UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

Научный журнал
Издается ежемесячно с ноября 2013 года
Является печатной версией сетевого журнала
Universum: химия и биология

Выпуск: 10(76)

Октябрь 2020

Часть 1

**Москва
2020**

УДК 54+57
ББК 24+28
U55

Главный редактор:

Ларионов Максим Викторович, д-р биол. наук;

Члены редакционной коллегии:

Аронбаев Сергей Дмитриевич, д-р хим. наук;
Безрядин Сергей Геннадьевич, канд. хим. наук;
Борисов Иван Михайлович, д-р хим. наук;
Винокурова Наталья Владимировна – канд. биол. наук;
Гусев Николай Федорович, д-р биол. наук;
Ердаков Лев Николаевич, д-р биол. наук;
Козьминых Владислав Олегович, д-р хим. наук;
Козьминых Елена Николаевна, канд. хим. наук, д-р фарм. наук;
Кунавина Елена Александровна, канд. хим. наук;
Левенец Татьяна Васильевна, канд. хим. наук;
Муковоз Пётр Петрович, канд. хим. наук;
Рублева Людмила Ивановна, канд. хим. наук;
Саттаров Венер Нуруллович, д-р биол. наук;
Сулеймен Ерлан Мэлсулы, канд. хим. наук, PhD;
Ткачева Татьяна Александровна, канд. хим. наук;
Харченко Виктория Евгеньевна, канд. биол. наук;

U55 Universum: химия и биология: научный журнал. – № 10(76). Часть 1. М., Изд. «МЦНО», 2020. – 64 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/nature/archive/category/1076>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2020.76.10-1

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2020 г.

Содержание	
Биологические науки	5
Общая биология	5
Почвоведение	5
РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ БОЛЕЗНЕЙ СОИ В УСЛОВИЯХ УЗБЕКИСТАНА	5
Кучкоров Астонакул Мусурмонкулович	
Авлашев Абдумурод Каршиевич	
Имомов Чоршанби Маматалиевич	
Физико-химическая биология	10
Биохимия	10
СЕРТИФИКАЦИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ ТКАНЕЙ НА ОСНОВЕ ИХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА	10
Ибрагимов Алиджан Аминович	
Амирова Тойирахон Шералиевна	
Иброхимов Азиз	
ФИЗИОЛОГИЯ	14
ВАЗОРЕЛАКСАНТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РАСТЕНИЙ EURHORBIA В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ	14
Ахмедов Фазлиддин Юсупович	
Зайнобиддинов Анвар Эркинжонович	
Гайибов Улугбек Гаппаржанович	
Рахимов Рахматилла Нуриллаевич	
Юнусов Лазизбек Содикович	
Химические науки	20
Аналитическая химия	20
СОРЕБЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ СВИНЦА С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ АЗОРЕАГЕНТАМИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ	20
Бобожонов Хикмат Шавкатович	
Усманова Хилола Уматалиевна	
Сманова Зулайхо Асаналиевна	
ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ЭКСТРАКТА КОРКИ ЛИМОНА	25
Аскарлов Ибрагим Рахманович	
Хаджикулов Азизбек Собирович	
Биоорганическая химия	29
ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУХОГО КОЛЛАГЕНА	29
Раджабов Отабек Искандарович	
Гулямов Тургун	
Тураев Аббасхан Сабирханович	
Атажанов Абдулахат Юлдашевич	
Буриев Достон Абдусаматович	
Высокомолекулярные соединения	32
МОДИФИКАЦИЯ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ	32
Курбанов Хакимхон Галибович	
Ахмедова Наргиса Нуриллаевна	
Сагдиев Наиль Жадитович	
Турсунмуратов Обид Хамзаевич	
Бекчанов Даврон Жумазарович	
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ	37
Холназаров Баходир Азамович	
Тураев Хайит Худайназарович	
Ахатов Алишер Ашур ўғли	

ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ВАНАДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ НОВЫМ ИОНИТОМ С АМИНО- И ФОСФИТНЫМИ ГРУППАМИ Бекчанов Давронбек Жумазарович Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич	41
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛКРАХМАЛА Сапаров Санжар Юсупбоевич Махкамов Музаффар Абдугаппарович Холмуминов Абдулфатто	45
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИАМИДА-6 НАПОЛНЕННЫХ ВЕРМИКУЛИТОМ Тожиев Панжи Жовлиевич Дусанов Равшан Халилович Тураев Хайит Худайназарович Джалилов Абдулахат Туропович	49
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФОСФОР, АЗОТ И СЕРУ, ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ РАЗДВИЖНОЙ МАСЛА Холбоева Азиза Ихитияровна Тураев Хайит Худайназарович Нуркулов Файзулла Нурмуминович	53
СИНТЕЗ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ БИОМАТЕРИАЛОВ КРАХМАЛА И НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ Холназаров Баходир Азамович Тураев Хайит Худайназарович Назаров Юсуфжон Эшқобилович	57
Коллоидная химия	61
ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛОВ ПЛАТО УСТЮРТ Туремуратов Шарибай Наурызбаевич Нажимова Нурсулыу Базарбаевна	61

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ**ОБЩАЯ БИОЛОГИЯ****ПОЧВОВЕДЕНИЕ****РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ БОЛЕЗНЕЙ СОИ В УСЛОВИЯХ УЗБЕКИСТАНА****Кучкоров Астонакул Мусурмонкулович**

канд. биол. наук, заведующий кафедрой Защиты растений, агрохимии и агропочвоведения
Агробиологического факультета Термезского филиала Ташкентского Государственного
Аграрного Университета,
Узбекистан, г. Термез
E-mail: normurodov.oibek@mail.ru

Авлашев Абдумурод Каршиевич

ст. преп. центра обучения по безопасности жизнедеятельности
Сурхандарьинского областного управления МЧС Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Термез

Имомов Чоршанби Маматалиевич

Преподаватель центра обучения по безопасности жизнедеятельности
Сурхандарьинского областного управления МЧС Республики Узбекистан
Узбекистан г. Термез

RESULTS OF STUDYING SOYBEAN DISEASES IN THE CONDITIONS OF UZBEKISTAN**Astonakul M. Kuchkorov**

Candidate of biological Sciences, head of the Department of plant Protection, Agrochemistry and agro-soil science
of the agrobiological faculty of the Termez branch of the Tashkent State Agrarian University,
Uzbekistan, Termez

Abdumurod K. Avlashev

Senior lecturer at the life safety training center of the Surkhandarya regional Department
of the Ministry of emergency situations of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Termez

Chorshanbi M. Imomov

Lecturer at the life safety training center of the Surkhandarya regional Department
of the Ministry of emergency situations of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Termez

АННОТАЦИЯ

В данной статье рассматриваются результаты выращивания сои и изучение болезней этого растения в условиях Сурхандарьинской области, являющейся южным регионом Узбекистана. В частности, изучается заболевание корневой гнили соевого растения и степень эффективности применяемых против него препаратов. В настоящее время эта выбранная тема актуальна, поскольку защита растений, обеспечение продовольственной безопасности, выращивание экологически чистой и качественной продукции является одной из основных задач каждого государства.

ABSTRACT

This article discusses the results of soybean cultivation and the study of diseases of this plant in the Surkhandarya region, which is the southern region of Uzbekistan. In particular, the disease of root rot of soy plants and the degree of effectiveness of the drugs used against it are being studied. Currently, this chosen topic is relevant, since plant protection, ensuring food security, and growing environmentally friendly and high-quality products is one of the main tasks of each state.

Ключевые слова: соя, растения, болезнь, гниль, почва, фитопатогены, земля, вегетация, инокуляция, посев, поражаемость.

Keywords: soybeans, plants, disease, rot, soil, phytopathogens, soil, vegetation, inoculation, sowing, susceptibility.

Актуальность темы. Как известно, среди зернобобовых культур высокой белковой продуктивностью (в зависимости от сортов до 50-55 %) обладает соя, посевы которой в республиках Центральной Азии, в том числе в Узбекистане из года в год занимают значительные площади и приобретают всё большее значение в обеспечении населения продовольствием, животноводства – полноценным белковым доброкачественным кормом, а почву – биологическим азотом.

В производстве возделывают культурную сою (*Glycine hispida* L.) с однолетним травянистым растением из семейства бобовых (Fabaceae). В 2017 году по республике под соей было занято 20000 гектаров орошаемой земли и получены урожаи зерна в среднем 2,0-2,5 тонн с гектара. Например, только в Сурхандарьинской области в 2020 году соя высевалась на площади более 1000 гектаров. Ежегодно во всех областях Республики расширяются посевы сои [1].

По этому поводу 14 марта 2017 году было принято специальное постановление Президента Республики Узбекистан «О мерах увеличения посевных площадей и выращивания урожая зерна сои в 2017-2021 годы в Республике». Исходя из этого, постановления изучения болезней сои является весьма актуальным вопросом.

Необходимо отметить, что основными болезнями хлопчатника в Узбекистане являются корневые гнили (*Thielaviopsis basicola* и *Rhizoctonia solani*), вилт (вертициллезный - *Verticillium dahliae* и фузариозный - *Fusarium oxysporium* f. *vasinfectum*), которые приносят огромный экономический ущерб хлопководству. Для возделывания сои на больших специ-

ально отведённых хлопковых площадях, важно изучить возможность заражения сои почвенными фитопатогенами и другими заболеваниями в наших климатических условиях.

Методика и материалы исследований. Размножение почвенных фитопатогенов на стерилизованных зернах овса и лабораторные опыты в ванночках осуществляли согласно методикам Узбекского научно-исследовательского института защиты растений (УзНИИЗР, 1972; 1976). Для изучения поражаемости сои проводили искусственную инокуляцию методом укола (Якуткин и другие, ВИЗР, 1976) в лабораторных условиях. Определение и учёт провели согласно рекомендации по выявлению болезней с/х растений и методам фитопатологических исследований [5;6].

Результаты исследований. Почвенные фитопатогены – *Thielaviopsis basicola* и *Rhizoctonia solani* размножали на стерилизованных зернах овса. Испытание проводили в ванночках, повторность 4-х кратная, инфекцию вносили из расчета *Thielaviopsis basicola* – 4 г, и *Rhizoctonia solani* - 210 мг в одну ванночку объемом 3 кг почвы перед посевом. Поддерживали постоянную комнатную температуру +20 +24°C. Семена сои высевали без протравливания. Результаты учетов поражаемости сои корневыми гнилями приведены в табл. 1.

Испытанные сорта сои «Узбекская-2», «Узбекская-6» и «Дустлик» являются районированными и перспективными в условиях Узбекистана. Как видно из табл. 1. среди исследуемых сортов сои устойчивых к корневым гнилям не обнаружено. Менее поражаемым оказался сорт «Дустлик».

Таблица 1.

**Поражаемость сортов сои корневыми гнилями.
Лабораторный опыт в ванночках**

№	Название сортов сои	Черной корневой гнилью, %	Обыкновенной корневой гнилью, %
1	«Узбекская-2»	31,7	20,0
2	«Узбекская-6»	21,3	15,1
3	«Дустлик»	14,2	11,9
4	«Приморская-529»	22,0	16,3
5	«Местная зеленая»	17,3	20,2
6	«Ходсон»	19,0	17,9

Для изучения поражаемости сои *V. dahliae* и *F. oxysporium* f. *vasinfectum* проводили искусственную

инокуляцию в лабораторных условиях “in vitro”. Полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Инокуляция сои сорта «Дустлик» *V. dahliae* и *F. oxysporium f. vasinfectum*. Лабораторный опыт

№	Варианты	Поражаемость, %
1.	Контроль (без инфекции)	0,0
2.	<i>V. dahliae</i> штамм №4	16,0
3.	<i>F. oxysporium f. vasinfectum</i> штамм №380-У-группа	84,0

Инокуляцию сои проводили путем внесения инокулята *V. dahliae* и *F. oxysporium f. vasinfectum* в раствор Кнопа из расчета -1 г на 500 мл и методом укола с титром суспензии $6 \cdot 10^6$. Учеты поражаемости сои проводили 2 раза. Результаты представлены в табл. 2.

Как видно из таблицы 2, штамм гриба *V. dahliae* № 4 поражал сорт сои «Дустлик» на 16 %, штамм гриба *F. oxysporium f. vasinfectum* № 380-У группа на 84,0%, а методом укола (табл. 3) пораженность сои выше и достигала 60-64 % и 70-100%.

Таблица 3.

Инокуляция (уколом) сои сорта «Дустлик» штаммами грибов *V. dahliae* и *F. oxysporium f. vasinfectum*. Лабораторный опыт.

№	Варианты	Больные растения по датам учета, %	
		25. 04	15. 05
1.	Контроль (без инокуляции)	0,0	0,0
2.	Штамм №4		
3.	Раса-2 гриба <i>V. dahliae</i>	60,0	64,0
4.	Штаммы гриба <i>F. oxysporium f. vasinfectum</i> :		
5	-397-1- группа	70,0	100,0
6.	-380-У- группа	70,0	90,0

Как видно из данных таблиц при искусственной инокуляции соя может поражаться возбудителями корневых гнилей и вилта.

Из литературы известно, что соя в полевых условиях поражается грибными, бактериальными и вирусными болезнями. По данным отдела защиты растений зернобобовых культур УзНИИ риса (1981) и Д. Ерматовой (1989) соя в условиях Узбекистана поражается гнилями всходов и мозаикой [2].

В опытах мы проводили специальные наблюдения на заболеваемость сои различными болезнями, начиная с фазы 3-4 настоящих листьев до фазы налива зерна. В период вегетации соя поражалась альтернариозом, ржавой пятнистостью (септориозом), аскохитозом, фузариозом, бактериальным ожогом, из вирусных – морщинистой мозаикой.

Таблица 4.

Заболевание сои по фазам развития (Средние данные за 3 года). Вегетационный опыт в лизиметрах

№	Варианты	Названия болезней	Развитие болезней, %		
			Фазы развития сои:		
			Бутонизация цветение	Массовое бобообразование	Налив зерна (созревание)
1.	Соя	Альтернариоз	6,2	12,0	15,3
		Бактериальный ожог	2,8	3,7	4,5
2.	Соя с ризоторфином	Альтернариоз	5,4	7,0	10,8
		Бактериальный ожог	2,4	4,1	4,3
3.	2-й год соя с ризоторфином+ рожь (1-й год соя + рожь)	Альтернариоз	5,8	8,3	13,3
		Бактериальный ожог	3,2	4,5	5,8

В лизиметрах наблюдали проявление признаков морщинистой мозаики на единичных растениях. В варианте с ризоторфином заболевания сои были меньше, чем в других вариантах. Внешние симптомы болезней обнаружены только на листьях сои. На стеблях, мелких и зрелых бобах признаки заболеваний не отмечены.

Результаты наблюдений показали, что в лизиметрах соя поражалась альтернариозом – возбудитель болезни гриб *Alternaria alternate* (Fr.) Keis, бактериальным ожогом – возбудитель болезни бактерия *Pseudomonas glysinum* Coerper. Морщинистой мозаикой.

икой поражались единичные растения сои. Возбудитель болезни – вирус Been mosaic Virus (Soya virus 1 Swith).

Как видно из данных таблицы 4, в лизиметрах наибольшее поражение сои бактериальным ожогом

наблюдали в варианте, где соя высевалась второй год с ризоторфином и составило (в фазе налива зерна) – 5,8%, а альтернариозом в варианте № 1 (Соя)-15,3 %.

Таблица 5.

Болезни на посевах сои с ризоторфином. Мелкоделяночные опыты. Экспериментальная база УзНИИЗР (Средние данные за 3 года)

№	Название болезней	Развитие болезней, %		
		Фазы развития сои:		
		Бутионизация-цветение	Массовое бобообразованье	Налив зерна (созревание)
1.	Аскохитоз	5,0	9,0	11,5
2.	Альтернариоз	5,0	12,5	16,0
3.	Бактериальный ожог	4,0	5,5	7,5

В мелкоделяночных опытах наблюдали поражение сои аскохитозом (11,5 %) – возбудитель болезни несовершенный гриб *Ascochyta soyakola* Abramov из порядка *Sphaeropsidales*, альтернариозом (16%), бактериальным ожогом (7,5 %). Заболевания сои вирусными болезнями в мелкоделяночных опытах не наблюдали (таблица 5).

В производственных опытах на посевах сои также проведены наблюдения на поражаемость ржавой пятнистостью (септориозом), возбудитель болезни – несовершенный гриб *Septoria glysinis* T. Beend из порядка *Sphaeropsidales* и аскохитозом.

Таблица 6.

Заболевание сои в производственных условиях. (Средние данные за 2 года)

№	Варианты	Название болезней	Развитие болезней, %		
			Фазы развития сои:		
			бутионизация-цветение	массовое бобообразованье	Налив зерна (созревание)
1.	Соя	Аскохитоз	7,5	10,0	14,0
		Септориоз	4,5	7,5	11,0
2.	Соя с ризоторфином	Аскохитоз	5,0	7,0	10,0
		Септориоз	4,0	6,5	10,0
3.	2-й год соя с ризоторфином	Альтернариоз	5,5	7,5	10,9
		Септориоз	3,7	9,0	16,0
		Бактериальный ожог	0,7	7,5	9,0
		Аскохитоз	-	7,2	13,1

Из бактериальных болезней – бактериальным ожогом производственные посевы сои поражались до 9,0 % в варианте № 3 (таблица 6).

Проявление симптомов вирусных болезней на сое в производственных опытах нами не отмечено. При косом срезе взрослых растений сои отмечено побурение сосудистой системы. В результате микологических анализов выделялись грибы из родов *Fusarium* и *Alternaria*. Поражение сои вертициллезным вилтом не наблюдали.

Как видно из данных таблиц 4; 5 и 6, первые признаки болезней всех видов проявились в фазу бутонизации – цветение. В фазе 3-4 настоящих листьев сои признаки заболеваний не были обнаружены.

В рекомендациях Всероссийского научно-исследовательского института сельскохозяйственной микробиологии (ВНИИСХМ, 1986) по «Применению ризоторфина на посевах бобовых» указывается, что ризоторфин повышает устойчивость бобовых культур к грибным болезням [4].

Кроме того, в наших условиях соя является сравнительно новой культурой. Ее посевы недавно начали внедрять в сельскохозяйственное производство. Видимо, поэтому на сое не наблюдаются эпифитотии. В свою очередь, в условиях Республики Узбекистан заболевания сои кроме почвенных фитопатогенов не встречаются на хлопчатнике, они не являются патогенными для хлопчатника.

Выводы. В производственных посевах сои выше отмеченные заболевания не причиняли большой экономический вред. В опытных вариантах с применением ризоторфина поражаемость всходов сои корневыми гнилями не отмечалась. А в остальных вариантах, где не использовали ризоторфин на посевах сои наблюдали единичные поражения всходов корневыми гнилями. Наличие связи между образованием клубеньков у бобовых растений и их устойчивость к корневым гнилям имеет большое значение, а также существует воз-

возможность отбора растений, обладающих устойчивостью к почвенным патогенам и повышенной способностью к образованию клубеньков.

В мелкоделяночных и производственных опытах в период исследований поражение всходов сои корневыми гнилями не отмечено. После прореживания растений корневые гнили также не наблюдались. В условиях полевых опытов соя проявила высокую устойчивость к корневым гнилям.

При возделывании сои в течение двух лет наблюдалось увеличение вышеуказанных заболеваний. В связи с увеличением посевных площадей в дальнейшем эти заболевания могут представлять чрезвычайную опасность посевам сои в условиях Узбекистана.

Поэтому считаем целесообразным усовершенствование мер борьбы с широко распространёнными болезнями сои. С учетом этого явления уже ведутся проектные исследования по данному направлению.

Список литературы:

1. Постановление Президента Республики Узбекистан «О мерах увеличения посевных площадей и выращивания урожая зерна сои в 2017-2021 годы в Республике». Ташкент. 14 март 2017 г.
2. Ерматова Д. Соя. Ташкент. «Мехнат». 1989. – с. 47-51.
3. Урманова Х.У. и другие. Рекомендация отдела защиты растений зернобобовых культур УзНИИ. Ташкент. «Мехнат». 1981. – с. 8.
4. Хотянович А. В. и другие. Рекомендация ВНИИСХМ по Применению ризоторфина на посевах бобовых. Ленинград (Санкт-Петербург). «Пушкин». 1986. – с. 4.
5. Чумаков А.Е. и другие. Рекомендация по выявлению болезней сельскохозяйственных растений. Москва. «Россельхозиздат». 1967. – с. 15.
6. Чумаков А.Е. и другие. Основные методы фитопатологических исследований. Москва. «Колос». 1974.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ**БИОХИМИЯ****СЕРТИФИКАЦИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ ТКАНЕЙ НА ОСНОВЕ ИХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА****Ибрагимов Алиджан Аминович**

*д-р хим. наук, профессор кафедры химии Ферганского государственного университета,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: alijon.ibragimov.48@mail.ru*

Амирова Тойирахон Шералиевна

*преподаватель кафедры химии Ферганского государственного университета,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: toyira.amirova.88@bk.ru*

Иброхимов Азиз

*студент Ферганского государственного университета,
Узбекистан, г. Фергана*

CERTIFICATION AND CLASSIFICATION OF TISSUES BASED ON THEIR BIOLOGICAL PROPERTIES AND CHEMICAL COMPOSITION**Alidjan Ibragimov**

*Doctor of Chemistry, professor, Department of chemistry, Fergana State University,
Uzbekistan, Fergana*

Toyiraxon Amirova

*Lecturer, Department of chemistry, Fergana State University,
Uzbekistan, Fergana*

Aziz Ibrokhimov

*Student, Fergana State University,
Uzbekistan, Fergana*

АННОТАЦИЯ

В статье приведены материалы и обсуждены проблемы сертификации и классификации различных тканей, основываясь на биологических свойствах и химическом составе материала. Для шёлка, адраса, капрона, шерсти, хлопка, вискозы и камуфляжа определена прочность на разрыв и отношение к некоторым химическим реагентам

ABSTRACT

The article presents materials and discusses the problems of certification and classification of various fabrics based on the biological properties and chemical composition of the material. Tensile strength and relation to certain chemicals have been determined for silk, adras, nylon, wool, cotton, viscose and camouflage.

Ключевые слова: натуральные ткани, хлопок, лён, шёлк, атлас, шерсть, ткани искусственные, ткани синтетические, ткани смешанные, сертификация, стандартизация, классификация, товарная номенклатура.

Keywords: Cotton, linen, silk, satin, wool, artificial fabrics, synthetic fabrics, mixed fabrics, certification, standardization, classification, product nomenclature.

Используемые в быту и технике ткани разнообразны прежде всего по их химическому составу. Они

Библиографическое описание: Ибрагимов А.А., Амирова Т.Ш., Иброхимов А. Сертификация и классификация тканей на основе их биологических свойств и химического состава // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2020. № 10(76). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10741>

отличаются природой и массой полимерных молекул. В свою очередь полимеры разделяются на натуральные, искусственные и синтетические. Природные полимеры состоят, как правило, из молекул, присущих живому организму – белков, углеводов. В этом заключается их биологическая совместимость с организмом и чувство комфортности при ношении одежды из такой ткани, например, шёлка, атласа, хлопка, льна. Сегодня имеется широкий ассортимент искусственных и синтетических полимерных материалов таких, как лавсан, нейлон, капрон и множество других. Кроме известных недостатков у последних есть некоторые преимущества перед природными. В первую очередь – это прочность, износостойкость. Поэтому большинство современных изделий производят из тканей смешанного состава. Разнообразные ткани используются в технических целях, например, как упаковочный материал. В классификаторе ТН ВЭД (товарная номенклатура внешнеэкономической деятельности) ткани помещены в XI раздел. Критерии оценки тканей довольно ограничены, это главным образом плотность, прочность на разрыв и процентное соотношение натуральной и искусственной либо синтетической пряжи. На наш взгляд, включение в этот ряд указанных выше биохимических показателей позволило бы произвести более качественную оценку материала в качестве товара как объекта внешнеэкономической деятельности. То же касается и сертификации тканей, в ГОС-Тах которых недостаточно полно отражены биохимические показатели, непосредственно связанные с потребительскими свойствами материала.

Целью проводимых исследований является сертификация и классификация по ТН ВЭД на основе их химического состава тканей, производимых в Республике Узбекистан либо завозимых по импорту. Главным назначением тканей является пошив одежды. Одежда — изделие или совокупность изделий, надеваемых человеком и несущих утилитарные и эстетические функции [1]. Одежда может быть изготовлена из ткани, вязаного полотна, кожи, меха и других материалов. От состава волокон из которых производят одежду зависит внешний вид, структура и качество материалов [2]. По природе исходного сырья различают три группы тканей: натуральные, искусственные и синтетические. Натуральные подразделяются на растительные и животные; ткани изготавливаемые при переработке природного сырья называются искусственными; синтетические являются продуктом химического преобразования мономеров, получаемых из природных источников углеводов. Обычно, материалы не состоят на 100% из волокон, принадлежащих к одной группе. Чтобы получить свойства, которые отвечают запросам потребителей, производят смесовые или комбинированные ткани. Это несколько затрудняет их анализ на соответствие ГОСТу и диктует необходимость разработки точных экспресс-методов анализа.

Благодаря природному происхождению и в силу известных достоинств - воздухопроницаемость, гигроскопичность – ткани из натуральных волокон наиболее востребованы. Так, хлопчатобумажные

ткани практически нацело состоят из природной целлюлозы и полностью совместимы с организмом. К недостаткам можно отнести необходимость проглаживания перед каждым использованием и достаточно быстрое изнашивание. Эти недостатки устраняются добавлением к хлопчатобумажным материалам искусственных или синтетических волокон.

Льняные ткани так же, как и хлопчатобумажные благодаря растительному происхождению хорошо совместимы с организмом. Вместе с тем, им присущи отмеченные выше недостатки хлопчатобумажных тканей. Для улучшения качества к льняному волокну добавляют определённые пропорции полиэфирного волокна.

Для изготовления шерстяных тканей тоже используется природное сырьё - шерсть и пух разнообразных животных. Они хорошо сохраняют тепло, их применяют для пошива зимней одежды. Несмотря на высокие качественные показатели, значительным недостатком этого материала является отсутствие эластичности. Здесь также прибегают к определённым добавкам, устраняющим указанные недостатки.

Для пошива одежды наряду с шерстяными применяют и полушерстяные ткани, в составе которых хлопковые, шелковые или синтетические волокна составляют от 25 до 80%. Свойства этих полотен различаются в зависимости от их состава. Шерстяные ткани очень разнообразны, например: ангора (пух ангорских коз + акрил), бостон (шерсть мериносов), чтобы определить, содержит ли ткань добавки, либо является однородной обычно рекомендуют поджечь нить, извлечённую из полотна. После медленного горения шерстяной нити остаётся шарик и специфический запах сгоревших волос.

Ткани из шёлка обладают такими достоинствами как, высокая гигроскопичность, воздухопроницаемость и терморегуляция. К недостаткам можно отнести ухудшение качества на ярком солнце и изменении поверхности при намокании. Они обусловлены белковой природой шёлка. К 100%-м шелковым тканям относятся: атлас, крепдешин, парча и др.

Ткани искусственные. Искусственные ткани получают в результате химического преобразования природной основы, например, целлюлозы. Поэтому они не вызывают чувства дискомфорта при ношении. Как правило, производство большинства искусственных тканей основано на переработке дешёвых отходов деревообрабатывающей промышленности, то есть на получении и переработке целлюлозы. Для увеличения прочности и долговечности часто искусственные волокна вводят в состав многих хлопковых или шерстяных тканей. Для примера приводим некоторые из них: ацетат, купро, триацетат – химическое название триацетат целлюлозы. Считается улучшенным типом ацетатного шелка, поскольку легко выносит высокие температуры и ультрафиолетовые лучи.

Ткани синтетические. В 1938 году химиками получены первые полиамидные волокна и с тех пор эта отрасль бурно развивается. В настоящее время количество известных синтетических полотен намного превышает число натуральных и искусственных.

Синтетическим тканям присущие следующие свойства: высокая прочность; устойчивость к истиранию; низкая степень изнашиваемости; простота ухода. Несмотря на эти свойства синтетические ткани не могут сравниться с хлопком, шелком или шерстью по степени аэрации, гигроскопичности или безопасности. Синтетическим тканям обладают эластичностью, растяжимостью и не подвержены воздействию плесени и бактерий. Приведём несколько примеров: искусственная замша, капрон, лавсан.

В настоящее время нами собраны образцы отдельных тканей, производимых в нашей стране и импортируемых извне, а также ГОСТы, в основном Российские. Ниже приведены проведённые нами эксперименты с образцами некоторых тканей. Определялись основные характеристики тканей: плотность, прочность на разрыв, гигроскопичность, взаимодействие с химическими реагентами.

Экспериментальная часть. Образцы отбирались с прилавков магазинов или с производящих предприятий Ферганской области. Эксперименты проводили в лабораториях Института шелководства г. Маргилан и регионального отделения Госстандарта в июле 2020 года. Прочность на разрыв определяли на приборе Т-250 по основе и по утку, то есть

вдоль и поперёк. Показания прибора в кг./с обычным путём пересчитывали в Ньютоны. Способность поглощать влагу определяли в эксикаторе, наполненном водой до перегородки, влажность среды – 98%. По привесу массы определяли процент впитывания влаги, то есть гигроскопичность. Наименование тканей: шёлк, адрас (50% хлопок, 50% шёлк), капрон, шерсть, хлопок, вискоза, камуфляж (90% полиэстер, 10% хлопок) [3].

Плотность ткани определяли на лабораторных весах, точность – до 2-го знака. Для установления размера отрезков использовали измерительную линейку.

Обсуждение результатов. Эксперименты проводили в соответствии с ГОСТами. Так, для образца испытанной полушерстяной ткани по ГОСТу 28000-2004 использовали методы анализа: ГОСТ 3811-72, ГОСТ 3812-72, ГОСТ 3813-72, ГОСТ 3816-81, ГОСТ 9733.4-83, ГОСТ 9733.7-83, ГОСТ 9733.27-83, ГОСТ 30157.0-95 и др. Для хлопчатобумажной и смесовой ткани по ГОСТ 29298-2005 использовали методы исследования: ГОСТ 3813-72 (ИСО 5081-77, ИСО 5082-82) и др. В таблице 1 приведены результаты определения различных характеристик и параметров изученных тканей.

Таблица 1.

Основные характеристики тканей

параметр ткань	Размер отрезка	Плотность г/м ²	Разрывная нагрузка(по ос- нове), Н	Разрывное Удлинение, %	Гигроскопич- ность %
шёлк	5x30 см	28	16 кг.с*9,81 = 156Н (по утку 121Н)	14 (по утку 15,5)	12,66
адрас	5x30 см	172	48,5 кг.с*9,81 = 476Н (по утку 382Н)	17 (по утку 12)	6,54
капрон	6x30 см	44	35 кг.с*9,81 = 343Н(по утку 313Н)	21	
шерсть	5x20 см	258	709 Н (по утку 590Н)		12,3
хлопок	6x30 см	120	40 кг.с*9,81 = 392Н (по утку 255Н)	13,5(по утку 10)	16,96
вискоза	5x30 см		31 кг.с*9,81 = 304Н (по утку 313Н)	15 (по утку 25)	16,0
камуфляж	6x30 см	132	75кг.с*9,81 = 736Н (по утку 530Н)	19,5% (по утку 14%)	14,2

Полученные данные показывают, что полушерстяная и хлопчатобумажная техническая (бязь) ткани соответствуют требованиям ГОСТа практически по всем параметрам. Однако остальные 5 образцов значительно отклоняются от требований ГОСТов на готовую продукцию.

Изменение тканей под воздействием химических реагентов и растворителей определено нами экспериментально, результаты приведены в таблице 2. Для краткости приняты буквенные обозначения: Н-не растворяется, Р - растворяется, РК- растворяется при кипячении, ЧРК-частично растворяется при кипении.

Таблица 2.

Взаимодействие тканей с химическими реагентами

Реагент ткань	Ацетон	Диметилформамид	Едкий натр, разбавл	Азотная К-та, конц.	Серная к-та, конц.	Соляная к-та (36%)	Уксусная к-та, ледяная	Муравьиная к-та (95-100%)
шёлк	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
адрас	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
капрон	Н	Н	РК	Н	Р	Р	Н	Р
шерсть	РК	РК	Н	РК	Р	Н	Н	Н
хлопок	Н	Н	Н	Р	Р	Н	Н	Н
вискоза	Н	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Н
камуфляж	ЧРК	ЧРК	Н	Н	Н	Н	Н	Н

Из результатов эксперимента, приведённого в табл. 2, видно, что большинство изучаемых тканей инертно по отношению к химическим реагентам и растворителям. Хлопчатобумажная ткань растворяется в крепких кислотах, поскольку целлюлоза химически взаимодействует с ними. Полушерстяная ткань кроме кислот растворяется при кипячении в ацетоне и диметилформамиде. Хорошей растворимостью среди других выделяется капрон: он растворяется в муравьиной, соляной, серной кислотах, а также в растворе щёлочи при кипячении.

Резюмируя изложенное следует отметить, что классификация тканей по ТН ВЭД нуждается в детализации на основе химического состава, поскольку именно природа молекул, из которых формируется ткань, их строение определяет потребительские свойства материала. В то же время, методы сертификации также требуют внимания химиков, так как разработка удобных способов определения химических компонентов позволит значительно упростить процедуру сертификации. Для шёлка, адраса, капрона, шерсти, хлопка, вискозы и камуфляжа определена прочность на разрыв и отношение к некоторым химическим реагентам.

Список литературы:

1. Toups Melissa A./ Toups Melissa A.: Andrew Kitchen, Jessica E. Light et David L. Reed. Origin of clothing lice indicates early clothing use by anatomically modern humans in Africa // Molecular Biology and Evolution : — 2010. — vol. 28, N. 1 — P. 29—32. 2. https://nrm.uz/products_folder=535468_razdel_XI_tekstilnye_materialy_i_tekstilnye_izdeliya_&products=9_eksportno-importnye_operacii
2. Изделия текстильные. Технические условия. Методы испытаний. Нормы: Сб. ГОСТов. -М.: ИПК Издательство стандартов, 2003

ФИЗИОЛОГИЯ

ВАЗОРЕЛАКСАНТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РАСТЕНИЙ
EUPHORBIA В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ**Ахмедов Фазлиддин Юсупович**

ст. преп., кафедра физиологии человека и безопасности жизнедеятельности,
Андижанский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: axmedovfazliddin@bk.ru

Зайнобиддинов Анвар Эркинжонович

д-р. биол. наук, заведующий кафедрой физиологии человека и безопасности жизнедеятельности,
Андижанский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: azaynobiddinov@bk.ru

Гайибов Улугбек Гаппаржанович

ст. науч. сотр., PhD, Институт биоорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: gayibov.ulugbek@gmail.com

Рахимов Рахматилла Нуриллаевич

ст. науч. сотр., PhD, Институт биоорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: rrakhimov.83@mail.ru

Юнусов Лазизбек Содикович

докторант, кафедра физиологии человека и безопасности жизнедеятельности,
Андижанский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: lyunusov@bk.ru

VAZORELAXANT EFFECT OF THE POLYPHENOL COMPOUNDS FROM *EUPHORBIA*
PLANT SPEACES DEPENDING ON THEIR CHEMICAL STRUCTURE**Fazliddin Akhmedov**

Senior Lecturer, Department of Human Physiology and Life Safety, Andijan State University,
Republic of Uzbekistan, Andijan

Anvar Zainobiddinov

Doctor of Biological Sciences, Head of the Department of Human Physiology and Life Safety, Andijan State University,
Republic of Uzbekistan, Andijan

Ulugbek Gayibov

Senior Researcher, PhD, Institute of Bioorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Rakhmatilla Rakhimov

Senior Researcher, PhD, Institute of Bioorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Lazizbek Yunusov

Doctoral student of the Department of Human Physiology and Life Safety of Andijan State University,
Republic of Uzbekistan, Andijan

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе было исследовано вазорелаксantное действие в зависимости от химического строения двух полифенольных соединений 1-О-галлоил-6-О-бисгаллоил-2,4-валонеил-β-D-глюкозы (ПС-1) и 1-О-галлоил-2,3-гексагидроксидифеноил-4,6-валонеил-β-D-глюкоза (ПС-2), выделенных из растений *Euphorbia* (зашифрованные как ПС-1 и ПС-2), на изометрические условия гладкой мускулатуры аорты крысы. Было установлено, что сосудорасширяющее действие ПС-1 (1-О-галлоил-6-О-бисгаллоил-2,4-валонеил-β-D-глюкоза) и ПС-2 (1-О-галлоил-2,3-гексагидроксидифеноил-4,6-валонеил-β-D-глюкоза) в экспериментах зависит от их концентрации и химической структуры, а также блокировки Ca^{2+}_L -канала плазмолеммы гладкомышечных клеток.

ABSTRACT

In the present study, on the isometric conditions of the rat aortic smooth muscle the vasorelaxant effect of the two polyphenol compounds 1-O-galloyl-6-O-bisgalloyl-2,4-valoneil-β-D-glucose (PC-1) and 1-O-galloyl-2,3-hexahydroxydiphenol-4,6-valoneil-β-D-glucose (PC-2), isolated from *Euphorbia* plant species (encrypted as PC-1 and PC-2) depending on their chemical structure was investigated. It was obtained that the vasorelaxant effects of PC-1 (1-O-galloyl-6-O-bisgalloyl-2,4-valoneil-β-D-glucose) and PC-2 (1-O-galloyl-2,3-hexahydroxydiphenol-4,6-valoneil-β-D-glucose) in experiments depend on their concentration and chemical structure, as well as blockade the Ca^{2+}_L – channel in the plasmolemma of smooth muscle cells.

Ключевые слова: полифенольные соединения, кровяные тельца, гладкие мышцы, фенилефрин, блокаторы, Ca^{2+}_L -канал, α_1 -адренорецептор, релаксantное действие.

Keywords: polyphenol compounds, blood vessels, smooth muscle, phenylephrine, blockator, receptor, Ca^{2+}_L -channel, α_1 -adrenoreceptor, relaxant.

Введение. В наших предыдущих работах мы исследовали влияние новых полифенольных соединений, выделенных из растения молочай, на некоторые функциональные параметры митохондрий печени крыс [4, с. 1021; 1, с. 4]. Было установлено, что ПС-1 и ПС-2 эффективно влияют на некоторые функциональные параметры митохондрий. Например, данные соединения ингибируют открытие мегапоры митохондрий (mPTP), активируют АТФ-зависимый калиевый канал и обладают высокой антиоксидантной/антирадикальной активностью. Особо следует отметить, что эти соединения активируют АТФ-зависимый калиевый канал (митоКАТФ) в митохондриальных мембранах. Известно, что каналы митоКАТФ играют важную роль в повреждении ишемической реперфузии (I/R) и апоптозе клеток [8, с. 93]. Также митоКАТФ проявляет широкий терапевтический интерес в качестве потенциальных мишеней при ряде сердечно-сосудистых заболеваний, таких как аритмия, стенокардия и сердечная недостаточность. В последние годы наблюдается высокий рост интереса к роли активации канала митоКАТФ в патогенезе сердечной дисфункции. В связи с этим наша дальнейшая работа заключалась в исследовании сосудорасширяющей активности соединений ПС-1 и ПС-2, выделенных из растения молочай, произрастающего на территории Узбекистана.

Осложнения сердечно-сосудистой патологии (инфаркт миокарда, инсульт и др.) составляют одну из важнейших причин смертности и заболеваемости в мире [6, с. 1143]. Эти осложнения, которым часто способствует высокое артериальное давление, являются среди основных причин смерти. Действительно, по мнению экспертов Всемирной организа-

ции здравоохранения (ВОЗ), высокое кровяное давление и гиперхолестеринемия встречаются в развивающихся странах чаще, чем предполагалось. Среди факторов риска, за исключением гиперхолестеринемии, – ожирение, наркомания и диабет, которые являются основными факторами, способствующими развитию этих заболеваний [7, с. 9]. Принимая во внимание частоту этих состояний, интенсивно ведется поиск соединений, обладающих вазорелаксantным действием [9, с. 3].

В настоящее время полифенольные соединения были выделены из более чем 400 растений, и многие исследователи подробно изучили классификацию, синтез/биотрансформацию этих полифенолов и широкий спектр фармакологической активности. Одним из потенциальных источников полифенолов является растение молочай. Растение *Euphorbia* является наиболее распространенным видом в горном регионе. В народной медицине растение молочай применяется как жаропонижающее, болеутоляющее, а также при лечении гастрита, тонзиллита, противовоспалительного, артериального давления, заболеваний печени, лечения малярии [10, с. 258].

Научные сотрудники Института биоорганической химии Академии наук Республики Узбекистан выявили ряд полифенолов, обладающих сосудорасширяющим действием, и установили взаимосвязь между структурой и активностью. Некоторые из них, в частности, содержат валонеильную группу (C21O15H14) в молекуле. Например, замена группы гексагидроксидифеноила (C14O10H10) в углероде (2,3) вместо бисгаллоила (C14O9H10) в углероде глюкозы (6) молекулы ПС-1 увеличивает сосудорасширяющую активность [5, с. 170; 14, с. 1].

Euphorbia humifusa *1-O-galloyl-6-O-bisgalloyl-2,4-valoneil-β-D-glucose (PC-1)* *Euphorbia franchetii* *1-O-galloyl-2,3-gexahydroxydiphenoil-4,6-valoneil-β-D-glucose (PC-2)*

Рисунок 1. Химическая структура полифенольных соединений ПС-1 (А) и ПС-2 (В), выделенных из растений *Euphorbia humifusa* и *Euphorbia franchetii*

Целью данного исследования является анализ зависимости от химической структуры вазорелаксанта действия полифенолов ПС-1 и ПС-2 на изометрическое состояние гладких мышц аорты крыс.

Материалы и методы. Препарат сосудов аорты выполняли стандартными методами.

Эксперименты проводились на здоровых белых крысах (180–200 г), получавших стандартные питательные и водные условия. Подопытным животным хирургическим путем удалили и разрезали кольцевые сегменты ($l = 2-4$ мм; $\varnothing = 1-2$ мм). В экспериментах использовался физиологический раствор Кребса – Хенселейта следующего химического состава (в мМ): NaCl – 120,4; KCl – 5; Na_2HCO_3 – 15,5; NaH_2PO_4 – 1,2; MgCl_2 – 1,2; CaCl_2 – 2,5; $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ – 11,5 (pH = 7,4) (Ozaki et al., 1990). Физиологический раствор аэрировали карбогеном (O_2 – 95 % и CO_2 – 5 %), а постоянную температуру ($t = +37 \pm 0,5$ °C) обеспечивали ультразвуком (U-8; Болгария). Активность сокращения сосудов аорты регистрировали в изометрических условиях с помощью датчика мощности FT-03 (Grass Instrument Co., США), усилителя сигнала [13, с. 63; 3, с.1]. Влияние полифенолов на Ca^{2+}_L -канал оценивали по амплитуде силы сокращения, вызванной KCl (50 мМ) (Ное et al., 2011). Влияние исследуемых полифенолов на резервный Ca^{2+} -канал (SOCC – Ca^{2+} -каналы)/ Ca^{2+} -зависимые рецепторы

(ROCC – Ca^{2+} -каналы, управляемые рецепторами), сила амплификации, индуцированная фенилэфрином (1 мкМ), оценивались.

Статистический анализ проводили с использованием пакета программ Origin 6 (OriginLab Corporation, США). Данные были оценены с помощью параметрического критерия Стьюдента, который выражали как $M \pm m$. Доверительный интервал выражается при * – $P < 0,05$; ** – $P < 0,01$; *** – $P < 0,001$.

Результаты и обсуждения. В нашей работе, учитывая, что полифенолы обладают широким спектром биологической активности и проявляют эффективное воздействие на многочисленные патологические состояния, такие как сердечно-сосудистые заболевания, нами было исследовано вазорелаксанта действие выбранных полифенольных соединений ПС-1 и ПС-2. Полученные данные показали, что полифенольные соединения ПС-1 и ПС-2 обладают значительным сосудорасширяющим действием на изометрическую сократительную активность (*in vitro*) аорты крысы при предварительной обработке 50 мМ KCl. В частности, было обнаружено, что ПС-1 при минимальной концентрации 10 мкМ снижает силу сокращения на $9,4 \pm 3,8$ %, а при максимальной концентрации 60 мкМ ($n = 4-6$) – до $70,6 \pm 5,1$ % по сравнению с контролем. Также было установлено, что

ПС-2 при минимальной концентрации 5 мкМ снижает силу сокращения на $29,5 \pm 4,9$ %, а при максимальной концентрации 30 мкМ – до $89,4 \pm 5,3$ % по

сравнению с контролем. Значения (EC_{50}) для ПС-1 и ПС-2 составляли 33,9 мкМ и 9,6 мкМ соответственно (рис. 2 А и В).

Рисунок 2. Концентрационно-зависимое вазорелаксантное действие полифенолов ПС-1 (А) и ПС-2 (В) на сокращение препарата аорты, вызванное KCl (50 мМ). Ось Y – сила сокращения от 50 мМ KCl (100 %). По оси абсцисс – концентрация полифенольного соединения мкМ (* – $p < 0,05$; ** – $p < 0,01$; $n = 4-6$)

Известно, что L-каналы ответственны за возбуждения и сокращения сердечных мышц. Таким образом наше дальнейшее исследование заключалось в изучении роли потенциал-зависимых каналов Ca^{2+}_L -типа в релаксантном эффекте полифенолов ПС-1 и ПС-2. Было исследовано их влияние на сокращение препарата аорты, вызванное кумулятивным добавлением $CaCl_2$ к бескальциевой среде с 50 мМ KCl. В этих экспериментах использовали $CaCl_2$ (0–2,5 мМ) в среде инкубации, приводящий к увеличению концентрации Ca^{2+} через каналы Ca^{2+}_L каналы L-типа (рис. 3 А). Присутствие исследуемых полифенолов в инкубационной среде значительно снижает увеличение силы сокращения в ответ на увеличение $CaCl_2$ (рис. 3 А). Эти результаты показывают, что релаксантный

эффект исследуемых полифенолов зависит от снижения проницаемости ионов Ca^{2+} через Ca^{2+} -каналы L-типа и может быть связан с уменьшением $[Ca^{2+}]_{in}$ в клетке.

Далее было исследовано участие Ca^{2+} каналов L-типа в релаксантных эффектах полифенолов ПС-1 и ПС-2. Для установления механизма релаксантного действия исследуемых полифенолов был использован специфический блокатор канала – верапамил. Было замечено, что в присутствии верапамила $EC_{50} = 0,1$ мкМ релаксантный эффект полифенолов снижался. В этих условиях различные концентрации ПС-1 ($EC_{50} = 33,9$ мкМ) и ПС-2 ($EC_{50} = 9,6$ мкМ) были дополнительно снижены до $5,1 \pm 3,3$ % ($55,1 \pm 4,3$ % по сравнению с контролем) и $9,7 \pm 3,8$ % ($59,7 \pm 5,4$ % по сравнению с контролем) соответственно (рис. 3 Б).

Рисунок 3. Зависимость релаксантного действия полифенолов ПС-1 и ПС-2 от концентрации $[Ca^{2+}]$ и состояния потенциалзависимых Ca^{2+} -каналов L-типа. А – влияние полифенолов ПС-1 и ПС-2 на предварительную обработку сокращения аорты крысы путем кумулятивного добавления $CaCl_2$ к растворам Кребса. Ось Y – 100 % 50 мМ KCl. Ось X – концентрация $CaCl_2$. Б – релаксантное действие ПС-1 и ПС-2 на сокращение мышц до обработки 50 мМ KCl при наличии верапамила (0,1 мкМ) (* – $p < 0,05$; ** – $p < 0,01$; $n = 4-6$)

Полученные результаты дают основание полагать, что релаксанта́нный эффект полифенолов ПС-1 и ПС-2 обусловлен блокадой Ca^{2+} -каналов L-типа. Однако проявление незначительного сосудорасширяющего действия ПС-1 и ПС-2 в присутствии верапамила в среде инкубации наряду с блокадой Ca^{2+} каналов L-типа могут быть задействованы и другие механизмы в снижении транспорта ионов Ca^{2+} в гладкомышечных клетках.

Кроме того, помимо потенциал-зависимых Ca^{2+} -каналов, рецептор регулируемые Ca^{2+} -каналы играют важную роль в регуляции гомеостаза Ca^{2+} в гладкомышечных клетках [2, с. 158]. Чтобы оценить влияние полифенолов на рецептор, регулируемые Ca^{2+} -

каналы в последующих экспериментах исследовали сокращение мышц аорты, вызванное фенилфрином (ФЭ), который является агонистом $\alpha 1$ -адренорецепторов.

В наших экспериментах изучали влияние полифенолов на силу сокращения аорты, индуцированную ФЭ под действием блокатора Ca^{2+} -каналов L-типа – верапамила. В этих условиях сокращение мышц, вызванное ФЭ, было на $13,7 \pm 2,8$ % ниже, чем в условиях без верапамила. В этих условиях полифенолы ПС-1 (40 мкМ) и ПС-2 (25 мкМ) снижали сокращение аорты, вызванное ФЭ, максимум до $89,4 \pm 5,4$ % и $83,3 \pm 4,9$ % соответственно (рис. 4. А и В).

Рисунок 4. Влияние ПС-1 и ПС-2 на сокращение аорты крысы, вызванное фенилэфрином. Ось Y – 100 % предварительная обработка силы сокращения аорты 1 мкМ ФЕ. Ось X – концентрация полифенолов (* – $p < 0,05$; ** – $p < 0,01$; $n = 4-6$)

В этих экспериментах значения EC_{50} полифенолов ПС-1 и ПС-2 составляли 12,6 мкМ и 13,5 мкМ соответственно. Результаты показывают, что наблюдаемые эффекты полифенолов можно отнести к блокаде регулируемых рецептором Ca^{2+} -каналов. Дополнительные доказательства влияния изученных полифенолов на регулируемые рецепторами Ca^{2+} -каналы могут быть объяснены экспериментами с блокатором α -адренорецепторов фентоламином (ФА). В наших экспериментах релаксанта́нный эффект полифенолов ПС-1 (40 мкМ) и ПС-2 (25 мкМ) в присутствии 10 мкМ фентоламина показал снижение ФЕ на $48,9 \pm 5,7$ % и $43,2 \pm 4,1$ % по сравнению с полифенолами без фентоламина (рис. 5).

Полученные результаты показывают, что релаксанта́нный эффект исследуемых полифенолов может быть связан с блокадой рецептор контролируемых Ca^{2+} -каналов.

Данные настоящего исследования подтверждают, что полифенолы ПС-1 и ПС-2, выделенные из видов растений *Euphorbia*, могут вызывать расслабление препарата аорты крыс. Полифенольные соединения, выделенные из видов растений *Euphorbia*, демонстрируют относительно большую релаксацию, которая в основном зависит от присутствия эндотелия и высвобождения NO.

Рисунок 5. Влияние фентоамина (10 мкМ) на релаксанта́нный эффект ПС-1 и ПС-2. Ось Y – 100 % сила сокращения аорты 1 мкМ ФЕ (* – $p < 0,05$; ** – $p < 0,01$; $n = 4-6$)

Известно, что биологическая активность полифенольных соединений во многом зависит от их химической структуры, от количества гидроксильных групп в бензольном кольце, их положения, степени экранирования, а также от природы других заместителей, влияющих на электронную плотность соединения [11, с. 48]. В литературе также приводятся данные о том, что расположение гидроксильных групп в бензольном кольце играет большую роль в проявлении биологической активности, чем их количество [12, с. 58]. Наличие нескольких гидроксильных групп

в бензольном кольце, особенно в орто- и пароположениях друг к другу, особенно чувствительно к действию окислителей. Такие фенолы очень легко окисляются и являются хорошими восстановителями. Например, гидроксильные группы в ортоположении испытывают внутримолекулярное отталкивание; следовательно, их АОА увеличивается по сравнению с изомерами, в которых гидроксильные группы находятся в метаположении.

Однако, несмотря на большой интерес к полифенолам, публикаций о влиянии структуры их молекул на кардиопротекторную активность немного. Тем не менее, учитывая, что эти соединения имеют в своей молекуле 16 гидроксильных групп, ПС-2 проявляет более выраженную вазорелаксирующую активность, чем ПС-1. Возможно, это связано с наличием в молекуле ПС-2 гексагидроксидифенильной группы. Ранее мы описали, что в случае ПС-2 наблюдалась более выраженная антиоксидантная активность, чем в случае ПС-1. Возможно, это связано с большим количеством и расположением гидроксильных групп в их молекуле, которые могут служить электронодонорными функциональными группами в молекулах, а также с наличием гексагидроксидифенильной функциональной группы.

Мы описали выше, что исследование сосудорасширяющего действия этих соединений было основано на том факте, что они активируют АТФ-зависимый калиевый канал, который играет важную роль в кардиопротекции. Коэффициент корреляции между активацией АТФ-зависимого калиевого канала и сосудорасширяющим эффектом ПС-2 составляет $R^2 = 0,78$.

Выводы. Полифенолы ПС-1 и ПС-2 обладают расслабляющим действием и эффективно снимают вызванное раствором гиперкальция и фенилэфрином сокращение аорты крысы. Выяснено, что ПС-2 обладает более выраженным сосудорасширяющим действием.

На основании анализа литературы и экспериментальных результатов сделан вывод, что сосудорасширяющее действие полифенольных соединений ПС-1 и ПС-2 на изометрическое сокращение сосудистой сети аорты крысы в условиях *in vitro* может быть в основном связано с блокадой регулируемых рецепторами Ca^{2+} -каналов.

Научные/экспериментальные результаты могут быть использованы в качестве теоретической основы для разработки антиперенативных фармакологических препаратов на основе полифенолов.

Список литературы:

1. Antioxidant and Membrane-Active Properties of 1,4,6 tri-o-galloyl-2,3-valoneyl- β -d-glucose / U.G. Gayibov, E.J. Komilov, R.N. Rakhimov, N.A. Ergashev [et al.] // European Journal of Medicine. Series B. – 2018. – № 5 (1). – P. 3–15.
2. Calcium movements, distribution, and functions in smooth muscle / H. Karaki, H. Ozaki, M. Hori [et al.] // Pharmacological Reviews. – 1997. – № 49 (2). – P. 158–229.
3. Cherkaoui-Tangi K., Israili Z.H., Lyoussi B. Vasorelaxant effect of essential oil isolated from *Nigella sativa* L. seeds in rat aorta: Proposed mechanism. Pak. // J. Pharm. Sci. – 2016. – № 29 (1). – P. 1–8.
4. Influence of new polyphenol compound from Euphorbia plant on mitochondrial function / U.G. Gayibov, E.J. Komilov, R.N. Rakhimov, N.A. Ergashev [et al.] // Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences. – 2019. – № 8 (4). – P. 1021–1025.
5. Influence of valoneoyl groups on the interactions between Euphorbia tannins and human serum albumin / S. Sekowski, M. Bitiucki, M. Ionov, M. Zdeb [et al.] // Journal of Luminescence. – 2018. – № 194. – P. 170–178.
6. Lazzini A., Lazzini S. Cardiovascular disease: an economical perspective // Curr Pharm Des. – 2009. – № 15. – P. 1142–1156.
7. Misra A., Khurana L. Obesity and the metabolic syndrome in developing countries // J Clin Endocrinol Metab. – 2008. – № 93. – P. 9–30.
8. Mitochondrial ATP-Sensitive Potassium Channels and Cardioprotection / R. Ankur, M. Arti, R. Seema, K. Ashok // International Journal of Drug Development & Research. – 2012. – № 4 (2). – P. 92–98.
9. Ostadal B. The past, the present and the future of experimental research on myocardial ischemia and protection // Pharmacol Rep. – 2009. – № 61. – P. 3–12.
10. Rakhimov R.N., Abdullajanova N.G., Kamaev F.G. Phenolic compounds of *Euphorbia canescens* and *E. franchetii* // Chemistry of natural compounds. – 2011. – № 2. – P. 258–259.
11. Structure – Activity relationship of flavonoids active against hard oil oxidation based on quantum chemical analysis / J.-G. Yang, B.-G. Liu, G.-Zh. Liang, Zh.-X. Ning // Molecules. – 2009. – Vol. 14. – P. 46–52.
12. Structure-Radical Scavenging Activity Relationships of Flavonoids / D. Amič, D.D. Amič, D. Bešlo, N. Trinajstić // Croat. Chem. Acta. – 2003. – V. 76 (1). – P. 55–61.
13. Vascular activity of a natural diterpene isolated from *Croton zambesicus* and of a structurally similar synthetic trachylobane / A. Martinsen, C. Baccelli, I. Navarro, A. Abad [et al.] // Vascular Pharmacology. – 2010. – № 52. – P. 63–69.
14. Vasorelaxant and hypotensive effects of cheonwangbosimdan in SD and SHR rats / B. Kim, C. Jo, H.-Y. Choi, K. Lee // Hindawi Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine. – 2018. – № 1–8.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**СОРБЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЗМА
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ СВИНЦА С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ АЗОРЕАГЕНТАМИ
И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ****Бобожонов Хикмат Шавкатович**

*инструктор-преподаватель, Учебный центр специальной подготовки Управления координации специальных операций МВД Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: world.0707@mail.ru*

Усманова Хилола Уматалиевна

*доц., Военно-технический институт Национальной гвардии Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: KhilolaUsmanova@mail.ru*

Сманова Зулайхо Асаналиевна

*д-р. хим. наук, проф., Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: smanova.chem@mail.ru*

**SORPTION-FLUORIMETRIC STUDY OF THE CHEMISTRY OF THE INTERACTION
OF LEAD IONS WITH IMMOBILIZED REAGENTS AND THEIR APPLICATION IN ANALYSIS****Hikmat Bobozhonov**

*instructor-teacher of the Training Center for Special Training of the Office for Coordination of Special Operations
of the Ministry of Internal Affairs of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Khilola Usmanova

*Candidate of Science, Associate Professor of the Military Technical Institute
of the National Guard of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Zulaikho Smanova

*Doctor of Chemical Sciences, Professor of the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Предложены новые люминесцентные реагенты для определения свинца. Показан положительный эффект иммобилизации исследуемых органических соединений на их химико-аналитические свойства. Предложены новые системы органического реагент-носителя для твердофазного люминесцентного определения свинца. Разработаны высокочувствительные и селективные методики сорбционно-люминесцентного определения свинца в объектах окружающей среды.

ABSTRACT

New luminescent reagents for the determination of lead have been proposed. The positive effect of immobilization of the investigated organic compounds on their chemical-analytical properties is shown. New organic reagent-carrier systems for solid-phase luminescent determination of lead are proposed. Highly sensitive and selective methods of sorption-luminescent determination of lead in environmental objects have been developed.

Ключевые слова: органический реагент, иммобилизация, твердофазно-люминесцентное определение, свинец.

Keywords: organic reagent, immobilization, solid-phase luminescent determination, lead.

Всемирной организацией здравоохранения тяжелые токсичные металлы (кадмий, свинец, ртуть, хром, медь, цинк и др.) отнесены к группе приоритетных загрязнителей, исследованию которых должно уделяться особое внимание, поэтому проблема обнаружения и определения ионов тяжелых металлов в объектах окружающей среды стоит особенно остро. Одним из распространенных видов антропогенных загрязнителей является поступление в почву ТТМ [4; 15; 13; 6]. Актуальность и важность поднятой в работе проблемы заключается в поступлении экотоксикантов в организм человека по схеме: почва – растение – человек – окружающая среда [3]. Контроль загрязнений окружающей среды, а значит, возможность снизить техногенное воздействие на природу ставит задачу расширения средств и методов всеобъемлющего экологического мониторинга [4; 15].

Свинец широко используется в самых различных отраслях промышленности. Все это крупные производства, имеющие большие объемы отходов и выбросов как в атмосферу, так и в воды. В связи с низким значением ПДК (ПДК свинца в питьевой воде составляет 30 мкг/л) требуется постоянный контроль за содержанием свинца в различных объектах окружающей среды, в том числе в водах [4; 15; 14; 9].

В качестве аналитических методов определения свинца в объектах окружающей среды используются различные оптические методы: атомно-абсорбционные, спектрофотометрические с использованием органических реагентов различных классов, среди которых азореагенты наиболее известны. Люминесцентные методы определения свинца немногочисленны. Между тем преимущества именно люминесцентных методов в аспекте высокой чувствительности определения различных токсикантов [10; 8; 2] позволяют считать, что разработка указанных методов определения свинца наиболее актуальна.

Среди новых подходов к улучшению аналитических характеристик люминесцентных реагентов следует отметить иммобилизацию органических реагентов на твердых носителях, позволяющую сочетать концентрирование с одновременным определением непосредственно на твердой матрице [10; 2; 5; 7].

Характерным отличием полимерных сорбентов с иммобилизованными на них органическими реагентами является наличие в полимерной матрице химически активных групп, способных взаимодействовать с ионами тяжелых металлов с образованием комплексных соединений. Свойства сорбентов связаны с природой введенных в матрицу функционально-аналитических групп. В определенной степени они также зависят от природы элемента и условий сорбции. Применение этих реагентов позволяет, прежде всего, снизить нижние границы определяемых концентраций элементов, улучшить точностные характеристики метода, увеличить избирательность,

повысить надежность проведения анализа, в том числе из-за сокращения времени пробоотбора и пробоподготовки [7; 17].

Изучению строения иммобилизованных реагентов и их комплексов в настоящее время в литературе уделяется много внимания [1; 12; 11; 16]. Исследование строения комплексов и применение их в аналитической химии должно продолжаться на основе современных методов. Проблеме взаимосвязи оптических свойств органических молекул и их комплексов с электронно-пространственной структурой уделено внимание многих авторов, усилия которых направлены на выявление закономерностей, позволяющих проанализировать природу оптических свойств и выявить структурные особенности иммобилизованных органических реагентов.

Химизм взаимодействия в гетерогенных системах сорбент – элемент сложен в изучении, так как весьма ограничен круг методов исследования таких систем по сравнению с гомогенными. Химизм сорбции в подобных системах обусловлен такими факторами, как структура и свойства ФАГ в молекуле иммобилизованного реагента [17; 16]. Современные люминесцентные методы позволяют определить ряд таких важных параметров сорбции, как число вытесняемых протонов ионов металла из ФАГ сорбента при взаимодействии, кислотно-основные свойства ФАГ сорбента, устойчивость образуемого комплекса, построить и проанализировать изотермы сорбции в системе сорбент – металл, изучить ионное состояние металла в условиях сорбции, а также установить корреляционные зависимости между свойствами сорбента и аналитическими параметрами сорбции [2; 11]. Все эти данные в сумме позволяют получить представление о вероятном химизме сорбции и о природе образующегося комплекса.

Целью работы являлась разработка экспрессных и чувствительных методик люминесцентного и сорбционно-люминесцентного определения свинца с помощью иммобилизованных на носитель органических реагентов (ОР) ряда оксиазосоединений: эриохром красного В (R_1), эриохром сине-черного R (R_2). Благодаря своей селективности данные реагенты нашли свое применение при анализе многих элементов в присутствии многих других металлов.

Для выяснения механизма взаимодействия были подобраны оптимальные условия комплексообразования. Проведены эксперименты по определению оптимальной pH среды, выбору оптимального состава буферной смеси, органического растворителя, оптимального количества растворителя, оптимальной концентрации реагента, порядка сливания компонентов, выбору времени образования комплексов и т.д. Данные по оптимальным условиям люминесценции в растворе приведены в таблице 1 и на рис. 1.

Таблица 1.

Оптимальные условия комплексообразования свинца с эриохромом красным В (R₁), эриохромом синечерным R (R₂)

Параметры	Комплексное соединение	
	Pb-R ₁	Pb-R ₂
Светофильтр	СЗС-24-2	СЗС-24-2
$\lambda_{\text{фл.}}$, нм	520	540
Интервал pH	5,5–6,5	4,0–4,5
Об. % органического растворителя	28,5 (ДМФА)	57,1 (ДМФА)
Время развития флуоресценции	10	20

Рисунок 1. Зависимость интенсивности флуоресценции комплексов от присутствия растворителя: 1 – Pb-R₁; 2 – Pb-R₂; CR₁ = CR₂ = 1 × 10⁻³; CMe = 1 мкг/мл

Многие исследователи, стремясь улучшить аналитические свойства реагентов, вводили в молекулу реагента различные группировки, обладающие хромофорным действием или различными, стерически влияющими на растворимость, другими свойствами реагентов. Однако существенного повышения избирательности реагентов при введении различных заместителей, обладающих хромофорным или аукохромным действием, как это видно из обзора литературы, достичь не всегда удается.

Возможно, что повышение селективности реагента, взаимодействующего одновременно с несколькими ионами, можно добиться иммобилизацией реагентов. Кроме того, иммобилизация реагентов на твердых носителях затрудняет колебательные и вращательные движения, что делает молекулу красителя жесткой, и, соответственно, интенсивность люминесценции увеличивается [10; 2].

Как показали проведенные различными авторами исследования, оксиазосоединения по некоторым критериям выгодно отличаются от других классов азокрасителей, что, по-видимому, обусловлено наличием в молекуле бензольных колец и, соответственно, большей молекулярной массы, которое, вероятно, вносит некоторые стерические изменения в молекулу оксиазокрасителя. Следует отметить и то обстоятельство, что иммобилизация данных реагентов на твердых подложках позволит проводить реакции в более кислых средах.

С целью улучшения метрологических характеристик методов определения свинца проводили иммобилизацию реагентов. Для изучения иммобилизации проведен выбор носителя и оптимальных условий проведения этого процесса. Для этого было изучено влияние концентрации реагентов в жидкой фазе, pH иммобилизации, времени и температуры. Аналитическим сигналом служила интенсивность люминесценции иммобилизованных реагентов с твердой поверхности. Оптимизация условий иммобилизации приведена в таблице 2.

Таблица 2.

Оптимальные условия иммобилизации

Реагент	Носитель	pH среды	Объем буферной смеси, мл	Нагрузка носителя, мкг/гр	Время контакта, мин
Эриохром красный В	Molselect 72 G-15	3,5–5,0	4,00	636,00	5
Эриохром синечерный R	Molselect 72 G-25	3,0–4,0	3,0	226,38	5

Проведена оптимизация условий реакции комплексообразования свинца с иммобилизованными реагентами, которая дала возможность сорбционно-люминесцентного определения свинца, при этом установлена зависимость полученных данных от различных факторов (концентрация реагента, время иммобилизации, pH среды и другие), в то же время

определены и рассчитаны некоторые физико-химические характеристики полученных комплексов. Интенсивность люминесценции не зависит от изменения температуры в широких пределах. Оптимальные условия комплексообразования свинца с иммобилизованными реагентами приведены в таблице 3 и рисунке 2.

Рисунок 2. Зависимость интенсивности флуоресценции комплексов от pH среды:
 1 – $Pb-R_1(имм)$; 2 – $Pb-R_2(имм)$

Таблица 3.

Оптимальные условия комплексообразования ионов свинца с иммобилизованным эриохромом красным В, эриохромом сине-черным R

Параметры	Комплексное соединение	
	$Pb-R_2(имм)$	$Pb-R_2(имм)$
Носитель «нагрузка», мкг/г	Sephadex G-10 636,00	Sephadex G-25 226,38
Светофильтр	СЗС-24-2	СЗС-24-2
$\lambda_{фл.}$, нм	520	540
Интервал pH	3,5–5,0	3,0–4,0
Об. % органической фазы	14,2 (ДМФА)	28,5 (ДМФА)
Время развития флуоресценции, мин	5	10

Сопоставление оптимальных условий в растворе и иммобилизованном состоянии показало, что оптимальное значение кислотности комплексообразования свинца с эриохромом красным В сдвигается на 2 ед., с эриохромом сине-черным R – на 1 ед. в кислую область. Доля органической фазы для обеих систем уменьшилась в 2 раза. Время развития флуоресценции сократилось для обоих комплексов в 2 раза, т.е. увеличилась экспрессность разработанных методик.

Разработанные люминесцентные и сорбционно-люминесцентные методики определения свинца были применены к анализу объектов окружающей среды.

Результаты определения свинца иммобилизованным эриохромом красным В в природных водах методом добавок приведены в таблице 4. Без добавки в природной воде найдено $0,021 \pm 0,003$ мкг/мл свинца ($Sr = 0,03$; $P = 0,95$).

Таблица 4.

Метрологические характеристики методики определения свинца с иммобилизованным эриохромом красным В в природных водах методом добавок ($n = 5$; $P = 0,95$; $V = 100$ мл)

Анализируемый объект	Введено, г/л 10^{-6}	Найдено, г/л 10^{-6}	Истинное содержание в образце, г/л 10^{-6}	Sr
Чарвакская вода	–	0,022	0,021	0,03
	0,01	0,031	0,020	
	0,02	0,040	0,021	
	0,03	0,051	0,022	

Таким образом, предлагаемые новые экспрессные методики включают предварительное концентрирование свинца, позволяют количественно выделять свинец из большого объема пробы со сложным фоновым составом и обеспечивают надежное и правильное определение концентрации с воспроизводимостью ($Sr = 0,02–0,04$).

Разработанные нами методики люминесцентного и сорбционно-люминесцентного определения свинца (II) в водах по чувствительности отвечают требованиям санитарного контроля питьевых вод и могут быть применены к различным объектам, содержащим свинец.

Список литературы:

1. Динамическое сорбционное концентрирование микроэлементов в неорганическом анализе / И.А. Ковалев, Г.И. Цизин, А.А. Формановский [и др.] // Журнал неорг. химии. – 1995. – Т. 40. – № 5. – С. 828–832.
2. Зельцер Л.Е., Архипова Л.А., Быченко А.В. Люминесцентное определение алюминия иммобилизованным оксинафталиден-о-аминофенолом в водах пром. зон // Журн. аналит. химии. – 1995. – Т. 50. – № 3. – С. 312–314.
3. Мудрый И.В. Тяжелые металлы в системе почва – растение – человек // Гигиена и санитария. – 1997. – № 1. – С. 14–16.
4. Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. – М.: Мир, 1987. – 297 с.
5. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. – М.: Наука, 1984. – 171 с.
6. Поляков Е.В., Егоров Ю.В. Современные методы определения физико-химического состояния микроэлементов в природных водах // Успехи химии. – 2003. – № 11. – С. 1103–1114.
7. Применение кремнезема с иммобилизованной 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислотой для сорбционно-фотометрического определения палладия / С.Л. Дидух-Шадрина, В.Н. Лосев, Н.В. Мазняк, А.К. Трофимчук // Журн. аналит. химии. – 2019. – Т. 74. – № 7. – С. 574–579.
8. Романовская Г.И. Развитие методов люминесцентного анализа в России за двадцать лет // Журн. аналит. химии. – 2011. – Т. 66. – № 11. – С. 1157–1163.
9. Свинец в среде обитания как фактор риска для здоровья населения / Л.И. Привалова, Б.А. Кацнельсон, В.Б. Гурвич, О.Л. Малых [и др.] // Рос. хим. журнал. – 2004. – Т. 48. – № 2. – С. 87–94.
10. Сманова З.А., Усманова Х. Определение бериллия методом твердофазной спектроскопии // Вестник НУУ. Естественные науки. – 2017. – № 3/2. – С. 469–471.
11. Сманова З.А., Усманова Х.У. Иммобилизация оксиазосоединений для улучшения метрологических параметров сорбционно-спектроскопического определения некоторых металлов // Узб. хим. журн. – 2018. – № 3. – С. 89–95.
12. Сманова З.А., Усманова Х.У. Сорбционно-люминесцентное определение тяжелых металлов с помощью иммобилизованного морина // Доклады Академии наук РУз. – 2016. – № 6. – С. 59–61.
13. Теплая Г.А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды // Астраханский вестник экологического образования. – 2013. – № 1 (23). – С. 182–192.
14. Тяжелые металлы в окружающей среде и их влияние на организм / Р.С. Гильденскиольд, Ю.В. Новиков, Р.С. Хамидулин, Р.И. Анискина [и др.] // Гигиена и санитария. – 1992. – № 5–6. – С. 6–9.
15. Шачнева Е.Ю. Воздействие тяжелых токсичных металлов на окружающую среду // Научный потенциал регионов на службу модернизации. – 2012. – № 2 (3). – С. 127–134.
16. Madusmanova N.K., Smanova Z.A., Zhuraev I.I. Properties of the New Analytical Reagent 2-Hydroxy-3-Nitrosonaphthaldehyde // Journal of Analytical Chemistry. – 2020. – V. 75. – № 1. – P. 135–138.
17. Smanova Z.A., Gafurova D.A., Savchikov A.V. Disodium 1-(2-Pyridylazo)-2-oxynaphthalene-3,6-disulfonate: An Immobilized Reagent for Iron(III) Determination // Russian Journal of General Chemistry. – 2011. – V. 81. – № 4. – P. 739–742.

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ЭКСТРАКТА КОРКИ ЛИМОНА

Аскарров Ибрагим Рахманович*д-р хим. наук, профессор, Андижанский ГУ,
Узбекистан, г. Андижан
E-mail: stek@inbox.ru***Хаджикулов Азизбек Собирович***преподаватель, кафедра химии, Андижанский ГУ,
Узбекистан, г. Андижан
E-mail: xojikulov76@inbox.ru*

STUDY OF ANTIOXIDANT PROPERTIES OF LEMON PEEL EXTRACT

Ibragim R. Askarov*Prof. doctor of chemistry, Department of Chemistry, Andijan State university,
Republic of Uzbekistan, Andijan***Azizbek S. Khozhikulov***Lecturer, Department of Chemistry Andijan State University,
Republic of Uzbekistan, Andijan*

АННОТАЦИЯ

В статье представлена информация о роли антиоксидантов в регуляции кислородного обмена в организме человека и проведено спектро-фотометрическое исследование антиоксидантной активности водных экстрактов корки *Exocarpium Citri L*-лимона с использованием метода ингибирования аутоокисления адреналина.

ABSTRACT

The article provides information on the role of antioxidants in the regulation of oxygen metabolism in the human body and carried out a spectrophotometric study of the antioxidant activity of aqueous extracts of *Exocarpium Citri L*-lemon peel using the method of inhibition of adrenaline autooxidation.

Ключевые слова: оксигеназы, свободные радикалы, антиоксиданты, кверцетин, гликлазид, экстракт корки *Exocarpium Citri L*-лимона.

Keywords: oxygenases, free radicals, antioxidants, quercetin, gliclazide, *Exocarpium Citri L*-lemon peel extract.

ВВЕДЕНИЕ

Окислительный стресс в организме человека возникает при нарушении баланса между биохимическими механизмами утилизации оксигеназы. Снятие окислительного стресса достигается с помощью биологически активных веществ (БАВ), в частности антиоксидантов. Антиоксиданты останавливают быстрый рост окислительных процессов, образуют неактивные радикалы и выводят их из организма [1, 2]. Свободные радикалы обычно накапливаются в клеточных мембранах и начинают их разрушать, в результате чего клетки постепенно распадаются и умирают. Это приводит к ускоренному старению, повреждению тканей, нарушению иммунитета и другим проблемам со здоровьем, включая более 60 различных заболеваний, таких как атеросклероз, рак, катаракта, болезнь Паркинсона, болезнь Альцгеймера и болезни сердца [3, 4, 5].

В организме человека есть система антиоксидантной защиты, которая работает с использованием систем первичных антиоксидантных ферментов и

вторичных антиоксидантных витаминов. Когда человеческий организм подвергается воздействию экстремальных факторов, таких как радиация и токсины, образуются много вредных молекул, и в этом случае организму требуется больше антиоксидантов. Во многих случаях заболевания, такие как хронические заболевания, стресс, радиация, старение в организме могут появиться свободные радикалы, которые являются последствием полного уменьшения кислорода. Чрезмерное увеличение свободных радикалов приводит к нарушению функции клеточных мембран нашего тела, ухудшению нашего здоровья и преждевременному старению. Антиоксиданты - это соединения, которые защищают клетки или, наоборот, клеточные мембраны от вредных воздействий или реакций, которые приводят к чрезмерному окислению в организме [3, 4, 5].

Антиоксиданты очень хорошо работают только парами, т.е. когда они поддерживают друг друга. Например: витамин Е является основным нарушителем реакций окисления липидов и потребляется и ассимилируется, чтобы

противодействовать этим реакциям. Если вместе с ним присутствует витамин С, то он восстанавливает функцию витамина Е и активирует ее. Витамин С также защищает селен от окисления. Глутатион превращает продукты перекисного окисления липидов в менее вредные вещества и защищает витамин Е [6].

Неферментные антиоксиданты, которые не производятся организмом и должны быть получены из продуктов питания или фармацевтических препаратов, нарушают цепь образования свободных радикалов и помогают предотвратить истощения ферментных антиоксидантов [6].

Антиоксиданты в основном используются в производстве масла, кондитерских изделий, переработке молока, переработке мяса и рыбы. Технологическая и гигиеническая доля антиоксидантов в пище не должна превышать 0,02%. В пищу добавляют небольшое количество антиоксидантов, чтобы она не окислялась. В категории Е (Евразийский экономический союз) используется более 10 видов антиоксидантов в диапазоне от Е 300 до Е 350 [7, 8, 9].

Хотя эти антиоксиданты увеличивают срок хранения продуктов, они также могут проявлять вредные свойства. Ниже приводятся свойства некоторых синтетических антиоксидантов, часто используемых в пищевой промышленности.

Бутилгидрокситолуол

Это вещество используется как антиоксидант при производстве желательной резинки [7,8,9]. Бутилгидрокситолуол не только отрицательно влияет на нервную систему в организме человека, но и вызывает развитие злокачественных опухолей.

Бутилоксианизол

Бутилоксианизол используется как антиоксидант при хранении животных жиров, сухого молока и некоторых кондитерских изделий. Это соединение активно участвует в увеличении количества холестерина в крови [7,8,9].

Пропилгаллат

Пропилгаллат - синтетический антиоксидант, полученный по реакции взаимодействия н-пропанола с 3,4,5-тригидроксибензойной кислотой. Этот антиоксидант широко используется не только в пищевой, но и в фармацевтической и косметической промышленности.

Пропилгаллат вызывает в организме астму, кожную аллергию и желудочно-кишечные заболевания [7, 8, 9].

Целью настоящего исследования является исследование антиоксидантной активности локализованного экстракта корки *Exocarpium Citri L.* лимона, произрастающего в Андижанской области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для эксперимента был получен водный экстракт корки *Exocarpium Citri L.* лимона, произрастающего в Андижанской области. Растворитель и концентрации образцов, взятых для анализа *in vitro*, приведены в таблице 1

Таблица 1.

Протестированные препараты

№	Препараты	Растворитель	Концентрации (мг/мл) исследуемых растворов для анализа <i>in vitro</i>
1	Корки <i>Exocarpium Citri L.</i> лимона	вода	100/250/500/750/1000
2	Кверцетин	вода + 30% ный спирт	100/250/500/750/1000
3	Гликлазид	вода	100/250/500/750/1000

Антиоксидантная активность (АОА) исследуемого препарата определялась фотометрическим способом и оценивалась по ингибированию реакции аутоокисления адреналина *in vitro*, а также его ингибирования образования активной формы кислорода (АФК) в течение фиксированного времени[2].

Измерение оптической плотности исследуемых растворов проводили с использованием спектрофотометра Cary 60 UV-Vis Agilent Technologies в кювете с толщиной слоя 10 мм при длине волны 347 нм в течение времени от 30 секунд до 10 минут при быстром перемешивании.

Для этого в кювету вносили 2,0 мл 0,2 М карбонатного буфера (Na₂CO₃-NaHCO₃) с pH = 10,65, содержащего 56 мг/мл 0,18% раствора адреналина (эпинефрина) гидрохлорида, и добавляли 30 мг/мл антиоксидантного препарата. В качестве контрольного образца использовали тот же раствор, но не содержащий антиоксидант. За стандарт был принято исследуемое вещество-антиоксидант с концентрацией 1 мг/мл.

Антиоксидантную активность (АОА) выражали в процентах, в зависимости от скорости ингибирования аутоокисления адреналина и рассчитывали по следующей формуле.

$$AOA = \frac{(D_1 - D_2)}{D_1} \cdot 100, \%$$

где:

D₁ – оптическая плотность раствора гидрохлорида адреналина, добавленного к буферу;

D₂ – оптическая плотность раствора после добавления исследуемого экстракта.

Для сравнительной оценки АОА тестируемых образцов использовались следующие вещества: гликлазид, который применяют в фармацевтике и медицине, и кверцетин, который нашел свое место в качестве БАД в пищевой промышленности.

Статистические данные были оценены с помощью критерия t-Стьюдента и программы Original 6.1 USA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 2 приведены результаты спектрофотометрического определения антиоксидантной активности для пяти образцов водного экстракта корки

Exocarpium Citri L-лимона с различной концентрацией.

Таблица 2.

Спектрофотометрическое определение АОА исследуемых экстрактов

№	Образец (концентрация)	Оптическая плотность, $\lambda_{347 \text{ нм}}, l=10,0 \text{ мм}$		АОА%
		Контроль (D ₁)	Опыт (D ₂)	
1	<i>Exocarpium Citri L</i> (10%); 100 мг/мл	0,19179	0,1642	14,38
2	<i>Exocarpium Citri L</i> (25%); 250 мг/мл	0,29216	0,2389	18,23
3	<i>Exocarpium Citri L</i> (50%); 500 мг/мл	0,24811	0,2024	18,42
4	<i>Exocarpium Citri L</i> (75%); 750 мг/мл	0,30005	0,2369	21,04
5	<i>Exocarpium Citri L</i> (100%); 1000 мг/мл	0,40394	0,3012	25,43
	Гликлазид	0,15884	0,1184	10,0
	Кверцетин	0,59407	0,4429	37,4

Графики концентрационной зависимости активности АОА для 5 различных концентрационных растворов тестируемых

препаратов показаны на рисунке 1 для препарата *Exocarpium Citri L*.

Рисунок 1. Антиоксидантные свойства препарата *Exocarpium Citri L*

ВЫВОДЫ

1. Проведено спектрофотометрическое исследование антиоксидантной активности водных экстрактов корки лимона *Exocarpium Citri L* с использованием метода ингибирования аутоокисления адреналина.

2. Установлена высокая антиоксидантная активность полученных экстрактов, увеличивающаяся пропорционально с ростом концентрации активных

веществ антиоксидантов, находящихся в лимонной корке.

3. Сравнение антиоксидантной активности полученных экстрактов в диапазоне их концентраций 100-1000 мг/мл, показало, что АОА всех исследуемых образцов экстрактов превышает таковую для гликлазида, но существенно ниже, чем для кверцетина.

Список литературы:

1. Прида А.И., Иванова Р.И. Природные антиоксиданты полифенольной природы (антирадикальные свойства и перспективы использования). // Пищевые ингредиенты. Сырье и добавки. – 2004. - № 2. – С. 76 – 78.
2. Рябинина Е.И., Зотова Е.Е., Ветрова Е.Н., Пономарева Н.И., Илюшина Т.Н. Новый подход в оценке антиоксидантной активности растительного сырья при исследовании процесса аутоокисления адреналина. // Химия растительного сырья. – 2011. - № 3. – С. 117 – 121.
3. Рыжикова М.А., Фархутдинова Р.Р., Сибиряк С.В., Загудиллин Ш.З. Влияние водных извлечений из лекарственных растений на процессы свободнорадикального окисления. // Экспериментальная и клиническая фармакология. – 1999. – Т. 62, - № 2. – С. 36 – 38.
4. Хасанова С.Р., Плеханова Т.И., Гашимова Д.Т., Галияхметова Э.Х., Клыш Е.А. Сравнительное изучение антиоксидантной активности растительных сборов. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2007. - № 1. – С. 163 – 166.
5. Gutteridge V., Westermarck T., Halliwell B. Oxygen damage in biological systems // Free radical, Aging and Degenerative Disease. Ed. By Yohson Y. New York, 1986.
6. Березовский В.М. Химия витаминов // -М.: Пищевая промышленность, -1973. – 632 с.
7. Жунгиету Г.И. Хранение пищевых продуктов и кормов с применением консервантов. // Справочник.–Кишинев.: Изд-во «Карта Молдовеняскэ», -2015. – 217 с.
8. Мадрахимов Г.Н., Хаджикулов А.С., Хакимова Л.А. Антиоксиданты в продуктах питания и их свойства. // Материалы Международной научно-технической конференции. Наманган – 2019. – С. 53 – 55.
9. Seifried H.E., McDonald S.S., Anderson D.E., Greenwald P., Milner J.A. The antioxidant conundrum in cancer. (англ.) // Cancer research. - 2003. — Vol. 63, № 15. – P. 4295 – 4298.

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУХОГО КОЛЛАГЕНА****Раджабов Отабек Искандарович**

ст. науч. сотр., Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: ximik_07@mail.ru

Гулямов Тургун

ст. науч. сотр., Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: turgun.gulyamov@mail.ru

Тураев Аббасхан Сабирханович

вед. науч. сотр., Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: abbaskhan@mail.ru

Атажанов Абдулахат Юлдашевич

ст. науч. сотр., Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: atadzhanov.47@mail.ru

Буриев Достон Абдусаматович

мл. науч. сотр., Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: doston_buriyev@mail.ru

STUDYING PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF DRY COLLAGEN**Otabek Radjabov**

Senior Researcher, A. S. Sadykov Institute of Bioorganic Chemistry, AS RUz,
Uzbekistan, Tashkent

Turgun Gulyamov

Senior Researcher, A. S. Sadykov Institute of Bioorganic Chemistry, AS RUz,
Uzbekistan, Tashkent

Abbaskhan Turaev

Leading Researcher, A. S. Sadykov Institute of Bioorganic Chemistry, AS RUz,
Uzbekistan, Tashkent

Abdulaxat Otajonov

Senior Researcher, A. S. Sadykov Institute of Bioorganic Chemistry, AS RUz,
Uzbekistan, Tashkent

Doston Bo'riyev

Junior Researcher, A. S. Sadykov Institute of Bioorganic Chemistry, AS RUz,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Для изготовления разных препаратов и медицинских изделий на основе коллагена изучена физико-химический свойства полученного сухого коллагена из кожсырья шкур крупного рогатого скота, методом щелочно-солевого гидролиза. Установлено, что при отгонке коллагеновой массы в течении 6 часов можно получить сухой коллаген с влажностью 12% с нейтральным pH, количество коллагена в сухом образце составило 98,5-99%.

ABSTRACT

For the developing various preparations and medical devices based on collagen, the physicochemical properties of the obtained dry collagen from the hides of cattle skins by the method of alkaline-salt hydrolysis were studied. It was found that dry collagen with a moisture content of 12%, with a neutral pH can be obtained by collagen mass distillation for 6 hours, in which the collagen in a dry sample was 98.5-99%.

Ключевые слова: коллаген, субстанция, белок, гидролиз, влажность, количество.

Keywords: collagen, substance, protein, hydrolysis, moisture, quantity.

Одним из основных компонентов соединительной ткани является коллаген. В организмах животных коллаген содержится больше, чем другого белка, на долю которого приходится более 30% общей массы белков организма человека и присутствует почти в каждой ткани [1]. Около 50% его приходится на костную ткань и сухожильно-мышечную систему, более 40%-содержится в коже, остальной коллаген находится во внутренних органах [2]. В тканях основная часть коллагена находится в коллагеновых волокнах.

Существует несколько типов коллагена. Коллаген типа I наиболее распространенный белок животного мира, у млекопитающих, во взрослом организме на его долю приходится почти 30% от всей массы белков. Молекула коллагена (молекулярная масса около 300 тыс. длина 300нм, толщина 1,5нм) имеет стержневую структуру и состоит из трех так называемых α -цепей (молекулярная масса около 100 тыс.), формирующих правозакрученную тройную спираль. Три α -цепи, в свою очередь, объединяются в структуру, слегка закрученную в правую спираль [3].

Коллаген I типа является сырьевым материалом для целого ряда технических промышленных отраслей. Важное место занимают фармацевтические войлоки и пенообразные составы, хирургический шовный материал, коллагеновые мембраны, фильтры и др. [4,5].

Для изготовления препаратов и медицинских изделий на основе коллагена используется нейтральная коллагеновая масса и 2% раствор коллагена в уксусной кислоте, получаемая после щелочно-солевой обработки дермы крупного рогатого скота, которая является основной субстанцией коллагена [6,7]. Недостатком данной субстанции является дополнительная очистка коллагена от органических растворителей, а также в растворе изменяется нативная структура коллагена.

Исходя из вышеизложенного, нами исследован процесс получения сухого коллагена для медицинских целей из местного кожсырья шкур крупного рогатого скота, методом щелочно-солевого гидролиза. Определены оптимальный состав щелочной ванны и

продолжительность процесса гидролиза, при котором получается наиболее очищенный коллаген от сопутствующих веществ с хорошей растворимостью [8].

Целью настоящей работы является изучение физико-химических свойств сухого коллагена.

Материалы и методы.

Массовую долю влаги определяли высушиванием до постоянной массы при 105°C [9].

Значение активности водородных ионов (pH) определяли по методу потенциометрии в водной вытяжке, с помощью универсального pH-метра Mettler-Toledo AG.

Массовую долю коллагена определяли колориметрическим методом по оксипролину. Наличие оксипролина является одним из специфических признаков коллагена. По количеству оксипролина можно рассчитать содержание коллагена в исследуемом образце с помощью коэффициента пересчета оксипролина на коллаген. Коэффициент пересчета оксипролина на коллаген равен 7,4. Количественное определение оксипролина складывается из гидролиза исследуемого материала и собственного определения оксипролина в гидролизате [10].

ИК-спектры коллагена снимали на приборе Инфракрасный Фурье-спектрометр «IRTracer-100» (SHIMADZU CORP., Япония, 2017) в комплекте с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) MIRacle-10 с призмой diamond/ZnSe (спектральный диапазон по шкале волновых чисел - 4000÷450см⁻¹; разрешение- 4см⁻¹, чувствительность соотношение сигнал/шум - 60,000:1; скорость сканирования - 20 спектров в секунду).

Результаты и обсуждение.

Важным фактором, определяющим качество коллагена, является его влажность, гигроскопичность, выбор рациональной упаковки, условия хранения.

Для определения влажности, волокнистую массу коллагена помещали в испаритель и отгоняли вакуумной отгонкой в течение 2, 4, 6 и 8 часов при температуре не выше 23°C. На каждой стадии обезвоживания определяли влажность коллагена. В таблице 1 представлены данные определения влажности коллагена в зависимости от времени отгонки.

Таблица 1.

Зависимости влажности коллагена от времени отгонки

№ опыт	Влажность коллагеновой массы, %	Время вакуумной отгонки, час.	Влажность сухого коллагена, %
1	92	2	15,5-16
2	92	4	13,4-14
3	92	6	11,8-12
4	92	8	11,5-12

Из таблицы видно, что оптимальное время вакуумной отгонки - 6 часов, которое позволяет получить сухой коллаген из нейтральной коллагеновой массы с массовой долей воды не более 12%. При дальнейшей вакуумной отгонки не изменяется влажности сухого коллагена.

Для определения pH коллагена, 1 г растворили при перемешивании в 30 мл дистиллированной воды в течении 2ч. Далее измерили на pH метре pH раствора, среда нейтральная 6,3-6,7.

По методике определения количества чистого коллагена в образцах по оксипролину, получены образцы с 98,5-99% коллагена от сухой массы.

Для идентификации строения сухого коллагена был изучен спектр поглощения в инфракрасной области. На рис.1 приведены ИК-спектры коллагена.

Обнаруженные характерные полосы поглощения соответствующие коллагену, совпадают с литературными данными [11].

Рисунок 1. ИК-спектр коллагена

Выводы: Получен сухой коллаген с влажностью 12% при отгонке коллагеновой массы в течении 6 часов с нейтральной pH. Изучено количество коллагена в сухом образце, которое равно 98,5-99% и провели идентификацию коллагена ИК-спектроскопическими исследованиями. Данные исследования дают возможность применить полученный сухой коллаген в медицинских целях.

Список литературы:

- Ожегов А. М., Мансуров Е. Г., Шараев П. Н., Мякишев А. С. // Педиатрия. 2001. №6. С.33-37.
- Поливода Ю., Черепок А. А., Сычев Р. А. // Клини. медицина. 2004. С.30-33.
- Мазуров В.И. Биохимия коллагеновых белков// М.: Медицина, 1974г.
- Иванова Л.А. Коллаген и перспективы его использования в технологии лекарственных форм// ж. Формация 1990г., №1, С. 81-82.
- Чайковская Е.А., Истранов А.П. Коллаген в технологии лекарственных форм и изделий для офтальмологии // Фармация 1990. №4, С. 82-83.
- Истранов Л.П., Истранова Л.В., Сычеников И.А. Строение, свойства, направления использования коллагена в медицине. // Фармация. 1984. №5. С. 76-79.
- Истранов Л.П., Абоянц Р.К., Белозерская Г.Г., и др. Местные гемостатические средства на основе коллагена // Фармация. 2007. №7. С. 29-32.
- Раджабов О.И., Гулямов Т., Тураев А.С., Атажанов А.Ю. Исследование щелочно-солевого гидролиза коллагенсодержащего сырья// Узбекский химический журнал. 2012. №2. С. 18-22.
- ГОСТ Р 51479-99. Мясо и мясные продукты.
- Руководство по методам анализа качества и безопасности пищевых продуктов// Под ред. И.М.Скурихина, В.А.Тутельяна. – М.: Брандес-Медицина, 1998, 342 с.
- Sionkowska A., Wisniewska M., Skopinska J., Kennedy C.J, Wess T.J // Molecular interactions in collagen and chitosan blends. Biomaterials. 2004. V. 25. P. 795-801.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

МОДИФИКАЦИЯ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Курбанов Хакимхон Галибович

преподаватель, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент

Ахмедова Наргиса Нуриллаевна

преподаватель, Чирчикский Государственный педагогический институт,
Узбекистан, г. Чирчик
E-mail: ahmedova_nargis@mail.ru

Сагдиев Наиль Жадитович

канд. хим. наук, доцент, Институт Биоорганической химии АН РУз.,
Узбекистан, г. Ташкент

Турсунмуратов Обид Хамзаевич

преподаватель, Чирчикский Государственный педагогический институт,
Узбекистан, г. Чирчик

Бекчанов Даврон Жумазарович

д-р хим. наук, доцент., Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент

MODIFICATION OF HYALURONIC ACID

Hakimkhon Qurbonov

Teacher, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

Nargisa Akhmedova

Teacher, Chirchik State pedagogical Institute,
Uzbekistan, Chirchik

Nail Sagdiev

candidate of chemical sciences, associate professor, Institute of Bioorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of Republic Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Obid Tursunmuratov

Teacher, Chirchik State pedagogical Institute,
Uzbekistan, Chirchik

Davronbek Bekchanov

doctor of chemical sciences, associate professor National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье описывается получение сшитых форм гиалуроновой кислоты, исследование процесса образования гидрогелей гиалуроновой кислоты с лимонной кислотой и цитратом натрия, исследование физико-химических характеристик сшитых форм гиалуроновой кислот.

ABSTRACT

The article deals with obtaining cross-linked forms of hyaluronic acid, studying the formation of hydrogels of hyaluronic acid with citric acid and sodium citrate, studying the physic-chemical characteristics of cross-linked forms of hyaluronic acids.

Ключевые слова: гиалуроновая кислота, модификация, лимонная кислота, цитрат натрия, сшивка, гидрогель, набухание, параметры сетки.

Keywords: hyaluronic acid, modification, citric acid, sodium citrate, crosslinking, hydrogel, swelling, mesh parameters.

ВВЕДЕНИЕ

Гидрогели гиалуроновой кислоты (ГК). Использование ГК как основы для производства биоматериалов имеет много преимуществ. Однако нативная форма ГК подвержена быстрому разрушению в естественных условиях *in vivo* свободными радикалами и ферментами, например, гиалуронидазой, к тому же обладает очень высокой растворимостью, что в ряде случаев является нецелесообразным.

Это ограничивает ее использование в некоторых медицинских целях, которые требуют длительного лечебного эффекта. Поэтому были предложены различные методы для изменения физико-химических свойств ГК при сохранении ее биосовместимости, таким образом, расширив спектр ее терапевтического действия.

Одним из методов увеличения химической, ферментативной и механической устойчивости является сшивание макромолекул ГК или получение их слабо растворимых комплексов с низкомолекулярными соединениями. Так, гидрогели ГК, в зависимости от природы и количества поперечных связей, являются гидрофильными сшитыми полимерами, которые способны набухать в воде и формировать нерастворимую объемную структуру. Функции гидрогелей зависят от их структуры [1]. Степень сшивки определяется природой полимера и средней массой полимерной цепи между узлами сшивки [2]. Плотность сшивок напрямую влияет на другие фундаментальные свойства гидрогелей, такие как степень набухания, механическую прочность и эластичность, проницаемость и диффузию [3].

Большое внимание сфокусировано на изучении гидрогелей на основе ГК для локального или контролируемого высвобождения субстанций в органах – мишенях [4, 5]. В зависимости от концентрации ГК, pH раствора, типа буфера, природы и количества препарата, а также сшивающего агента может быть получен широкий спектр материалов ГК [6].

ГК имеет четыре активных центра – ацетамидные, карбоксильные, гидроксильные и восстановленные концевые группы, доступные для сшивки между молекулами самой ГК или ГК и другими полимерами.

Большинство методов получения сшитых материалов ГК относятся к одностадийному процессу взаимодействия ГК с кросс-линкером, либо двухстадийному процессу, при котором вначале синтезируются активные производные ГК, а на следующей стадии происходит образование поперечных мостиков.

Для дальнейшего успешного применения ГК в медицине необходимы новые ее модификации, в том числе и поперечно-сшитые гели. Гиалуроновая кислота является исключительно важным и интересным объектом исследования для получения лекарственных препаратов и лекарственных средств нового поколения, позволяющих управлять локализацией и контролем уровня высвобождения сорбированного лекарственного средства [7, 8].

Целью настоящей статьи является получение сшитых форм гиалуроновой кислоты, исследование процесса образования гидрогелей гиалуроновой кислоты с лимонной кислотой и цитратом натрия, исследование физических характеристик сшитых форм гиалуроновой кислоты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Петушинные гребни, отмытые от загрязнений и крови, гомогенизировали, проводили последовательную трехстадийную экстракцию сырья физиологическим раствором при 80-90°C, в соотношении сырье: растворитель 1:5, смесь отфильтровывали, отделяли осадок, экстракты объединяли, осаждали гиалуроновую кислоту этиловым спиртом. Осадок растворяли в дистиллированной воде в соотношении осадок: растворитель 1:2, подщелачивали раствором едкого натрия до значения pH 7,0 - 7,3 и медленно подогревали до 80-90°C, фильтровали. Фильтрат лиофильно высушивали. Выход продукта – натриевой соли ГК, составил 1,63% от массы 6,88 г.

Для модификации ГК лимонной кислотой лиофильно высушенную натриевую соль ГК. В химический стакан ёмкостью 100 мл насыпали сухой порошок гиалуроната натрия весом 0,15 г и добавили 10 мл физиологического раствора и перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут при 40°C. Затем добавили соответствующие количества лимонной кислоты (Табл. 1) и оставили в смесителе ещё на час. Через час охладили и поместили в холодильник на 15 часов. Это был образец №1. Аналогично получали образцы с различным соотношением гиалуроновой кислоты и сшивающего агента. Результаты приведены в таблице 1.

Модификация дала хорошие результаты. Все гели образовали хорошие пленки после высушивания. Таким образом были получены пленки различающиеся степенью сшивки.

Таблица 1.

Образцы полученные после модификации лимонной кислотой

Образцы	Количество взятой Na-ГК (г) в 10 мл физиологического раствора	Количество использованной лимонной кислоты (г)	Соотношение
№ 1	0,15	0,15	1:1
№ 2	0,15	0,30	1:2
№ 3	0,10	0,40	1:4
№ 4	0,10	1,00	1:10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Процесс набухания полученных пленок наблюдали в зависимости прироста их массы от времени воздействия растворителя.

Рисунок 1. Процесс набухания образцов в дистиллированной воде

Таблица 1.

Определение и сравнение степени набухания пленок в воде в зависимости от коэффициента прироста массы

№	τ мин	Q _m	Q _m -Q _τ	lgQ _m -Q _τ
1	5	0,22	1,76	0,25
2	10	1,02	0,96	-0,02
3	15	1,3	0,68	-0,17
4	20	1,49	0,49	-0,31
5	25	1,64	0,34	-0,47
6	30	1,78	0,20	-0,70
7	35	1,85	0,13	-0,89
8	40	1,89	0,09	-1,05
9	45	1,93	0,05	-1,30
10	50	1,95	0,03	-1,52
11	55	1,97	0,01	-2,00
12	60	1,98	0,00	0,00
13	65	1,98	0,00	0,00
14	70	1,98	0,00	0,00
15	75

$$tg_a = \frac{a}{b} tg_a = \frac{0,22}{0,32} = 0,71$$

$$K = \frac{tg_a}{0,4343} K = \frac{0,71}{0,4343} = 1,63$$

Рисунок 2. Зависимость констант скорости набухания пленок

Как видно из рисунка 1 образец №1 в воде набухает быстрее чем остальные. Это объясняется меньшей степенью сшивки, так как соотношение натрия гиалуроната и лимонной кислоты в этой пленке 1:1.

Набухание образцов 3 и 4 почти одинаково. Это свидетельствует о том, что при использовании больших количеств лимонной кислоты в качестве сшивающего агента наблюдается насыщение и дальнейшее ее увеличение не влияет на степень набухания.

Параметры сетки полученного гидрогеля

$$\alpha_{(\tau)} = \frac{m_{(\tau)} - m_0}{m_0}$$

α - степень набухания образца для фиксированного значения времени;
 m_{τ} – масса набухшего образца для фиксированного значения времени;
 m_0 – масса исходного вещества.

$$a = \frac{1.29-0.3}{0.3} = 3.3a = 3.3$$

Коэффициент набухания q_{2m} рассчитывали по следующей формуле:

$$q_{2m}^{об} = \frac{V_{2m}}{V_2} = \frac{1}{\varphi_{2m}} \text{ или } q_{2m}^{вес} = \frac{g_{2m} - g_2}{g_2} \times \frac{p_2}{p_0} + 1$$

ρ_2 -плотность полимера;(1.70 г/мл³)

ρ_0 - плотность растворитель; (0.99923 кг/м³ (20°

С))

g_2 -навеска сухого сшитого полимера; (0.29)

g_{2m} - навеска набухшего сшитого полимера;

(1.28)

V_2 -объем полимера (($m/p=v$) 0.29/1.70=0.171)

V_{2m} -объем равновесно набухшего сшитого полимера; (0.171+0.99=1.161)

φ_{2m} - объемная доля полимера в набухшем геле в состоянии равновесия;

$$\varphi_{2m} = \frac{V_2}{V_{2m}} = \frac{0.171}{1.161} = 0.1473$$

$$q_{2m}^{об} = \frac{1}{\varphi_{2m}} = \frac{1}{0.1473} = 6.80 \quad q_{2m}^{об} = \frac{V_{2m}}{V_2} = \frac{1.161}{0.171} = 6.80$$

$$q_{2m}^{вес} = \frac{g_{2m} - g_2}{g_2} \times \frac{p_2}{p_0} + 1 \quad q_{2m}^{вес} = \frac{1.28 - 0.29}{0.29} \times \frac{1.70}{0.99923} + 1 = 6.80$$

M_c - среднечисловая молекулярная масса активной цепи;

$\bar{V}_1$ - молярный объем растворителя; $\bar{V}_1=18$

χ_1 -параметр взаимодействия полимер растворитель(параметр Хаггинс); $\chi_1 = 0.39$

$$M_c = \frac{P_2 \bar{V}_1 [(q_{2m} + 1)^{-\frac{1}{3}} - \frac{1}{2}(q_{2m} + 1)^{-1}]}{\ln\left(\frac{1}{q_{2m}+1}\right) - (q_{2m} + 1)^{-1} - \chi_1(q_{2m} + 1)^{-2}}$$

$$M_c = \frac{1.7 \times 18[(6.80 + 1)^{-\frac{1}{3}} - \frac{1}{2}(6.80 + 1)^{-1}]}{\ln\left(\frac{1}{6.80 + 1}\right) - (6.80 + 1)^{-1} - 0.39(6.80 + 1)^{-2}} = 5208,623$$

$$\gamma = \frac{M_0}{M_c}$$

M_0 - молекулярный масса ГК; (1318257 Да)

M_c - среднечисловая молекулярная масса активной цепи; (5208.623)

γ = среднее число узлов сетки, приходящихся на одну макромолекулу.

$$\gamma = \frac{M_0}{M_c} = \frac{1318257}{5208.623} = 253.09$$

Таким образом, в результате исследований было найдено, что лимонную кислоту соль можно использовать в качестве сшивающего агента при модификации натриевой соли гиалуроновой кислоты. Таким образом можно получить нерастворимые в воде пленки, которые при набухании образуют гели. Полученные гидрогели могут быть использованы в качестве носителей лекарственных препаратов.

Список литературы:

1. Prestwich G.D., Marecak D.M. Патент США №5874417. Functionalized derivatives of hyaluronic acid.
2. Harrison K., Biopolymers. GlaxoSmithKline R&D, UK, 2007.
3. Shenoy V., Rosenblatt J. // Macromolecules. 1995. V. 28. N26.P. 8751-8758.
4. Lowman A.M., Peppas N.A. // Intelligent Materials for Controlled Release, Chapter 3. 1999. P. 30-42.
5. Shah C.B., Barnett S.M. // Journal of Applied Polymer Science. V. 45. №2.P.293-298.
6. Бекчанов Д.Ж., Сагдиев Н.Ж., Мухамедиев М.Г. Синтез и физико-химические свойства анионообменного сорбента на основе поливинилхлорида. // Universum: химия и биология. -2016. № 10 (28). С. 1-5.
7. Сигаева Н.Н., Колесов С.В., Назаров П.В., Вильданова Р.Р. Химическая модификация гиалуроновой кислоты и ее применение в медицине. Вестник Башкирского университета. 2012.Т.17.№3.
8. Радаева И.Ф., Костина Г.А. Способ получения гиалуроновой кислоты. Патент РФ №2102400 //Б.И. 1998.01.20.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Холназаров Баходир Азамович

*доктор философии (PhD) по техническим наукам, Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: Baxodir.Xolnazarov@rambler.ru*

Тураев Хайит Худайназарович

*д-р хим. наук, профессор, Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: hhturaev@rambler.ru*

Ахатов Алишер Ашур ўгли

*преподаватель, Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез*

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIODEGRADABLE HYDROGELS BASED ON STARCH AND CITRIC ACID

Bakhodir Kholnazarov

*Senior researcher, Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez*

Hayit Turaev

*Doctor of Chemical Sciences, Professor, Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez*

Alisher Axatov

*Teacher Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez*

АННОТАЦИЯ

В этой статье исследуется синтез высоконабухающего суперабсорбентного гидрогеля на основе крахмала и сшитого лимонной кислотой. Гидрофильные гидрогели на основе природного крахмала, компонентов чистого крахмала и их производных важны из-за их способности набухать в воде, биосовместимости и биоразлагаемости. Изучена зависимость влияния крахмала и концентрация сшивающего агента на набухание суперабсорбентного гидрогеля. Состав и структура, полученного суперабсорбента, охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

ABSTRACT

This article investigates the synthesis of a highly swellable superabsorbent hydrogel based on starch and crosslinked with citric acid. Hydrophilic hydrogels based on native starch, pure starch components and their derivatives are important due to their swellability in water, biocompatibility and biodegradability. The dependence of the effect of starch and the concentration of the crosslinking agent on the swelling of the superabsorbent hydrogel was studied. The composition and structure of the obtained superabsorbent were characterized by IR spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC).

Ключевые слова: Крахмал, гидрогель, лимонной кислот, связующий реагент, раствор сополимеризации.

Keywords: Starch, hydrogel, citric acid, crosslinking, copolymerization solution.

ВВЕДЕНИЕ

Гидрогели, особенно те, которые основаны на полисахаридах, привлекают внимание к их использованию в области биоматериалов из-за их многочисленных преимуществ: нетоксичности, биосовместимости, биоразлагаемости и естественного изобилия сырья. Для биомедицинских применений физическое

сшивание имеет то преимущество, что не оставляет остаточных количеств сшивающего агента, но для более высоких механических прочностей желательнее сшивание химическими или облучающими методами [1].

Эпихлоргидрин и глутаральдегид широко используются для сшивания полисахаридных материалов. Хотя эти агенты эффективны в улучшении механических свойств и стабильности воды, они страдают от определенной токсичности [2]. Некоторые карбоновые кислоты, такие как лимонная кислота (ЛК), являются недорогим природным консервантом, предпочтительным для поперечной сшивки из-за их нетоксичного характера, свойства которого исследовали даже на культивируемых остеобластных клетках человека путем оценки клеточной адгезии, пролиферации и цитотоксичности [3].

Ключевой особенностью биоматериалов, полученных из ЛК, является то, что ЛК обеспечивает ценные функциональные возможности кулона, участвующие в образовании сложноэфирной связи и поперечной сшивки, улучшая гемосовместимость, балансируя гидрофильность полимерной сети, обеспечивая водородные связи и дополнительные сшивки связывания для биоконъюгирования, чтобы придать дополнительную функциональность.

Методы исследования

Высушенный крахмал 10 г в известном объеме дистиллированной воды желатинизировали путем

нагревания при температуре 80°C в течение 40 минут в колбе на 200 мл в термостатической водяной бане. Затем, получившийся желатинизированный крахмал охлаждали до комнатной температуры, и в этом полимерном растворе растворяли 0,25 г сшивающего агента - лимонная кислота (ЛК) - путем перемешивания при температуре 50°C в течение 5 часов.

Массовое соотношение крахмала и ЛК составляло 10:0,25. В случае немодифицированных гидрогелей, на основе крахмала, было необходимо ультразвуковое исследование образцов, для удаления пузырьков воздуха. Промытый продукт дегидратировали метанолом, а остаточный метанол удаляли безводным этанолом. Обезвоженный образец сушили в вакууме при 60 °C до тех пор, пока вес образца не стал постоянным. После измельчения и последующего фильтрования через сито получают порошкообразный сверхпоглощающий композит.

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 показано время реакции для гидрогелей крахмала и лимонной кислоты и массовые соотношения крахмала и лимонной кислоты используемых в реакции, и водопоглощение гидрогеля в дистиллированной воде.

Таблица 1.

Водопоглощение гидрогеля на основе крахмала и лимонной кислоты в дистиллированной воде

Код образца	Время реакции (ч)	Масс. соотношение Кр/ЛК	Дистиллированная вода (г/г)
КрЛК5-0.25	5	10:0,25	78
КрЛК5-0.5		10:0,5	56
КрЛК5-1		10:1	43

Степень водопоглощения

Способность поглощения воды гидрогелей изучали в дистиллированной воде при комнатной температуре. Гидрогель был взят из воды после того, как

он набух. Способность поглощения воды гидрогеля (Q_{H_2O}) определялась по уравнению: $Q_{H_2O} = (m_2 - m_1)/m_1$

Рисунок 1. ИК – спектр гидрогеля на основе крахмала и лимонной кислоты КрЛК5-10/0.25

По сравнению со спектром не модифицированного крахмала (данные не показаны) сшитый образец обладает следующими характеристиками: во-первых, пик, связанный с валентной вибрацией групп -ОН, уменьшается вследствие конденсации ангидрида с гидроксильной группой крахмала и, во-вторых, пик при 1640 см^{-1} , коррелированный с плотно связанной водой в крахмале, медленно исчезает, поскольку он заменяется пиком при 1722.9 см^{-1} , относящимся к карбоксильной и сложноэфирной карбонильной полосам. Следует новая конденсация ангидрида с крахмалом -ОН, приводящая к быстрому исчезновению групп $\text{C}=\text{O}$ ангидрида. Затем карбоксилатные группы, теперь связанные с полимером, способны

снова образовывать ангидрид, что приводит к увеличению пика 1722 см^{-1} ; этот ангидрид ответственен за сшивание. Спектр КрЛК5-10-25 обнаруживает сложноэфирные связи ($\text{C}=\text{O}$ при 1722.9 см^{-1} и $\text{C}-\text{O}$ при $1078\text{--}1260\text{ см}^{-1}$), и -ОН при 3570 см^{-1} , сложноэфирная карбонильная группа растягивается ($\text{C}=\text{O}$) при 1742 см^{-1} . Два пика сильных интенсивностей при 2922.8 и 2851 см^{-1} объясняется метильным и метиленовым $\text{C}-\text{H}$ растяжением, связанным с пальмитоильными заместителями. Сильная полоса, расположенная при 3481 см^{-1} , которая характерна для гидроксильных групп немодифицированного крахмала, уменьшается по интенсивности как после ацилирования, так и в реакциях сшивания, поскольку число гидроксильных групп уменьшается.

Рисунок 2. СЭМ гидрогеля на основе крахмала и лимонной кислоты (а) КрЛК5-10/0.25, (б) КрЛК5-10/0.5

Морфология двух типов гидрогелей доказала соответствие их гидрофильному характеру, как продемонстрировано с помощью СЭМ-микрофотографий лиофилизированных гидрогелей и представлена рисунком 2.

На рис 2 показано изображение СЭМ синтезированного сверхпоглощающего гидрогеля. Как видно по изображению, гидрогель имеет пористый состав. Предполагается, что эти поры являются областями проникновения воды и мест взаимодействия внешних стимулов с гидрофильными группами привитых сополимеров.

Реакция между крахмалом, производными крахмала и лимонной кислотой не требует какого-либо органического растворителя или токсичного катализатора, и ЛК сама по себе не токсична, в отличие от других процедур, требующих эпихлоргидрина или глутаральдегида. Кроме того, использование ЛК в качестве сшивающего агента для синтеза гидрогеля открывает множество возможностей для инноваций в

области биоматериалов; имеющиеся -COOH и -ОН из цитратных звеньев на основных цепях полимера можно использовать для биоконъюгации с лекарственными средствами/белками для получения биофункциональных материалов. Сшивание с ЛК, представляет собой механизм, основанный на промежуточном образовании циклического ангидрида (рис.3.). Цикл открывается под действием крахмальных -ОН функциональных групп путем этерификации, что приводит к образованию новой единицы карбоновой кислоты в ЛК, которая обладает свойством образовывать новый внутримолекулярный ангидридный фрагмент с соседней единицей карбоновой кислоты. Мы считаем, что этерификация наиболее вероятна в первичных -ОН-группах, имеющих наиболее реакционноспособное положение, по сравнению со вторичными -ОН, из структурного единства полисахарида.

Рисунок 3. Механизм реакции сшивания крахмала с лимонной кислотой

Сообщалось, что поперечное сшивание карбоновой кислоты обычно проводится в сухом состоянии и требует высоких температур для протекания реакции. Однако испарению воды, которое является первым этапом сшивки с ЛК, способствует гидрофобный характер субстрата. Стадия сшивания начинается независимо от значения температуры. Следовательно, чем более безводны наши системы, тем быстрее начинается сшивание.

Заключение

Был синтезирован сверхпоглощающий композит, синтезированный путем реакции сшивания крахмала

с лимонной кислотой в соотношении 10:0,25, 10:0,5, 10:1. Скорость набухания гидрогеля была определена и показано, что влагопоглощение гидрогеля достигает 78, 56, 43 г. Такой подход к получению суперabsorbirующих композитов с использованием природных ресурсов, таких как крахмал, каолин, безусловно, уменьшает стоимость производства, а также делает материал экологически чистым. Продукты в настоящем исследовании биологически разлагаются до 70–80% через 25 дней, что свидетельствует об их хорошей биоразлагаемости.

Список литературы:

1. Oral, E., and Muratoglu, O.K. (2007) Radiation cross-linking in ultrahigh molecular weight polyethylene for orthopaedic applications. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 265(1):18–22.
2. Джалилов А.Т.; Ширинова. О.Д. Юқори сифатли карбооксиметил крахмалнинг олиниши. «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» V-Республика илмий- амалий анжумани. Илмий мақолалари тўплами. Термиз Давлат Университети. Термиз.-2017 й. 26-28 апрель. 366-367 б.
3. Saito, Y., Nishio, K., Yoshida, Y., and Niki, E. (2005) Cytotoxic effect of formaldehyde with free radicals *via* increment of cellular reactive oxygen species. *Toxicology*, 210(2–3):235–245.
4. (2009) Citric acid used as a crosslinking agent for grafting b-cyclodextrin onto wool fabric. *Polym.-Plast. Technol.*, 48:701–710.
5. Gyawali, D., Nair, P., Zhang, Y., Tran, R.T., Zhang, C., Samchukov, M., Makarov, M., Kim, H.K., and Yang, J. (2010) Citric acid-derived *in situ* crosslinkable biodegradable polymers for cell delivery. *Biomaterials*, 31(34):9092–9105.

ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ВАНАДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ НОВЫМ ИОНИТОМ С АМИНО- И ФОСФИТНЫМИ ГРУППАМИ

Бекчанов Давронбек Жумазарович

*д-р хим. наук, доцент, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: bekchanov100987@mail.ru*

Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич

*д-р хим. наук, проф., Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mmukhamediev@mail.ru*

EXTRACTION OF VANADIUM IONS FROM SULFURIC ACID SOLUTIONS WITH NEW IONITS AMINE- AND PHOSPHITE GROUPS

Davronbek Bekchanov

*doctor of chemical sciences, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent*

Mukhtarjon Mukhamediev

*doctor of chemical sciences, professor, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Изучена кинетика и термодинамика процесса сорбции ионов ванадия (V) ионитом на основе суспензионного поливинилхлорида с амино- и фосфитными группами. Высокая дисперсность ионитов доказана методами растровой электронной микроскопии. Показана возможность использования полученного ионита для извлечения ионов ванадия (V) из сернокислых растворов.

ABSTRACT

The kinetics and thermodynamics of the sorption of vanadium (V) ions by ion exchanger based on suspension polyvinyl chloride with amino and phosphonic groups have been studied. The high dispersion of the ion exchangers has been proven by scanning electron microscopy. The possibility of using the obtained ion exchanger for the extraction of vanadium (V) ions from sulfuric acid solutions is shown.

Ключевые слова: ионообменный материал, дисперсность, электронная микроскопия, ионы ванадия, хемосорбция, термодинамические функции, экология.

Keywords: ion-exchange material, dispersion, electron microscopy, vanadium ions, chemisorption, thermodynamic functions, ecology.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высоким эксплуатационным свойствам ионообменные материалы нашли самое широкое применение практически во всех областях науки и производственной практики. С их помощью решается одна из самых актуальных социальных и экологических проблем - защита окружающей среды [1]. Одним из таких материалов являются комплексообразующие синтетические ионообменные смолы, к которым относятся иониты, содержащие аминные и фосфитные группы в боковой цепи макромолекулы. Они широко используются в различных областях: гидрометаллургии, медицине, химической промышленности, очистке сточных вод и т. д. [2-4]. Особый интерес вызывают ионообменные материалы с высокой удельной поверхностью. Их используют в виде

высокодисперсных порошков или волокнистых материалов. Наличие высокой удельной поверхности убыстряет процессы сорбции и десорбции и позволяет извлекать ионы из растворов с очень низкими концентрациями [5].

Целью настоящей работы является изучение сорбции ионов ванадия высокодисперсным ионитом ППЭ-1-Р из сернокислых растворов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе был использован 0,1М раствор ванадила сульфата, для приготовления которого брали 1,82 г пентавалентного оксида, который растворяли при нагревании в 15%-ном растворе серной кислоты, затем охлаждали и доводили объём раствора до 100 мл тем же раствором серной кислоты.

В качестве сорбента был использован полиамфолит на основе поливинилхлорида ППЭ-1-Р с СОЕ по NaOH равной 4,67 мг-экв/г [7].

Сорбцию ионов ванадия изучали в статических условиях. Для этого навеску сорбента массой 0,2 г помещали в коническую колбу и заливали 50 мл раствора ванадилсульфата. Время от времени отбирали пробы, которые анализировали на содержание ионов ванадила спектрофотометрическим методом. Оптическую плотность растворов измеряли на концентрационном спектрофотометре СФ-46 в кювете с толщиной поглощающего слоя $l=1,0$ см при длине волны 420 нм.

Электронно-микроскопические исследования проводились на электронном микроскопе РЭМ-200.

Почти все непроводящие образцы, которые исследуются РЭМ, необходимо покрывать тонкой пленкой проводящего материала для того, чтобы исключить электрический заряд, который быстро скапливается на непроводящем образце при сканировании его пучком электронов с высокой энергией. Для этого помещали образец в вакуумную установку (ВУП - ИК), в которой испаряют серебро, нагреваемое в вольфрамовой корзиночке.

АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис.1 приведены результаты РЭМ исследований образцов исходного ПВХ (1а), сорбента ППЭ-1(1б) содержащего в своём составе аминогруппы и полиамфолита ППЭ-1-Р (в).

Рисунок 1. РЭМ фотографии ПВХ (а), ППЭ-1(б), ППЭ-1-Р (в), ППЭ-1-Р - $VO_2^+(г)$

Как видно из рисунка 1 для исходного полимера и сорбента наблюдаются частицы разных размеров от 92 мкм до 246 мкм округлой формы, поверхность которых при небольших увеличениях имеет зернистую структуру, а при больших увеличениях наблюдается наличие различных пористых структур.

В табл. 1 приведены данные по размеру и процентному содержанию этих частиц. Видно, что изучаемые образцы обладают высокой дисперсностью и в основном состоят из частиц размером 150-170 мкм.

Таблица 1.

Размер и процентное содержание частиц изучаемых полимерных сорбентов

ПВХ		ППЭ-1		ППЭ-1-Р		ППЭ-1-Р - VO_2^+	
Размер, мкм	% сод	Размер, мкм	% сод	Размер, мкм	% сод	Размер, мкм	% сод
Max 230,7	5%	231	10%	246	15%	253,8	10%
Middle, 38,5	55%	173,1	50%	153,8	70%	169,2	80%
Min 76,9	40%	77	40%	92,3	15%	94	10%

Как известно оксид ванадия V_2O_5 служит эффективным катализатором, например, при

окислении сернистого газа SO_2 в оксид серы (VI) SO_3 при производстве серной кислоты. Отходы

использованных катализаторов складываются вокруг промышленных предприятий, загрязняя окружающую среду. Утилизация этих отходов и извлечение из них ценных компонентов является одним из путей решения данной экологической проблемы. Поэтому изучение процесса адсорбции ионов ванадия (V) из сернокислых растворов предлагаемым сорбентом поможет, в какой - то степени решить эту проблему.

Обычно для описания изотерм сорбции и нахождения константы равновесия сорбции используют уравнение Ленгмюра в следующем виде [5-8]:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{B}{\Gamma_{\infty}} \cdot \frac{1}{C}$$

где $B=1/K$ – константа равновесия, Γ_{∞} – максимальная адсорбция. Строят график зависимости $1/\Gamma$ от $1/C$, тангенс угла наклона данной прямой даёт значение B/Γ_{∞} , а отрезок отсекаемый от оси ординат величину $1/\Gamma_{\infty}$.

На рис.2 приведены изотермы сорбции ионов VO_2^+ сорбентом ППЭ-1-Р при различных температурах в координатах уравнения Ленгмюра. Видно, что эта зависимость имеет прямолинейный характер, свидетельствующий о подчинении протеканию данного процесса закономерностям мономолекулярной теории адсорбции Ленгмюра. На основании данных рис.2 рассчитаны значения константы равновесия адсорбции и изменения термодинамических параметров системы в ходе данного процесса (таблица 2).

Рисунок 2. Зависимость $1/\Gamma$ от $1/C$ при сорбции ионов VO_2^+ ионитом ППЭ-1-Р.
1, 2, 3- соответственно 293, 303, 313 К

Таблица 2.

Значения константы равновесия и изменения термодинамических функций при сорбции ионов VO_2^+ ионитом ППЭ-1-Р

Т, К	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{-2}$, моль/г	К	$-\Delta G$, Дж/моль	$-\Delta H$, Дж/моль	$-\Delta S$, Дж/моль·К
293	1,36	233,4	13276	38182	85,10
303	1,43	591,7	16072		73,18
313	1,92	1540	19091		57,37

Из данных таблицы видно, что процесс сорбции ионов VO_2^+ протекает самопроизвольно с отрицательными значениями изменения свободной энергии, энтальпии и энтропии системы. Возрастание значения Γ_{∞} и константы равновесия адсорбции с увеличением температуры свидетельствуют о превалировании процесса химической адсорбции над физической. Уменьшение энтальпии системы указывает на протекание реакции ионного обмена между ионами водорода сорбента и ионами ванадила раствора, а

уменьшение энтропии системы свидетельствует о связывании ионов ванадия сорбентом также за счёт комплексообразования.

Таким образом, исследования по сорбции ионов VO_2^+ сорбентом ППЭ-1-Р из сернокислых растворов позволяет сделать вывод о возможности извлечения ванадия с помощью данного сорбента из различных объектов позволяющих переводить ванадий в раствор путём сернокислого выщелачивания, например отходов различных катализаторов используемых при производстве серной кислоты.

Список литературы:

1. M. K. Rustamov, D. A. Gafurova, M.M. Karimov, D.J. Bekchanov, N. M. Rustamova, M. G Mukhamediev "Application of Ion-Exchange Materials with High Specific Surface Area for Solving Environmental Problems" Russian Journal of General Chemistry.- 2014. Vol. 84 (13). pp. 2545-2551.
2. Inamuddin Dr., Mohammad Luqman // Ion Exchange Technology I Theory and Materials, - Springer Dordrecht Heidelberg New York London. - 2012, -560 p.
3. Демин А.А., Чернова И.А., Шатаева Л.К.// Ионообменная сорбция биологически активных веществ.- Изд. С.-Петербургского, ун-та, -2008.-154с.
4. Иванов В.А., Горшков В.И. 70 лет истории производства ионообменных смол. // Сорбционные и хроматографические процессы. -2006. -Т.6.- Вып.1. - С.5-31.
5. Бекчанов Д.Ж., Сагдиев Н.Ж., Мухамедиев М.Г. Синтез и физико-химические свойства анионообменного сорбента на основе поливинилхлорида. // Universum: химия и биология. -2016. № 10 (28). С. 1-5.
6. D.J. Bekchanov, M.G. Mukhamediev "New anion exchange sorbent for industrial water treatment" 8th International Symposium "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems" St. Petersburg, June 2-6, 2014. P, 118.
7. Балакин В. М., Цилапоткина М.В., Теслер А.Г., Георгиевская М.И., Выдрин Т.С., Синтез и исследование пористой структуры новых азотфосфорсодержащих сетчатых полимеров на основе акрилатов. //Высокомолекуляр. соед. А, -1985, -т. 27, -№5, - С. 1035-1038.
8. Bekchanov D.J. , Mukhamediev M.G. , Sagdiev N.J. Study sorption of heavy metals nitrogen and phosphorus containing polyampholytes // American Journal of Polymer Sceans. -2016, № 6. (2). – P. 46-49.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛКРАХМАЛА

Сапаров Санжар Юсупбоевич

*аспирант, Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: world_707@mail.ru*

Махкамов Музаффар Абдулганпорович

*преподаватель, Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: muz_m77@mail.ru*

Холмунинов Абдулфатто

*преподаватель, Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент*

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM SALT CARBOXYMETHYL STARCH

Sanjar Saparov

*Graduate student, Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

Muzaffar Mahkamov

*Lecturer, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent*

Abdulfatto Kholmuminov

*Lecturer, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В работе путем химической модификацией кукурузного крахмала в твердой фазе синтезированы образцы натриевой соли карбоксиметилкрахмала (Na-КМК). Проведены рентгенографические исследования структуры синтезированных полимеров. Методом ротационной вискозиметрии исследованы реологические свойства водных растворов синтезированного Na-КМК. Установлено, что увеличение степени замещения Na-КМК приводит к уменьшению вязкости его растворов.

ABSTRACT

In this work, samples of sodium salt of carboxymethyl starch (Na-KMK) were synthesized by chemical modification of corn starch in the solid phase. X-ray studies of the structure of the synthesized polymers were carried out. The rheological properties of aqueous solutions of synthesized Na-KMK are investigated by rotational viscometry. It was found that an increase in the degree of substitution of Na-KMK leads to a decrease in the viscosity of its solutions.

Ключевые слова: крахмал, натриевая соль карбоксиметилкрахмала, степень замещения, рентгенограммы, раствор полимера, ротационная вискозиметрия, вязкость, напряжение сдвига.

Keywords: starch, sodium salt of carboxymethylstarch, degree of substitution, X-ray diffraction patterns, polymer solution, rotational viscometry, viscosity, shear stress.

Введение

Водорастворимые производные крахмала, а в особенности натриевая соль карбоксиметилкрахмала (Na-КМК), широко используются в различных отраслях производства. В частности, данный полимер в больших объемах применяется в качестве

компонента буровых растворов в нефтегазодобывающей промышленности, для флотационного обогащения горных пород в горно-химическом производстве, в качестве загустителя в бумажной и текстильной промышленности, в качестве стабилизатора водных растворов, суспензий и эмульсий и т.д. [1-3]. Как видно из приведенных примеров, Na-КМК

в основном используется в виде водных растворов, реологические свойства которых играют важную роль при разработке технологических процессов. Поэтому целью данной работы является изучение реологических свойств водных растворов Na-КМК с различными степенями замещения (СЗ) при помощи метода ротационной вискозиметрии.

Экспериментальная часть

Синтез Na-КМК осуществляли карбоксиметилированием кукурузного крахмала с натриевой солью монохлоруксусной кислоты (Na-MХУК) в присутствии NaOH твердофазным методом [4]. СЗ образцов Na-КМК определяли по методике [5] путем применения уравнений:

$$CЗ = \frac{162 \cdot n_{\text{COOH}}}{m_{\text{ds}} - 58 \cdot n_{\text{COOH}}};$$

$$m_{\text{ds}} = \frac{(1 - W_{\text{вода}})}{100} \cdot m_s;$$

$$n_{\text{COOH}} = (V_b - V) \cdot C_{\text{HCl}} \cdot 4;$$

где: 162 - молярная масса одной глюкозидной цепочки (в г/моль); n_{COOH} - количество COOH групп (в молях); m_{ds} - масса карбоксиметилированного образца (в г); 58 - число, в которое увеличивается молекулярная масса гликозидной цепочки при присоединении к ней одной карбоксиметильной группы; m_s - масса образца крахмала (в г), $W_{\text{вода}}$ (%) - содержание воды; V_b - объем HCl, израсходованного для титрования контрольного образца (в мл); V - объем HCl, израсходованного для титрования образца (в мл), C_{HCl} - концентрация HCl, использованного для титрования (в моль/л), 4 - число, обозначающее соотношение общего объема раствора (100 мл) и объема, взятого для титрования (25 мл).

Рентгеновские исследования образцов полимеров выполнялись на рентгеновском дифрактометре «Panalytical Empyrean» (Нидерланды), оснащенный Cu трубкой ($K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$). Измерения проводились при комнатной температуре в интервале углов 2θ , в диапазоне от 0° до 90° в режиме пошагового сканирования с шагом $0,013$ градуса и временем накопления сигнала в точке 5 с.

Реологические исследования проводились на ротационном вискозиметре Rheotest-2 типа RV (Германия) с использованием системы ячейки коаксиальных цилиндров S/S2 в широком диапазоне градиента скорости ($\dot{\gamma}$) и температуры (T) по методике [6].

Эффективную вязкость $\eta_{\text{эфф}}$ раствора рассчитывали по выражению: $\eta_{\text{эфф}} = \sigma' / \dot{\gamma} = z\alpha / \dot{\gamma}$,

где σ - напряжения сдвига, Па.с;

$z = 0,58$ - постоянная ячейки;

α - показание прибора, измеряемое при различных значениях $\dot{\gamma}$, с^{-1} .

Полученные результаты и их обсуждение

Синтез образцов Na-КМК проводили в специальном смесителе, оборудованном спаренными Z-образными лопастями, вращающимися в разные стороны вокруг горизонтальной оси и обеспечивающими высокое трение смеси. При смешивании компонентов в смеситель производили впрыскивание дозированного количества растворителя: воды, метилового, этилового или изопропилового спирта (не более 10–15 % от массы сухой смеси), что обеспечивало лучшее протекание реакции. Очистку Na-КМК от примесей проводили осаждением водного раствора полимера в этиловом спирте. Варьированием соотношения исходных компонентов, времени протекания реакции и вида использованного растворителя были получены образцы Na-КМК со степенями замещения от 0,10 до 0,95. При этом было обнаружено, что добавление малых количеств органических спиртов увеличивает СЗ образцов Na-КМК, из чего следует, что спирты оказывают каталитический эффект на реакцию карбоксиметилирования крахмала. Данный эффект увеличивается в ряду: этанол < метанол < изопропанол.

Как известно, реологическое поведение полимеров определяется множеством факторов, одним из которых является структура полимера. Поэтому в работе с помощью рентгенофазового анализа были изучены структуры образцов Na-КМК.

Рисунок 1. Дифрактограммы крахмала и образцов Na-КМК, имеющие различные значения СЗ

Как видно из рис. 1., в дифрактограмме нативного крахмала четко наблюдаются пики в областях 16, 19 и 24°, соответствующие кристаллическим участкам данного полимера. А в дифрактограммах образцов Na-КМК имеет место сглаживание данных пиков. При этом в дифрактограмме Na-КМК с $C3=0,95$ пики полностью отсутствуют, что свидетельствует об аморфной структуре данного полимера.

Реологические опыты проводили в диапазоне $\dot{\gamma} = 0,5 - 150 \text{ с}^{-1}$ путем генерирования сдвигового течения 10%-ных водных растворов Na-КМК при 25°C, 40°C и 55°C. На основе полученных данных были построены реограммы. Пример для раствора Na-КМК с $C3 = 0,73$ представлен на рис. 2.

Рисунок 2. Зависимость логарифма эффективной вязкости ($\ln \eta_{\text{эфф.}}$) от градиента скорости ($\dot{\gamma}$) для 10 %-ных водных растворов Na-КМК ($C3 = 0,73$) при различных температурах: 1 – 25 °C, 2 – 40 °C; 3 – 55 °C

Из рис. 2 видно, что кривые зависимости имеют вид, характерный для неньютоновских жидкостей. Такое поведение растворов обусловлено деформационным изменением конформации молекул Na-КМК в потоке. Смещение кривых в область малых значений вязкости свидетельствует об ослаблении межмолекулярных трений в сдвиговом потоке с повышением температуры.

Если провести экстраполяцию $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ в реограммах, то выполняется условие $\ln \eta_{\text{эфф.}} = \ln \eta$, откуда $\eta_{\text{эфф.}} = \eta$. При этом η характеризует вязкость раствора при отсутствии течения, т.е. коэффициента внутреннего трения, проявляющегося за счет тепловых движений составляющих жидкости. В таком случае параметр η может быть рассмотрен как «динамическая» вязкость раствора.

Значения параметра η были определены для 10 %-ных водных растворов образцов Na-КМК со $C3$ 0,25; 0,52 и 0,73. Сравнительные графики зависимости динамической вязкости растворов Na-КМК от температуры представлены на рис. 3.

Рисунок 3. Зависимости динамической вязкости 10 %-ных водных растворов образцов Na-КМК от температуры (T). 1, 2, 3 – $C3$ образцов Na-КМК, соответственно равные 0,25; 0,52 и 0,73

Как видно из рис. 3, во всех случаях вязкость растворов Na-КМК снижается с увеличением значения $C3$ макромолекул Na-КМК. Это обусловлено тем, что с увеличением $C3$ полимера уменьшаются межмолекулярные взаимодействия. Данное явление приводит к аморфизации структуры полимера, что подтверждается рентгеноструктурным анализом. При этом также возможно разрушение

спиралеобразной структуры макромолекул амилозы и амилопектина, входящих в состав крахмала. А уменьшение вязкости растворов с увеличением температуры можно объяснить повышением термодинамической гибкости макромолекул.

Таким образом, результаты, полученные при исследовании реологических свойств растворов Na-

КМК, показывают, что эти растворы проявляют неньютоновский характер течения в сдвиговом потоке, причем повышение СЗ полимера и температуры сопровождается уменьшением их вязкости.

Список литературы:

1. Кряжев В.Н, Романов В.В., Широков В.А. Последние достижения химии и технологии производных крахмала// Химия растительного сырья. -2010. -№1. -С.5-12.
2. Жушман А.И. Химическая модификация крахмала для технических целей// Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение: матер. 11-й междунар. научно-технич. конф. Владимир. -2007. -С.37-64.
3. Minaev K.M. and others. Synthesis of Carboxymethyl Starch for increasing drilling mud quality in drilling oil and gas wells// IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. -43. -2016. -P.1-7.
4. Махкамов М.А. Физико-химические свойства новых функциональных полимеров с карбоксильными группами: Автореф... дис. док. хим. наук. -Ташкент: НУУз, -2018. -62 с.
5. Stojanovic Z, Jeremic K, Jovanovic S, Lechnerb M.D. A Comparison of Some Methods for the Determination of the Degree of Substitution of Carboxymethyl Starch// Starch, -2005. -№57. -P.79–83.
6. Малкин А.Я. Основы реологии. – М.: Профессия. -2018. -С.336.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИАМИДА-6 НАПОЛНЕННЫХ ВЕРМИКУЛИТОМ**Тожиев Панжи Жовлиевич**

старший преподаватель, доктор философии по техническим наукам, (PhD)
Термезский государственный университет.
190111, Республика Узбекистан, г. Термез, ул. Баркамол авлод, 43.
E-mail: panjitojiev74@gmail.com

Дусанов Равшан Халилович

старший преподаватель, Термезский государственный университет.
190111, Республика Узбекистан, г. Термез, ул. Баркамол авлод, 43.

Тураев Хайит Худайназарович

доктор химических наук, профессор, Термезский государственный университет.
190111, Республика Узбекистан, г. Термез, ул. Баркамол авлод, 43.
E-mail: hhturaev@rambler.ru

Джалилов Абдулахат Туропович

академик, АН РУз,
директор ООО Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии.
111116, Республика Узбекистан, Ташкентская обл., Зангиотинский р-н, п/о Ибрат
E-mail: gup_tniixt@mail.ru

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYAMIDE-6 FILLED WITH VERMICULITE**Panji Tozhiev**

Senior Lecturer, Doctor of Philosophy of Technical Sciences, (PhD)
Termez State University,
the Republic of Uzbekistan, Termez

Ravshan Dusanov

Senior Lecturer, Termez State University,
the Republic of Uzbekistan, Termez

Hayit Turayev

Doctor of Chemistry, Professor, Termez State University,
the Republic of Uzbekistan, Termez

Abdulahat Jalilov

Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Sciences, Director of Tashkent Scientific Research Institute
of Chemical Technology,
the Republic of Uzbekistan, Tashkent Region, Zangiotinsky District, Ibrat

АННОТАЦИЯ

Показано, что введение в полиамид дисперсного вермикулита улучшает физико-механические свойства, так же повышаются показатели горючести разработанных полимерматричных композитов.

ABSTRACT

It is shown that the introduction of dispersed vermiculite into polyamide improves physical and mechanical properties, and also increases combustibility indicators of the developed polymer-matrix composites.

Ключевые слова: полимер, вермикулит, модуль упругости, ударная вязкость, показатель текучести.

Keywords: polymer; vermiculite; elastic modulus; impact viscosity; liquidity index.

Введение

Современная нанотехнология потребует новейших композиционных материалов, владеющих своим превосходством: прочность, теплостойкость и другие. К данному числу причисляются полимерные материалы, и в первую очередь высоконаполненные. [1]

Возможности употребления полимерных композиционных материалов очень широко, благодаря

многофункциональности полимеров и нанонаполнителей, неисчерпаемость варируемости составов композитов на их основе и методов их модифицирования [2].

При получении новых композиционных материалов важнейшей задачей является усовершенствование комплекса реологических и физико-механиче-

ских свойств материалов. При этом основной показатель свойств – сопротивление материала к разрушению. Большое значение прочности материалов специфично для систем с совершенной структурой, а реальное значение прочности намного меньше. Не имея возможности реализовать на практике прочность безупречных строений, научные ученые с прежних лет идут по пути усовершенствования свойств настоящих, доступных материалов. В большинстве случаев наряду с усилением прочности композитов назначают цель увеличения прочности, характеризующего твердость, увеличения теплостойкости, стойкости к удару, химической, бензостойкости, внешнего вида или размерной неизменности, а также, совершенствования изделий и т. д. [1;3]

В статье изучали физические и механические свойства высоконаполненных полиамидных композиций. Определены показатель текучести расплава с методами вискозиметрии, прочности при изгибе методами двухопорного изгиба и ударной вязкости по Шарпи [1;2;4].

А также определены физико-механические характеристики композиционных материалов на основе полиамида-6 (ПА-6) и дисперсного наполнителя вермикулита [3;4;5].

Оценка реологических свойств наполненных композитов показала, что оптимальными являются композиции, содержащие: 30 масс.ч. вермикулита.

Экспериментальная часть

В данной работе применили в качестве полимерной матрицы полиамид-6 (ПА-6).

ПТР (предел текучести расплава) определяли в соответствии с ГОСТ 11645-73 при нагрузке 2,16 кг и температурах 483 и 503 К для полиамида-6.

Для определения ПТР применили вискозиметр марки ИИРТ-М с длиной и диаметром капилляра 8 и 2,09 миллиметров соответственно.

Прочность композитов на изгиб определяли в соответствии с ГОСТ 6806-73 методом двухопорного изгиба, а ударная вязкость материала по Шарпи (УВШ) определяли в соответствии с ГОСТ 4647-80.

Напряжение и относительное удлинение образца, соответствующее его разрыву определяли по ГОСТ 14236-81. [1;4;5]

Результаты и их обсуждение

В данной статье изучали влияние на свойства ПА-6 дисперсного вермикулита. В качестве наполнителя использовали дисперсный вермикулит, который вводили в композиты в количествах от 10 до 30 мас. %.

Для повышения адгезии между полимером и наполнителем применили тетраэтиламмония стеарат (ТЭАС) и низкомолекулярный малеинизированный полиэтилен (ПЭМА). [1;3;4]

В таблице 1 представлено, изменение показателя текучести расплава (ПТР) композиций на основе ПА-6 в зависимости от концентрации модификатора тетраэтиламмония стеарата (ТЭАС).

Как видно из таблицы 1, введение ПЭМА и 1,0 мас. % ТЭАС в большей степени воздействует на понижение ПТР композиций.

Таблица 1.

Изменение показателя текучести расплава композиций на основе ПА-6 в зависимости от концентрации модификатора (ТЭАС)

Состав композиции \ ПТР	Количество модификатора в составе композиций на масс.ч наполнителя (мас.%) ТЭАС				
	0	0,5	1,0	1,5	2,0
ПА-6/ВК	16,6	16,3	16,0	15,6	15,0
ПА-6/ПЭМА/ВК	16,8	16,6	16,5	15,8	15,5

Так же, изучено физико-механические свойства композита модифицированного ПА-6 при введении вермикулита.

В таблице 2 изображено: композиции с ПА-6/ПЭМА/ТЭАС/ВК имеют наилучшие физико-механические свойства в сравнение с композициями ПА-6/ВК и ПА-6/ТЭАС/ВК.

Таблица 2.

Физико-механические свойства композиций ПА-6 с наполнителями

Композиции	Ударная вязкость, кДж/м ²	Модуль упругости при изгибе, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Усадка, %
ПА-6	5,0	2660	65	110	2,5
ПА-6/ВК	4,6	2940	76	74	2,0
ПА-6/ТЭАС/ВК	6,0	3120	78	70	1,8
ПА-6/ПЭМА/ТЭАС/ВК	6,8	3150	84	55	1,5

примечание: в композиции концентрация модификатора ТЭАС 1,0 мас.% на масс.ч. наполнителя

Введение модификатора, увеличивает ударную вязкость ПА-6 с вермикулитом в сравнении с композициями без модификатора. При этом ударная вязкость увеличивается от 5,0 - для исходного ПА-6, до 6,0 и

6,8 кДж/м², для композиции ПА-6/ТЭАС/ВК и ПА-6/ПЭМА/ТЭАС/ВК.

С добавлением тетраэтиламмония стеарата, так же наблюдается эффект увеличения прочности при разрыве и прочности при изгибе композитов.

Обнаружено, что повышение механических свойств ПА-6 за счет улучшения распределения наночастиц в матрицах полимера, может быть достигнуто путём добавления модификатора в композиционные материалы.

Для выяснения за счет чего происходит улучшение свойств композита, были измерены ИК спектры образцов ПКМ. (рис.1). На ИК-спектре ПКМ в областях 2850-1470 см^{-1} имеются полосы поглощения, соответствующую наличие $-\text{CH}_2-$ групп. Так же, в областях 2987-2892 см^{-1} имеются соответствующие полосы поглощения группами $=\text{CH}-$ и $=\text{CH}_2-$.

Полосы поглощения соответствуют CH_2- группам в области 1457 см^{-1} , а в областях 2000 и 2800 см^{-1} , свидетельствуют о наличии $-\text{NH}$ групп.

В областях 1000–1100 см^{-1} интенсивная полоса поглощения свидетельствует о наличии групп $\text{Si}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{O}-$ группы - в областях 880-870 см^{-1} . [1;4;5]

Так же, на ИК-спектроскопии в областях 400-700 см^{-1} имеются узкие малоинтенсивные полосы, содержащие связи галогенодержущего соединения.

Рисунок 1. ИК спектр композиций ПА-6/ПЭМА/ТЭАС/ВК

В частности, полосу 35953 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям гидроксильных групп на поверхности.

Таким образом, можно предположить, что образующиеся на поверхности наполнителей полярные кислородсодержащие фрагменты могут участвовать в адсорбционном взаимодействии с полиамидной матрицей, что и может приводить к улучшению некоторых свойств нанокомпозитов на основе ПА-6. Так как тетраэтиламмоний стеарат и полиамид не имеют поглощения в ИК области выше 3100 см^{-1} , то полосы в этой области, фиксируемые в ИК спектрах композитов, относятся к поглощению гидроксильных групп слоистых нанонаполнителей. При этом частота их поглощения увеличивается, что подтверждает разрушение водородных связей, возможных при взаимодействии групп на поверхности и является, по всей видимости, следствием равномерного

распределения нанонаполнителя по объему образца без видимой агломерации. [1;3;4]

Так же, некоторые авторы предполагают возможность адсорбционного взаимодействия наночастиц с полимером, что объясняет эффект упрочнения и повышения жесткости нанокомпозитов по сопоставлению с исходным полимером. Слоистые силикаты могут служить зародышами кристаллизации в полиамиде и способствуют формированию мелкосферолитной структуры, которая главным образом сказывается на усовершенствовании прочностных характеристик. [3;4;5]

ВЫВОДЫ. Обоснована возможность применения дисперсного вермикулита в качестве наполнителей для полиамидной матрицы.

При этом выявлено, что степень эксфолиации слоистого алюмосиликата также зависит от продолжительности смешения компонентов и вязкости расплава смеси.

Список литературы:

1. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с..
2. Тожиев П.Ж., Нормуродов Б.А., Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Нуркулов Ф. Н. Изучение физико-механических свойств высоконаполненных полиэтиленовых композиций / Universum: химическая технология: электрон. науч. журнал. -2018. -№2 (47). -С.62-65

3. Ней Зо Лин. Технологические и эксплуатационные свойства наномодифицированного полиэтилена // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук Москва 2017г.
4. Н.С. Герасимова Полимерные и композиционные материалы Учебное пособие по дисциплине «материаловедение» Калуга 2019 г.
5. Колосова А.С. и др. Современные полимерные композиционные материалы и их применение // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2018. – № 5 (часть 1) – С. 245-256

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ФОСФОР, АЗОТ И СЕРУ, ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ
СТАБИЛЬНОСТИ РАЗДВИЖНОЙ МАСЛА**

Холбоева Азиза Ихитияровна

*докторант Термезского государственного университета,
Республика Узбекистан г. Термез*

E-mail: xolboevaa@tersu.uz

Тураев Хайит Худайназарович

*д-р химических наук, профессор, Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез*

Нуркулов Файзулла Нурмунинович

*д-р техн. наук, Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Республика Узбекистан, Ташкентская обл., Зангиотинский р-н, п/о Ибрат*

**OBTAINING AND RESEARCH OF POLYSULFIDE OLIGOMERS CONTAINING
PHOSPHORUS, NITROGEN AND SULFUR, TO INCREASE THE PHYSICO-CHEMICAL
STABILITY OF EXTENDABLE OIL**

Aziza Ik. Holboeva

*doctoral student of Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez*

Hayit Kh. Turaev

*Doctor of Chemical Sciences, Professor, Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez*

Faizulla N. Nurkulov

*Doctor of Technical Science, Doctor Technical Science, Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent Region, Zangiotsinsky District, Ibrat*

АННОТАЦИЯ

С помощью физико-химического анализа изучено образование полисульфидных олигомеров, содержащих фосфор, азот и серу, а также их структура и состав. По результатам представленного исследования установлено, что полученные олигомеры устойчивы к высоким температурам и другим воздействиям.

ABSTRACT

The production of polysulfide oligomers containing phosphorus, nitrogen and sulfur, as well as their structure and composition were studied by physicochemical analysis. Based on the results of the presented study, the obtained oligomers were found to be resistant to high temperatures and other influences.

Ключевые слова: полисульфидные олигомеры, содержащие фосфор, азот и серу, термическая стабильность, температура, модификация.

Keywords: polysulfide oligomers containing phosphorus, nitrogen and sulfur, thermal stability, temperature, modification.

Введение. Сегодня растет спрос на серу как на важнейшее перспективное сырье для развития мировой химической промышленности [1; 2].

Ценные продукты на основе серы можно использовать практически во всех сферах жизни человека. Например, фармацевтические препараты, инсектициды и гербициды, добавки к корму для животных,

красители, ингибиторы коррозии, смазочные материалы, меркаптаны в переработке природного газа, сорбенты, ускорители вулканизации резины, композиционные материалы, сырье для химической промышленности и научные исследования показали, что ката может достичь рентабельности в результате применения в строительстве и дорожном строительстве.

Поэтому спрос на серу сегодня растет из года в год [3; 4].

Это определит новое научное и практическое развитие углубленного изучения серы и ее органических соединений в мировой практике, а также откроет возможности для разработки и применения новых широкомасштабных методов. [5].

Синтезированные нами органические модификаторы групп азота, серы и фосфора стабилизируют физико-механические свойства и свойства различных раздвижных масел, то есть высокие уровни температуры, давления, окисления и коррозии.

Для раздвижных масел на сегодняшний день актуальной задачей является производство композитов

модификаторов группы азота, фосфора и серы с высокой эффективностью, экологически чистых и экономичных.

В настоящее время в отечественной и мировой практике для создания полифункциональных свойств к раздвижным маслам применяют органические модификаторы групп азота, серы и фосфора. Синтезированы органические модификаторы групп серы, фосфора и азота, изучены механизмы синергетического действия, физико-химические свойства, плотность в результате их модификации раздвижными маслами.

Экспериментальная часть. Данные о физико-химических свойствах органических модифицирующих добавок азотной, серной и фосфорной групп приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Физико-химические свойства органических модификаторов групп азота, серы и фосфора

Индикаторы	Органические модификаторы группы азота, серы и фосфора
Плотность, г / см ³ ГОСТ 15139-69.	1,03
Кислотность раствора pH	7,0-7,5
Пхв	0,064
Растворимость	Моторные масла
Внешний вид и цвет	Коричневое темное текучее вещество

В ИК-спектрах органических модификаторов групп азота, серы и фосфора (рис. 1) линии поглощения обычно находятся в области ($-\text{CONH}^2$) 1650 см^{-1} . В области $3300\text{--}3440 \text{ см}^{-1}$ наличие вторичных ($-\text{CONHR}$) диапазонов поглощения и в диапазоне $1000\text{--}1250 \text{ см}^{-1}$ ($\text{P}=\text{O}$) и ($-\text{P}-\text{O}-\text{C}$) групп фосфора наблюдается в широком интенсивном состоянии. В диапазоне $800\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ и $500\text{--}550 \text{ см}^{-1}$ можно

наблюдать для этих модификаторов характерно наличие линий поглощения углерода и серы в области, соответствующей группам ($-\text{SS}-$) и ($-\text{CS}-$).

ИК-спектр показывает, что полосы поглощения, подтверждающие присутствие групп $-\text{CH}_2-$, содержат полосы поглощения, соответствующие углероду и водороду, в области 1340 см^{-1} .

Рисунок 1. ИК-спектр органических модификаторов групп азота, серы и фосфора

Мы синтезировали новые многофункциональные полисульфидные олигомеры и исследовали области

применения полисульфидных олигомеров, изучая влияние на них температуры.

Кривые ДТА и ТГА полученных полисульфидных олигомеров существенно не отличались от литературных. В основном были проанализированы общие характеристические свойства исследованных полисульфидных олигомеров. Получаемые полисульфидные олигомеры имеют немного более высокую температуру плавления, чем эти типы олигомеров. Кривые ДТА также имеют ряд эндотермических и экзотермических пиков, указывающих на то, что во время нагревания образцов происходят различные химические изменения.

Дериватограмма образца полисульфидных олигомеров, содержащих фосфор, азот и серу, показала два эндотермических эффекта при 125 и 272 °С и четыре экзотермических эффекта при 343, 451, 612 и 720 °С соответственно.

Результаты и их обсуждение. Кинетика потери массы в зависимости от температуры полисульфидных олигомеров, содержащих фосфор, азот и серу,

показана на рисунке 2. Как видно из рисунка, потеря массы в рассматриваемом диапазоне температур связана с различными процессами: окислением полимера, разложением с выделением летучих веществ и другими. Потеря массы с повышением температуры на кривой ТГА связана с экзотермическим эффектом на полисульфидные олигомеры, содержащие фосфор, азот и серу.

Скорость потери веса определяли по графическим отличиям кривой ТГА.

Результаты исследования температурной зависимости потери массы полисульфидных олигомеров, содержащих фосфор, азот и серу, приведены в таблице 2. Полученные данные свидетельствуют о прямом окислении олигомера с относительно низкой v_m на ранних стадиях процесса.

Рисунок 2. Кинетика потери массы полисульфидных олигомеров, содержащих фосфор, азот и серу

Таблица 2.

Влияние температуры на потерю массы олигомеров полисульфидов, содержащих фосфор, азот и серу

Температурный диапазон, К	Потери массы, мг	Средняя скорость потери массы, мг / мин $v_m = \Delta m / \Delta \tau$
525-633	17	1,52
633-788	70	5,28
788-955	13,7	1,054
955-1036	5,48	0,47

В таблице 3 приведены значения энергии активации образцов.

Таблица 3.

Результаты термо-окислительного анализа олигомеров полисульфидов, содержащих фосфор, азот и серу

Например	*n	*E _a , кДж / моль	потеря массы 550 К, %
полисульфидные олигомеры, содержащие фосфор, азот и серу	0,13	1296	29

*n - порядок реакция; *E_a – энергия активации

Таким образом, физико-химические свойства полученных фосфорных, азотных и серосодержащих полисульфидных олигомеров были изучены путем воздействия температуры.

Выводы. Можно предположить, что пространственная структура олигомеров полисульфидов, со-

держащих фосфор, азот и серу, взаимосвязана. Из полученных данных можно сделать вывод, что полисульфидные олигомеры, содержащие фосфор, азот и серу, позволяют повысить устойчивость моторных масел к химическому воздействию.

Список литературы:

1. Золотов В.А., Паренаго О.П., Бартко Р.В., Кузьмина Г.Н., Золотов А.В. Новая полифункциональная композиция присадок на основе гетероорганических соединений к маслам с улучшенными экологическими характеристиками // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2011. №3. С.16-20.
2. Кунакова Р.В., Ахметова В.Р. Металлокомплексный катализ и мультикомпонентные реакции в химии органических соединений серы. Уфа: Гилем, 2015. 248 с.
3. Корнеева Л.А., Неделькин В.И., Зачернюк Б.А. Реакция электрофильного сульфидирования в синтезе полиариленсульфидов на основе элементной серы // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2015. N 7-8 (4). P 51-55.
4. Кириченко Г.Н., Ханов В.Х., Ибрагимов А.Г., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А. Синтез новых полифункциональных присадок к смазочным маслам // Баш. хим. журнал.- 2003.- Т. 9, № 4.- С. 30-32.
5. Ханов В.Х., Ибрагимов А.Г., Кириченко Г.Н., Глазунова В.И. Кириченко В.Ю, Пташко О.А., Ахметов А.Ф. Антиокислительные присадки к смазочным маслам на основе новых производных дитиофосфатов цинка и аминометилированных триазолов//Баш. хим. журнал.-2003. - Т.9, №4.- С. 33-34.

СИНТЕЗ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ БИОМАТЕРИАЛОВ КРАХМАЛА И НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Холназаров Баходир Азамович

*д-р философии (PhD) по техническим наукам, Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: Baxodir.Xolnazarov@rambler.ru*

Тураев Хайит Худайназарович

*д-р хим. наук, проф., Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: hhturaev@rambler.ru*

Назаров Юсуфжон Эшқобилович

*преподаватель, Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез*

SYNTHESIS OF HYDROGELS BASED ON STARCH BIOMATERIALS AND SODIUM-CARBOXYMETHYLCELLULOSE

Bakhodir Kholnazarov

*Senior researcher, Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez*

Hayit Turaev

*Doctor of Chemical Sciences, Professor, Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez*

Yusufjon Nazarov

*Teacher Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez*

АННОТАЦИЯ

Этот полимерный материал демонстрирует значительную долю способности набухать и удерживать воду в его структуре, но не растворяться в воде. Эти гидрогели обладают высокой абсорбирующей способностью и могут содержать более 90 % воды. Гидрогели также имеют степень гибкости, очень похожую на гибкость натуральных тканей, из-за значительного содержания в них воды. В качестве основного материала использовали натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы, которая является биоматериалом для приготовления гидрогеля с оптимальным сшиванием.

ABSTRACT

This polymer material demonstrates a significant proportion of the ability to swell and retain water in its structure, but does not dissolve in water. These hydrogels are highly absorbent and can contain over 90% water. Hydrogels also have a degree of flexibility very similar to that of natural tissues due to their significant water content. The sodium salt of carboxymethyl cellulose was used as the main material, which is a biomaterial for the preparation of a hydrogel with optimal crosslinking.

Ключевые слова: крахмал, гидрогель, лимонная кислота, натрий-карбоксиметилцеллюлоза, связующий реагент, раствор сополимеризации.

Keywords: starch, hydrogel, citric acid, sodium-carboxymethylcellulose, crosslinking, copolymerization solution.

Введение

Целлюлоза – это вид самого распространенного в мире возобновляемого материала. Она нерастворима в воде, что делает ее пригодной для образования гидрогеля. Введение различных заместителей в целлю-

лозную структуру уменьшает число сильных водородных связей между гидроксильными группами, поэтому растворимость в воде может быть достигнута относительно легко. Общими группами являются алкильные, гидроксильные и карбоксиметильные

функциональные группы, используемые для модификации целлюлозы [5]. Для целей гелеобразования карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) находится в основном материале, но значительное количество исследовательских работ в литературе доказывает, что доступно и для других производных целлюлозы. Гидрогели на основе карбоксиметилцеллюлозы получают из водных растворов с несколькими методами сшивки. Обычно используются сшивающие агенты, такие как поликарбоновые кислоты, эпихлоргидрин и N,N'-метиленабисакриламид (МБА), но гелеобразование также может быть достигнуто с помощью поливалентных катионов, таких как Fe^{3+} [4]. Для иницирования реакции сшивания в чистой КМЦ высокоэнергетического часто применяются электронно-лучевое облучение и гамма-излучение [3]. Большим преимуществом облучения является то, что образование геля происходит даже без сшивающих агентов. Наличие сшивающих агентов значительно улучшает процесс гелеобразования, что приводит к лучшему гелеобразованию и более мягким необходимым условиям синтеза. На процесс гелеобразования влияют несколько параметров, таких как химическая структура и молекулярная масса полимера, концентрация растворенного вещества, поглощенная доза и атмосфера [2]. Крахмал также является очень дешевым возобновляемым ресурсом, который в основном используется в качестве сополимера в гидрогелях на основе синтетических полимеров. Гомогенную структуру крахмала получают крахмалом, предварительно желатинизированным термической обработкой перед сополимеризацией [1]. Сшивание гидрогелей может быть достигнуто с помощью системы инициатора или облучения высокой энергией, которое дает сшивание свободных радикалов и имеет очень высокие способности к набуханию. На свойства гидрогелей влияют источник крахмала и различное соотношение амилопектина / амилозы. Гидрогели на основе крахмала в сочетании с другими возобновляемыми материалами, такими как гидрогели крахмала / хитозана, имеют плохое поглощение воды. Карбоксиметилцеллюлоза в основном применяется в сополимерах с другими производными целлюлозы и смешивается с другими недорогими возобновляемыми материалами. Целлюлоза и ее водорастворимые производные использовались главным образом для приготовления различных композиционных пленок с желатинизированным крахмалом. Гидрогели были синтезированы с карбоксиметилкрахмалом и карбоксиметилцеллюлозой в присутствии МБА сшивателя. Це-

лю данной работы является получение чистых сшитых гидрогелей КМЦ и КМЦ / крахмала с улучшенными сверхабсорбентными свойствами по сравнению с чистыми гелями на основе КМЦ. Смесь крахмала / КМЦ готовится путем взятия крахмала и КМЦ в различном соотношении. Лимонная кислота используется в качестве катализатора. Были изучены эффект крахмала, содержание свойств геля при различных условиях синтеза.

Материалы и методы

Водный раствор СМСNa при 20 °C, pH раствора 2 %-ного – 6,0–8,0), лимонная кислота (Merck Life Science Pvt Ltd) компании Nice Chemical Pvt Ltd. Кукурузный крахмал (25 % амилозы и 75 % амилопектина) производства Golden Corn Ташкентского крахмалопаточного завода. ИК-спектроскопия (Merck KgaA, Дармштадт, Германия); ДСК марки Netzsch Simultaneous Analyzer STA 409 PG (Германия); электронный микроскоп фирмы Jeol Interactive Corporation, Japan JSM-6460LA.

Подготовка сшитого КМЦ

Соответствующее количество раствора КМЦ перемешивали в течение 1 часа при 70 °C. 1 %-ный раствор лимонной кислоты добавляли в качестве сшивающего агента и оставляли перемешиваться в течение еще 30 минут. Затем раствор высушивали при 70 °C до образования пленки. Пленку измельчали блендером, а затем измельчали в порошок с помощью ступки и пестика.

Приготовление сшитой смеси крахмал / КМЦ

Смесь сшитого крахмала / КМЦ готовят следующим образом. Соответствующее количество крахмала растворяют в дистиллированной воде (ДВ) на водяной бане 80 °C в течение 30 минут. Высушенная пленка из сшитой КМЦ была измельчена и растворена в ДВ. С использованием магнитной горячей пластины желатинизированный крахмал (этап 1) смешивают с раствором, полученным на этапе 2, в течение 30 минут при 70 °C. Полученную пасту сушили в течение ночи при 90 °C, измельчали и испытывали. Смесь крахмал / КМЦ готовили путем смешивания 50 % крахмала и 50 % КМЦ, сшитых с 1 %-ной лимонной кислотой. Различные соотношения смеси крахмал / КМЦ получали смешением крахмала и КМЦ в различных соотношениях, и их свойства были изучены. Затем смешивали 75 % крахмала и 25 % КМЦ. Наконец, 25 % крахмала и 75 % КМЦ смешивали и изучали их свойства. Исследовано влияние содержания крахмала на свойства геля при различных условиях синтеза.

Таблица 1.

Физические свойства гидрогелей

№	Содержание	Толщина (мм)	Плотность (г/см ³)
4	Крахмал / КМЦ (50/50)	0,045	0,014
5	Крахмал / КМЦ (25/75)	0,0415	0,019
6	Крахмал / КМЦ (75/25)	0,0325	0,032

На рисунке 1 показано водопоглощение при изменении сшивающих агентов. Результаты показывают, что этот гидрогель относится к суперабсорбентным гидрогелям, поскольку он поглощает более

чем в 120 раз его первоначальный вес. Более высокое поглощение воды показано КМЦ 1 %-ной лимонной кислотой в качестве сшивающего агента по сравне-

нию с 1,5 %-ной и 2 %-ной. Лимонная кислота используется в качестве сшивающего агента. Когда количество сшивающего агента увеличивается, становится совершенно ясно, что потребление воды уменьшается, что является общей тенденцией сверхпоглощающих гидрогелей. Исследовано водопоглощение

гидрогелей смеси крахмал / КМЦ, сшитых лимонной кислотой, в различных соотношениях. Значения водопоглощения этих гидрогелей показаны на фигуре 2. Понятно, что соотношение крахмала и КМЦ 50/50 давало максимальное водопоглощение. Все гидрогели имеют характеристики суперсорбента, поскольку водопоглощение очень высокое.

Рисунок 1. Поглощение воды гидрогелем на основе крахмала и карбоксиметилцеллюлозы, массовое соотношение крахмала и карбоксиметилцеллюлозы и зависимость концентрации от связующего

На рисунке 2 показана термограмма ТГА гидрогеля крахмал / КМЦ. Образец показывает небольшую (–11,07 %) потерю массы для первой стадии разложе-

ния и потерю массы (8,28 %) для второй стадии. Разложение максимально при 350 °С. Все летучие и легко разлагаемые органические материалы удаляются при этой температуре.

Рисунок 2. Термогравиметрический анализ гидрогеля крахмал / КМЦ

Исследовали смесь ИК КМЦ / крахмал (50/50), сшитую с лимонной кислотой. На рисунке 3 показаны спектры ИК для сшитой смеси крахмал / КМЦ. Рисунок доказывает, что выборка представляет собой КМЦ, поскольку она имеет подтвержденную область для полос КМЦ. Марио и др. обнаружили, что карбоксильные группы и их соли появляются при волновых числах 1716,65 cm^{-1} и 1411,89 cm^{-1} соответственно. Сильная полоса поглощения при 1605 cm^{-1} подтверждает наличие группы $\text{C}=\text{O}$ в КМЦ, где поглощение зон, связанных связью $\text{C}=\text{O}$, обычно очень

сильное из-за большого изменения диполя, происходящего в этой модели. Слабые полосы около 759,95 cm^{-1} связаны с растяжением и деформацией кольца $\alpha\text{-D-(1-4)}$ и $\alpha\text{-D-(1-6)}$ связей соответственно. Полоса около 1330,88 cm^{-1} предназначена для изгибных колебаний OH . Широкий благодаря частоте растяжения группы – OH спектр крахмала показывает $\text{C}-\text{C}$, растягивающийся при 759,95 cm^{-1} , колебания $\alpha\text{-1,4}$, гликозидную связь ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) при 931,62 cm^{-1} , первичный спирт – растяжение CH_2OH мода при 1076,28 cm^{-1} , изгиб $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ при 1014,56 cm^{-1} , $\text{C}-\text{O}$ растяжение при

1149,57 см^{-1} , изгиб CH_2 при 1411,89 см^{-1} , вода адсорбируется в аморфных областях крахмала при 1593,20 см^{-1} , О-Н растягивается при 3217,27 см^{-1} .

Рисунок 3. ИК-спектр гидрогеля на основе Na-КМЦ / крахмал (50/50), сшитой с лимонной кислотой

Выводы

Частичная замена КМЦ на крахмал улучшила левую фракцию, при этом также наблюдалось небольшое увеличение водопоглощения. Однако очень высокое содержание крахмала отрицательно сказалось на гелеобразовании, что привело к уменьшению гелевой фракции. Наилучшие свойства показали гидрогели, содержащие 50 % крахмала. Гранулы и фрагменты крахмала были диспергированы в матрице

КМЦ. Набухание гелей КМЦ / крахмал показало высокую чувствительность к ионной силе в воде из-за компонента КМЦ. Однако смешанные гели менее чувствительны к ионной силе, чем чистые гели КМЦ. Введение крахмала в системы карбоксиметилцеллюлозы привело к улучшенным свойствам. Такие гели показали более высокое водопоглощение, особенно в среде с высокой концентрацией электролита.

Список литературы:

1. Синтез суперабсорбентного гидрогеля на основе крахмала, акриловой кислоты и монтмориллонита / Б.А. Холназаров, Х.Х. Тўраев, Ш.Д. Ширинов, А.Т. Джалилов // *Universum: технические науки*. – М., 2019. – № 8/65. – С. 11–16.
2. Kholnazeov B.A., Turaev Kh.Kh., Dzhalilov A.T. Synthesis of starch, acrylamide, acrylic acid and montmorillonite-based superabsorbent polymer composite // *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*. – 2019. – № 5–6. – P. 69–73.
3. Kizil R., Irudayaraj J., Seetharaman K. Characterization of Irradiated Starches by Using FTRaman and FTIR Spectroscopy. – 2011.
4. Synthesis and characterization of novel carboxymethyl cellulose Hydrogels and carboxymethylcellulose-hydrogel ZnO-nanocomposites / M. Hashem, S. Sharaf, M.M. Abd El-Hady, A. Hebeish // *Carbohydrate Polymers*. – 2013. – № 95. – P. 421–427.
5. Synthesis and characterization of sodium carboxymethyl cellulose from pod husk of Cacao (*Theobroma cacao* L.) / G.S. Hutomo, D.W. Marseno, S. Anggrahini, Supriyanto // *African Journal of Food Science*. – 2012. – Vol. 6 (6). – P. 180–185.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛОВ ПЛАТО УСТЮРТ*Туремуратов Шарибай Наурызбаевич*

главный ученый секретарь, д-р хим. наук, Каракалпакский научно-исследовательский институт
естественных наук Каракалпакского отделения Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Нукус
E-mail: tsharibay@mail.ru

Нажимова Нурсулю Базарбаевна

свободный соискатель, Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук
Каракалпакского отделения Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Нукус

CHEMICAL AND PHYSICO-CHEMICAL CHARACTER
OF CARBONIC MINERALS AT USTYURT*Sharibay Turemuratov*

Chief Scientific Secretary Karakalpak Research Institute of natural sciences Karakalpak Branch
of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Nukus

Nursuliu Najimova

Free applicant Karakalpak Research Institute of natural sciences Karakalpak Branch
of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Nukus

АННОТАЦИЯ

Исследованы минералогические, физико-химические и физико-механические свойства карбонатных минералов Устюртского месторождения. Показано, что породы состоят в основном из известковых и мергелистых минералов на основе карбоната кальция CaCO_3 . Карбонатные породы представлены в виде мелоподобных загипсованных мергелей и буровато-серых аргонотенно-детритовых известняков.

ABSTRACT

Have been analyzed mineralogical, physico-chemical, and physico-mechanical character of carbonic minerals having Ustyurt origin. Have been proved that the minerals consist mainly of lime and marl minerals based on carbon calcium CaCO_3 . Carbonic minerals looked as chalk-like gypsum marl and dark gray argon detritus limestone's.

Ключевые слова: карбонат, минерал, известняк, мрамор, мел, глина, мергель, порода, Устюрт.

Keywords: carbonate, mineral, limestone, marble, chalk, clay, marl, rock, Ustyurt.

Введение. Карбонатные минералы широко распространены в Каракалпакстане, выявлены 37 месторождений известняка, мрамора, мергеля и мела.

Известняк (главным образом углекислая известь) – порода органического или химического происхождения. Образуется из раковин моллюсков, оболочек инфузорий, из материала коралловых полипов. Мрамор (кристаллический известняк) – продукт перекристаллизации разнообразных известняков под влиянием высокой температуры и большого давления. Мергель относится к известковым породам. Главные

составные части – известняк с примесью глины и небольшого количества песка. Мел – мягкая рыхлая горная порода, легко рассыпающаяся на мелкие куски [1].

Объект и методы исследований. Объектом исследований являются карбонатные минералы плато Устюрт. Месторождения Устюртских известняков, по данным геологов, представлены крепкими мелкозернистыми и ракушечными известняками белого, светлого, темно-серого и местами розового и голубоватого цвета. Покрывающими породами являются серо-зеленые и желтоватые глины, желтые песчанки,

песчано-глинистые отложения и щебенистые наносы, мощность пород – 0,5 м.

Карбонатно-глинистые породы, названные геологами мергелями, распространены на территории плато Устюрт довольно широко.

Мергели – это осадочные глино-карбонатные горные породы, включающие карбонатную (кальцит, доломит) и глинистую (каолинит, монтмориллонит, гидрослюда) части с примесями кварца, полевых шпатов и т.д. В зависимости от соотношения карбонатных и глинистых компонентов возможен непрерывный ряд: известняк мергелистый – 90–95 % CaCO_3 , известковый мергель – 75–90 % CaCO_3 , натуральный мергель – 40–75 % CaCO_3 и глинистый мергель – 20–40 % CaCO_3 [4]. Мергелистый известняк в основном используется для производства низкосортной извести, известковый мергель – для производства гидравлической извести и ИБВ, натуральный мергель является ценным материалом в производстве портландцемента [3].

В работе использованы рентгенофазовые, минералогические, структурно-механические, ДТА термографические, химические и другие методы исследования. Съемка рентгенограмм была произведена на дифрактометре ДРОН-05. ДТА осуществлен на Q-Дериватографе системы Ф. Паулик, Н. Паулик и Л. Эрдейя.

Полученные результаты и их обсуждение. Исследование физико-химических и физико-механических свойств карбонатных минералов Устюртского месторождения показывает, что породы состоят в основном из известковых и мергелистых минералов на основе карбоната кальция CaCO_3 . Карбонатные породы представлены мелоподобными загипсованными мергелями и буровато-серыми аргоногенно-детритусовыми известняками.

Вопрос использования карбонатно-глинистых пород плато Устюрт для нужд производства строительных материалов и строительства практически еще не решен. Геологоразведочные работы, выявившие характер залегания, структуру и химический состав пород, определили возможность использования

карбонатно-глинистых отложений плато Устюрт для производства вяжущих материалов. Отмечено значительное разнообразие химико-минералогического состава, простираения и мощности залегания пород различных месторождений.

Для практического использования принято несколько систем классификации. Нами использована технологическая классификация Кинда – Огорокова как наиболее приемлемая для систематизации карбонатно-глинистых пород плато Устюрт. Геологическим управлением определены выход и обнажение карбонатно-глинистых пород плато Устюрт. Установление их места в тройной диаграмме известково-глинисто-магнезиальных пород позволяет судить о возможности технологического использования пород [2].

По классификации тройной диаграммы Кинда – Огорокова в плато Устюрт преобладают магнезиальные мергели, магнезиально-глинистые и глинистые мергели. Менее распространены магнезиально-известковая глина, известковая глина, мергель и магнезиально-известковый мергель.

По классификации Кинда – Огорокова породы, относящиеся к известнякам, магнезиальным известнякам, известковым доломитам и доломитам, пригодны для производства воздушной извести. В частности, известковый мергель, магнезиально-глинистый известняк, магнезиально-известковый мергель, глинисто-известковый доломит и глинистый доломит могут быть использованы для производства гидравлической извести, а мергель и магнезиальный мергель – для получения романцемента.

Экспериментальными исследованиями, выполненными в лабораторных условиях, подтверждается возможность пользования классификации Кинда – Огорокова для предварительной оценки карбонатно-глинистых пород плато Устюрт.

Исследованы 8 проб пяти месторождений, результаты исследований и классификация пород даны в тройной диаграмме $\text{CaO} - \text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ на основании данных валового химического анализа.

Таблица 1.

Химический состав карбонатных минералов, %

Месторождение минералов	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	п.п.п	Σ
Устюрт 1	13,93	7,28	3,62	26,9	2,5	0,1	0,1	0,08	42,27	96,78
Устюрт 2	20,5	4,45	0,87	32,2	2,8	Сле.	0,95	0,62	37,47	99,86
Устюрт 3	8,91	3,96	1,17	34,4	2,9	3,10	0,94	0,49	44,11	99,98
Устюрт 4	9,73	3,78	1,00	36,5	3,5	0,21	0,92	0,50	43,47	99,61
Устюрт 5	7,68	5,81	1,10	46,5	2,1	3,70	0,80	0,73	31,55	99,97
Устюрт 6	7,43	2,70	1,04	36,3	3,4	Сле.	0,97	0,58	44,83	97,25
Устюрт 7	1,34	0,85	0,15	48,98	1,3	0,41	Сле.	Сле.	46,0	99,95
Устюрт 8	13,68	3,60	1,70	25,41	15,77	0,45	Сле.	Сле.	39,10	99,71

Данные табл. 1 свидетельствуют о значительном присутствии гипса в пробах № 3 и 5 Устюртского месторождения, что, безусловно, сказалось на технологических свойствах этого сырья. Положение других

проб Устюртского месторождения в тройной диаграмме известково-глинисто-магнезиальных пород также несколько смещено в сторону CaO .

Действительное положение проб сырья, содержащего гипс, фактически должно быть смещено в

сторону более высокого содержания глинистых и магниезиальных составляющих. Чтобы определить место породы на диаграмме в соответствии с количеством карбонатных и глинистых составляющих, содержание СаО в породе должно быть уменьшено на количество, связанное в гипсе.

Наличие в природе карбонатно-глинистого сырья со значительным содержанием гипса обуславливает целесообразность разработки четырехчленной классификации, полнее учитывающей технологические свойства классифицируемых пород. В настоящее время вполне возможна и целесообразна оценка карбонатно-глинистых пород плато Устюрт на основании классификации Кинда – Окорокова. Содержание гипса в породах может быть учтено расчетом. Влияние гипса на технологические свойства сырья и качество вяжущего материала может быть определено на основании известных по этому вопросу данных.

Химико-минералогический состав Устюртских карбонатно-глинистых пород разведанных месторождений представляет собой смесь карбонатов кальция и магния, соединений кремнезема и глинозема (в виде глинистых частиц), некоторого количества сульфата кальция в виде гипса, небольшого количества растворимых солей серной и соляной кис-

лот. Содержание карбонатов кальция и магния колеблется в широких пределах – от 8 до 84 % CaCO_3 и от 0 до 16 % MgCO_3 . Значительны также колебания глинистых примесей – от 1 до 84 %.

Химические анализы проб известняка Айбуйирского месторождения показывают, что количество CaCO_3 – 94,52 %, MgCO_3 – 1,74 %, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ – 2,34 %, и по содержанию карбонатов кальция, магния и глинистых примесей он относится к классу «А». При соблюдении технологических и теплотехнических условий обжига из карбонатной породы Айбуйир возможно получить известь воздушную кальциевую 1-го и 2-го сорта.

Физико-химические свойства карбонатно-глинистых минералов плато Устюрт свидетельствуют о возможности их использования для производства различных вяжущих и строительных материалов в виде воздушной извести, строительной извести, известково-белитового вяжущего, гидравлической извести и романцемента.

Таким образом, минералогические и физико-химические исследования мергелей месторождений плато Устюрт Республики Каракалпакстан показывают, что они могут быть прекрасными сырьевыми материалами для получения на их основе вяжущих материалов, широко используемых в народном хозяйстве.

Список литературы:

1. Минерально-сырьевые ресурсы Узбекистана. Ч. 1–2. – Ташкент : ФАН УзССР, 1977. – 553 с.
2. Туремуратов Ш.Н., Бекбосынова Р.Ж. Силикатные изделия на основе известково-белитовых материалов, полученных из местных мергелей республики Каракалпакстан // *Universum: химия и биология*. – 2019. – № 10 (64). – С. 42–45.
3. Turemuratov Sh.N., Abilova A.J. Study of the processes of hydration structure formation in lime-belite binders on the basis of marls of the Republic of Karakalpakstan // *Austrian Journal of Technical and Natural Science*. – 2019. – № 7–8. – P. 64–68.
4. Turemuratov Sh.N., Kurbanliyazov S.K., Akeshova M.M. Physico-mechanical properties of lime ware binding materials affected by applied substances and undergone hydro-thermal treatment // *Journal of Materials and Applications*. – 2015. – P. 1179.

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 10(76)
Октябрь 2020

Часть 1

Свидетельство о регистрации СМИ: ЭЛ № ФС 77 – 55878 от 07.11.2013

Издательство «МЦНО»
123098, г. Москва, улица Маршала Василевского, дом 5, корпус 1, к. 74
E-mail: mail@7universum.com
www.7universum.com

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета в типографии «Allprint»
630004, г. Новосибирск, Вокзальная магистраль, 3

16+