

ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Д.В. Сокольский атындағы «Жанармай,
катализ және электрохимия институты» АҚ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
АО «Институт топлива, катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского»

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis
and electrochemistry»

SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

2 (446)

MARCH – APRIL 2021

PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

ALMATY, NAS RK

NAS RK is pleased to announce that News of NAS RK. Series of chemistry and technologies scientific journal has been accepted for indexing in the Emerging Sources Citation Index, a new edition of Web of Science. Content in this index is under consideration by Clarivate Analytics to be accepted in the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index, and the Arts & Humanities Citation Index. The quality and depth of content Web of Science offers to researchers, authors, publishers, and institutions sets it apart from other research databases. The inclusion of News of NAS RK. Series of chemistry and technologies in the Emerging Sources Citation Index demonstrates our dedication to providing the most relevant and influential content of chemical sciences to our community.

Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясы "ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы" ғылыми журналының Web of Science-тің жаңаланған нұсқасы Emerging Sources Citation Index-те индекстелуге қабылданғанын хабарлайды. Бұл индекстелу барысында Clarivate Analytics компаниясы журналды одан әрі the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index және the Arts & Humanities Citation Index-ке қабылдау мәселесін қарастыруда. Web of Science зерттеушілер, авторлар, баспашылар мен мекемелерге контент тереңдігі мен сапасын ұсынады. ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы Emerging Sources Citation Index-ке енуі біздің қоғамдастық үшін ең өзекті және беделді химиялық ғылымдар бойынша контентке адалдығымызды білдіреді.

НАН РК сообщает, что научный журнал «Известия НАН РК. Серия химии и технологий» был принят для индексирования в Emerging Sources Citation Index, обновленной версии Web of Science. Содержание в этом индексировании находится в стадии рассмотрения компанией Clarivate Analytics для дальнейшего принятия журнала в the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index и the Arts & Humanities Citation Index. Web of Science предлагает качество и глубину контента для исследователей, авторов, издателей и учреждений. Включение Известия НАН РК в Emerging Sources Citation Index демонстрирует нашу приверженность к наиболее актуальному и влиятельному контенту по химическим наукам для нашего сообщества.

Б а с р е д а к т о р ы
х.ғ.д., проф., ҚР ҰҒА академигі
М.Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Ағабеков В.Е. проф., академик (Белорус)
Башов А.Б. проф., академик (Қазақстан)
Бүркітбаев М.М. проф., академик (Қазақстан)
Воротынцев М.А. проф., академик (Ресей)
Газалиев А.М. проф., академик (Қазақстан)
Жармағамбетова А.К. проф. (Қазақстан), бас ред. орынбасары
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Қырғыстан)
Иткулова Ш.С. проф. (Қазақстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Рахимов К.Д. проф., академик (Қазақстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Стрельцов Е. проф. (Белорус)
Тельтаев Б.Б. проф., академик (Қазақстан)
Тулеуов Б.И. проф., академик (Қазақстан)
Фазылов С.Д. проф., академик (Қазақстан)
Фарзалиев В. проф., академик (Әзірбайжан)
Халиков Д.Х. проф., академик (Тәжікстан)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» Республикалық қоғамдық бірлестігі (Алматы қ.).

Қазақстан Республикасының Ақпарат және қоғамдық даму министрлігінің Ақпарат комитетінде 29.07.2020 ж. берілген № KZ66VPY00025419 мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік.

Тақырыптық бағыты: *химия және жаңа материалдар технологиясы саласындағы басым ғылыми зерттеулерді жариялау.*

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28; 219, 220 бөл.; тел.: 272-13-19; 272-13-18,
<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arithiv>

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2021

Редакцияның мекенжайы: 050100, Алматы қ., Қонаев к-сі, 142, «Д. В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институты» АҚ, каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

Главный редактор
д.х.н., проф., академик НАН РК
М.Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

Агабеков В.Е. проф., академик (Беларусь)
Баешов А.Б. проф., академик (Казахстан)
Буркитбаев М.М. проф., академик (Казахстан)
Воротынец М.А. проф., академик (Россия)
Газалиев А.М. проф., академик (Казахстан)
Жармагамбетова А.К. проф. (Казахстан), зам. гл. ред.
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Кыргызстан)
Иткулова Ш.С. проф. (Казахстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Рахимов К.Д. проф., академик (Казахстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Стрельцов Е. проф. (Беларусь)
Тельтаев Б.Б. проф., академик (Казахстан)
Тулеуов Б.И. проф., академик (Казахстан)
Фазылов С.Д. проф., академик (Казахстан)
Фарзалиев В. проф., академик (Азербайджан)
Халиков Д.Х. проф., академик (Таджикистан)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологий».

ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы).

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации Министерства информации и общественного развития Республики Казахстан № KZ66VPY00025419, выданное 29.07.2020 г.

Тематическая направленность: *публикация приоритетных научных исследований в области химии и технологий новых материалов.*

Периодичность: 6 раз в год.
Тираж: 300 экземпляров.

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28; ком. 219, 220; тел. 272-13-19; 272-13-18,
<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2021

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75.

E d i t o r i n c h i e f

doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK

M.Zh. Zhurinov

E d i t o r i a l b o a r d:

Agabekov V.Ye. prof., academician (Belarus)
Bayeshov A.B. prof., academician (Kazakhstan)
Burkitbayev M.M. prof., academician (Kazakhstan)
Vorotyntsev M.A. prof., academician (Russia)
Gazaliyev A.M. prof., academician (Kazakhstan)
Zharmagambetova A.K. prof. (Kazakhstan), deputy editor in chief
Zhorobekova Sh.Zh. prof., academician (Kyrgyzstan)
Itkulova Sh.S. prof. (Kazakhstan)
Mantashyan A.A. prof., academician (Armenia)
Rakhimov K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Rudik V. prof., academician (Moldova)
Streltsov Ye. prof. (Belarus)
Teltaev B.B. prof., akademik (Kazakhstan)
Tuleuov B.I. prof., akademik (Kazakhstan)
Fazylov S.D. prof., akademik (Kazakhstan)
Farzaliyev V. prof., academician (Azerbaijan)
Khalikov D.Kh. prof., academician (Tadjikistan)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty).

The certificate of registration of a periodical printed publication in the Committee of information of the Ministry of Information and Social Development of the Republic of Kazakhstan No. **KZ66VPY00025419**, issued 29.07.2020.

Thematic scope: *publication of priority research in the field of chemistry and technology of new materials*

Periodicity: 6 times a year.

Circulation: 300 copies.

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19; 272-13-18,
<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2021

Editorial address: JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis and electrochemistry», 142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str., Almaty.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 446 (2021), 36 – 44

<https://doi.org/10.32014/2021.2518-1491.24>

УДК: 541.12.03;678.37;544.774

**А.О. Жапекова², Н.Н. Мофа¹, В. Elouadi³,
Р.С. Иминова², А.Е. Баккара^{1,2}, З.А. Мансуров^{1,2}**

¹Институт проблем горения, Алматы, Казахстан;

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

³Университет Ла-Рошель, Франция.

e-mail: anarazhapekova83@gmail.com, Nina.Mofa@kaznu.kz, belouadi@univ-lr.fr,
iminova123riz@gmail.com, bakkara_ayagoz@mail.ru, sadykoff_baha@mail.ru, z.mansurov@kaznu.kz

**МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ И УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА –
УПРАВЛЯЕМЫЙ СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
И СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ**

Аннотация. В настоящей работе рассматривается получение коллоидных систем с микрокристаллической целлюлозой в качестве гелеобразователя и порошка диоксида кремния - наполнителя. Механохимической и ультразвуковой обработкой наполнителя из диоксида кремния и коллоидной основы при вариации составляющих ингредиентов можно целенаправленно воздействовать на структуру системы и регулировать свойства получаемых композиций. Показано, что введение в гелевую систему на основе целлюлозы наполнителя из высокодисперсного диоксида кремния, модифицированного при ультразвуковой обработке (УЗО) кислотными добавками, обеспечивает как ускорение процесса гелеобразования, так и стабилизацию состояния полученной коллоидной композиции. В результате УЗО происходит формирование наноструктурированной коллоидной гомогенной системы.

Ключевые слова: наноконпозиции, ультразвуковая обработка, механохимическая обработка, целлюлоза, гель, диоксид кремния, модифицирование, вязкость, электропроводность.

Введение. Наноматериалы и нанотехнологии на сегодняшний день являются приоритетными в биотехнологии, в химико-фармацевтической и косметической отрасли [1,2], поскольку фармацевтические и косметические продукты, в частности, крема, мази и гели, совмещают коллоидную часть и сверхмелкодисперсную с размером частиц в диапазоне от 1 до 100 нм [3,4], которые выполняют функцию носителей биохимических активных ингредиентов. Размеры, растворимость и заряд поверхности наноструктур определяют активность и кинетику проникновения их в биологические системы. Важным этапом в разработке кремов (и мазей) является подготовка коллоидной основы [5,6]. В большинстве случаев она состоит из очищенной воды и какого-либо гелеобразующего вещества, в качестве которого используются желатин, гуммиарабик, агар-агар и некоторые производные целлюлозы, а также нанодисперсных носителей, например, диоксида кремния [7].

Для повышения гомогенности и активности систем их подвергают различным способам механического и физико-химического воздействия. Это, прежде всего, высокоскоростное перемешивание и акустическая обработка с кавитационным эффектом в различных частотных диапазонах и мощности воздействия, обеспечивающей повышение дисперсности и гомогенизацию смеси [8].

В настоящей работе для получения наноструктурированной системы применяется УЗО смеси коллоидной матрицы и наноразмерного неорганического носителя, в качестве которого использовался диоксид кремния. УЗО обеспечивает направленное регулирование заданного комплекса свойств и стабилизацию состояния синтезированного материала.

Материалы и методы исследования. Коллоидная основа была получена с использованием целлюлозы, которая характеризуется высокой скоростью растворения и высокой стойкостью к

изменению pH среды и сохраняет вязкость в кислой среде. В качестве носителя использовался синтетический аморфный диоксида кремния чистотой 99,9 %. Диоксид кремния предварительно подвергался измельчению, т.е. механохимической обработке в шаровой лабораторной мельнице (активатор) МЛ-1р: производитель ЗАО «ПАРИТЕТ», емкость барабана 12 литров, скорость вращения – 100 оборот./мин, мощность – до 0,55 кВт.

Гелевые системы и их смеси с диоксидом кремния обрабатывались в ультразвуковом многофункциональном аппарате модели УЗТА – 0,05/27-0 с частотой возбуждаемых колебаний 27 кГц и мощностью 100 ватт, производитель ООО «Центр ультразвуковых технологий».

Для механохимической и ультразвуковой обработки диоксида кремния использовали этиловый спирт – C_2H_5OH и глицерин – $C_3H_5(OH)_3$, водный раствор которых способствует ускорению процесса измельчения и получению более высокодисперсного порошка диоксида кремния. Кроме того, они выполняют роль модификаторов поверхности измельчаемых частиц. В качестве модифицирующих добавок лечебно-косметического назначения использовались: аскорбиновая – $C_6H_8O_6$, ацетилсалициловая – $C_9H_8O_4$ и янтарная – $C_4H_6O_4$ кислоты. Аскорбиновая кислота обладает эффектом предотвращать старение кожи, поскольку она содержит витамин С и проявляет антиоксидантное действие, а также участвует в образовании и сохранении коллагена. Ацетилсалициловая кислота также является антиоксидантом и используется в качестве консервирующего вещества. Янтарная кислота является антигипоксантом, поэтому помогает улучшить кровообращение в коже и насыщает ее кислородом. Она считается самым сильным веществом, повышающим энергетику клеток организма, что повышает обменные процессы и выводятся токсические продукты.

Оценка состояния коллоидно-гелевой системы проводилась определением значений pH, по величине показателей вязкости и электропроводности. Определение pH проводилось прибором pH-метр "pH-150МИ", который предназначен для измерения активности ионов водорода (pH), окислительно-восстановительных потенциалов (Eh) и температуры водных растворов. Определение вязкости коллоидных систем проводилось на ротационном вискозиметре ЭАК-2М, предназначенном для оперативного контроля реологических показателей различных веществ. Для измерения электрической проводимости коллоидных растворов использовался кондуктометр марки TDS/EC метр НМ СОМ-80.

Результаты и обсуждение. Для получения диоксида кремния в высокодисперсном активном состоянии он подвергался измельчению в шаровой мельнице при вариации времени обработки, вида и количества модифицирующих добавок. Время механохимической обработки (МХО) изменялось от 10 до 120 минут [9].

В процессе МХО в присутствии водного раствора этилового спирта происходит измельчение частиц, так что в итоге порошок состоит из сфероидальных агломерированных частиц размером около 100–200 нм в диаметре (рисунок 1, а). Эффект диспергирования и агломерирования усиливается при введении в обрабатываемую смесь глицерина. Порошок состоит из агломератов отдельных частиц наноразмерного масштаба сферической формы, закапсулированных в плотные пленочные образования (рисунок 1, б).

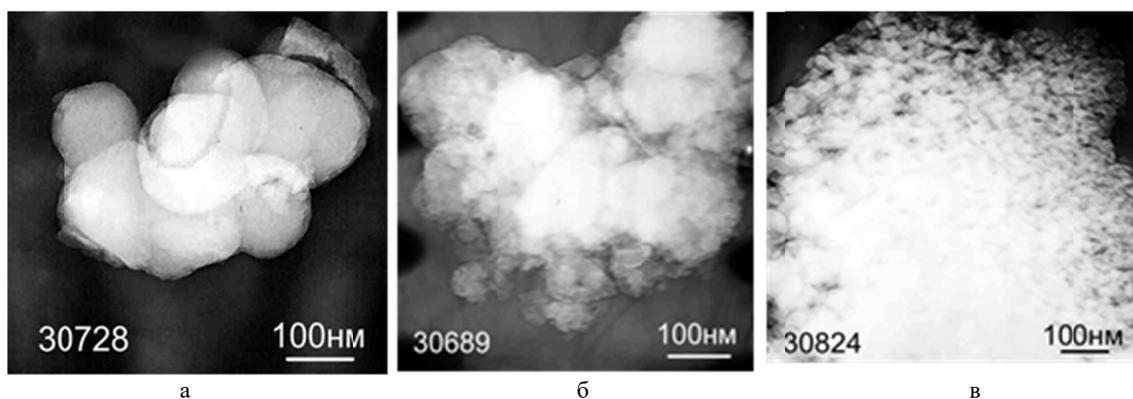


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки частиц диоксида кремния после МХО в шаровой мельнице в водном растворе этилового спирта а) и глицерина б) и после УЗО в) в водном растворе этилового спирта

При последующей ультразвуковой обработке диоксида кремния в водной среде, прежде всего, происходит эрозия поверхности частиц, откалывание и разрушение частиц до более мелких размеров (рисунок 1, в). В результате УЗО частицы имеют рыхлую поверхность, что должно повышать адсорбционную способность частиц диоксида кремния, а это имеет важное значение при использовании его в качестве наполнителя в гелевых системах фармацевтического и косметического назначения.

Таким образом, механохимическая обработка диоксида кремния в различных режимах как механического, так и ультразвукового воздействия с участием модификаторов, в качестве которых использовались одноатомный и трехатомный спирты, обеспечивают высокий уровень диспергации частиц, рыхлую или плотную структуру поверхностного слоя в зависимости от условий обработки порошка.

Важным этапом в разработке косметических и лекарственных кремов (и мазей) является подготовка основы. В большинстве случаев это коллоидные системы, которые состоят из очищенной воды или смеси воды с глицерином и какого-либо гелеобразующего вещества. В таких системах коллоидная частица настолько мала, что не выпадает в осадок, а находится во взвешенном состоянии. Размер коллоидных частиц колеблется обычно от 1 до 100 нм, самое большее до 500 нм.

Рассматривались системы вода – глицерин при соотношении 50/50 с содержанием микрокристаллической целлюлозы 0,5 до 5 %. Вариацией составляющих компонент можно получить систему средней вязкости и с высокой электропроводностью, т.е. с необходимыми реологическими свойствами и высокой активностью. Гелевые системы с микрокристаллической целлюлозой подвергались ультразвуковой обработке, чтобы направленно регулировать состояние и качественное изменение получаемого образца. Наиболее эффективно это проявляется в изменении вязкости гелевой системы, что наглядно представлено в графической зависимости вязкости от содержания эфира целлюлозы и последующего воздействия УЗО (рисунок 2).

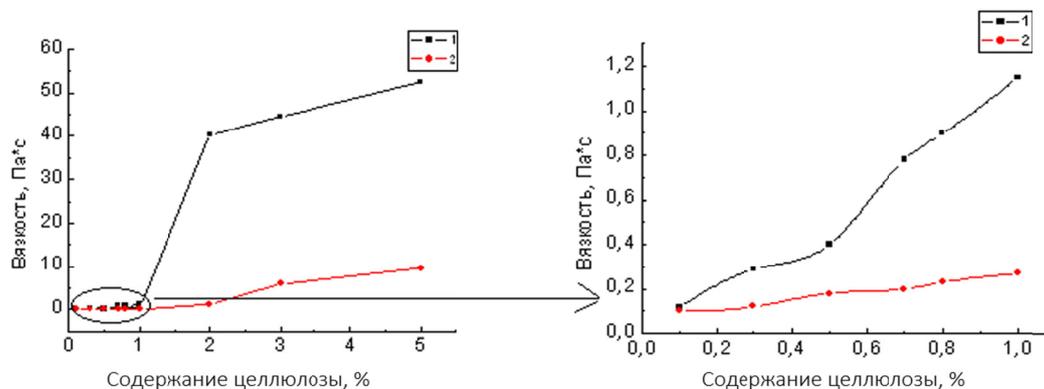


Рисунок 2 – Изменение вязкости гелевой системы от содержания целлюлозы в водно-глицериновых растворах до 1) и после УЗ обработки 2)

В полученную гелевую систему вводился диоксид кремния, который подвергался УЗО сначала в водно-спиртовом растворе, а затем повторно при введении активных модифицирующих добавок: аскорбиновая, ацетилсалициловая и янтарная кислоты. При воздействии ультразвука как на водные, так и на водно-глицериновые растворы в них возникает переменное звуковое давление, амплитуда которого достигает порядка нескольких атмосфер. Под действием такого давления жидкость попеременно испытывает сжатие и растяжение. При распространении ультразвуковой волны в жидкости: растягивающие усилия в области разрежения волны приводят к образованию в жидкости разрывов, т. е. мельчайших пузырьков, заполненных газом и паром, которые лопаются, создавая эффект микровзрывов, сопровождаемых локальным повышением температуры до 1000⁰C и давлением до сотен атмосфер [10].

Присутствие кислот в обрабатываемой смеси при УЗО способствует дополнительному измельчению частиц и разрыхлению поверхности. Поверхностный слой насыщается используемыми активными добавками. Структурные изменения в системе в результате УЗО приводят к изменению

и других ее свойств [11]. В таблице приведены результаты измерения показателей свойств гелевых систем, полученных с использованием 2 % микрокристаллической целлюлозы и 10 % диоксида кремния после МХО и УЗО, модифицированного различными кислотными добавками. Содержание кислот составляло 1 % к общей массе гелевой композиции, которая была получена на водно-глицериновой основе. Приготовленная композиция дополнительно подвергалась УЗО в течение 4 минут. При введении янтарной и ацетилсалициловой кислот процесс гелеобразования и стабилизация показателей свойств фиксируется уже через сутки. С аскорбиновой кислотой он продолжается более длительного времени от 7 до 14 суток, и при этом вязкость и электропроводность системы заметно повышаются. Из полученных данных следует, что при использовании ацетилсалициловой кислоты гелевая система на основе микрокристаллической целлюлозы имеет самый низкий водородный показатель (рН), т.е. повышенную кислотность, в результате чего существенно понижается вязкость системы, а также повышается ее электропроводность. Янтарная кислота, наоборот, более эффективна для повышения вязкости и снижения электропроводности гелевой композиции. Показатели электропроводности полученных систем свидетельствуют об их высокой биохимической активности.

Значения показателей свойств после УЗО коллоидных систем на микрокристаллической целлюлозно-глицериновой основе с 2 % и 10 % наполнителя из диоксида кремния в зависимости от вида кислотных модификаторов и времени стабилизации

Время, сутки	Показатели свойств		
	рН	Вязкость, η , Па·с	Электропроводность, μS
0	6,8	0,8	213
1	6,1	4,1	365
7	6,0	10,5	377
14	6,0	11,42	382
30	6,0	11,5	386
Янтарная кислота, 1 % $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$			
0	5,5	0,9	259
1	5,2	15,1	508
7	5,1	15,2	548
14	5,1	16,0	592
30	5,1	16,2	596
Аскорбиновая кислота, 1 % $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$			
0	5,8	0,85	703
1	5,0	5,2	718
7	5,0	12,0	777
14	5,0	18,15	805
30	5,0	19,0	810
Ацетилсалициловая кислота, 1 %, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$			
0	4,76	0,9	735
1	4,70	4,0	760
7	4,64	4,1	780
14	4,44	4,1	848
30	4,02	4,5	853

Определяющим фактором формирования свойств рассматриваемых нанокомпозитных гелевых систем является природа взаимодействия и связывания компонентов системы между собой, т.е. целлюлоза - вода - глицерин - диоксид кремния и низкомолекулярные добавки, в частности органические кислоты. Так, схемы возможного структурообразования и наличие внутри- и межмолекулярных водородных связей в системе микрокристаллическая целлюлоза-вода-глицерин - диоксид кремния, а также при наличии добавок карбоновых кислот представлены на рисунках 3 и 4. Для того, чтобы представить комплекс структурообразования исследуемых композитных гелевых систем и определить основную природу взаимодействия, рассмотрим по порядку возможные типы взаимодействий компонентов исходя из структуры целлюлозы и кремнезема.

Ранее, при изучении ИК-спектров целлюлозы и родственных ей соединений, было установлено, что в природном волокне целлюлозы гидроксильные группы включены в водородную связь [12]. Предполагается, что разрыв имеющихся в целлюлозе внутримолекулярных водородных связей, представленных на рисунке 3а, не происходит в том случае, когда молекулы растворителя не способны к образованию прочных водородных связей с гидроксильными группами или атомами кислорода. При этом жесткость цепи остается высокой. Следует отметить, что электроотрицательности ОН-групп молекул целлюлозы и воды совпадают по значимости, поэтому при определенных энергетических условиях окружающей среды молекула воды, разрывая межмолекулярную водородную связь молекулы целлюлозы, тут же замыкает ее на себя. Точно так же молекула воды покидает водородную связь, если она обладает достаточной кинетической энергией, чтобы сдвинуться с места (на схеме молекулы воды не приведены). Проникновение молекул воды в кристалл целлюлозы происходит путем перемещения их из одной водородной связи в другую. Молекулы воды удерживаются в этих связях только за счет своей электроотрицательности. Взаимодействия микрокристаллита целлюлозы с водой определяется тем, что молекулы воды удерживаются в водородных связях гидроксильных групп глюкопиранозных звеньев макромолекулы целлюлозы и имеют возможность перемещаться между ними. При внедрении молекулы воды в водородную связь расстояние между ОН-группами целлюлозы увеличивается на ее размер, что приводит к разбуханию кристаллической структуры целлюлозы [13].

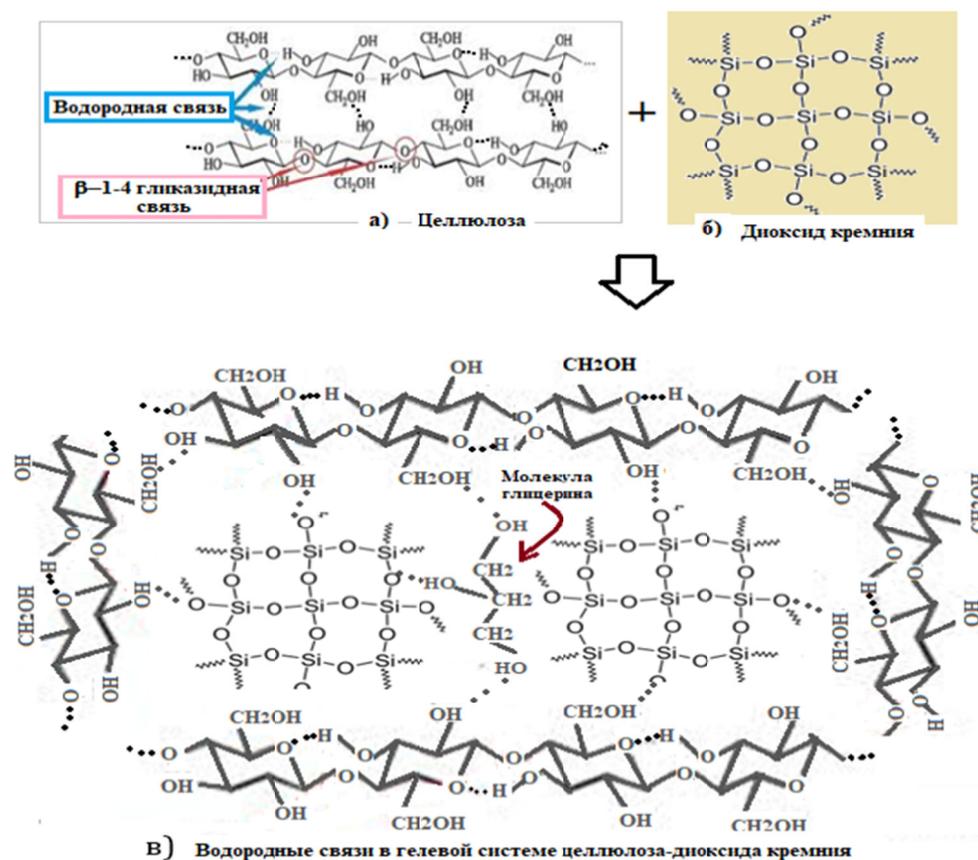


Рисунок 3 – Схема возможного структурообразования и наличие внутри- и межмолекулярных водородных связей в системе целлюлоза -диоксид кремния и глицерин

Относительно структуры и природы неорганического наполнителя синтетического диоксида кремния, главным структурным элементом которого выступает группа $[\text{SiO}_{4/2}]$, предполагается, что атом кремния Si окружен тетраэдром из четырёх атомов кислорода O (рисунок 3, б). При этом каждый атом кислорода соединён с двумя атомами кремния. Фрагменты $[\text{SiO}_{4/2}]$ могут быть связаны между собой по-разному. Среди силикатов по характеру связи в них фрагментов $[\text{SiO}_{4/2}]$ выделяют островные, цепочечные, ленточные, слоистые, каркасные и другие [14-16]. Однако,

благодаря подвижности протона силанольной группы, способного вступать в реакции обмена, наиболее реакционноспособным считается именно этот тип групп. Различают сингулярные, геминальные и водородно-связанные силанольные группы, которые, в свою очередь, подразделяются на водородно-связанные силанольные группы с внутримолекулярной связью или вицинальные (ОН-группы, связанные между собой водородной связью) и водородно-связанные силанольные группы с межмолекулярной водородной связью (ОН-группы, имеющие связи с молекулами воды).

В зависимости от структуры диоксида кремния количество и соотношение видов ОН-групп может изменяться (рисунок 3, в). Характер влияния глицерина зависит от структуры гелевой системы и от концентрации глицерина. Влияния молекулы глицерина на гелевую структуру проявляются в повешении прочности водородных связей, стабилизирующих конформацию коллагеноподобной спирали, а также повышение прочности элементов структуры геля, и контактов между ними.

Следует отметить, что помимо силанольных и силоксановых групп поверхность кремнезема может содержать и молекулы адсорбированных веществ, в частности, физически связанные молекулы воды и кислотных добавок. Наличие молекул воды, как правило, снижает реакционную активность кремнезема, тогда как, кислотная и спиртовая модификация поверхности частиц приводит к дополнительной активации и измельчению наночастиц минерального наполнителя. К тому же, ультразвуковая обработка значительно помогает повысить диспергируемость и проникновение частиц диоксида кремния (процесс интеркалирования) в каркас цепей эфиров целлюлозы. В результате образуются однородные и взаимосовместимые наноструктурированные гелевые системы, стабилизированные за счет водородных связей между кислотными центрами и силанольными группами модифицированного диоксида кремния и гидроксильно-эфирными, а также гликозидными группами целлюлозы (рисунок 4).

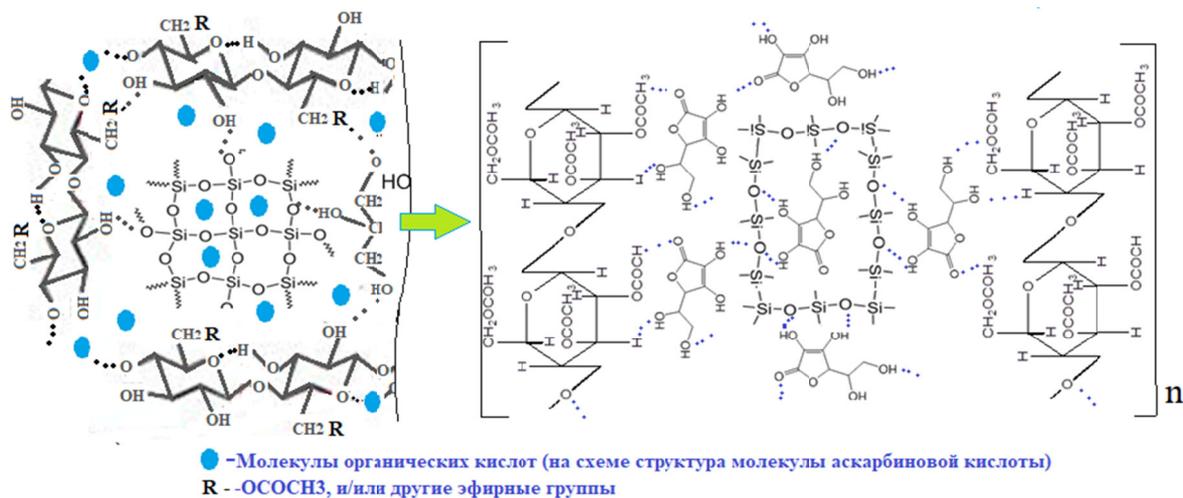


Рисунок 4 – Схема возможных внутри- и межмолекулярных водородных связей в гелевой системе целлюлоза- диоксид кремния-кислотные лечебно-косметические добавки

В зависимости от природы кислот, использованных в качестве кислотных лечебно-косметических добавок при модификации кремнезема, процесс структурообразования и стабилизация композиционных гелей на целлюлозной основе протекает в разных временных интервалах. В ряде исследований [17,18] показано, что в процессе приготовления лекарственных форм (в особенности с применением механоактивации) между целлюлозой и молекулами лекарственных веществ, содержащими разнообразные функциональные группы, имеет место физико-химическое взаимодействие достаточно сложного характера, обусловленное образованием водородных связей, как представлено на рисунке 4, а также силами Ван-дер-Ваальса и другими типами межмолекулярных взаимодействий. При этом возможные сильные межмолекулярные взаимодействия и водородные связи между целлюлозной матрицей, диоксидом кремния и молекулами высших кислот, например, ацетилсалициловой, в результате диспергирования способствуют медленному

высвобождению активной субстанции, обеспечивая контролируемое пролонгирующее действие активного лекарственного вещества в гелевой форме [19].

Таким образом, вариацией состава коллоидной смеси на основе микрокристаллической целлюлозы и кремнезема, модифицированного при УЗО кислотными добавками, можно целенаправленно изменять структуру, переводя кремнеземную составляющую в гелевую фракцию, изменяя структуру и гомогенность смеси, а, как следствие, показатели свойств, что в конечном итоге найдет отражение в конкретном функциональном назначении препарата. Кислотные модификаторы и УЗО обеспечивают стабилизацию структурных форм и показателей свойств рассматриваемых систем. Так, вязкость систем, содержащих кремнезем под влиянием УЗО, повышается.

Коллоидные композиционные системы микрокристаллической целлюлозы и диоксида кремния изменяют свою вязкость в зависимости от концентрации носителя. Вследствие этого потенциально можно готовить мази любой консистенции, из целлюлозы можно готовить порошкообразную водорастворимую основу для мазей, что позволяет применять ее с веществами, нестойкими в водных растворах (кислоты, антибиотики) Гели с микрокристаллической целлюлозой устойчивы в широком интервале рН. При высыхании могут образовывать пленки на коже, а также можно применять для приготовления сухих мазей-концентратов, представляющих собой сухие смеси целлюлозы с лекарственными препаратами, особенно неустойчивыми в водной среде.

Закключение. Таким образом, в результате МХО в мельнице в присутствии этилового спирта и глицерина происходит значительная диспергация части, последующая обработка порошка диоксида кремния ультразвуком в водно-спиртовом растворе обеспечивает дальнейшее измельчение частиц вплоть до наномасштабного уровня.

Установлено, что ультразвуковой обработкой смеси коллоидной основы и наполнителя из диоксида кремния при вариации составляющих ингредиентов можно целенаправленно воздействовать на структуру системы и регулировать свойства получаемых композиций. Повышение вязкости и кислотности коллоидных композиций, содержащих диоксид кремния, является следствием перехода диоксида кремния в гелевой матрице под воздействием ультразвука в коллоидное состояние и формирования двухфазной гелевой системы на основе микрокристаллической целлюлозы и кремнезема. Обработка ультразвуком обеспечивает диспергацию и перевод кремнеземной фракции в гелевое состояние, в результате происходит формирование наноструктурированной коллоидной гомогенной системы, что проявляется в повышении вязкости и стабилизации значений электропроводности.

Введение в гелевую систему на основе микрокристаллической целлюлозы наполнителя из высокодисперсного диоксида кремния, модифицированного при УЗО кислотными добавками, обеспечивает как ускорение процесса гелеобразования, так и стабилизацию состояния полученной коллоидной композиции. Уровень свойств, а, следовательно, и последующее функциональное использование препаратов обеспечивается соотношением конкретных составляющих ингредиентов и условий предварительной ультразвуковой обработки.

**А.О. Жапекова², Н.Н. Мофа¹, В. Elouadi³, Р.С. Иминова²
А.Е. Баккара^{1,2}, З.А. Мансуров^{1,2}**

¹ Жану Проблемалар Институты, Алматы, Қазақстан;

² Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

³Ла-Рошель университеті, Франция

МЕХАНОХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ УЛТРАДЫБЫСТЫҚ ӨНДЕУ – НАНОКОМПОЗИЦИЯЛЫҚ ГЕЛЬ ЖҮЙЕЛЕРІНІҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ҚАСИЕТТЕРІН ҚАЛЫПТАСТЫРУ ҮШІН БАҚЫЛАНҒАН ӘДІС

Аннотация. Ұсынылып отырған жұмыста біз микрокристалды целлюлозасы бар коллоидты жүйені гельдік агент ретінде, ал кремнезем ұнтағын толтырғыш ретінде дайындауды қарастырдық. Құрамына кіретін ингредиенттерді өзгерте отырып, кремний диоксиді мен коллоидты негізден жасалған толтырғышты механохимиялық және ультрадыбыстық өңдеу арқылы жүйенің құрылымына мақсатты түрде әсер етіп, алынған композициялардың қасиеттерін реттеуге болады. Қышқыл коспаларымен ультрадыбыстық өңдеумен (УДӨ) модификацияланған целлюлоза негізіндегі гельдік жүйеге жоғары дисперсті кремний диоксидінен

жасалған толтырғышты енгізу үдерісті жеделдете отырып алынған коллоидтық құрамның күйін тұрақтандыруды да қамтамасыз етеді. УДӨ нәтижесінде нанокұрылымды коллоидтық біртекті жүйе пайда болады.

Түйін сөздер: нанокөмбіріктер, ультрадыбыстық өңдеу, механохимиялық өңдеу, целлюлоза, гель, кремний диоксиді, модификация, тұтқырлық, электр өткізгіштік

A.O. Zhapekova², N.N. Mofa¹, B. Elouadi³, R.S. Iminova²,
A.E. Bakkara^{1,2}, Z.A. Mansurov^{1,2}

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan;

³La Rochelle University, France

MECHANOCHEMICAL AND ULTRASONIC TREATMENT – A CONTROLLED METHOD FOR FORMING THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE GEL SYSTEMS

Annotation: In this work, the preparation of colloidal systems with microcrystalline cellulose as a gelling agent and silica powder as a filler was considered. By mechanochemical and ultrasonic treatment of a filler made of silicon dioxide and a colloidal base, varying the constituent ingredients, one can purposefully influence the structure of the system and regulate the properties of the resulting compositions. It is shown that the introduction of a filler made of highly dispersed silicon dioxide into a gel system based on cellulose, modified by ultrasonic treatment (UST) with acid additives, provides both acceleration of the gelation process and stabilization of the state of the obtained colloidal composition. As a result of UST, a nanostructured colloidal homogeneous system is formed.

Key words: nanocompositions, ultrasonic treatment, mechanochemical treatment, cellulose, gel, silicon dioxide, modification, viscosity, electrical conductivity

Information about authors:

Zhapekova A.O., PhD Doctoral Student, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan. e-mail: anarazhapekova83@gmail.com <https://orcid.org/0000-0002-0842-3804>;

Mofa N.N., Doct. chem. science, Head of the Laboratory of Mechanochemical Processes, Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan. e-mail: Nina.Mofa@kaznu.kz <https://orcid.org/0000-0003-3511-2742>;

Elouadi B., Professor at La Rochelle University, France. email: belouadi@univ-lr.fr <https://orcid.org/0000-0003-4752-6301>;

Iminova R.S., PhD in Chemistry, Senior Lecturer at the Faculty of Chemistry and Chemical Technology of the Kazakh National University Almaty, Kazakhstan. e-mail: iminova123riz@gmail.com <https://orcid.org/0000-0002-7841-7995>;

Bakkara A.E., PhD, senior lecturer of the Department of Chemical Physics and Materials Science of Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan. e-mail: bakkara_ayagoz@mail.ru <https://orcid.org/0000-0001-7336-126X>;

Sadykov B.S., PhD, Research Fellow of the Laboratory of Mechanochemical Processes of the Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan. e-mail: sadykoff_baha@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-4739-3636>;

Mansurov Z.A., Professor of Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan. e-mail: z.mansurov@kaznu.kz <https://orcid.org/0000-0002-8956-216X>

REFERENCES

[1] Menshutina N.V. (2008) Nanoparticles and nanostructured materials for pharmaceuticals: [Nanochastitsy i nanostrukturirovannyye materialy dlya farmatsevtiki]: textbook for universities / NV Menshutina. - Kaluga: Publishing house of N.F. Bochkareva, 2008. 186 p. (in Rus).

[2] Kobayashi N. (2005) Introduction to nanotechnology [Vvedeniye v nanotekhnologiyu] / per. from Japanese; ed. prof. L. N. Patrikeyeva. M.: BINOM. Knowledge laboratory. 134 p. (in Russian).

[3] Marchenko L.G., Rusak A. V., Smekhova I. E. (2016) Technology of soft dosage forms. Tutorial [Tekhnologiya myagkikh lekarstvennykh form] Publisher "SpetsLit", Year of publication: ISBN (EAN): 5299002718, 120 pp. (in Russian).

[5] Cherian A. K., Rana A. C., Jain S. K. (2000) Self-assembled carbohydrate-stabilized ceramic nanoparticles for the parenteral delivery of insulin // Drug Development and Industrial Pharmacy, V. 26, № 4, 2000. P. 459–463 (in Eng).

[6] Gavrilov A.S. (2010) Pharmaceutical technology. Manufacturing of medicinal products. [Farmatsevticheskaya tekhnologiya. Izgotovleniye lekarstvennykh preparatov]. M.: GEOTAR-Media, 624 p. - ISBN 978-5-9704-1425-7 - Access mode: <http://www.studmedlib.ru/book/ISBN9785970414255.html> (in Rus).

[7] Ruy Beck, Silvia Guterres, Adriana Polmann. (2011) Nanocosmetics and Nanomedicines. New Approaches for Skin Care. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 380 p. (in Eng).

[8] Wu P., Bai L., Lin W., Wang X. (2018) Mechanism and dynamics of hydrodynamic-acoustic cavitation (HAC) Ultrasonics-Sonochemistry 49 89–96 <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.07.021> (in Eng).

- [9] Mofa N.N., Zhapekova A.O., Sadykov B.S., Bakkara A.Ye., Sakhan M.G., Bekentayeva A.D. Mansurov Z.A. (2019) Complex use of mechanochemical and ultrasonic processing to obtain highly dispersed silicon dioxide for special purposes [Kompleksnoye ispol'zovaniye mekhanokhimicheskoy i ul'trazvukovoy obrabotki dlya polucheniya vysokodispersnogo dioksida kremniya spetsial'nogo naznacheniya] *Combustion and Plasma Chemistry*. №17, 123-132 p. (in Kazakh).
- [10] Khasanov O.L., Dvilis E.S., Polisadova V.V., Zykova A.P. (2008) Effects of powerful ultrasonic action on the structure and properties of nanomaterials [Effekty moshchnogo ul'trazvukovogo vozdeystviya na strukturu i svoystva nanomaterialov]: textbook / Tomsk: Publishing house of the Tomsk Polytechnic University. 149 p. (in Rus).
- [11] Farrah Ishtiaq, Robina Farooq, Umar Farooq, Ather Farooq, Maria Siddique, Hasnain Shah, Mukhatar-UI-Hassan, Muhammad Ashraf Shaheen. (2009) Application of Ultrasound in Pharmaceutics. *World Applied Sciences Journal* 6 (7): 886-893, 2009 ISSN 1818-4952 © IDOSI Publications (in Eng).
- [12] Kamide K. *Cellulose and Cellulose Derivatives*. 1st Edition, (2005). eBook ISBN: 9780080454443 Imprint: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-82254-3.X5000-0> (in Eng).
- [13] Vrublevskaia V.I., Matusevich V.O., Kuznetsova V.V. (2017) Substantiation of the Interaction Mechanism of Wood Components and Water. *Lesnoy zhurnal [Forestry journal]* №3, 152-163 p. <https://10.17238/issn0536-1036.2017.3.152> (in Eng)
- [14] Chukin G.D. (2008) Surface chemistry and structure of dispersed silica [Khimiya poverkhnosti i stroeniye dispersnogo kremnezoma] M.: Paladin Printing House, OOO Print, 172 p. (in Rus).
- [15] Kiselev A.V., Lygin V.I. (1972) Infrared spectra of surface compounds [Infrakrasnyye spektry poverkhnostnykh soyedineniy] M. Science. 459 p. (in Rus).
- [16] Nefedova T.N., Thomé A.G., Schroeter F., Selemenev V.F., Roessner F. (2017) Influence of silica structure on its dehydration [Vliyaniye struktury kremnezema na protsess yego degidratatsii]// *Sorption and chromatographic processes*. №17, 741-749 pp. (in Rus).
- [17] Burkhanova N.D., Yugai S.M., Khalikov S.S., Turganov M.M., Muratova S.A., Nikonovich G.V., Aripov Kh.N. (1997) Interaction at the molecular and supramolecular level of medicinal substances with microcrystalline cellulose [Vzaimodeystviye na molekulyarnom urovne i nadmolekulyarnom urovne lekarstvennykh veshchestv s mikrokristallicheskoy tsellyulozoy] // *Chemistry of natural compounds*. № 3, P. 440-447 (in Rus).
- [18] Fazilova S.A., Burkhanova N.D., Yugay S.M., Pulatova Kh.P., Nikonovich G.V., Rashidova S.Sh. (2005) On the problem of interaction at the molecular and supramolecular level in systems based on microcrystalline cellulose and trichlorophene [K probleme vzaimodeystviya na molekulyarnom i nadmolekulyarnom urovne v sistemakh na osnove mikrokristallicheskoy tsellyulozy i trikhlorofena]// *Chemical and Pharmaceutical Journal*. T. 39, № 12. P. 40–43 (in Rus).
- [19] Autlov S.A., Bazarnova N.G, Kushnir E. Yu. (2013) Microcrystalline cellulose: structure, properties and applications (review) [Mikrokristallicheskaya tsellyuloza: struktura, svoystva i oblasti primeneniya]// *Chemistry of vegetable raw materials*, № 3. P. 33-41. Url: <http://journal.asu.ru/cw/article/view/jcprm.1303033>. (in Rus).

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации
в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)

Редакторы: *М. С. Ахметова, Д. С. Аленов, Р.Ж. Мрзабаева*
Верстка на компьютере *Д. А. Абдрахимовой*

Подписано в печать 12.04. 2021.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
10,2 п.л. Тираж 300. Заказ 2.