. [https://doi:10.1016/s0379-6779\(00\)00212-5](https://doi:10.1016/s0379-6779(00)00212-5)
- 10 Jorio A, Pimenta MA, Souza AG, Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus MS (2003) New J Phys 5:139.1-139.17. <https://doi:10.1088/1367-2630/5/1/139>
- 11 Hirsch A, Vostrowsky O (2005) Top Curr Chem 245:193-237. <https://doi.org/10.1007/b98169>
- 12 Temirgaliyeva TS, Nazhipkyzy M, Nurgain A, Turganbay A, Dinistanova B, Mansurov ZA (2020) J Eng Phys Thermophy 93:91-94. <https://doi.org/10.1007/s10891-020-02094-8>

Иммобилизованные в матрицу геллана противоопухолевые препараты и наночастицы металлов: достижения и перспективы применения

Ж.А. Нурахметова¹, Г.С. Татыханова^{1,2},
С.Е. Кудайбергенов^{1,2}

¹Институт полимерных материалов и технологий, Алматы, Казахстан

²Университет Сатпаева, Лаборатория инженерного профиля, Алматы, Казахстан

*E-mail: gulnur-ts81@yandex.kz

Обзор посвящен последним достижениям по разработке противоопухолевых препаратов на основе природного полисахарида – геллана, который обладает конформационным переходом клубок-спираль, фазовым золь-гель переходом, термо- и солечувствительностью. Дана краткая характеристика высоко- и низкоацильному геллану и описано влияние одно- и многозарядных ионов металлов на эффективность гелеобразования. Вкратце рассматриваются мукоадгезивные свойства геллана и его модифицированных производных применительно в фармацевтике в качестве оральных, буккальных, назальных, офтальмологических, вагинальных форм. В обзоре основное внимание уделено противоопухолевым препаратам и наночастицам золота и серебра, иммобилизованным в матрицу геллана химическими связями, физической адсорбцией и хемосорбцией. Показано, что наночастицы золота с контролируемой геометрией, оптическими и коллоидно-химическими свойствами выдвигаются в разряд перспективных объектов. Рассматриваются состояние и перспективы развития плазмонной фототермической терапии раковых клеток, которая в настоящее время является одним из многообещающих направлений наномедицины в диагностике и лечении онкологических заболеваний. Подчеркивается, что дальнейшая стратегия развития и внедрения плазмонной фототермической терапии в клиническую практику обусловлена выбором наночастиц металлов с оптимальными размерами, высокой концентрацией, низкой цитотоксичностью и подходящими оптическими характеристиками.

Ключевые слова: полисахарид; геллан; золь-гель переход; иммобилизация; наночастицы и наностержни золота; плазмонная фототермическая терапия.

Металл нанобөлшектері мен қатерлі ісікке қарсы препаратты геллан матрицасына иммобилизациялаудың жетістіктері мен перспективалары

Ж.А. Нурахметова¹, Г.С. Татыханова^{1,2},
С.Е. Кудайбергенов^{1,2}

¹Полимерлік материалдар және технологиялар институты, Алматы, Қазақстан

²Сәтбаев университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: gulnur-ts81@yandex.kz

Әдеби шолу мақаласында негізінен қатерлі ісікке қарсы қолданылатын дәрілерді табиғи полисахарид – геллан негізінде әзірлеудің бүгінгі күнгі жетістіктері жайлы жазылған. Гелланның кең спектр аралығында конформацияланатыны, золь-гель фазалық ауысуы, термо- және тұзға сезімталдық қасиеттері қарастырылды. Жоғары- және төменацилденген гелланға қысқаша сипаттама берілді, одан әрі бір- және көп зарядты металл иондарының гель түзу қасиетіне әсері сипатталды. Гелланның және оның модифицирленген туындыларының мукоадгезиялық қасиеттері жөнінде, олардың ауыз қуысы, мұрын, офтальмологиялық, қынаптық формалары түрінде қолданылуы шамалы қарастырылды. Мақалада негізінен қатерлі ісікке қолданылатын дәрілерге және геллан матрицасына химиялық байланыспен, физикалық адсорбция және хемосорбциямен иммобилизацияланған алтын және күміс нанобөлшектеріне аса назар аударылған. Қатерлі ісік жасушаларына плазмнды фототермиялық терапияны қолданудың бүгінгі жағдайы мен болашағы қарастырылды. Себебі ол онкологиялық ауруларды диагностикалау мен емдеудегі наномедицинаның ең бір перспективалық бағыттарының бірі болып табылады. Клиникалық практикада плазмнды фототермиялық терапияны дамыту мен енгізуде, келесі реттегі стратегияларды, яғни металл нанобөлшектерінің оптималды өлшемдерін, жоғары концентрациясын, төмен цитоуыттылығын және қолайлы оптикалық сипаттамаларын оңтайлы шешу мен таңдауға байланысты екендігі баса айтылды.

Түйін сөздер: полисахарид; геллан; золь-гель ауысу; иммобилизация; алтынның нанобөлшектері және нанотаяқшалары; плазмнды фототермиялық емдеу.

Immobilized anticancer agents and metal nanoparticles in a matrix of gellan: achievements and prospects

Zh.A. Nurakhmetova¹, G.S. Tatykhanova^{1,2},
S.E. Kudaibergenov^{1,2}

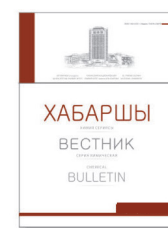
¹Institute of Polymeric Materials and Technologies, Almaty, Kazakhstan

²Satbaev University Almaty, Kazakhstan

*E-mail: gulnur-ts81@yandex.kz

A review is devoted to recent achievements in development of anticancer drugs based on natural polysaccharide – gellan that possesses coil-helix conformational transition, sol-gel phase transition, thermo- and salt sensitivity. The characteristics of high- and low-acyl gellan are briefly given and the influence of mono- and multivalent metal ions on the gelation efficiency is described. The mucoadhesive properties of gellan and its modified derivatives are briefly considered in the context of application in pharmacy as oral, buccal, nasal, ophthalmologic, vaginal forms. The main attention is paid to anticancer drugs, gold and silver nanoparticles immobilized within gellan matrix by chemical bonds, physical adsorption and chemisorption. The state-of-the art and perspectives of development of plasmonic photothermal therapy of cancer cells that is one of the promising direction of nanomedicine in diagnosis and treatment of oncological diseases are highlighted. It is outlined that the further strategy of development and application of plasmonic photothermal therapy into clinical practice is due to selection of metal nanoparticles with optimal sizes, high concentration, low cytotoxicity and suitable optical characteristics.

Key words: polysaccharide; gellan gum; sol-gel transition; immobilization; gold nanoparticles and nanorods; plasmon photothermal therapy.



Иммобилизованные в матрицу геллана противоопухолевые препараты и наночастицы металлов: достижения и перспективы применения

Ж.А. Нурахметова¹, Г.С. Татыханова^{1,2}, С.Е.Кудайбергенов^{1,2}

¹Институт полимерных материалов и технологий, Алматы, Казахстан

²Университет Сатпаева, Лаборатория инженерного профиля, Алматы, Казахстан

*E-mail: gulnur-ts81@yandex.kz

1. Введение

Геллан является дешевым и доступным продуктом, разрешенным Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США (FDA) и Европейским Союзом, для использования в пищевой промышленности, биотехнологии, медицине, фармацевтике и косметике. Он представляет собой линейный анионный гетерополисахарид, получаемый из биомассы аэробной ферментацией микроорганизмом *Sphingomonas elodea* [1,2]. Повторяющееся звено геллана в макромолекулярной структуре состоит из остатков 4 полисахаридов: 1,3-β-D-глюкозы, 1,4-β-D-глюкуроновой кислоты, 1,4-β-D-глюкозы и 1,4-α-L-рамнозы в соотношении 2:1:1 [3,4].

В зависимости от степени деацелирования глицератных и ацетатных групп геллан имеет высоко- и низкоацильную (или деацелированную) форму (ВАГ и НАГ) (рисунок 1).

Производство геллана в настоящее время налажено компанией Kelco в Японии и США. Продукт выпускается под названиями: Kelcogel®, Gelrite®, Phitogel®. Геллановая камедь в основном используется в пищевой промышленности в качестве загустителя, эмульгатора и стабилизатора, в микробиологии как альтернатива агар-агару. Систематические исследования, проведенные нами в лабораторных и полевых условиях показали перспективу использования геллана в бурении и нефтедобыче [5, 6]. Молекулярная масса ВАГ составляет несколько миллионов Дальтон, тогда как молекулярная масса НАГ – порядка несколько сот тысяч Дальтон. ВАГ хорошо растворим в горячей воде и образует гибкий и мягкий гель при

охлаждении до 65 °С, а НАГ растворяется в холодной воде и образует жесткий и ломкий гель при ниже 40 °С [7]. Связь между характеристической вязкостью и молекулярной массой НАГ в 0.025 М растворе тетраметиламмоний хлорида при 25 °С описывается уравнением Марка-Куна-Хаувинка: $[\eta] = 7.48 \times 10^{-3} \times M^{0.91}$ [8].

Общепринято [9-13], что геллан претерпевает конформационный переход клубок-спираль при изменении температуры и в присутствии низкомолекулярных солей, сопровождаемый гелеобразованием за счет образования двойных спиралей. Причем эффективность гелеобразования в ряду однозарядных ионов щелочных

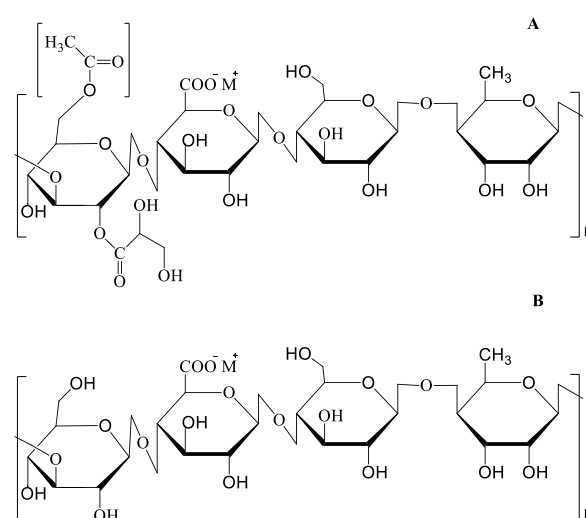


Рисунок 1 – Структура повторяющихся мономерных единиц ВАГ (А) и НАГ (Б) геллана

металлов изменяется в ряду: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ и удовлетворительно согласуется с последовательностью увеличения радиуса ионов [14-16]. В случае двух- и трехзарядных ионов металлов агрегирование двойных спиралей увеличивается в следующем порядке: $Al^{3+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ [17-19]. Более эффективное гелеобразование в присутствии многозарядных катионов по сравнению с однозарядными связано с дополнительной сшивкой глюконоратных остатков двух- и трехзарядными катионами за счет кооперативного связывания (или «мостикобразования»). Формированию и упрочнению структуры геля также способствует образование сетки водородных связей между гидроксильными и карбоксильными группами геллана [20-22].

Благодаря уникальным свойствам, среди которых ключевыми являются биосовместимость, биodeградируемость, гипоаллергенность, мукоадгезивность, в настоящее время на основе геллана и его модифицированных производных разрабатывается целый ряд лекарственных форм для биотехнологии и медицины в виде нано- и микрочастиц, микросфер, гранул, капсул, таблеток, пленок, гелей различной консистенции [2, 23-31].

2. Мукоадгезивные свойства геллана и его модифицированных производных

Одним из уникальных свойств геллана и его модифицированных производных является мукоадгезивность, связанная с адгезионной способностью к поверхности слизистых тканей в теле человека или животных [32]. Это приводит к пролонгированному действию лекарственных препаратов и их контролируемому выходу. Нагруженный лекарственным препаратом геллан может применяться в фармацевтике в качестве оральных, буккальных, назальных, офтальмологических, вагинальных и других форм [1, 33]. Однако геллан часто подвергается микробной атаке при долговременном хранении в водной среде, что приводит к уменьшению молекулярной массы, вязкости и ухудшению гелеобразующих и механических свойств. Во избежание этих недостатков его подвергают химической модификации путем введения различных функциональных групп. Например, при модификации геллана метакриловым ангидридом усиливается его стабильность и мукоадгезивность и он в комбинации с пилокарпином является эффективным препаратом в лечении конъюнктивита [34]. Введение аминных групп в состав геллана придает макромолекуле полиамфолитный характер и тем самым расширяет круг иммобилизуемых лекарственных веществ в полимерную матрицу [35]. Исчерпывающие сведения о методах модификации синтетических и природных полимеров с целью получения нового поколения мукоадгезивных макромолекулярных систем, содержащих тиольные-, катехольные-, боронатные-, акрилатные-, малеимидные-, N-гидрокси(сульфо)сукцинимидные группы представлены

в работе [36]. Широкое применение геллана в качестве ингредиента в офтальмологических препаратах, связано с его гелеобразующими свойствами в среде слезной жидкости, которая состоит из 142 ммоль Na^+ , 19 ммоль K^+ и 0.6 ммоль Ca^{2+} . Предполагается, что при создании глазных капель пролонгированного действия глазная жидкость способствует образованию на поверхности глаза тонкой пленки геллана. Нами в рамках Международного проекта Европейского Союза «Горизонт-2020» проводятся совместные исследования с иностранными партнерами по созданию лекарственных форм геллана, модифицированного полиоксазолинами, применительно в офтальмологии.

3. Иммобилизация противоопухолевых препаратов в матрицу геллана

Целенаправленная доставка противоопухолевых препаратов в пораженный раком участок клетки является ключевой концепцией наномедицины [37-40]. Согласно анализу литературных данных [41] всего 7 препаратов из 1000 более или менее приемлемы для предклинических испытаний. Современное состояние и перспективы применения стимул-чувствительных полимеров, используемых в онкологических исследованиях, приводятся в обзорной статье Пеппас (Peppas) и др. [42]. Авторами [43, 44] разработаны наногидрогелевые системы на основе геллана и преднизолона, который химически связан с карбоксильными группами полимера, а также паклитаксела, который физически включен в матрицу гидрогеля. Эффективность лекарственных препаратов значительно повышается за счет улучшения растворимости (совместимости) паклитаксела и преднизолона в наногеле. Наблюдается синергетический (противовоспалительный и противораковый) эффект в отношении злокачественных клеток NIH/3T3 и опухоли. Выход преднизолона достигает 40% после 30 мин, 70% в течение 1 ч и почти 100%-ный выход наблюдается через сутки. Высвобождение преднизолона из матрицы наногеля связано с гидролизом сложноэфирных связей эстеразой.

Обезболивающий, жаропонижающий и противовоспалительный препарат - диклофенак натрия иммобилизован в матрицу геллана, привитого в полиметакриламид, и изучена кинетика его выхода в условиях *in vitro* [45]. Показано, что диклофенак натрия высвобождается в течение 8 ч, а его профиль описывается кинетической моделью Хигучи и определяется диффузией Фика.

Эффективность большинства противоопухолевых препаратов ограничена из-за трудности доставки лекарств к целевому участку в достаточных концентрациях для оказания фармакологического действия, не вызывая при этом необратимых и нежелательных повреждений здоровых тканей и клеток. В указанном аспекте наночастицы золота (НЧЗ) с контролируемой геометрией, оптическими и

коллоидно-химическими свойствами выдвигаются в разряд перспективных объектов для диагностики и лечения онкологических заболеваний [46, 47].

4. Противоопухолевые свойства наночастиц золота и серебра, иммобилизованных в матрицу геллана

Противоопухолевое действие НЧЗ, стабилизированных гелланом (НЧЗ-геллан), изучено в отношении эмбрионных фибробластных клеток мыши, NIH 3T3 и глиомы клетки человека LN-229 [48]. Показано, что НЧЗ-геллан в основном локализуется в раковых клетках, находящихся в цитоплазме и околоядерной области. Пероральный ввод НЧЗ-геллан не оказывает токсического действия в течение 28 дней и не приводит к изменению гематологической, биохимической и гистопатологической функции органов белых крыс. Кроме того, нами показано, что НЧЗ-геллан устойчив в течение 36 дней [49]

Цитотоксичность хорошо известного противоракового препарата гидрохлорида доксорубина (Doxorubicin, DOX), включенного в состав НЧЗ-геллан [50] с последующим конъюгированием с софоролипидом (sophorolipid, SL) [51] изучена по отношению к глиоме клетки человека LN-229 и глиоме стволовых клеток человека HNGC-2. Авторы [52] показали антибактериальную активность наночастиц серебра (НЧС), стабилизированных гелланом (НЧС-геллан), и их цитотоксичность против эмбрионных фибробластных клеток NIH 3T3 в ходе *in vitro* диффузии НЧС-геллан через кожу крысы. Оказалось, что НЧС в составе геллана пассивируются и вполне пригодны для лечения раковых клеток.

5. Плазменная фототермическая терапия раковых клеток с помощью наночастиц золота, иммобилизованных в матрицу геллана

Плазменная фототермическая терапия (ПФТТ) раковых клеток в настоящее время является одним из наиболее перспективных направлений в диагностике опухолей, лечении рака и инфекционных заболеваний [53-56]. Суть ее заключается в следующем: НЧЗ, имеющие максимум поглощения в видимой или ближней ИК-области (БИК) локально нагреваются при резонировании со светом определенной длины волны. Например, мультифункционализированные противоопухолевым препаратом – доксорубином (DOX) и иммуностимулятором – цитозин-гуанозин олигодеоксинуклеотидом (ОДН), НЧЗ осуществляют одновременную химиотерапию, гипертермию и иммунотерапию в отношении раковых клеток после облучения БИК [57]. Если НЧЗ расположены внутри или вокруг клеток-мишеней (которые могут быть достигнуты путем конъюгирования наночастиц золота с антителами или другими молекулами), то эти клетки разрушаются в результате термической денатурации. ПФТТ раковых клеток связана с присутствием НЧЗ с

размерами 20-40 нм, которые преобразуют 20 наносекундное лазерное излучение (514 нм) в локальное тепло (до 40-45 °С) и селективно убивают раковые клетки или подавляют их рост [58-61]. ПФТТ имеет большой потенциал в диагностике и лечении раковых клеток [62, 63]. Успешное применение НЧЗ в медицине связано с их биосовместимостью, низкой токсичностью, способностью поглощать в видимой или БИК области, фотостабильностью и доступностью в различных морфологиях [64]. Среди НЧЗ наиболее применимы для ПФТТ наноболочки [65] и наностержни золота [66], благодаря их перестраиваемой продольной плазмонной полосе в области БИК [67].

Наностержни золота, покрытые гелланом [68] использованы для внутриклеточной доставки лекарств и визуализации. Стратегия синтеза наностержней золота состоит в том, что сначала получают наноразмерные сферические частицы золота, затем их выращивают в виде наностержня в присутствии катионного поверхностно-активного вещества, например, цетилтриметиламмоний бромида (ЦТМАБ). Для предотвращения агрегации, наностержни покрывают нанослоем полиэлектролитов (LbL), состоящих из полиакриловой кислоты (ПАК) и полиаллиламмоний хлорида (ПААХ) [69]. На последней стадии нанопалочки обволакиваются гелем геллана.

Цитотоксичность НЧЗ, покрытых гелланом тестировали в отношении саркомы SaOS-2, используемой в качестве остеобластической модели человеческой клетки [70]. Показано, что НЧЗ, покрытые гелланом нетоксичны при культивировании в течение 14 дней и расположены внутри мультимеллярной везикулы – лизосомы.

Выбор БИК лазера обусловлен высокой проницаемостью клетки без повреждения. Эксперименты *in vitro* показывают, что облучение БИК лазером приводит к нагреву опухолевой клетки в присутствии НЧЗ, но лазерное облучение в отсутствие НЧЗ в незначительной степени разрушает здоровые клетки [71]. Без биосовместимых полимеров НЧЗ не способны проникнуть в кровеносный сосуд, поэтому их концентрация увеличивается в плазме. Абляция опухоли в условиях *in vivo* может поднять температуру до 48-50 °С.

Мультислойные НЧЗ, полученные путем нанесения НЧЗ на наночастицы диоксида кремния, тестированы против трижды негативного рака молочной железы (ТНРМ) [72]. Сравнивалась эффективность действия НЧЗ по отношению к ТНРМ мыши. Инъектирование НЧЗ и обработка в области БИК (мощность лазера 2 Вт·см⁻², время облучения 5 мин) приводит к полному исчезновению раковой опухоли в течение 2-х месяцев. Напротив, облучение раковых клеток лазером в физиологическом растворе в отсутствие НЧЗ значительно увеличивает размер опухоли в течение 18 дней. Таким образом, показана способность НЧЗ уничтожать раковые клетки методом ПФТТ.

На сегодняшний день ПФТТ еще только проходит стадию предклинических и клинических испытаний по

некоторым видам онкологических заболеваний. Дальнейшее развитие ПФТТ и ее внедрение в клиническую практику зависит от успеха в решении множества проблем, связанных с 1) выбором наночастиц с оптимальными оптическими свойствами; 2) увеличением концентрации наночастиц в опухолях и снижением токсичности; 3) поиском альтернативных источников излучения, сочетающих в себе высокую проникаемость с возможностью нагрева НЧЗ. Критерии отбора ПФТТ зависят от 1) способности НЧЗ поглощать в БИК области; 2) размеров наночастиц (обычно менее 100 нм); 3) низкой токсичности (с точки зрения исключения или замены токсичного цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ)); 4) хорошей биосовместимости и легкой биоразлагаемости полимерных покрытий, используемых для покрытия наночастиц золота. Кроме того, агрегированные НЧЗ должны быть разрушены и удалены из органов, не вызывая повреждения тканей или токсических действий нанометаллов.

6. Заключение

Ключевая роль геллана в качестве матрицы для иммобилизации противоопухолевых препаратов и наночастиц золота для лечения раковых клеток очевидна. Однако судя по литературным данным, участие геллана в такого рода исследованиях отражено слабо за исключением эпизодических работ. Одним из перспективных

направлений в лечении раковых и инфекционных заболеваний является ПФТТ, суть которой заключается в локальном нагреве пораженной клетки за счет плазмонного резонанса наночастиц золота под воздействием лазерного излучения определенной длины волны, в результате чего происходит термолит раковых клеток. При этом окружающие здоровые ткани не повреждаются. Для дальнейшего развития и последующего внедрения ПФТТ в клиническую практику необходима разработка оптимальных стратегий дозирования и накопления наночастиц в опухолевой клетке и тщательная оценка их возможного токсического воздействия на печень, селезенку и почки, которые накапливают, изолируют или удаляют наночастицы из организма. Ожидается, что внимание исследователей в этом направлении будет сосредоточено на изучении взаимодействия наночастиц золота с органами и тканями, что позволит открыть новые перспективы в лечении онкологических заболеваний и решить некоторые фундаментальные и прикладные проблемы наноонкологии.

Благодарности

Обзор написан в рамках программы грантового финансирования МОН РК: АР 08052594 «Получение наночастиц золота для лечения раковых клеток методом плазмонной фототермической терапии» 2020-2022 гг.

Литература

- 1 Osmalek T., Froelich A., Tasarek S. Application of gellan gum in pharmacy and medicine // International Journal of Pharm. – 2014. – Vol. 466. – P. 328-340.
- 2 Bajaj I.B., Survase S.A., Saudagar P.S., Singhal R.S. Gellan gum: Fermentative production, downstream processing and applications (Review) // Food Technol. Biotechnol. – 2007. – Vol. 45, No. 4. – P. 341-354.
- 3 Morris E.R., Nishinari N., Rinaudo M. Gelation of gellan – A review // Food Hydrocolloids. – 2012. – Vol. 28. – P. 373-411.
- 4 Giavasis I., Harvey L.M., McNeil B. Gellan Gum // Critical Reviews in Biotechnology. – 2000. – Vol. 20, No.3. – P. 177-211.
- 5 Gussenov I., Nuraje N., Kudaibergenov S. Bulk gels for permeability reduction in fractured and matrix reservoirs // Energy Reports. – 2019. – Vol. 5. – P. 733-746.
- 6 Zh. Nurakhmetova. Synthetic and natural polymers for oil production and development of drilling fluids. PhD Thesis, Satbayev University. – 2018. - P. 101.
- 7 Chen Q., Ma H., Yuan Y., Han X., Zhu J., Zhang H. Rheological behavior of high acyl gellan gum solution at gel point // International Journal of Food Properties. – 2017. – Vol. 20, No.3. – P. 2332-2341.
- 8 Kirchmayer D.M., Steinhoff B., Warren H., Clark R., Panhuis M. Enhanced gelation properties of purified gellan gum // Carbohydrate Research. – 2014. – Vol. 388, No.1. – P.125-129.
- 9 Emako M., Tomohisa T., Peter A., Katsuyoshi N. Effects of sodium chloride and calcium chloride on the interaction between gellan gum and konjac glucomannan // Journal of Agricultural Food Chem. – 1996. – Vol. 44, No. 9. – P. 2486-2495.
- 10 Kanesaka Sh., Watanabe T., Matsukawa Sh. Binding effect of Cu²⁺ as a trigger on the sol-to-gel and the coil-to-helix transition processes of polysaccharide, gellan gum // Biomacromolecules. – 2004. – Vol. 5. – P. 863-868.
- 11 Kohei K., Junichi H., Shiro M. Effects of monovalent cation and anion species on the conformation of gellan chains in aqueous systems // Carbohydrate Polymers. – 2005. – Vol. 61. – P. 168-173.
- 12 Hans G., Olav S. Gelation of Gellan Gum // Carbohydrate Polymers. – 1997. – Vol. 7. – P. 371-393.
- 13 Lin D., Xinxing L., Zhen T. Critical behavior at sol-gel transition in gellan gum aqueous solutions with KCl and CaCl₂ of different concentrations // Carbohydrate Polymers. – 2010. – Vol. 81, No. 2. – P. 207 - 212.

- 14 Nickerson M., Paulson A., Speers A. Rheological properties of gellan solutions: effect of calcium ions and temperature on pre-sol formation // *Food Hydrocolloids*. – 2003. – Vol. 17. – P 577-583.
- 15 Nickerson M., Paulson A., Hallett F. Pre-gel solution properties of gellan polysaccharides: Effect of potassium and calcium ions on chain associations // *Food Research International*. – 2008. – Vol. 41. – P. 462-471.
- 16 Juming T., Marvin A., Yanyin Z. Compression strength and deformation of gellan gels formed with mono- and divalent cations // *Carbohydrate Polymers*. – 1996. – Vol. 29. No.1. – P. 11-16.
- 17 Nitta Y., Takahashi R., Nishinari K. Viscoelasticity and phase separation of aqueous Na-type gellan solution // *Biomacromolecules*. – 2010. – Vol. 11. – P. 187–191.
- 18 Nishinari K., Miyoshi E. Rheological and thermal properties near the sol-gel transition of gellan gum aqueous solutions // *Prog. Colloid Polym. Sci.* – 1999. – Vol. 114. – P. 68-82.
- 19 Kudaibergenov S.E., Tatykhanova G.S., Sigitov V.B., Nurakhmetova Z.A., Blagikh E.V., Gussenov I. Sh., Seilkhanov T. M. Physico-Chemical and Rheological Properties of Gellan in Aqueous-Salt Solutions and Oilfield Saline Water // *Macromol. Symp.* – 2016. – Vol. 363. – P. 20-35.
- 20 Ogawa E., Matsuzawa H., Iwahashi M. Conformational transition of gellan gum of sodium, lithium and potassium types in aqueous solutions // *Food*. – 2002. – Vol. 16, No. 1. – P. 1-9.
- 21 Fukada H., Takahashi K., Kitamura S., Yuguchi Y., Urakawa H., Kajiwara K. Thermodynamics and structural aspect of the gelling process in the gellan gum/metal salt aqueous solutions // *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*. – 2002. – Vol. 70. – P. 797-806.
- 22 Yuguchi Y., Urakawa H., Kitamura S., Wataoka I., Kajiwara K. The sol-gel transition of gellan gum aqueous solutions in the presence of various metal salts // *Prog. Colloid Polym. Sci.* – 1999. – Vol. 114. – P. 41-47.
- 23 Oliveira J.T., Martins L., Picciochi R., Malafaya P.B., Sousa R.A., Neves N.M., Mano J.F., Reis R.L. Gellan gum: A new biomaterial for cartilage tissue engineering applications / J.T. Oliveira, // *Journal of Biomater. Res. Part A*. – 2010. – Vol. 93, No. 3. – P. 852-863.
- 24 Narkar M., Sher P., Pawar A. Stomach-Specific controlled release Gellan beads of acid-soluble drug prepared by ionotropic gelation method // *AAPS Pharm. Sci. Tech.*, – 2010. – Vol. 11, No. 1. – P. 267-277.
- 25 Agnihotri S.A., T.M. Aminabhavi. Drug Development and Industrial Pharmacy // *Drug Dev. Ind. Pharm.* – 2005. – Vol. 31. – P. 491-503.
- 26 Emeje M.O., Franklin-Ude P.I., Ofoefule S.I. Evaluation of the fluid uptake kinetics and drug release from gellan gum tablets containing metronidazole // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2010. – Vol. 47. – P. 158-163.
- 27 Shah D.P., Jani G.K. // A Newer application of physically modified gellan gum in tablet formulation using factorial design. *ARS Pharm.* – 2010. – Vol. 51. – P. 28-40
- 28 Ranade V.V. Drug delivery systems. – CRC Press, Hoboken, 2011.
- 29 Nandi C., Patra P., Priyadarshini R., Kaity S., Ghosh L.K. Synthesis, characterization and evaluation of methacrylamide grafted gellan as sustained release tablet matrix // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2015. – Vol. 72. – P. 965-974.
- 30 Muthukumar T., Song J.E., Khang G. Biological role of gellan gum in improving scaffold drug delivery, cell adhesion properties for tissue engineering applications // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, No. 24. – P.4514.
- 31 Mohammadinejad R., Kumar A., Ranjbar-Mohammadi M., Ashrafizadeh Mi., Han S.S., Khang G., Roveimiab Z. Recent Advances in Natural Gum-Based Biomaterials for Tissue Engineering and Regenerative Medicine: A Review // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – P. 176.
- 32 Татыханова Г.С., Асеев В.А., Кудаибергенов С.Е. Мукоадгезивные свойства геллана и его модифицированных производных // *Review Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol.10. – No. 1-2. (в печати).
- 33 Prezotti F.G., Siedle I., Boni F.I., Chorilli M., Mueller I., Cury B.S.F. Mucoadhesive films based on gellan gum/pectin blends as potential platform for buccal drug delivery // *Pharmaceutical Development and Technology*. – 2019. – Vol. 25, No.2, – P.159-167.
- 34 Agibayeva L. E., Kaldybekov D. B., Porfiryeva N. N., Garipova V. R., Mangazbayeva R. A., Moustafine R. I., Semina I. I., Mun G. A., Kudaibergenov S. E., Khutoryanskiy V. V. Gellan gum and its methacrylated derivatives as in situ gelling mucoadhesive formulations of pilocarpine: In vitro and in vivo studies // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2020. – Vol. 577. – P. 119093.
- 35 Jelkman M., Lechner C., Zaichik S., Laffleur F., Bernkop-Schnurch A. A gellan gum derivative as in-situ gelling cationic polymer for nasal drug delivery // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – Vol. 158. – P. 1037.
- 36 Brannigan R.P., Khutoryanskiy V.V. Progress and current trends in the synthesis of novel polymers with enhanced mucoadhesive properties // *Macromolecular Bioscience*. – 2019. – Vol. 19. – P. 1900194.
- 37 Peer D., Karp J.M., Hong S., Farokhzad O.C., Margalit R., Langer R. Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy // *Nat. Nanotechnol.* – 2017. – Vol. 2. – P. 751-760.
- 38 Rao W., Wang H., Han J., Zhao S., Dumbleton J., Agarwal P., Zhang W., Zhao G., Yu J., Zynger D., Lu X., He X. Chitosan-decorated doxorubicin-encapsulated nanoparticle targets and eliminates tumor reinitiating cancer stem-like cells // *ACS Nano*. – 2015. – Vol. 9, No. 6. – P. 5725-5740.
- 39 Min Y., Caster J.M., Eblan M.J., Wang A.Z. Clinical translation of nanomedicine // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 115, No.19. – P.

11147-11190.

- 40 Kudaibergenov S.E., Xu S., Tatykhanova G.S. Gellan gum immobilized anticancer drugs and gold nanoparticles in nanomedicine // *Academ. J. Polym. Sci.* – 2019. – Vol. 2, No.3. – P. 555588 (1-10).
- 41 Wilhelm S., A.J. Tavares, Q. Dai, S. Ohta, J. Audet, H.F. Dvorak, W.C.W. Chan Analysis of nanoparticle delivery to tumours // *Nature Reviews/Materials.* – 2016. – Vol. 1. – P. 1-12.
- 42 Wagner A.M., Spencer D.S., Peppas N.A. Advanced architectures in the design of responsive polymers for cancer nanomedicine // *Journal of Appl. Polym. Sci.* – 2018. – Vol.135. – P. 46154.
- 43 D'Arrigo G., Navarro G., Di Meo C., Matricardi P., Torchilin V. Gellan gum nanohydrogel containing anti-inflammatory and anti-cancer drugs: a multi-drug delivery system for a combination therapy in cancer treatment // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* – 2014. – Vol. 87, No.1, – P. 208-216.
- 44 D'Arrigo G., Di Meo C., Gaucci E., Chichiarelli S., Coviello T., Capitani D., Alhaaique P., Matricardi P. Self-assembled gellan gum nanohydrogel as a tool for prednisolone delivery // *Soft Matter.* – 2012. – Vol. 8. – P.11557-11564.
- 45 Nandi G., Patra P., Priyadarshini K.S., Ghosh L.K. Synthesis, characterization and evaluation of methacrylamide grafted gellan as sustained release tablet matrix // *International Journal of Biological Macromolecules.* – 2015. – Vol. 72. – P. 965-974.
- 46 Riley R. S., Day E. S. Gold nanoparticle-mediated photothermal therapy: applications and opportunities for multimodal cancer treatment // *Wiley Interdisciplinary Reviews-Nanomedicine and Nanobiotechnology.* – 2017. – Vol. 9, No. 4. – P. 16.
- 47 Shan J., Tenhu H. Recent advances in polymer protected gold nanoparticles: Synthesis, properties and applications (Review) // *Chem. Commun.* – 2007. – Vol. 44. – P.4580-4598.
- 48 Dhar S., Mali V., Bodhankar S., Shiras A., Prasad B.L.V., Pokharkar V. Biocompatible gellan gum-reduced gold nanoparticles: cellular uptake and subacute oral toxicity studies // *Journal of Appl. Toxicol.* – 2011. – Vol. 31, No.5. – P. 411-420.
- 49 Nurakhmetova Zh.A., Azhkeyeva A. N., Klassen I. A., Tatykhanova G. S. Synthesis and stabilization of gold nanoparticles using water-soluble polymers // *Polymers.* – 2020. – Vol. 12. – P. 2625-2640
- 50 Dhar S., Reddy E.M., Pokharkar V., Prasad B.L.V. Natural gum reduced stabilized gold nanoparticles for drug delivery formulations // *Chem. Eur. J.* – 2008. – Vol. 14. – P. 10244-10250.
- 51 Dhar S., Reddy E.M., Prabhune A., Pokharkar V., Shiras A., Prasad B.L.V. Cytotoxicity of sophorolipid-gellan gum-gold nanoparticle conjugates and their doxorubicin loaded derivatives towards human glioma stem cell lines // *Nanoscale.* – 2011. – Vol. 3, No. 2. – P. 575-580.
- 52 Dhar S., Murawala P., Shiras A., Pokharkar V., Prasad B.L.V. Gellan gum capped silver nanoparticle dispersions and hydrogels: cytotoxicity and in vivo diffusion studies // *Nanoscale.* – 2012. – Vol. 4. – P. 563-567.
- 53 Bucharskaya A.B., Maslyakova G.N., Afanasyeva G.A., Terentyuk G.S., Navolokin B. N.A., Zlobina O.V., Chumakov D.S., Bashkatov A. N., Genina E. A., Khlebtsov N. G., Tuchin V. V. The morpho-functional assessment of plasmonic photothermal therapy effects on transplanted liver tumor // *J. Innovat. Optical Health Sci.* – 2015. – Vol. 8, No. 3. – P. 8.
- 54 Bucharskaya A.B., Maslyakova G. N., Dikht N. I., Navolokin N. A., Terentyuk G. S., Bashkatov A. N., Genina E. A., Khlebtsov N. G., Khlebtsov N. G., Tuchin V. V. Plasmonic photothermal therapy of transplanted tumors in rats at multiple intravenous injection of gold nanorods. // *Bionanoscience.* – 2017. – Vol. 7, No. 1. – P. 216-221.
- 55 Патент № 2614507 РФ. Способ плазмонно-резонансной фототермической терапии опухолей в эксперименте // Бучарская А. Б., Маслякова Г.Н., Дикт Н.И., Терентюк Г.С., Наволокин Н. А., Башкатов А. Н., Генина Э.А., Хлебцов Б.Н., Хлебцов Н.Г., Тучин В.В. – Оpubл. 2017. Бюл. № 10.
- 56 Vial S., Reis R.I., Oliveira J.M. Recent advances using gold nanoparticles as promising multimodal tool for tissue engineering and regenerative medicine // *Curren Opinion in Solid State and Materials Science.* – 2017. – Vol. 21, No. 2. – P. 92 – 112.
- 57 Tao Y., Ju E., Dong K., Qu X. Engineered self-assembled near-infrared photothermal agents for combined tumor immunotherapy and chemo-photothermal therapy // *Biomaterials.* – 2014. – Vol. 35. – P. 6646-6656.
- 58 Huang X.H., Jain P.K., El-Sayed I.H. Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles El-Sayed // *Lasers in Medical Science.* – 2008. – Vol. 23. – P. 217-228.
- 59 Huang X., Neretina S., El-Sayed M.A. Gold nanorods: From synthesis and properties to biological and biomedical applications // *Adv. Mater.* – 2009. – Vol. 21. – P. 4880-4910.
- 60 Lim W.Q., Gao Z. Plasmonic nanoparticles in biomedicine // *Nano Today.* – 2016. – Vol. 11. – P. 168-188.
- 61 Zhang Y., Zhan X., Xiong J., Peng Sh., Huang W., Joshi R., Cai Y., Liu Y., Li R., Yuan K., Zhou N., Min W. Temperature-dependent cell death patterns induced by functionalized gold nanoparticle photothermal therapy in melanoma cells // *Scientific Reports.* – 2018. – Vol. 8. – P. 8720.
- 62 Huang X.H., Jain P.K., El-Sayed I.H., El-Sayed M. F. // Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostic and therapy *Nanomedicine.* – 2007. – V. 2. – P. 681-693.
- 63 Hirsch L. R., Stafford R. J., Bankson J. A., Sershen Rivera B., Price R. E., Hazle J. D., Halas N.J., West J.L. Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 2003. – Vol. 100, No.

23. – P. 13549-13554.
- 64 Jabeen F., Najam-ul-Haq M., Javeed R., Huck C.W., Bonn G.K. Au-nanomaterials as a superior choice for near-infrared photothermal therapy // *Molecules*. – 2014. – Vol. 19. – P. 20580-20593.
- 65 Day E.S., Thompson P.A., Zhang L., Lewinski N.A., Drezek R.A., Blaney S.M., West J.L. Nanoshell-mediated photothermal therapy improves survival in a murine glioma model // *Journal of Neurooncol*. – 2011. – Vol. 104, No.1. – P. 55-63.
- 66 Mackey M.A., Ali M.R.K., Austin L.A., Near R.D., El-Sayed M.A. The most effective gold nanorod size for plasmonic photothermal therapy: Theory and in vivo experiments // *Journal of Phys. Chem. B*. – 2014. – Vol. 118, No.5. – P. 1319-1326.
- 67 Huang X., Neretina S., El-Sayed M.A. Gold nanorods: From synthesis and properties to biological and biomedical applications // *Adv. Mater*. – 2009. – Vol. 21, No.48. – P. 4880-4910.
- 68 Viera S., Vial S., Maia F., Carvalho M., Reis R.L., Granja P.L., Oliveira J.M. // *RSC Adv*. – 2015. – Vol. 5. – P. 77996-78005.
- 69 Nikoobakht B., El-Syed M.A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method // *Chem. Mater*. – 2003. – Vol. 15, No.10. – P. 1957-1962.
- 70 Pautke C., Schiekler M., Tischer T., Kolk A., Neth P., Mutschler W., Milz S. Characterization of osteosarcoma cell lines MG-63, Saos-2 and U-2 OS in comparison to human osteoblasts // *Anticancer Res*. – 2004. – Vol. 24, No. 6. – P. 3743-3748.
- 71 Lim W.Q., Gao Z. Plasmonic nanoparticles in biomedicine // *Nano Today*. – 2016. – Vol. 11. – P. 168-188.
- 72 Ayala-Orozco C., Urban C., Knight M.W., Urban A.S., Neumann O., Bishnoi S.W., Mukherjee S., Goodman A.M., Charron H., Mitchell T. Au nanomatryoshkas as efficient near-infrared photothermal transducers for cancer treatment: benchmarking against nanoshells // *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8. – P. 6372-6381.

References

- 1 Osmalek T, Froelich A, Tasarek S (2014) *Int J Pharm* 466:328-340. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2004.12.013>
- 2 Bajaj IB, Survase SA, Saudagar PS, Singhal RS (2007) *Food Technol Biotechnol* 45:341-354.
- 3 Morris ER, Nishinari N, Rinaudo M (2012) *Food Hydrocolloids* 28:373-411. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.012>
- 4 Giavasis I, Harvey LM, McNeil B (2000) *Crit Rev Biotechnol* 20:177-211. <https://doi.org/10.1080/07388550008984169>
- 5 Gussenov I., Nuraje N., Kudaibergenov S. (2019) *Energy Reports* 5:733-746. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.06.012>
- 6 Nurakhmetova Zh. Synthetic and natural polymers for oil production and development of drilling fluids. (2018) PhD Thesis, Satbayev University 101.
- 7 Chen Q, Ma H, Yuan Y, Han X, Zhu J, Zhang H (2017) *Int J Food Prop* 20(3):2332-2341. <https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1387138>
- 8 Kirchmayer DM, Steinhoff B, Warren H, Clark R, Panhuis M. (2014) *Carbohydr Res* 388:125-129. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2004.02.027>
- 9 Emako M, Tomohisa T, Peter A, Katsuyoshi N (1996) *J. Agric Food Chem* 44(9):2486-2495. <https://doi.org/10.1021/jf304857p>
- 10 Kanesaka Sh, Watanabe T, Matsukawa Sh (2004) *Biomacromol* 5:863-868. <https://doi.org/10.1021/bm500417v>
- 11 Kohei K, Junichi H, Shiro M (2005) *Carbohydr Polym* 61:168 – 173. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.04.011>
- 12 Hans G, Olav S (1997) *Carbohydr Polym* 7:371–393. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(87\)90004-x](https://doi.org/10.1016/0144-8617(87)90004-x)
- 13 Lin D, Xinxing L, Zhen T. (2010) *Carbohydr Polym* 81(2):207 - 212. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.02.013>
- 14 Nickerson M, Paulson A, Speers A (2003) *Food Hydrocoll* 17:577-583. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(02\)00075-9](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(02)00075-9)
- 15 Nickerson M, Paulson A, Hallett F (2008) *Food Research Int* 41:462-471. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.12.009>
- 16 Juming T, Marvin A, Yanyin Z (1996) *Carbohydr Polym* 29:11–16. <https://doi.org/10.2478/s11696-008-0085-0>
- 17 Nitta Y, Takahashi R, Nishinari K (2010) *Biomacromol* 11:187–191. <https://doi.org/10.1021/bm901063k>
- 18 Nishinari K, Miyoshi E (1999) *Prog Colloid Polym Sci* 114:68–82. https://doi.org/10.1007/3-540-48349-7_11
- 19 Kudaibergenov SE, Tatykhanova GS, Sigitov VB, Nurakhmetova ZA, Blagikh EV, Gussenov I Sh, Seilkhanov TM (2016) *Macromol Symp* 363:20-35. <https://doi.org/10.1002/masy.201500139>
- 20 Ogawa E, Matsuzawa H, Iwahashi M (2002) *Food* 16(1):1-9. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(01\)00024-8](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(01)00024-8)
- 21 Fukada H, Takahashi K, Kitamura S, Yuguchi Y, Urakawa H, Kajiwara K (2002) *J Therm Anal Calorim* 70:797-806. <https://doi.org/10.1023/A:1022200118799>
- 22 Yuguchi Y, Urakawa H, Kitamura S, Wataoka I, Kajiwara K (1999) *Prog Colloid Polym Sci* 114:41-47.
- 23 Oliveira JT, Martins L, Picciochi R, Malafaya PB, Sousa RA, Neves NM, Mano JF, Reis RL (2010) *J Biomater Res* 93(3):852-863. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32574>
- 24 Narkar M, Sher P, Pawar A (2010) *AAPS Pharm Sci Tech* 11(1):267-277. <https://doi.org/10.1208/s12249-010-9384-1>
- 25 Agnihotri SA, Aminabhavi TM (2005) *Drug Dev Ind Pharm* 31:491-503. <https://doi.org/10.1080/03639040500215875>
- 26 Emeje MO, Franklin-Ude PI, Ofoefule SI (2010) *Int J Biol Macromol* 47:158–163. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.05.005>
- 27 Shah DP, Jani GK (2010) *ARS Pharm* 51:28-40. <http://farmacia.ugr.es/ars/>
- 28 Ranade VV. CRC Press, Hoboken 2011.

- 29 Nandi C, Patra P, Priyadarshini R, Kaity S, Ghosh LK (2015) *Int J Biol Macromol* 72: 965-974. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.09.052>.
- 30 Muthukumar T, Song JE, Khang G. (2019) *Molecules* 24:4514. <https://doi.org/10.3390/molecules24244514>.
- 31 Mohammadinejad R, Kumar A, Ranjbar-Mohammadi M, Ashrafizadeh Mi, Han SS, Khang G, Roveimiab Z. (2020) *Polymers* 12:176. <https://doi.org/10.3390/polym12010176>
- 32 Татыханова ГС, Асеев ВА, Кудайбергенов СЕ. (2020) *Review J Chem*10:1-2. (в печати).
- 33 Prezotti FG, Siedle I, Boni FI, Chorilli M, Mueller I, Cury BSF. (2020) *Pharmaceutical Development and Technology* 25:159-167. <https://doi.org/10.1080/10837450.2019.1682608>
- 34 Agibayeva LE, Kaldybekov DB, Porfiryeva NN, Garipova VR, Mangazbayeva RA, Moustafine RI, Semina II, Mun GA, Kudaibergenov SE, Khutoryanskiy VV (2020) *Int J Pharm* 577:119093. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119093>.
- 35 Jelkman M, Leichner C, Zaichik S, Laffleur F, Bernkop-Schnurch A (2020) *Int J Biolog Macromol*. 158:1037. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.114>
- 36 Brannigan RP, Khutoryanskiy VV (2019) *Macromolecular Bioscience* 19:1900194. <https://doi.org/10.1002/mabi.201900194>.
- 37 Peer D, Karp JM, Hong S, Farokhzad OC, Margalit R, Langer R (2017) *Nat Nanotechnol* 2:751-760. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.387>.
- 38 Rao W, Wang H, Han J, Zhao S, Dumbleton J, Agarwal P, Zhang W, Zhao G, Yu J, Zynger D, Lu X, He X (2015) *ACS Nano* 9(6):5725-5740. <https://doi.org/10.1021/nn506928p>.
- 39 Min Y, Caster JM, Eblan MJ, Wang AZ (2015) *Chem Rev* 115(19):11147-11190. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00116>
- 40 Kudaibergenov SE, Xu S, Tatykhanova GS (2019) *Academ. J. Polym. Sci.* 2(3):555588 (1-10). <https://doi.org/10.19080/AJOP.2019.02.555588>.
- 41 Wilhelm S, Tavares AJ, Dai Q, Ohta S, Audet J, Dvorak HF, Chan WCW (2016) *Nat Rev/Mater* 1:1-12. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.14>.
- 42 Wagner AM, Spencer DS, Peppas NA (2018) *J Appl Polym Sci* 135:46154. <https://doi.org/10.1002/app.46154>.
- 43 D'Arrigo G, Navarro G, Di Meo C, Matricardi P, Torchilin V (2014) *Eur J Pharm Biopharm* 87:208-216. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2013.11.001>.
- 44 D'Arrigo G, Di Meo C, Gaucci E, Chichiarelli S, Coviello T, Capitani D, Alhaaigue P, Matricardi P (2012) *Soft Matter* 8:11557-11564. <https://doi.org/10.1039/C2SM26178B>.
- 45 Nandi G, Patra P, Priyadarshini KS, Ghosh LK (2015) *Int J Biol Macromol* 72:965-974. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.09.052>.
- 46 Riley RS, Day E S (2017) *Rev Nanomed Nanobiotechnol* 9:16. <https://doi.org/10.1002/wnan.1449>.
- 47 Shan J, Tenhu H (2007) *Chem. Commun* 44:4580-4598. <https://doi.org/10.1039/b707740h>.
- 48 Dhar S, Mali V, Bodhankar S, Shiras A, Prasad BLV, Pokharkar V (2011) *J Appl Toxicol* 31(5):411-420. <https://doi.org/10.1002/jat.1595>.
- 49 Nurakhmetova Zh A, Azhkeyeva A N, Klassen I A, Tatykhanova G S (2020) *Polymers* 12:2625-2640 <https://doi.org/10.3390/polym12112625>
- 50 Dhar S, Reddy EM, Pokharkar V, Prasad BLV (2008) *Chem Eur J* 14:10244-10250. <https://doi.org/10.1002/chem.200801093>.
- 51 Dhar S, Reddy EM, Prabhune A, Pokharkar V, Shiras A, Prasad BLV (2011) *Nanoscale* 3(2):575-580. <https://doi.org/10.1039/C0NR00598C>.
- 52 Dhar S, Murawala P, Shiras A, Pokharkar V, Prasad BLV (2012) *Nanoscale* 4:563-567. <https://doi.org/10.1039/C1NR10957J>.
- 53 Bucharskaya AB, Maslyakova GN, Afanasyeva GA, Terentyuk GS, Navolokin BN, Zlobina OV, Chumakov DS, Bashkatov AN, Genina EA, Khlebtsov NG, Tuchin VV (2015) *J Innovat Optical Health Sci* 8(3):1541004. <https://doi.org/10.1142/S1793545815410047>
- 54 Bucharskaya AB, Maslyakova GN, Dikht NI, Navolokin NA, Terentyuk GS, Bashkatov AN, Genina EA, Khlebtsov BN, Khlebtsov NG, Tuchin VV (2017) *Bionanoscience* 7(1):216-221. <https://doi.org/10.1007/s12668-016-0320-z>
- 55 Bucharskaya AB, Maslyakova GN, Dikht NI, Terentyuk GS, Navolokin NA, Bashkatov AN, Genina EA, Khlebtsov BN, Khlebtsov NG, Tuchin VV (2017) Method of plasmon resonance photothermal therapy of tumors in experiment. Patent of the Russian Federation. No 2614507. (In Russian)
- 56 Vial S, Reis RI, Oliveira JM (2017) *Curr Opin Solid State Mater Sci* 21(2):92-112. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2016.03.006>.
- 57 Tao Y, Ju E, Dong K, Qu X (2014) *Biomaterials* 35:6646-6656. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.04.073>.
- 58 Huang XH, Jain PK, El-Sayed I., El-Sayed MA (2008) *Lasers Medic Sci* 23:217-228. <https://doi.org/10.1007/s10103-007-0470-x>.
- 59 Huang X, Neretina S, El-Sayed MA (2009) *Adv Mater* 21:4880-4910. <https://doi.org/10.1002/adma.200802789>.
- 60 Lim W, Gao Z (2016) *Nano Today* 11:168-188. <https://doi.org/10.1016/j.nanotod.2016.02.2>.
- 61 Zhang Y, Zhan X, Xiong J, Peng Sh, Huang W, Joshi R, Cai Y, Liu Y, Li R, Yuan K, Zhou N, Min W. (2018) *Scientific Reports* 8:8720. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26978-1>
- 62 Huang XH, Jain PK, El-Sayed IH, El-Sayed MF (2007) *Nanomedicine* 2:681-693. <https://doi.org/10.1002/adma.200802789>.
- 63 Hirsch LR, Stafford RJ, Bankson JA, Rivera SB, Price RE, Hazle JD, Halas NJ, West JL (2003) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 100:13549-

13554. <https://doi.org/10.1073/pnas.2232479100>.

64 Jabeen F, Najam-ul-Haq M, Javeed R, Huck CW, Bonn GK (2014) *Molecules* 19:20580-20593. <https://doi.org/10.3390/molecules191220580>.

65 Day ES, Thompson PA, Zhang L, Lewinski NA, Drezek RA, Blaney SM, West JL (2011) *J Neurooncol* 104:55-63. <https://doi.org/10.1007/s11060-010-0470-8>.

66 Mackey MA, Ali MRK, Austin LA, Near RD, El-Sayed MA (2014) *J Phys Chem B* 118(5):1319-1326. <https://doi.org/10.1021/jp409298f>.

67 Huang X, Neretina S, El-Sayed MA (2009) *Adv Mater* 21(48):4880-4910. <https://doi.org/10.1002/adma.200802789>.

68 Viera S, Vial S, Maia F, Carvalho M, Reis RL, Granja PL, Oliveira JM (2015) *RSC Adv* 5: 77996-78005. <https://doi.org/10.1039/C5RA13556G>.

69 Nikoobakht B, El-Syed MA (2003) *Chem Mater* 15:1957-1962. <https://doi.org/10.1021/cm020732l>.

70 Pautke C, Schieker M, Tischer T, Kolk A, Neth P, Mutschler W, Milz S (2004) *Anticancer Res* 24(6):3743-3748. <https://doi.org/10.1186/s13018-020-01801-8>.

71 Lim WQ, Gao Z (2016) *Nano Today* 11:168-188. <https://doi.org/10.1016/j.nanotod.2016.02>

72 Ayala-Orozco C, Urban C, Knight MW, Urban AS, Neumann O, Bishnoi SW, Mukherjee S, Goodman AM, Charron H, Mitchell T (2014) *ACS Nano* 8:6372-6381. <https://doi.org/10.1021/nn501871d>.

МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

<i>Қ. Советова, А.Г. Исмаилова</i> Құрамында хром (VI) бар ағынды суларды тазарту.....	4-10
<i>М.Б. Абилев, А.М. Жилкашинова, С.К. Кабдрахманова, А.В. Троеглазова</i> Моделирование оптимального состава резиновой смеси с использованием промышленных отходов	12-25
<i>М. Нажипқызы, Н. Қуантай</i> Көміртекті нанотүтікшелердің алынуы және олардың функционализациясы	26-31
<i>Ж.А. Нурахметова, Г.С. Татыханова, С.Е. Кудайбергенов</i> Иммобилизованные в матрицу геллана противоопухолевые препараты и наночастицы металлов: достижения и перспективы применения	32-41

CONTENTS

<i>K. Sovetova, A.G. Ismailova</i> Treatment of waste water containing chromium (VI)	4-10
<i>M.B. Abilev, A.M. Zhilkashinova, S.K. Kabdrakhmanova, A.V. Troyeglazova</i> Modeling the optimal rubber composition using industrial waste.....	12-25
<i>M. Nazhipkyzy, N. Kuantai</i> Production of carbon nanotubes and their functionalization.....	26-31
<i>Zh.A. Nurakhmetova, G.S. Tatykhanova, S.E. Kudaibergenov</i> Immobilized anticancer agents and metal nanoparticles in a matrix of gellan: achievements and prospects.....	32-41