

ISSN 1563-0331
eISSN 2312-7554
ИНДЕКС 75879; 25879

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

CHEMICAL BULLETIN

OF KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

№ 3(94)

Алматы
"Қазақ университеті"
2019

Министерство информации и коммуникаций
Республики Казахстан
Основан 04.05.2017 г.

Регистрационное свидетельство № 16499-Ж

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

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР СЕРИИ «ВЕСТНИК КАЗНУ»

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА «ВЕСТНИК КАЗНУ. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»

НАУЧНЫЙ РЕДАКТОР

Кенесов Булат Нурланович
кандидат химических наук, профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
bkenessov@cfnma.kz

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАУЧНОГО РЕДАКТОРА

Буркитбаев Мухамбеткали Мырзабаевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

ОТВЕТСТВЕННЫЕ СЕКРЕТАРИ

Галеева Алина Кулбаевна
кандидат химических наук, профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
editor@bulletin.chemistry.kz

Адилбекова Акбота Оразбакеевна
кандидат химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

НАУЧНЫЕ РЕДАКТОРЫ

Уракаев Фарит Хисамутдинович
доктор химических наук, профессор
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

Уралбеков Болат Муратович
кандидат химических наук, ассоциированный профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа,
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Шмаков Сергей Николаевич
кандидат химических наук
Университет Коннектикута, США

Koziel Jacek
PhD, профессор
Университет штата Айова, США

Carlsen Lars
доктор наук, профессор
Awareness Center, Роскильде, Дания

Сейлханова Гульзия Амангельдиевна
доктор химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Djenizian Thierry
PhD, профессор
Center of Microelectronics in Provence, MINES Saint-Étienne, Франция

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

Turdean Graziella
PhD, ассоциированный профессор
University "Babes-Bolyai", Cluj-Napoca, Румыния

Онгарбаев Ердос Калимуллаулы
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

**ВЕСТНИК КАЗНУ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

№ 3(94)

Редакторы: Адильбекова А.О., Галеева А.К., Кенесов Б.Н.

ИБ №13141

Формат 60x84 ¹/₈. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Заказ №7038. Тираж 500 экз. Цена договорная.
Издательский дом «Қазақ университеті»
Казахского национального университета имени аль-Фараби. 050040,
г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71, КазНУ.
Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».

© КазНУ им. аль-Фараби, 2019

ИБ №13141

Пішімі 60x84 ¹/₈. Офсетті қағаз. Сандық басылыс.
Тапсырыс №7038. Таралымы 500 дана. Бағасы келісімді.
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің
«Қазақ университеті» баспа үйі.
050040, Алматы қ., әл-Фараби даңғылы, 71.
«Қазақ университеті» баспа үйінің баспаханасында басылды.

© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2019

Mathematical simulation of transient combustion of melted energetic materials

Zarko V.E.

Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Novosibirsk, Russia
E-mail: zarko@kinetics.nsc.ru

The computer code is elaborated for numerical simulation of transient combustion of energetic materials (EM) subjected to the action of time-dependent heat flux and under transient pressure conditions. It allows studying combustion response upon interrupted irradiation (transient pressure) and under action of periodically varied heat flux (pressure) in order to determine stability of ignition transients and parameters of transient combustion. The originally solid EM melts and then evaporates at the surface. It is assumed that chemical transformations occur both in the condensed and gas phases. At the burning surface, the phase transition condition in the form of Clapeyron-Clausius law for equilibrium evaporation is formulated that corresponds to the case of combustion of sublimated or melted EM. The paper contains description of transient combustion problem formulation and several examples of transient combustion modeling. At present time a precise prediction of transient burning rate characteristics is impossible because of the lack of information about magnitude of EM parameters at high temperatures. However, the simulation results bring valuable qualitative information about burning rate behavior at variations in time of external conditions – radiant flux and pressure.

Keywords: combustion simulation; melting; energetic materials; radiant flux; chemical transformations.

Балқитын энергетикалық материалдарының стационарлы емес жануын математикалық модельдеу

Зарко В.Е.

В.В. Воеводский атындағы Химиялық кинетика және жану Институты, Новосибирск, Ресей
E-mail: zarko@kinetics.nsc.ru

Уақытқа тәуелді сәулелену ағынға ұшыраған және әртүрлі қысым жағдайларында энергетикалық материалдардың (ЭМ) стационарлық емес жануын сандық модельдеу үшін бағдарлама жасалды. Бағдарлама жану процесінің сәулелену ағынның тоқтауына (өзгерілетін қысым) және жылу ағынының периодикалық әрекетін (қысым) зерттеуге мүмкіндік береді, бұл тұтанудан жануға ауысудың тұрақтылығын және стационарлық емес жанудың параметрлерін анықтайды. Бастапқыда қатты ЭМ балқиды, содан кейін беткі қабаттан буланады деп болжанады. Химиялық түрленулер конденсацияланған және газ фазаларында да жүреді. Тепе-теңдік булануы үшін Клапейрон-Клаузиус заңымен сипатталған жану бетінде фазалық ауысу жүреді, ол сублимацияланған немесе балқыған ЭМ жану жағдайына сәйкес келеді. Мақалада ЭМ-ның стационарлы емес жану проблемасын тұжырымдау сипаттамасы және осындай мәселелерді модельдеудің бірнеше мысалдары келтірілген. Тұрақты емес жану жылдамдығының сипаттамаларын дәл болжау қазіргі уақытта жоғары температурада ЭМ параметрлері туралы мәліметтердің болмауына байланысты мүмкін емес. Дегенмен, модельдеу нәтижелері сыртқы жағдайлардың өзгеруі кезіндегі ЭМ-ның жану жылдамдығы – сәулелену ағын мен қысым туралы құнды сапалы ақпарат береді.

Түйін сөздер: модельдеу; жану процестері; балқитын энергетикалық материалдар; сәулелену ағындары; химиялық өзгеру.

Математическое моделирование нестационарного горения плавящихся энергетических материалов

Зарко В.Е.

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского, Новосибирск, Россия
E-mail: zarko@kinetics.nsc.ru

Разработана программа для численного моделирования нестационарного горения энергетических материалов (ЭМ) при воздействии на них зависящим от времени потоком излучения и в условиях переменного давления. Программа позволяет изучать отклик процесса горения на отключение потока излучения (переменное давление) и на периодическое действие теплового потока (давления), чтобы определить устойчивость перехода от зажигания к горению и параметры нестационарного горения. Принято, что первоначально твердый ЭМ плавится и затем испаряется с поверхности. Химические превращения происходят как в конденсированной, так и в газовой фазах. На горячей поверхности происходит фазовый переход, описываемый законом Клапейрона-Клаузиуса для равновесного испарения, что соответствует случаю горения сублимирующего или плавящегося ЭМ. Статья содержит описание формулировки проблемы нестационарного горения ЭМ и несколько примеров моделирования таких задач. Точное предсказание характеристик скорости нестационарного горения в настоящее время осуществить невозможно из-за отсутствия данных о параметрах ЭМ при высоких температурах. Тем не менее, результаты моделирования дают ценную качественную информацию о поведении скорости горения ЭМ при вариации внешних условий – потока излучения и давления.

Ключевые слова: моделирование; процессы горения; плавящиеся энергетические материалы; поток излучения; химические превращения.



Mathematical simulation of transient combustion of melted energetic materials

Zarko V.E.

Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Novosibirsk, Russia
E-mail: zarko@kinetics.nsc.ru

1. Introduction

Transient combustion of energetic materials (EM) takes place during ignition and extinction events as well as in response to variation of environmental conditions. Experimental studying of EM combustion behavior in many cases is the time and money consuming deal, especially in the case of non-stationary processes. Therefore it is reasonable to elaborate theoretical methods for simulating the combustion behavior of EMs, and this work has been extensively performed over the world starting from 1970th. In the beginning, the researchers dealt with the global reaction schemes [1,2] and later many attempts were made on developing and use of detailed chemical mechanisms of exothermic reactions in the combustion wave [3-10]. Unfortunately, there exists a great problem of obtaining the correct parameters of chemical reactions and values of EM properties at high temperatures and this makes questionable the accuracy of calculation results. Actually, till now the researchers are urged to use global reaction mechanisms to solve the problem of transient combustion behavior and for

adequate modeling it is necessary to take into account the physical processes accompanying the combustion process. For this end it was developed so called computer code CTEM (Combustion Transients of Energetic Materials) [11] intended for mathematical simulation of transient burning characteristics of melted and evaporated EM subjected to the action of time-dependent heat flux or transient pressure. Within the code, it was taken account of radiation energy absorption both in the condensed and gas phases. CTEM allows studying the combustion response in conditions of interrupted irradiation (varied pressure) and under periodically varying heat flux (pressure) action in order to determine stability of ignition transients and parameters of non-stationary combustion.

2. Problem formulation

The originally solid EM melts and then evaporates at the surface. It is assumed that the radiant flux is absorbed in the bulk of EM according to the Bouguer-Lambert-Beer law. Depending on the EM optical properties the depth of radiation penetration is varied. It is also assumed that the chemical

Nomenclature

t – time [s],
 x – spatial coordinate [m],
 V – burning rate [m/s],
 V^c – gas velocity [m/s],
 T – temperature [K],
 ρ – density [kg/m³],
 p – pressure [MPa],
 y_i – mass fraction of species i ,
 x_i – molar fraction of species i ,
 C – specific heat of condensed phase [kJ/(kg · K)],
 C_{pi} – constant-pressure heat capacity of species i [kJ/(kg · K)],
 λ – thermal conductivity [kJ/(m · s · K)],
 Q – heat release per unit mass [kJ/kg],
 M_i – molecular weight of species i [kg/kmol],
 R – universal gas constant [kJ/(kmol · K)],
 L – latent heat of evaporation [kJ/kg],
 A – pre-exponential factor of rate constant,

E – energy of activation [kJ/kmol],
 D – diffusion coefficient [m²/s],
 q – external heat flux [kJ/(m² · s)],
 f – frequency of oscillations [1/s],
 α_g [kg/m²], α_l [1/m] – absorption coefficients for gas phase and condensed phase in the Bouguer-Lambert-Beer law.

Subscripts

c – parameters of the condensed phase,
 l – parameters of the liquid phase,
 $1, 2, 3$ – species in the gas phase (vapor, intermediate product, final combustion product, correspondingly),
 s – energetic material surface,
 m – melting point,
 0 – corresponds to initial conditions.

Variables without index correspond to the bulk of gas phase.

transformations proceed both in the condensed and gas phases. At the burning surface, the phase transition condition in the form of Clapeyron-Clausius law for equilibrium evaporation is formulated that corresponds to the case of combustion of sublimated or melted EM. The calculation domain is shown in Figure 1. The coordinate $x = x_m$ corresponds to the boundary between the liquid phase and solid phase domains with the temperature of condensed phase transition (melting) being equal to T_m .

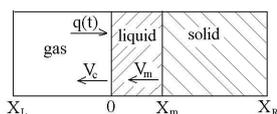


Figure 1 – Sketch of calculation domain

When choosing movable coordinate system (x,t) attached to the burning surface, one obtains the following system of equations describing heat propagation in the condensed phase:

a) solid phase ($x_m \leq x \leq x_R$)

$$C_c \rho_c \left(\frac{\partial T_c}{\partial t} - V_c \frac{\partial T_c}{\partial x} \right) = \lambda_c \frac{\partial^2 T_c}{\partial x^2} + q(0,t) \sum_{j=1}^N \delta_{c_j} \alpha_{c_j} \exp(-\alpha_{c_j} x) \quad (1)$$

at the boundaries

$$T_c(x,0) = T_0, \quad T_c(x_m, t) = T_m, \quad \left(\frac{\partial T_c}{\partial x} \right)_{x=x_R} = 0,$$

b) liquid phase ($0 \leq x \leq x_m$)

$$C_l \rho_c \left(\frac{\partial T_c}{\partial t} - V_c \frac{\partial T_c}{\partial x} \right) = \lambda_l \frac{\partial^2 T_c}{\partial x^2} + \Phi_{c1} + \Phi_{c2} + q(0,t) \sum_{j=1}^N \delta_{c_j} \alpha_{c_j} \exp(-\alpha_{c_j} x) \quad (2)$$

$$\rho_c \left(\frac{\partial y_c}{\partial t} - V_c \frac{\partial y_c}{\partial x} \right) = -\omega_{c1} - \omega_{c2} \quad (3)$$

Here $q(0,t) = q_0 \sum_{j=1}^N \delta_{g_j} \exp(-\alpha_{g_j} \int_{x_1}^0 \rho y_i dx)$ – radiant flux impinging the burning surface with account of its partial absorbance in a gas phase,

$$\Phi_{ci} = Q_{ci} \omega_{ci}, \quad \omega_{ci} = A_{ci} \rho_c y_c \exp(-E_{ci}/RT_c), \quad i = 1, 2$$

at the boundary

$$y_c(x_m, t) = 1, \quad T_c(x,0) = T_0, \quad T_c(x_m, t) = T_m, \quad [\lambda \left(\frac{\partial T_c}{\partial x} \right)]_{x=x_m+0} - [\lambda \left(\frac{\partial T_c}{\partial x} \right)]_{x=x_m-0} = (V_m + V_c) L_m \rho_c, \\ \frac{dx_m}{dt} = V_m.$$

Let's assume further that the condensed phase reaction produces intermediate product and in the gas phase there are 3 components: vapor Y_1 , intermediate product Y_2 , and final

combustion product Y_3 . Decomposition of vapor as well as chemical conversion of intermediate product obey the reactions of an arbitrary order. The scheme of chemical transformations is shown in Figure 2.

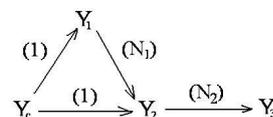


Figure 2 – Scheme of chemical transformations by burning EM

Here the values into brackets mean the order of reaction. The temperature of the components is uniform at the given point of space. It is assumed that the absorbance of radiant energy presumably occurs in the vapor which is composed of the substances with large molecular mass.

The system of equations for the gas phase is as follows ($x_L \leq x \leq 0$):

$$C_p \rho \left(\frac{\partial T}{\partial t} - (V - V_c - \sum_{i=1}^3 \frac{C_{pi}}{C_p} D_i \frac{\partial y_i}{\partial x}) \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \Phi_1 + \Phi_2 + \\ + q_0 \rho y_1 \sum_{j=1}^N \delta_{g_j} \alpha_{g_j} \exp(-\alpha_{g_j} \int_{x_L}^x \rho y_i dx) + W, \quad (4)$$

$$\rho \left(\frac{\partial y_1}{\partial t} + (V - V_c) \frac{\partial y_1}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} (\rho D_1 \frac{\partial y_1}{\partial x}) - \omega_1, \quad (5)$$

$$\rho \left(\frac{\partial y_2}{\partial t} + (V - V_c) \frac{\partial y_2}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} (\rho D_2 \frac{\partial y_2}{\partial x}) - \omega_2 + \omega_1, \quad (6)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - V_c \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{\partial (\rho V)}{\partial x} = 0, \quad (7)$$

$$p = R \rho T / M \quad (8)$$

$$\frac{1}{M} = \left(\frac{y_1}{M_1} + \frac{y_2}{M_2} + \frac{y_3}{M_3} \right), \quad \Phi_1 = Q_1 \omega_1, \quad \Phi_2 = Q_2 \omega_2$$

$$\omega_1 = A_1 (\rho y_1)^{N_1} \exp(-E_1/RT), \quad \omega_2 = A_2 (\rho y_2)^{N_2} \exp(-E_2/RT),$$

$$W = \text{const} = qz \text{ at time } tz_1 \leq t \leq tz_2, \text{ and } x_L \leq x \leq 0$$

$$W = 0 \text{ in all other cases and at the boundaries}$$

$$T(x,0) = T_0, \quad y_1(x,0) = y_2(x,0) = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial y_1}{\partial x} = \frac{\partial y_2}{\partial x} = 0$$

$$\text{at } x = x_L$$

The term W in Equation 4 depicts the action of externally imposed heating in the gas phase in order to trigger the ignition of gases above the EM surface. The gas heater acts during period of time (tz_1, tz_2) in spatial domain (x_L, x_R) . Mass fraction of the combustion products and their effective diffusion coefficient

are determined on the basis of mass conservation equation and condition of zero sum of individual diffusion fluxes:

$$y_1 + y_2 + y_3 + 1, \quad D_1 \frac{\partial y_1}{\partial x} + D_2 \frac{\partial y_2}{\partial x} + D_3 \frac{\partial y_3}{\partial x} = 0 \quad (9)$$

In order to solve numerically the problem (1-9) a spatial domain $x_L < x < x_R$ should be chosen on the basis of physical considerations or numerical experiment.

It is assumed that the pressure and radiant flux q_0 can vary in time. The following p - t diagram (Figure 3) picturizes temporal behavior of pressure.

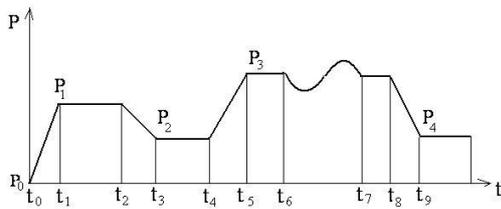


Figure 3 – P - t diagram used in calculations

$$p(t) = \begin{cases} p_0 + (p_1 - p_0)(t/t_1) & 0 \leq t \leq t_1 \\ p_1 & t_1 \leq t \leq t_2 \\ p_1 + (p_2 - p_1)(t - t_2)/(t_3 - t_2) & t_2 \leq t \leq t_3 \\ p_2 & t_3 \leq t \leq t_4 \\ p_2 + (p_3 - p_2)(t - t_4)/(t_5 - t_4) & t_4 \leq t \leq t_5 \\ p_3 & t_5 \leq t \leq t_6 \\ p_3 + p_a \sin(2\pi f_p(t - t_6)) & t_6 \leq t \leq t_7 \\ p_3 & t_7 \leq t \leq t_8 \\ p_3 + (p_4 - p_3)(t - t_8)/(t_9 - t_8) & t_8 \leq t \leq t_9 \\ p_4 & t \geq t_9 \end{cases} \quad (10)$$

When using CTEM it is possible to study burning rate behavior during combustion transients as well as the response of burning rate to oscillating pressure or transient heat flux.

3. Transport coefficients for the gas species

The transport coefficients for gas mixture are determined on the basis of molecular gas theory. The effective value of thermal conductivity for gas mixture is calculated by the formulae of Mason and Saxena [12].

$$\lambda = \sum_{i=1}^3 \frac{\lambda_i}{1 + 1.065 \sum_{k=1}^3 G_{ik} \frac{X_k}{X_i}}$$

$$G_{ik} = \frac{\left(1 + (\lambda_i/\lambda_k)^{1/2} (M_i/M_k)^{1/4}\right)^2}{2\sqrt{2}\sqrt{1 + M_i/M_k}}$$

$$\lambda_i = A_{\lambda_i} + B_{\lambda_i} T, \quad x_i = y_i M/M_i,$$

Here A_{λ_i} and B_{λ_i} are tabulated empirical constants. The specific heat for gas mixture is determined additively by formulae

$$C_p = \sum_{i=1}^3 y_i C_{pi}$$

$$C_{pi} = A_{cpi} + B_{cpi} T$$

where A_{cpi} and B_{cpi} are tabulated constants. The values of effective diffusion coefficients for vapor and combustible gas are determined by the formulae Wilke [13] (as mentioned above, for final combustion product this value is calculated using condition of zero sum of diffusion fluxes of components):

$$D_i = (1 - x_i) \left/ \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^3 \frac{X_k}{D_{ik}} \right.$$

$$D_{ik} = 2.628 \cdot 10^{-3} \frac{T \sqrt{T(M_i + M_k)/2M_i M_k}}{p \Omega_{ik}^{(1,1)*} T_{ik}^* \sigma_{ik}^2}$$

The collision integral is calculated by using approximation offered by Anfimov [14]

$$\Omega_{ik}^{(1,1)*} T_{ik}^* = 1.074 \left(\frac{kT}{\epsilon_{ik}} \right)^{-0.1604}$$

$$\sigma_{ik} = (\sigma_i + \sigma_k)/2$$

Here ϵ_{ik}/k and ϵ_{ik} are the parameters of potential energy of molecules (Lennard-Jones potentials).

4. Combustion modelling

It is assumed that the energetic material is solid which is melted and evaporated along with 2 chemical transformations in the condensed phase described by the reaction of the 1th order. One reaction can be exothermic and another reaction can be endothermic. There is no temperature discontinuity at the surface, i.e., $T = T_c = T_s$ at $x=0$. At the surface of EM the equilibrium evaporation occurs which obeys the Clapeyron-Clausius equation. In the gas phase, there are 2 reactions of arbitrary order. Boundary conditions are as follows:

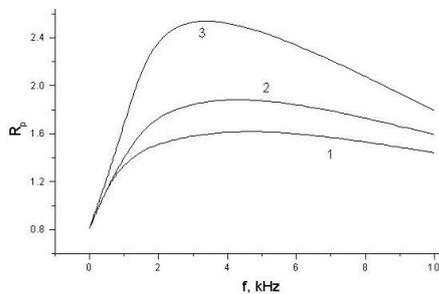
$$\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} = \lambda_c \left(\frac{\partial T_c}{\partial x} \right)_{x=0} + q_r(t) - y_c \rho_c V_c L \quad (11)$$

$$-\rho(V - V_c)y_1 + D_1 \rho \frac{\partial y_1}{\partial x} = \rho_c V_c y_c \quad (12)$$

$$-\rho(V - V_c)y_2 + D_2\rho \frac{\partial y_2}{\partial x} = \rho_c V_c(1 - y_c) \quad (13)$$

$$-\rho(V - V_c) = -\rho_c V_c, \quad y_1 = \frac{M_1}{M} \exp\left[-\frac{LM_1}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_b}\right)\right] \quad (14)$$

To illustrate the application of CTEM to transient combustion simulation let us analyze the response of the burning rate to oscillating pressure. This is an important characteristic of dynamic behavior of the energetic material burning rate in a rocket motor. If the response function $R_p = d \ln V_c / d p$ is larger than unity, it may lead to failure of the motor in the case of appearance oscillations with given frequency. Figure 4 shows the results of calculations for chosen EM at $P=70$ atm and $\Delta p / p = 0.02$.



1- $T_m=580$ K, $Q_m=38$ cal/g; 2- $T_m=480$ K, $Q_m=38$ cal/g;
3- $T_m=480$ K, $Q_m=60$ cal/g.

Figure 4 – Value of R_p vs frequency of pressure oscillations at different temperatures and heat of melting

An example of numerical simulation of combustion behavior during transition from ignition to self-sustaining combustion is shown in Figures 5-7. It is known that if a high amplitude radiant flux $q(0,t)=q_i$ is abruptly terminated, it leads to extinction of burning EM. Therefore in these calculations we gradually decreased the radiant flux intensity (after $t=0.05$ s) up to zero level and analyzed the burning rate $V_c \equiv r_b$ behavior in time. Surface temperature T_s just slightly decreased and main changes were observed with the burning rate. It is impossible to predict such behavior without making numerical simulation because it is the result of complex play of physical and chemical phenomena. Obviously, during initial heating by powerful radiant flux the steep temperature gradient in the condensed phase is formed and in course of heating by decreasing heat flux the temperature profile in the subsurface layer is modified. Thus, the amount of heat in subsurface layer is increased and at the moment $t=0.45$ s the sort of thermal explosion in this layer occurs and burning rate is sharply increased. After burnout of subsurface layer the burning rate is temporally decreased and then increased ($t=0.5$ s). After that a successful transition to self-sustaining combustion finally occurs.

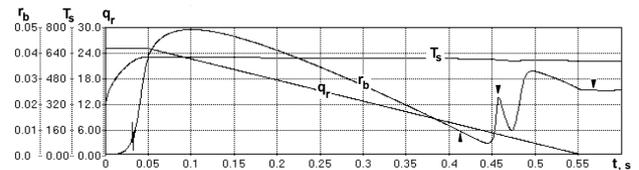


Figure 5 – Temporal behavior of combustion wave characteristics during ignition of EM

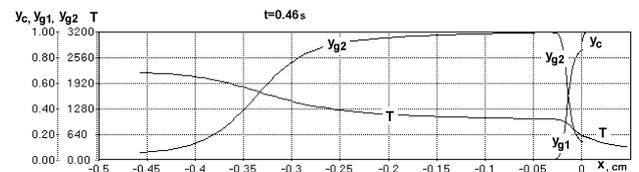


Figure 6 – Spatial distribution of the combustion wave parameters at $t=0.46$ s

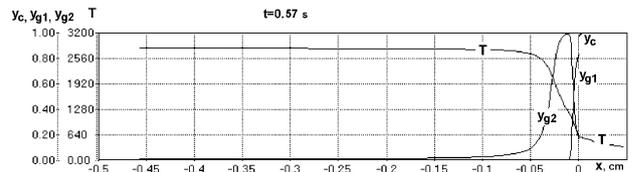


Figure 7 – Spatial distribution of the combustion wave parameters at $t=0.57$ s

It is necessary to note that during transient combustion periods the spatial distribution of the combustion wave parameters differs of those in self-sustaining combustion. The CTEM allows examining the spatial distributions at various moments of time. Figure 6 shows at the time instant $t=0.46$ s the temperature profile $T(x)$ and mass fractions of condensed material Y_c , vapor Y_{g1} and intermediate combustion products Y_{g2} . It is seen that the reaction in gas phase with formation of final products proceeds at finite distance from the surface (about 0.25-0.40 mm) and temperature in gas is below the maximal value.

Analysis of these pictures shows that the flame gradually approaches the ignited surface and spatial distributions after establishing stable combustion demonstrate the steep gradient of temperature profile, fast reaction in the vapor and gas in the close vicinity of the burning surface. The ignition behavior of EM with formation of flame initially at the finite distance from the ignited surface has been observed in experiments with nitramines and double base propellants.

5. Conclusion

The paper deals with the numerical simulation of transient combustion of melted and evaporated EM. This corresponds to

the behavior of numerous contemporary EMs which melt upon heating and produce vapor and intermediate combustion products. The simulation is performed with use of original computer code CTEM which takes into account the physical and chemical transformations in the condensed and gas phases. The correctness of numerical calculations by this code has been evaluated via comparison with the results of calculating the surface temperature in the case of "inert" heating via use of available analytical formulae. It was found that the difference between calculated temperature values did not exceed 1%. The precise combustion modeling could not be done at present time

due to the lack of data about the EM physical properties and kinetic data for global reactions at high temperatures. However, systematic mathematical modeling with use of CTEM may give important and useful qualitative information about combustion behavior of existing EM.

Acknowledgements

The financial support by the Russian Foundation for Basic Research (Grant #16-29- 01029) is greatly acknowledged.

References (GOST)

- 1 Miller M.S. In search of an idealized model of homogeneous solid propellant combustion // *Combust Flame*. – 1982. – Vol.46. – P.51-73.
- 2 Vilyunov V.N., Zarko V.E. Ignition of solids. – New York: Elsevier Science Publishers, 1989.
- 3 Ermolin N.E. Model for chemical reaction kinetics in perchloric acid-ammonia flames // *Combust Explosion Shock Waves*. – 1995. – Vol.31(5). – P.555-565.
- 4 Liao Y.-C., Yang V. Analysis of RDX monopropellant combustion with two-phase subsurface reactions // *Journal of Propulsion and Power*. – 1995. – Vol.11(4). – P.729-39
- 5 Davidson J.E., Beckstead M.W. Improvements to steady state combustion modeling of cyclotrimethylenetrinitramine // *Journal of Propulsion and Power*. – 1997. – Vol.13(3). – P.375-83.
- 6 Beckstead M.W. Overview of combustion mechanisms and flame structures for advanced solid propellants. In: Yang V, Brill TB, Ren WZ, Editors. Solid propellant chemistry, combustion, and motor interior ballistics, Vol. 185. Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA. – 2002. – P.267-285.
- 7 Puduppakkam K.V., Beckstead M.W. Combustion modeling of glycidyl azide polymer with detailed kinetics // *Combustion Science and Technology*. – 2005. – Vol.177(9). – P.1661-1697
- 8 Beckstead M.W., Puduppakkam K., Thakre P., Yang V. Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2007. – Vol.33. – P.497-551.
- 9 Tian Zh., Zhang Zh., Lu F., Chen R. Modeling and simulation of laser-induced ignition of RDX using detailed chemical kinetics // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2014. – Vol.39. – P.838-843.
- 10 Gallier S., Ferrand A., Plaud M. Three-dimensional simulations of ignition of composite solid propellants // *Combustion and Flame*. – 2016. – Vol.173. – P.2-15
- 11 Gusachenko L.K., Zarko V.E., Rychkov A.D. Effect of melting on dynamic combustion behavior of energetic materials // *Journal of Propulsion and Power*. – 1999. – Vol.15(6). – P.816-822.
- 12 Mason E.A., Saxena S.C. Approximate formula for the thermal conductivity of gas mixture // *Physics of Fluids*. – 1958. – Vol.1(5). – P.361-369.
- 13 Wilke C.R. Diffusional properties of multicomponent gases // *The Journal of Chemical Physics*. – 1950. – Vol.18. – P.517-522.
- 14 Anfimov N.A. Laminar boundary layer in a multicomponent gas mixture [Laminarnyy pogranchnyy sloy v mnogokomponentnoy smesi gazov] // *Bulletin of the USSR Academy of Sciences, Mechanics and Mechanical Engineering [Izvestia AN SSSR, Mehanika i Mashinostroenie]*. – 1962. – Vol.1. – P.25-319.

References

- 1 Miller MS (1982) *Combust Flame* 46:51-73. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(82\)90006-2](https://doi.org/10.1016/0010-2180(82)90006-2)
- 2 Vilyunov VN, Zarko VE (1989) Ignition of solids. New York: Elsevier Science Publishers. ISBN 978-0444872890
- 3 Ermolin NE (1995) *Combust Explos Shock Waves* 31(5):555-565. <https://doi.org/10.1007/BF00743807>
- 4 Liao Y-C, Yang V (1995) *J Propul Power* 11(4):729-39. <https://doi.org/10.2514/3.23898>
- 5 Davidson JE, Beckstead MW (1997) *J Propul Power* 13(3):375-83. <https://doi.org/10.2514/2.5194>
- 6 Beckstead MW (2000) Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, in: Solid propellant chemistry, combustion, and motor interior ballistics ed. by Yang V, Brill TB, Ren WZ., Vol.185. P.267-285. <https://doi.org/10.1017/S0001924000092186>
- 7 Puduppakkam KV, Beckstead MW (2005) *Combust Sci Technol* 177(9):1661-1697. <https://doi.org/10.1080/0010220059095-6740>

- 8 Beckstead MW, Puduppakkam K, Thakre P, Yang V (2007) Prog Energ Combust 33:497-551. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2007.02.003>
- 9 Tian Zh, Zhang Zh, Lu F, Chen R (2014) Propell Explos Pyrot 39:838-843. <https://doi.org/10.1002/prop.201400064>
- 10 Gallier S, Ferrand A, Plaud M (2016) Combust Flame 173:2-15. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.07.012>
- 11 Gusachenko LK, Zarko VE, Rychkov AD (1999) J Propulsion Power 15: 816-822. <https://doi.org/10.2514/2.5501>
- 12 Mason EA, Saxena SC (1958) Phys Fluids 1:361-369. <https://doi.org/10.1063/1.1724352>
- 13 Wilke CR (1950) J Chem Phys 18:517-522. <https://doi.org/10.1021/ie50483a022>
- 14 Anfimov NA (1962) Bulletin of the USSR Academy of Sciences, Mechanics and Mechanical Engineering [Izvestia AN SSSR, *Mechanica i Mashinostroenie*] 1:25-319. (In Russian)

Получение пенообразователей для пылеподавления угольных частиц

¹Оспанова Ж.Б.*, ¹Тоқтағұл С.,
¹Тасмағамбетова А., ²Асадов М.

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Институт катализа и неорганической химии имени акад. М. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан
*E-mail: zhanar.ospanova@kaznu.kz

Приведены результаты исследования пен, стабилизированных твердыми угольными частицами. Методом седиментационного анализа определен наиболее вероятный радиус угольных частиц, равный 20,28 мкм. Пенообразующую способность определяли по высоте пенного столба, полученного методом барботирования в течение 1 мин. Устойчивость пены определяли по времени полного разрушения пенного столба. Пены, стабилизированные композициями анионных ПАВ – додецилсульфата натрия (ДДСNa) и сульфонола (СФ) с поливиниловым спиртом (ПВС) в присутствии гидрофобных твердых частиц угля, проявили большую пенообразующую способность и устойчивость по сравнению с пенами из индивидуальных ПАВ. Получены изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАВ, ПВС и их смесей. Повышение устойчивости пен в присутствии угольных частиц отвечает снижению поверхностного натяжения на межфазной границе жидкость-газ. Стабильность пен, полученных из композиций ПАВ-ПВС объясняется совместным влиянием термодинамического (снижение поверхностного натяжения) и структурно-механического (повышение вязкости между пленочной жидкости) факторов устойчивости. Эти свойства пен можно использовать для подавления пыли при добыче угля.

Ключевые слова: пенообразователь; угольные частицы; пена; пенообразующая способность; устойчивость; пылеподавление.

Көмір бөлшектерінің шаңын басатын көбіктүзгіштерді алу

¹Оспанова Ж.Б.*, ¹Тоқтағұл С.,
¹Тасмағамбетова А., ²Асадов М.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²Әзірбайжан Ұлттық ғылым академиясының акад. М. Нагиев атындағы Катализ және бейорганикалық химия институты, Баку, Әзірбайжан
*E-mail: zhanar.ospanova@kaznu.kz

Көмірдің қатты бөлшектерімен тұрақтандырылған көбіктерді зерттеу нәтижелері келтірілген. Шөгінділерді талдау әдісімен көмір бөлшектерінің радиусы 20,28 мкм болатынды анықтады. Көбіктүзгіш қабілеті 1 мин ішінде барботаж әдісімен алынған көбік бағанының биіктігімен анықталды. Көбік тұрақтылығы көбік бағанының толығымен жойылған уақытымен анықталды. Көмірдің гидрофобты қатты бөлшектерінің қатысуымен анионды беттік активті заттар – натрийдің додецилсульфаты (ДДСNa) және сульфонол (СФ) поливинил спирті (ПВС) қосылған композицияларымен тұрақтандырылған көбіктер жеке беттік активті заттардан алынған көбіктерімен салыстырғанда көбіктүзгіштігі және тұрақтылығы көбірек болғаны анықталды. Беттік активті заттардың, ПВС және олардың қоспаларының судағы ерітінділерінің беттік керілу изотермалары алынады. Көмір бөлшектерінің қатысуымен көбік тұрақтылығының жоғарылауы сұйық-газ бөлу бетіндегі беттік керілудің төмендеуіне сәйкес келеді. БА3-ПВС композицияларынан алынған көбіктердің тұрақтылығы термодинамикалық (беттік керілудің төмендеуі) және құрылымдық-механикалық (қабатша арасындағы сұйықтықтың тұтқырлығын арттыру) әсер ету факторларымен түсіндіріледі. Көбіктердің осы қасиеттері көмірді өндіру барысында шаңды басу үшін қолдануға болады.

Түйін сөздер: көбік түзгіш; көмір бөлшектері; көбік; көбіктүзгіштік; тұрақтылық; шаңды басу.

Preparation of foaming agents for dust suppression of coal particles

¹Ospanova Zh.B.*, ¹Toktagul S.,
¹Tasmagambetova A., ²Asadov M.

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Acad. M. Nagiyev of National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan
*E-mail: zhanar.ospanova@kaznu.kz

The results of the study of foams stabilized by solid coal particles are given. The method of sedimentation analysis determined the most likely radius of coal particles equal to 20.28 microns. Foaming ability was determined by the height of the foam column obtained by the method of bubbling within 1 min. Foam stability was determined by the time of complete destruction of the foam column. Foams stabilized by the compositions of anionic surfactants – sodium dodecyl sulfate (DDSNa) and sulfonol (SF) with polyvinyl alcohol (PVA) in the presence of hydrophobic solid particles of coal showed greater foaming capacity and stability compared to foams from individual surfactants. The surface tension isotherms of aqueous solutions of surfactants, PVA, and their mixtures were obtained. An increase in the stability of foams in the presence of coal particles corresponds to a decrease in the surface tension at the liquid-gas interface. The stability of foams obtained from surfactant-PVA compositions is explained by the combined influence of thermodynamic (reduction of surface tension) and structural-mechanical (increase in viscosity of inter-membrane fluid) of stability factors. These properties of foams can be used to suppress dust in coal mining.

Keywords: foamer; coal particles; foam; foaming ability; stability; dust suppression.



Получение пенообразователей для пылеподавления угольных частиц

¹Оспанова Ж.Б.*, ¹Токтагул С., ¹Тасмагамбетова А., ²Асадов М.

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Институт катализа и неорганической химии имени акад. М. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан

*E-mail: zhanar.ospanova@kaznu.kz

1. Введение

Угольная пыль, образующаяся при добыче, создает потенциально взрывоопасную среду и ряд проблем, связанных с дыханием людей и техническим обслуживанием машин. Большое число людей получают травмы или погибают при подземной добыче угля, авариях или страдают от воздействия угольной пыли, вызывающей пневмокозиоз (болезнь легких) [1,2]. Перспективным направлением решения данной проблемы является подавление угольной пыли. Одним из способов подавления пыли в угольной шахте является подавление пеной [3].

Пены являются неустойчивыми дисперсными системами. Изучение устойчивости пен является одной из важных проблем коллоидной химии. Особый интерес представляет изучение процессов образования и устойчивости пены в присутствии твердых частиц, так называемых минерализованных пен. Такие пены могут образоваться при подавлении пыли в процессе добычи угля [4].

В этой связи целью работы является получение пен из анионных ПАВ и их композиций с неионным полимером поливиниловым спиртом (ПВС), а также получение пен на основе этих систем в присутствии угольных частиц и изучение их устойчивости.

2. Эксперимент

В настоящей работе в качестве основных пенообразователей были использованы анионные ПАВ – додецилсульфат натрия (ДДСNa), сульфонол (СФ) и в качестве стабилизатора – поливиниловый спирт (ПВС)

русского производства (г. Санкт-Петербург). ПАВ использовали без очистки, отсутствие минимумов на изотермах поверхностного натяжения свидетельствует об отсутствии поверхностно-активных примесей. В работе использовали предварительно измельченные угольные частицы.

Пену получали барботированием воздуха через раствор пенообразователя объемом 10 мл. Кинетика разрушения пен в целом определяется скоростью уменьшения объема пены во времени, т.е. скоростью уменьшения пенного столба. При обсуждении устойчивости пен оценивали также пенообразующую способность раствора (V_{max}), которая характеризуется объемом пены, получаемого из единицы объема пенообразующего раствора в единицу времени [5].

Поверхностное натяжение водных растворов ПВС, ДДСNa, СФ и их смесей измерялось методом погруженной пластинки Вильгельми на приборе седиментометр-тензиометр СТ-СВ-2 с использованием алюминиевой пластинки размером $(24 \times 24) \cdot 10^{-3} \text{ м}$ [6]. Седиментационный анализ размеров частиц угля также проводили на приборе СТ-СВ-2, предназначенного для анализа дисперсионного анализа суспензии методом седиментации на основе массы [7]. Прибор создан на основе электронных весов и портативного компьютера. Все опыты проводились при комнатной температуре 20°C.

3. Результаты и обсуждение

В зависимости от требований к устойчивости пены и технологических условий производства, на практике выбирают ту или иную группу стабилизаторов. Иногда для

стабилизации пен используют метод бронирования газовых пузырьков: в пену вводят тонкоизмельченные твердые вещества (тальк, асбест, кварц), которые равномерно распределяются в пленках у поверхности пузырьков, повышая их прочность [8].

В данной работе в качестве стабилизирующего пену агента помимо ПАВ и смеси ПАВ с полимером ПВС использовали тонкоизмельченные частицы угля.

Для определения размера частиц угля использовали седиментационный анализ. Получена кривая накопления осадка частиц угля (рисунок 1). Оседание частиц угля в воде продолжалось около 41 мин. На основе этих данных были получены интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц угля (рисунки 2 и 3).

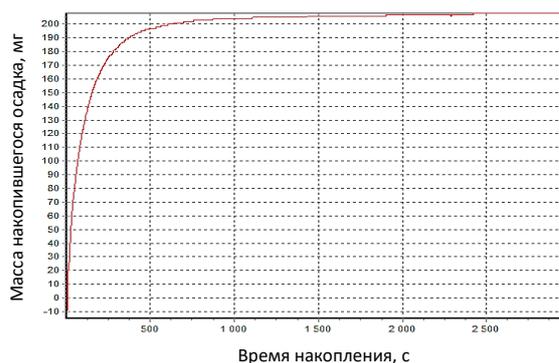


Рисунок 1 – Кривая седиментации угольных частиц

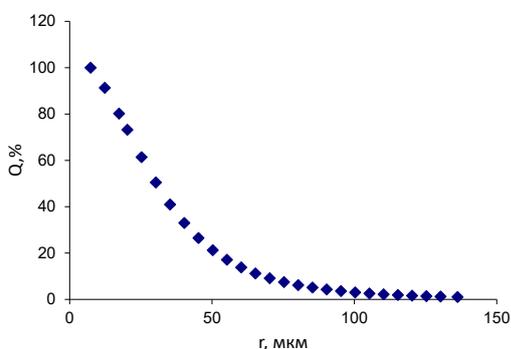


Рисунок 2 – Интегральная кривая распределения частиц угля

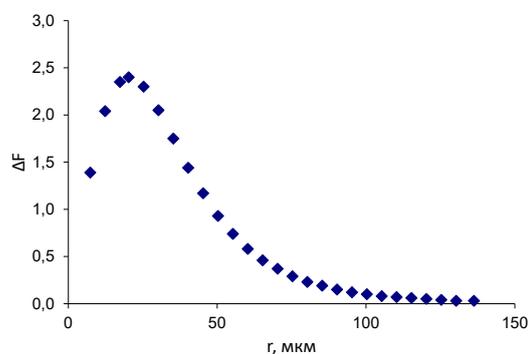


Рисунок 3 – Дифференциальная кривая распределения частиц угля

Как видно из этих данных, наиболее вероятный радиус частиц угля соответствует значению 20,28 мкм.

Было исследовано влияние концентрации основных пенообразователей – ПАВ на пенообразующую способность (V_{max}) и устойчивость пен t (рисунки 4 и 5).

Известно, что поверхностно-активные вещества имеют высокую пенообразующую способность. Однако пенные пленки, образованные ПАВ, имеют низкую прочность. Как отмечалось выше, эффективность пенообразующего и пеностабилизирующего действия возрастает, когда вместо индивидуального ПАВ используют композиции ПАВ с водорастворимыми полимерами.

В связи с этим, пены были получены из растворов бинарных композиций ПАВ-ПВС с относительной концентрацией компонентов $n=1 \cdot 10^{-4} \div 1$, где $n=[\text{ПАВ}]/[\text{ПВС}]$. Концентрация ПВС оставалась постоянной и равной $1 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л.

Предварительные исследования растворов ПВС в отсутствие ПАВ показали, что растворы ПВС в изученном интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л вспениваются незначительно. Следовательно, ПВС благодаря полимерной природе, может оказать только лишь стабилизирующее действие из-за повышения

вязкости межфазных слоев, заключенных в пенных каналах [9-12].

Пенообразующая способность растворов ДДСНа и СФ была изучена в интервале концентраций - $5 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Пенообразование в водных растворах ДДСНа и СФ наблюдается (при выбранных режимах вспенивания) при концентрациях не ниже $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рисунки 4 и 5) Как следует из рисунка 5 растворы сульфанола с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л обладают наибольшей пенообразующей способностью по сравнению с другими пенами.

Додецилсульфат натрия обладает также высокой пенообразующей способностью и устойчивостью пены – время разрушения пены для раствора $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л было вдвое больше (120 мин), чем для раствора сульфанола той же концентрации.

Анализ результатов исследования показал, что концентрация растворов оказывает существенное влияние на устойчивость пены. С увеличением концентрации ПАВ, стабильность пены увеличивается, как только она достигает ККМ, пена начинает разрушаться. При концентрации ПАВ превышающей ККМ, из треугольников Плато начинается истечение жидкости, что приводит к разрушению пены [13,14].

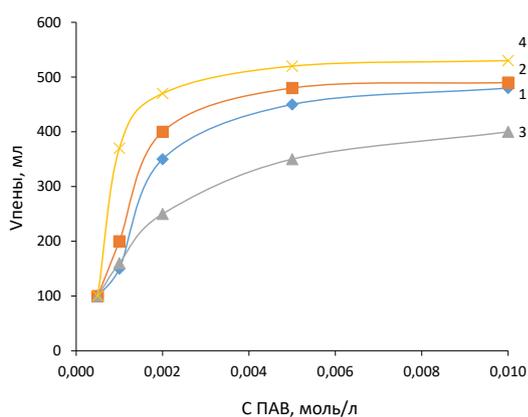


Рисунок 4 – Пенообразующая способность водных растворов ДДСNa (1), ДДСNa в присутствии угольных частиц (2), композиций ДДСNa-ПВС (3), ДДСNa-ПВС в присутствии угольных частиц (4), концентрация ПВС в смесях равна $1 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л

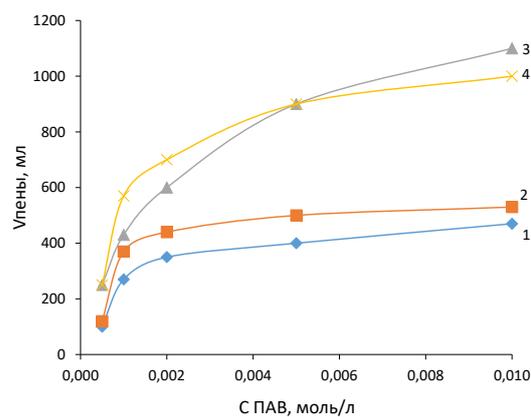


Рисунок 5 – Пенообразующая способность водных растворов СФ (1), СФ в присутствии угольных частиц (2), композиций СФ-ПВС (3), СФ-ПВС в присутствии угольных частиц (4), концентрация ПВС в смесях равна $1 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л

Для смесей ДДСNa-ПВС и СФ-ПВС при $n=1 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-1}$ пенообразующая способность и устойчивость оказались близкими по значению – $V_{\text{пенны}} \approx 500$ мл, $t \approx 15 \pm 2$ мин.

Было проведено исследование влияния добавления угольных частиц на пенообразующую способность и стабильность (время разрушения пены) пен для всех систем (рисунки 6 и 7). Для растворов додецилсульфата натрия в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л разрушение пены происходит в течение 28 мин в отсутствие частиц угля и через 20 мин в присутствии частиц угля (рисунок 6). Частицы угля также оказывают отрицательное влияние на эффективность вспенивания раствора сульфанола в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и стабильность

пены. Устойчивость пены составляет 60 мин в отсутствие частиц угля и 33 мин в присутствии частиц угля (рисунок 7).

На рисунках 6 и 7 показано также время разрушения пен, полученных из композиционных пенообразователей ДДСNa-ПВС и СФ-ПВС в присутствии угольных частиц. Для композиционных пенообразователей устойчивость пены в присутствии угольных частиц увеличилась примерно в 2 раза (кривые 2 и 4 на рисунках 6 и 7).

Устойчивость пен в присутствии твердых частиц обусловлена механическим упрочнением пенных пленок в результате их «покрытия» твердыми частицами. Это возможно только в том случае, если поверхность пузырьков недостаточно покрыта твердыми частицами. Также

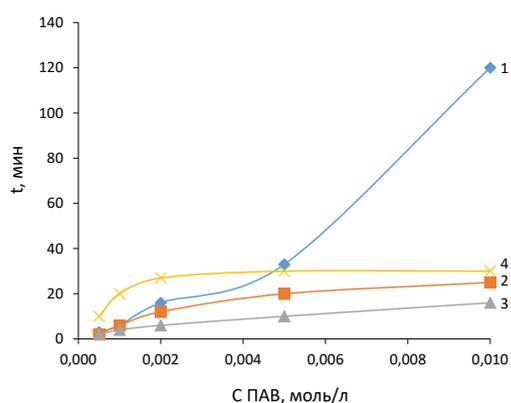


Рисунок 6 – Время разрушения пены, полученных из растворов ДДСNa (1), ДДСNa в присутствии угольных частиц (2), композиций ДДСNa-ПВС (3), ДДСNa-ПВС в присутствии угольных частиц (4), концентрация ПВС в смесях равна $1 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л

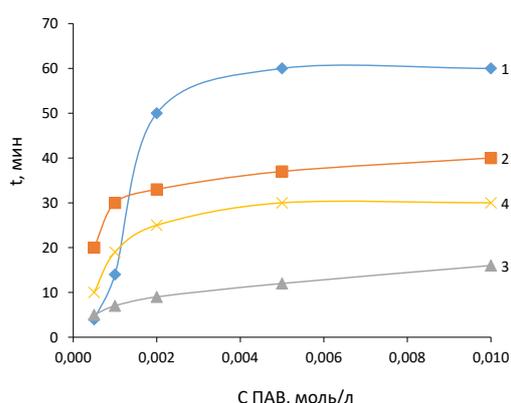


Рисунок 7 – Время разрушения пены, полученных из растворов СФ (1), СФ в присутствии угольных частиц (2), композиций СФ-ПВС (3), СФ-ПВС в присутствии угольных частиц (4), концентрация ПВС в смесях равна $1 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л

твердые частицы, как полагают, закупоривают каналы Плато-Гиббса, тем самым уменьшая отток жидкости из пены [15].

Стабильность пен, полученных из композиций ПАВ - ПВС объясняется совместным влиянием термодинамического (снижение поверхностного натяжения) и структурно-механического (повышение вязкости междупеночной жидкости) факторов устойчивости. Для выяснения влияния термодинамического фактора устойчивости пен было проведено исследование поверхностного натяжения водных растворов ПАВ, ПВС и их смесей. Особенности взаимодействия мицеллообразующих ПАВ с ПВС в водных растворах отражаются на изотермах их поверхностного натяжения (рисунки 8 и 9). Из рисунков 8 и 9 видно, что равновесные значения поверхностного натяжения бинарных смесей ПАВ-ПВС проходят несколько ниже аналогичной изотермы для ПВС.

На стабильность пены влияет также концентрация твердой фазы. Введение твердой фазы в небольшом количестве в пенную систему может вызвать резкое увеличение стабильности пены, одновременно увеличивая скорость оттока жидкости [4,8,16].

Для растворов ПАВ высокой концентрации с высоким пенообразованием твердая фаза не оказывает заметного влияния на повышенную стабильность и замедление скорости оттока жидкости из пенных каналов. Это объясняется тем фактом, что большая часть ПАВ при концентрациях близких к ККМ, будет адсорбироваться на твердом веществе, и концентрация ПАВ в растворе будет уменьшаться. Следовательно, поверхностное натяжение раствора будет увеличиваться, что приведет к ускорению оттока жидкости из пены. На стабильность пен, полученных из отдельных ПАВ, частицы угля влияют негативно. Так как толщина пенных пленок, полученных из индивидуальных ПАВ, очень тонкая, происходит их быстрый прорыв [4,13].

При введении в систему кроме ПАВ полимера, происходит утолщение пенной пленки. Такие пленки лучше удерживают частицы твердого вещества. Адсорбция ПАВ на твердых частицах также происходит менее интенсивно в присутствии полимера. В таких трехфазных пенах стабильность пены и снижение скорости оттока жидкости обусловлены закрытием каналов Плато-Гиббса. Наконец, если концентрация твердой фазы является достаточной, гидрофобные частицы образуют «адсорбционные агрегаты». «Адсорбционные агрегаты» соединяются коагуляционными контактами. Устойчивость таких пен определяется прочностью коагуляционных связей между твердыми частицами и пространственными сетками внутри адсорбционных слоев [4,13].

При высокой концентрации твердых частиц в эмульсиях и пенах, стабилизированных твердыми частицами, происходит формирование 3D-структуры, в которую вовлечены межфазные слои. В некоторых случаях наблюдается в эмульсиях и пенах желатинирование. В этом случае стабильность эмульсий и пен определяется реологическими свойствами адсорбционных слоев и гелеобразной дисперсионной среды [17,18].

Таким образом, установлено, что стабильность пен, полученных из композиционных пенообразователей, увеличивается с добавлением частиц угля. Пенные пленки композиционных пен могут удерживать как мелкие, так и крупные частицы угля. Верхние слои пены вследствие коалесценции отдельных пузырьков постепенно будут разрушаться, пузырьки пены будут принимать форму многогранников. Разрушение пены одновременно приведет к увеличению степени минерализации пузырьков. При полной минерализации образуются «агрегатные» пены (например, при флотации угля). Такие пены содержат до 40-46% твердых веществ и обладают значительной устойчивостью. При испарении из

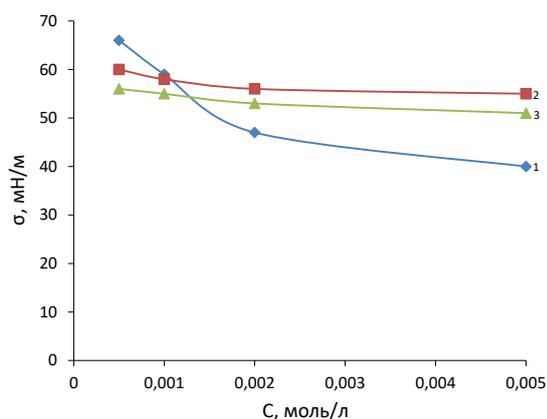


Рисунок 8 – Изотермы поверхностного натяжения ДДСNa (1), ПВС (2), композиций ДДСNa-ПВС (3), концентрация ПВС в смесях равна $1 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л

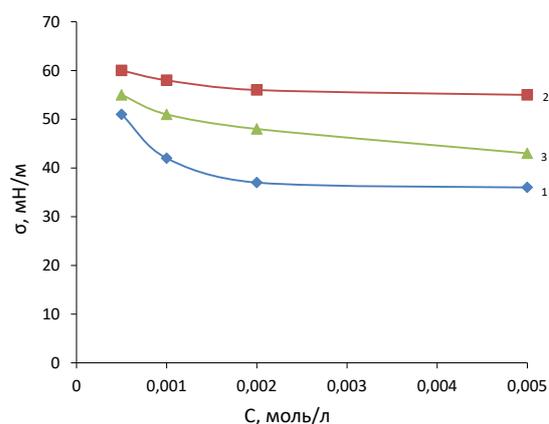


Рисунок 9 – Изотермы поверхностного натяжения СФ (1), ПВС (2), композиций СФ-ПВС (3), концентрация ПВС в смесях равна $1 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л

них влаги получают «скелеты» пен, состоящие из примыкающих друг к другу твердых частиц [4].

Это свойство пены позволит решить проблему создания высокоэффективных, биологически разлагаемых пенообразователей для пылеподавления в угольных шахтах, предотвращения от пожаров и улучшения экологии атмосферы угольных шахт при добыче.

4. Заключение

В работе были изучены пенообразующие и пеностабилизирующие свойства анионных ПАВ – додецилсульфата натрия (ДДСNa) и сулфонола (СФ) и их композиций с неионным полимером поливиниловым спиртом (ПВС). Установлено, что пенообразующие свойства ПАВ зависят от их концентрации в растворе. С увеличением концентрации ПАВ, время разрушения пены увеличивается. Выявлено, что смеси ДДСNa- ПВС и СФ-ПВС оказались более устойчивыми по сравнению с пенами, полученными из отдельных компонентов. В связи с тем, что одним из основных факторов стабильности пены является

термодинамический фактор устойчивости, было исследовано поверхностное натяжение водных растворов ДДСNa, СФ и смесей ДДСNa-ПВС и СФ-ПВС. Изотермы поверхностного натяжения для смесей проходят ниже аналогичной изотермы для ПВС, т.е. композиции ПАВ-ПВС проявляют большую поверхностную активность. Исследования показали, что в присутствии угольных частиц ($r=20,28$ мкм), более стабильными являются пены, полученные из композиционных пенообразователей ДДСNa-ПВС и СФ-ПВС. Это связано с тем, что при введении в систему кроме ПАВ полимера, происходит утолщение пенной пленки. Такие пленки обладают способностью удерживать частицы твердого вещества. Адсорбция ПАВ на твердых частицах также происходит менее интенсивно в присутствии полимера. Таким образом, полученные в работе композиционные пенообразователи на основе смесей анионных ПАВ - ДДСNa и СФ с неионным полимером ПВС можно рекомендовать для подавления пыли в угольных шахтах в соответствии со всеми техническими и гигиеническими стандартами.

Литература

- 1 Справочник по борьбе с пылью в горнодобывающей промышленности. – М.: Недра, 1982. – 240 с.
- 2 Правила безопасности в угольных шахтах. Книга 3. Инструкции по борьбе с пылью и пылевзрывозащите. – Липецк: Липецкое издательство Роскомпечати, 1997. – 96 с.
- 3 Руководство по борьбе с пылью в угольных шахтах. – 2-е изд. Перераб. и доп. – М.: Недра, 1979. – 310 с.
- 4 Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. – М.: Химия, 1983. – 128 с.
- 5 Оспанова Ж.Б., Мусабеков К.Б., Керимкулова М.Ж. Физико-химия пен и аэрозолей. – Алматы: Қазақ университеті, 2016. – 80 с.
- 6 Rame E. The interpretation of dynamic contact angles measured by the Wilhelmy plate method // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1997. – Vol.185. – P.245-251.
- 7 Назаров В.В., Гродской А.С. Практикум и упражнения по коллоидной химии. – Академкнига, 2007. – С.285-289.
- 8 Вилкова Н.Г., Еланева С.И., Волкова Н.В., Бровкина Е.Н. Пены, стабилизированные твердыми частицами: вопросы устойчивости // *Известия ПГПУ им. В.Г. Белинского*. – 2011. №25. – С.684-689.
- 9 Жуков И.И., Шатова О.С., Полозова Т.Н. Стабилизация пен поливиниловым спиртом // *Коллоидный журнал*. – 1983. – Т.45, №5. – С.1001-1004.
- 10 Бабак В.Г., Вихорева Г.А., Лукина И.Г., Кузнецова Л.В. Механизм стерической стабилизации пен и пенных пленок адсорбционными слоями ПАВ-полиэлектролитных комплексов // *Коллоидный журнал*. – 1997. – Т.59, №2. – С.149-153.
- 11 Von Klitzing R., Muller H.J. Film stability control // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2002. – Vol.7. – P.42-49.
- 12 Cervantes-Martinez A., Maldonado A. Foaming behavior of polymer-surfactant solutions // *Journal of Physical Condensation of Matter*. – 2007. – Vol.19. – P.241-246.
- 13 Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and polymers in aqueous solution. – Chichester: John Wiley & Sons. – 2002. – P.148-159.
- 14 Левинский Б.В., Бронштейн И.В., Татарина И.В. Влияние концентрации ПАВ на устойчивость полимерных пен и пленок // *Коллоидный журнал*. – 1985. – Т.47, №6. – С.1190-1193.
- 15 Портная И.Б., Сучкова Л.Н., Новгородцева С.Н., Панич Р.М. Исследование устойчивости многофазных пен // *Коллоидный журнал*. – 1981. – Т.43, №5. – С.883-889.
- 16 Нуштаева А.В. Исследование утончения эмульсионных пленок, стабилизированных твердыми частицами, методом приложенного перепада давлений // *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки*. – 2014. – №1(5). – С.73-82.
- 17 Вилкова Н.Г., Нуштаева А.В. Пены и эмульсии, стабилизированные различными коллоидными частицами // *Известия*

высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2017. – №4(20). – С.74-85

18 Нуштаева А.В., Вилкова Н.Г. Твердые стабилизаторы дисперсных систем: свойства и применение // Фундаментальные исследования. – 2014. – №3-1. – С.64-67

References

- 1 Handbook of anti-dust in the mining industry (1982) [Spravochnik po borbe s pylyu v gornodobyvayushey promyshlennosti]. Nedra, Moscow, Russia. (In Russian)
- 2 Safety rules in coal mines. Book 3. Instructions for dealing with dust and dust explosion (1997) [Pravila besopasnosti v ugolnyh shakhtah. Kniga 3. Instruktzii po borbe s pylyu i pylevzrivosashite]. Lipetsk publishing house of Roskompechat, Lipetsk, Russia. (In Russian)
- 3 Manual on the fight against dust in coal mines (1979) [Rukovodstvo po borbe s pylyu v ugolnyh shakhtah], 2nd recycling and supplemented ed. Nedra, Moscow, Russia. (In Russian)
- 4 Tikhomirov VK (1983) Foams. Theory and practice of their receiving and destruction [Peny. Teoria i practica ih polucheniya i razrusheniya]. Khimiya, Moscow, Russia. (In Russian)
- 5 Ospanova ZhB, Musabekov KB, Kerimkulova MZh (2016) Physical chemistry of foams and aerosols [Fiziko-himiya pen i aerorozoley]. Kazakh University, Almaty, Kazakhstan. (In Russian)
- 6 Rame E (1997) J Colloid Interf Sci 185:245-251. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4589>
- 7 Nazarov VV, Grodsky AS (2007) Workshop and exercises on colloid chemistry [Praktikum i uprazhnrnyya po kolloidnoy himii]. Akademkniga, Moscow, Russia (In Russian)
- 8 Vilkova NG, Elaneva SI, Volkova NV, Brovkina EN (2011) Proceedings of Penza State Pedagogical University named after V.G. Belinsky [Izvestiya Penzenskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta imeni V.G. Belinskogo] 25:684-689. (In Russian)
- 9 Zhukov II, Shatova OS, Polozova TN (1983) Colloid J+ 45(5):1001-1004. (In Russian)
- 10 Babak VG, Vikhoreva GA, Lukina IG, Kuznetsova LV (1997) Colloid J+ 59(2):131-135. (In Russian)
- 11 Von Klitzing R, Muller HJ (2002) Curr Opin Colloid In 7:42-49. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(02\)00005-5](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00005-5)
- 12 Cervantes-Martinez A, Maldonado A (2007) J Phys Condens Matter 19:241-246. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/24/246101>
- 13 Holmberg K, Jonsson B, Kronberg B, Lindman B (2002) Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. John Wiley & Sons, Chichester, UK. <https://doi.org/10.1002/0470856424>
- 14 Levinsky BV, Bronshtein IV, Tatarinova IV (1985) Colloid J+ 47(6):1190-1193. (In Russian)
- 15 Portnaya IB, Suchkova LN, Novogorodtseva SN, Panich RM (1981) Colloid J+ 43(5):883-889. (In Russian)
- 16 Nushtaeva AV (2014) Proceedings of the higher educational institutions. Volga region. Natural Sciences [Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Yestestvennyye nauki] 1(5):73-82. (In Russian)
- 17 Vilkova NG, Nushtaeva AV (2017) Proceedings of the higher educational institutions. Volga region. Natural Sciences [Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Yestestvennyye nauki] 4(20):74-85. (In Russian)
- 18 Nushtaeva AV, Vilkova NG (2014) Fundamental research [Fundamental'nyye issledovaniya] 3-1:64-67. (In Russian)

Получение и характеристика термически сшитых пленок на основе хитозана и поли(2-этил-2-оксазолина)

Абилова Г.К.*, Әбілқарім Ә.М.,
Ирмухаметова Г.С.

Казахский национальный университет
имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: guzelab82@mail.ru

Методом термического сшивания были получены шитые плёночные формы на основе биосовместимых полимеров хитозана (ХТ) и поли(2-этил-2-оксазолина) (ПОЗ). Определены оптимальные условия синтеза и состав пленочных композиций. Наибольший выход геля фракции наблюдается для пленок состава ХТ:ПОЗ (80:20) с временем сшивания 4 ч при температуре 100°C. Изучены основные физико-химические свойства плёнок на основе ХТ и ХТ:ПОЗ. Установлено, что набухающая способность пленок уменьшается с увеличением количества поли(2-этил-2-оксазолина) в составе смеси. На основании данных ИК-спектроскопии сделаны предположения о протекании реакции поперечного сшивания за счет разрыва двойных связей *N,N'*-метилена-бис-акриламида и реакционноспособных аминогрупп хитозана.

Ключевые слова: термосшивание; пленки; хитозан; поли(2-этил-2-оксазолин); гель фракция; степень набухания; ИК-спектроскопия.

Хитозан мен поли(2-этил-2-оксазолин) негізіндегі термиялық тігілген үлдірлерді алу және сипаттамасы

Абилова Г.К.*, Әбілқарім Ә.М.,
Ирмухаметова Г.С.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: guzelab82@mail.ru

Термиялық тігу әдісімен хитозан (ХТ) және поли(2-этил-2-оксазолин) (ПОЗ) биоүйлесімді полимерлері негізінде тігілген үлдірлі қалыптар алынды. Үлдірлі композициялардың құрамы мен синтезінің оңтайлы шарттары анықталды. Гель фракцияның ең жоғары шығымы құрамы ХТ:ПОЗ (80:20) 100°C температурада тігу уақыты 4 сағат болатын үлдірлер үшін байқалады. ХТ және ПОЗ негізіндегі үлдірлердің негізгі физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Қоспа құрамында поли(2-этил-2-оксазолин) мөлшерінің артуымен үлдірлердің ісіну қабілеті төмендейтіні анықталды. ИҚ-спектроскопияның көмегімен *N,N'*-метилена-бис-акриламидтің қос байланыстарының үзілуі және хитозанның реакцияға қабілетті амин топтары есебінен көлденең тігілу реакциясының өтуі туралы болжамдар жасалды.

Түйін сөздер: термотігу; үлдір; хитозан; поли(2-этил-2-оксазолин); гель фракция; ісіну дәрежесі; ИҚ-спектроскопия.

Preparation and characterization of thermally crosslinked films based on chitosan and poly(2-ethyl-2-oxazoline)

Abilova G.K.*, Abilkarim A.M.,
Irmukhametova G.S.

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: guzelab82@mail.ru

Crosslinked films based on chitosan (CHI) and poly(2-ethyl-2-oxazoline) (POZ) were prepared by thermal crosslinking. The optimal synthesis conditions and the composition of the film compositions were determined. The highest yield of the gel fraction was observed for CHI:POZ (80:20) films with a crosslinking time of 4 h at a temperature of 100°C. The main physicochemical properties of films based on pure CHI and CHI:POZ have been studied. The film swelling ability was reduced with the increase of poly(2-ethyl-2-oxazoline) content. The formation of crosslinks between *N,N'*-methylene-bis-acrylamide and functional amine groups of chitosan was proposed based on IR-spectroscopy data.

Keywords: heat treatment; films; chitosan; poly (2-ethyl-2-oxazolin); gel fraction; degree of swelling; FTIR spectroscopy.



Получение и характеристика термически сшитых пленок на основе хитозана и поли(2-этил-2-оксазолина)

Абилова Г.К.*, Әбілқәрім Ә.М., Ирмухаметова Г.С.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

*E-mail: guzelab82@mail.ru

1. Введение

Трехмерные сшитые системы (гидрогели) на основе полимеров нашли широкое применение в различных областях медицины, в качестве матричных систем адресной доставки лекарств, мембран, протезов, перевязочных материалов, в противоожоговой терапии и т.д. [1-3].

Гидрогели представляют собой сшитые гидрофильные полимерные сети, способные впитывать большие объемы воды, оставаясь нерастворимыми в воде. В набухшем состоянии гидрогели являются мягкими и эластичными, напоминающими живую ткань. Гидрогели напоминают природные живые ткани больше, чем любой другой класс синтетических биоматериалов [4].

Для разработки новых материалов медико – биологического назначения весьма перспективными являются как природные, так и синтетические биосовместимые полимеры [5,6].

Особый интерес среди природных полимеров вызывает хитозан (ХТ), который обладает гидрофильностью, высокой сорбционной емкостью, реакционной активностью, антимикробными и биоадгезивными свойствами, а также хорошей пленкообразующей способностью, что облегчает его переработку в полимерные изделия [7-10].

Поли (2-этил-2-оксазолин) (ПОЗ) представляет собой аморфный, неионный, третичный полиамид, который растворим в воде и широком спектре органических растворителей. Он набухает в полярных растворителях и воде, но сжимается при повышении температуры растворителя, демонстрируя низкую критическое температуру растворимости (НКТР) из-за разрушения водородных связей с водой [11]. Благодаря этим свойствам его можно использовать в различных областях, таких как

поверхностно-активные вещества, стабилизаторы, биоматериалы и специальные системы доставки лекарств [12,13].

При создании сшитых структур линейные полимеры имеют тенденцию либо к сшиванию, либо к деградации в зависимости от химической структуры. Процессы сшивания или деструкции зависят от многих факторов: природы растворителя, концентрации сшивающего агента, температуры и продолжительности реакции. При этом, важно подобрать сшивающие агенты и методы проведения трехмерной полимеризации для создания биосовместимых и нетоксичных гидрогелей [14,15].

В литературе имеется обширная информация о гидрогелях на основе хитозана, сшитых альдегидами различного строения, в частности глутаровым альдегидом [16,17]. Однако глутаровый альдегид токсичен для человека [18].

Во многих работах, посвященных получению микрокапсул, гидрогелей и других материалов медико-биологического назначения на основе хитозана, также отмечаются перспективы использования *N,N'*-метилена-бис-акриламида в качестве сшивающего агента [19,20]. *N,N'*-метилена-бис-акриламид представляет собой бифункциональный сшивающий агент, который в присутствии инициатора образует трехмерную сеть через ковалентные связи.

В предыдущих исследованиях нами были получены и охарактеризованы водорастворимые пленки на основе ХТ и ПОЗ. Различными физико-химическими методами доказана совместимость пленок ХТ:ПОЗ различного состава. Предложено их применение в качестве глазных лекарственных форм [21].

Целью данного исследования является получение и характеристика термически сшитых полимерных пленок на

основе смесей хитозана и поли(2-этил-2-оксазолина) с использованием сшивающего агента N,N' -метилден-бис-акриламида, который приводит к получению набухающих в воде нерастворимых полимерных пленок. Также изучено влияние температуры и времени термического воздействия на процессы термосшивания.

2. Эксперимент

В работе использовали хитозан ($M_r = 350$ кДа) и поли(2-этил-2-оксазолин) ($M_r = 50$ кДа) производства фирмы «Sigma Aldrich», США). Глицерин (аналитический 84-88% раствор). N,N' -метилден-бис-акриламид (х.ч., «Sigma Aldrich», США). Соляная кислота (х.ч., «РеактивСнаб», Казахстан).

Пленочные образцы готовили методом полива в чашках Петри 1 масс.% растворов полимеров. Для этого, навески сухого полимера растворяли при комнатной температуре в течение 1-1,5 ч для поли(2-этил-2-оксазолина) и 10-12 ч для хитозана. В качестве растворителя для хитозана был использован 0,1 н водный раствор соляной кислоты, для поли(2-этил-2-оксазолина) дистиллированная вода. Раствор хитозана перед использованием фильтровали для удаления нерастворенных частиц хитина.

Сшивающий агент N,N' -метилден-бис-акриламида в количестве 0,5 моль.% растворяли в 1 масс.% водном растворе ПОЗ. Приготовленные растворы полимеров смешивали в следующих объемных соотношениях ХТ:ПОЗ: 80:20; 60:40; 40:60. При формовании пленки из чистого ХТ N,N' -метилден-бис-акриламид предварительно растворяли в 1 мл дистиллированной воды, поскольку он не растворим в вязком растворе хитозана. В качестве пластификатора добавляли 0,3 об.% глицерина в раствор смесей. Полученные смеси оставляли перемешиваться на магнитной мешалке в течении часа до полной гомогенизации, затем отливали в чашки Петри и оставляли сушиться при комнатной температуре в течение нескольких дней. Высушенные до постоянной массы образцы пленок ХТ:ПОЗ сшивали термической обработкой в термостате при 100°C и 110°C в течение 4, 6 и 8 ч.

Равновесную степень набухания гидрогеля исследовали методом гравиметрии и определяли по формуле (1):

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (1)$$

где m – масса набухшей пленки, г, m_0 – начальная масса пленки в сухом виде, г.

Для исследования степени набухания образцы сшитых пленок погружали в сосуд с дистиллированной водой в объеме 50 мл и выдерживали до достижения равновесного значения массы, периодически измеряя массу геля в определенные промежутки времени. На начальном этапе

массу набухшего геля измеряли через каждые 20 мин, затем время замера постепенно увеличивалось. Временные интервалы: 0 мин, 20 мин, 40 мин, 1 ч, 1,5 ч, 2 ч, 3 ч, 6 ч и 12 ч. Массу сухой и набухшей пленки определяли на аналитических весах с точностью 0,0001. Значение степени набухания определяли, как усредненное значение трех параллельных опытов.

Выход гель фракции рассчитывали по формуле и (2):

$$\text{Гель (\%)} = \frac{m_{\text{сух.отм}}}{m_{\text{синт}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

где $m_{\text{сух.отм}}$ – масса сухого образца пленки после промывки; $m_{\text{синт}}$ – начальная масса пленки (синтезированного).

Массу сухого вещества в геле определяли после высушивания образца при комнатной температуре до постоянного веса. Выход гель-фракции определяли в трех параллельных опытах.

ИК-спектры образцов пленочных форм записывались на ИК спектрометре с Фурье преобразованием «Vertex 70V Bruker» (Германия) в области 4000-500 см^{-1} . Образцы для анализа были использованы в виде пленок размером 1×1 см.

3. Результаты и обсуждение

Образцы пленок, полученные методом литья из растворов с последующей стадией термосшивания, были прозрачными, однородными и слегка липкими из-за присутствия глицерина.

Образование гель-фракции обусловлена созданием сшитой полимерной сетки за счет формирования поперечных сшивок между макромолекулами полимеров. Таким образом, выход гель-фракции связан с образованием поперечных сшивок и чем больше таких поперечных сшивок, тем выше выход гель фракции.

Влияние времени термической обработки и температуры на выход гель фракции представлены на рисунке 1. Из рисунка видно, что увеличение времени термического воздействия при температуре обработки 100°C приводит к снижению выхода гель фракции. При температуре 110°C для составов ХТ (100) и ХТ:ПОЗ (40:60) образование фракции геля существенно не зависит от времени термообработки и в среднем составляет 12,0±0,6% для пленки ХТ (100) и 20,0±1,5% для пленки ХТ:ПОЗ (40:60). Для пленок состава ХТ:ПОЗ (80:20) и ХТ:ПОЗ (60:40) не наблюдается строгой закономерности влияния продолжительности термообработки на выход гель фракции.

При изучении влияния состава пленок на выход гель фракции при различных условиях термообработки наиболее высокий выход гель фракции демонстрирует пленка состава ХТ:ПОЗ (80:20). В зависимости от условий

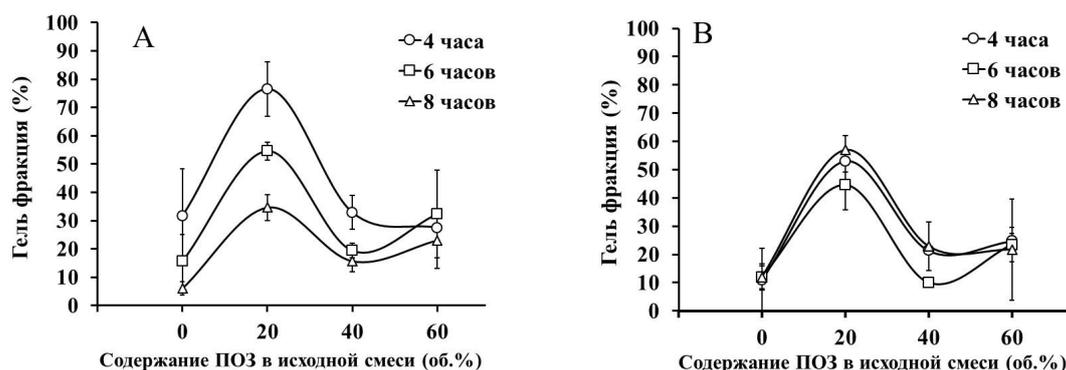


Рисунок 1 – Выход гель фракции (%) в зависимости от времени термической обработки и состава пленок на основе ХТ:ПОЗ, (А) при 100 °С; (В) при 110 °С

термообработки выход гель фракции пленок ХТ:ПОЗ (80:20) составляет в среднем $52 \pm 5\%$, а максимальный его выход составляет $76 \pm 7\%$ при времени термосшивания 4 ч и температуре 100°C. Для всех остальных составов пленок ХТ:ПОЗ максимальный выход гель фракции при температуре 100°C не превышает $32 \pm 1\%$, а при температуре 110°C – $24,0 \pm 0,7\%$. Таким образом, установлено, что с увеличением времени и температуры термообработки снижается образование гель фракции. Вероятно, это вызвано тем, что в системе начинают доминировать процессы деструкции, приводящие к распаду полимерной сетки. Наиболее оптимальными условиями термообработки пленок были выбраны: температура 100°C и время 4 ч, состав пленки ХТ:ПОЗ (80:20).

Степень набухания – одна из основных характеристик сшитых полимерных систем, показывающая предел поглощения жидкости поперечно-сшитыми сетчатыми структурами. На рисунке 2 представлены показатели максимальной степени набухания для сшитых пленок на основе чистого ХТ и смеси ХТ:ПОЗ в зависимости от температуры сшивания образцов.

Сшитая пленка на основе чистого ХТ показала наиболее высокие значения набухающей способности.

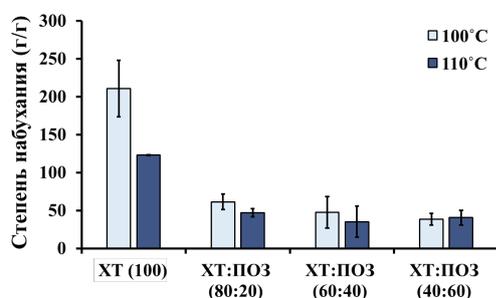


Рисунок 2 – Влияние температуры термообработки на равновесную степень набухания сшитых плёнок ХТ и ХТ:ПОЗ (при времени термосшивания 4 ч)

Высокий предел поглощения жидкости свидетельствует о невысокой степени сшивания плёнки. При добавлении в смесь поли(2-этил-2-оксазолина), степень набухания уменьшается в 4-5 раз. При этом изменение содержания поли(2-этил-2-оксазолина) в исходной смеси, незначительно влияет на изменение степени набухания пленок.

На рисунке 3 представлены данные по влиянию времени термической обработки на степень набухания. Из рисунка видно, что в исследуемом интервале времени термической обработки (4-8 ч) значительного его влияния на набухающую способность пленок ХТ:ПОЗ различного состава не наблюдается.

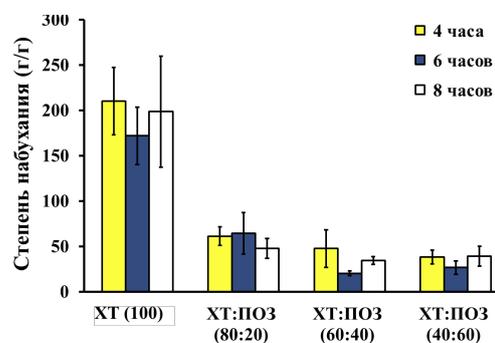


Рисунок 3 – Зависимость равновесной степени набухания от времени термообработки плёнок на основе ХТ и ХТ:ПОЗ (температура сшивания 100°C)

На рисунке 4 приведены данные по скорости набухания образцов плёнок, сшитых при 100°C в течение 4 ч. Показатели степени набухания для пленок из чистого хитозана резко возрастают в течение первого часа и стабилизируются в промежутке от 1 до 3 ч, после чего наблюдалось снижение значений степени набухания из-за слабой степени сшивания и механической прочности пленки и, как следствие, ее механической деструкции.

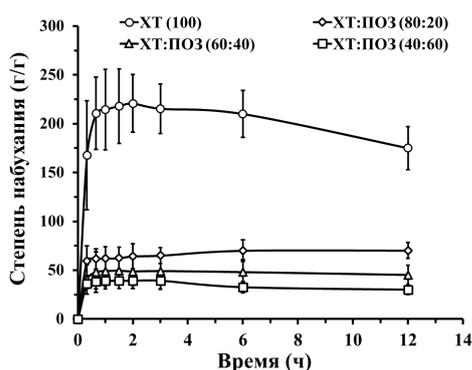


Рисунок 4 – Зависимость равновесной степени набухания сшитых пленок ХТ и ХТ:ПОЗ различного состава при температуре сшивания 100°C и времени обработки 4 ч

Пленки, содержащие поли(2-этил-2-оксазолин) достигают равновесного набухания в течение 40 мин, при этом не наблюдается дальнейшего снижения их степени набухания.

Методом ИК-спектроскопии (рисунок 5) была охарактеризована структура полученных пленок ХТ:ПОЗ. На ИК-спектре сшитой пленки ХТ наблюдаются широкие пики в области 3318 см⁻¹ и 1632 см⁻¹, которые могут быть

интерпретированы как колебания аминогруппы. Следует отметить что пик при 3318 см⁻¹ перекрывается с валентными колебаниями связанного гидроксила. Полоса поглощения при 1419 см⁻¹ связана с колебаниями -СН и -ОН групп [24,25]. Пик при 1151 см⁻¹ – ассимметричные валентные колебания моста -С-О-С, при 1062 см⁻¹ и 1024 см⁻¹ – скелетные колебания -С-О, которые являются характеристиками структуры полисахарида хитозана [26,27].

Наблюдаемые сдвиги на спектрах ХТ:ПОЗ при 3318 см⁻¹ до 3399 см⁻¹ могут свидетельствовать об образовании ковалентной связи между молекулами хитозана по -NH₂ группе и молекулами сшивающего агента *N,N'*-метилден-бис-акриламида. Наблюдаемые сдвиги деформационных колебаний при 1626 см⁻¹ до 1632 см⁻¹ и 1419 см⁻¹ до 1426 см⁻¹ могут быть обусловлены образованием водородных связей между карбонильными группами молекул ПОЗа и гидроксильными и амино группами молекул ХТ, соответственно.

Согласно литературным данным ковалентное сшивание хитозана осуществляется по следующему механизму: инициатор приводит к образованию свободного радикала на основной цепи хитозана, причем макрорадикал может образоваться либо за счет деструкции полимерной цепи, либо за счет отрыва атома водорода от функциональных гидроксильных и аминных групп [19,22,23].

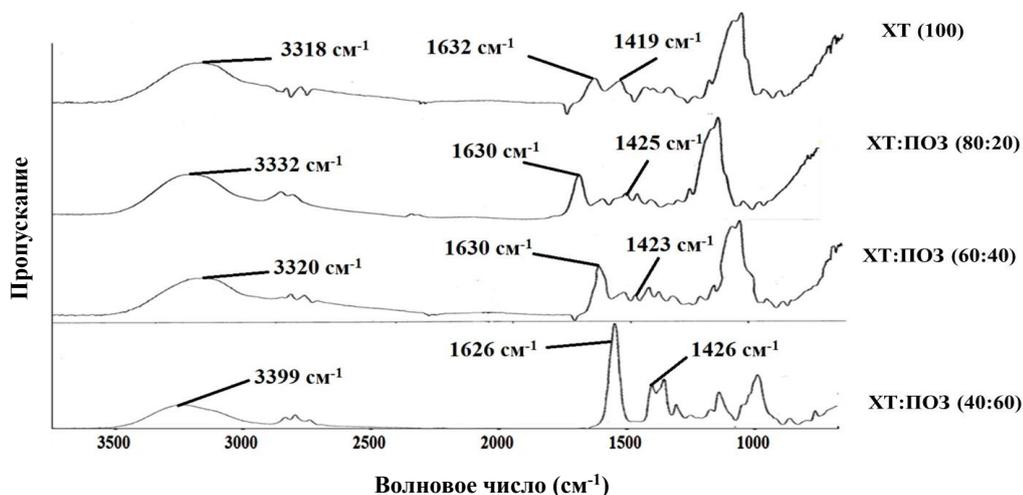


Рисунок 5 – ИК-спектры термически сшитых пленок ХТ:ПОЗ (температура сшивания 100 °С, время 4 ч)

В данном случае высокая температура инициирует образование свободных радикалов макромолекул хитозана и *N,N'*-метилден-бис-акриламида за счет разрыва концевых двойных связей. В результате свободный радикал *N,N'*-метилден-бис-акриламида взаимодействует с амино – группой хитозана, образуя поперечные сшивки. Не исключается также сшивание макрорадикалов хитозана

между собой [23,24]. Некоторые из NH₂ – и OH – групп хитозана образуют водородные связи с карбонильной группой ПОЗ [21].

Таким образом учитывая механизм ковалентного сшивания и на основании полученных данных золь-гель анализа и ИК-спектроскопии нами предложен механизм образования полувзаимопроникающей сетки ХТ:ПОЗ, в

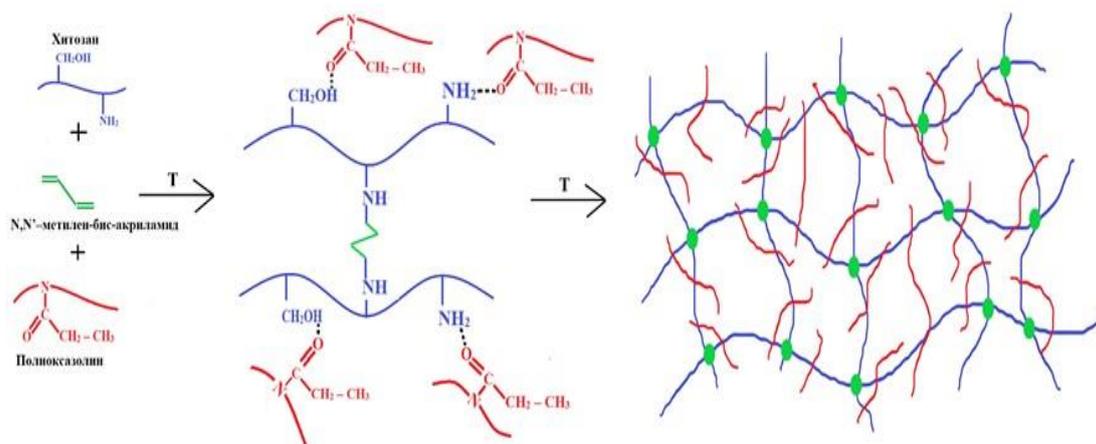


Рисунок 6 – Механизм образования полувзаимопроникающей сетки ХТ:ПОЗ

которой молекулы хитозана ковалентно связаны между собой сшивающим агентом *N,N'*-метилен-бис-акриламидом, а молекулы ПОЗ участвуют в образовании физически сшитой сетки за счет водородных связей с ХТ (рисунок 6).

4. Заключение

Методом термического сшивания были получены пленки на основе ХТ и ХТ:ПОЗ в различных соотношениях. Наибольший выход геля фракции наблюдался у образцов, полученных при 100°C в течение 4 ч и концентрации сшивающего агента 0,5 моль.%. Набухающая способность образцов, снижается с увеличением температуры термосшивания от 100 до 110°C. При этом, данная зависимость наиболее отчетливо проявляется для составов с большим содержанием хитозана. Степень набухания пленок ХТ:ПОЗ не зависит от времени термообработки в интервале 4-8 ч. Скорость набухания образцов пленок, содержащих ПОЗ, выше по сравнению с пленками из чистого хитозана. Пленки на основе хитозана подвергаются

механической деструкции при набухании в отсутствие ПОЗ. На основании полученных данных, можно сделать вывод, что наиболее оптимальными условиями термообработки пленок являются: температура 100°C, время 4 ч и состав пленки ХТ:ПОЗ (80:20). На основании результатов ИК-спектроскопии был предложен механизм образования полувзаимопроникающей сетки ХТ:ПОЗ в результате ковалентного сшивания молекул хитозана и водородных связей между функциональными группами ХТ и ПОЗ.

Благодарности

Работа была выполнена в рамках программы целевого финансирования: BR05236419 «Создание функционализированных органических веществ и материалов с широким спектром возможного высокоэффективного практического применения», а также в рамках диссертационной работы PhD докторанта Казахского национального университета имени аль-Фараби Абиловой Г.К. на тему: «Разработка технологии получения гидрогелевых лекарственных форм и повязок».

Литература

- 1 Kamoun E.A., Chen X., Mohy Eldin M.S., Kenawy E.R.S. Crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels for wound dressing applications: A review of remarkably blended polymers // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2015. – Vol.8 – P.1-14.
- 2 Caló E., Khutoryanskiy V. V. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products // *European Polymer Journal*. – 2015. – Vol.65 – P.252-267.
- 3 Hoffman A.S. Hydrogels for biomedical applications // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2012. – Vol.64 – P.18-23.
- 4 Peppas N.A., Bures P., Leobandung W., Ichikawa H. Hydrogels in pharmaceutical formulations // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 2000. – Vol.50(1). – P.27-46.
- 5 Jain D., Carvalho E., Banthia A.K., Banerjee R. Development of polyvinyl alcohol-gelatin membranes for antibiotic delivery in the eye // *Drug Development and Industrial Pharmacy*. – 2011. – Vol.37. – P.167-177.
- 6 Kenawy E.R., Kamoun E.A., Mohy Eldin M.S., El-Meligy M.A. Physically crosslinked poly(vinyl alcohol)-hydroxyethyl starch blend hydrogel membranes: Synthesis and characterization for biomedical applications // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2014. – Vol.7. – P.372-380.

- 7 Kumar M.N.V.R., Muzzarelli R.A.A., Muzzarelli C., Sashiwa H., Domb A.J. Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives // *Chemical Reviews*. – 2004. – Vol.104 – P.6017-6084.
- 8 Tomihata K., Ikada Y. In vitro and in vivo degradation of films of chitin and its deacetylated derivatives // *Biomaterials*. – 1997. – Vol.18. – P.567-575.
- 9 Иванушко Л.А., Соловьева Т.Ф., Запорожец Т.С., Сомова Л.М. Антибактериальные и антитоксические свойства хитозана и его производных // *Тихоокеанский медицинский журнал*. – 2009. – №3. – С.82-85.
- 10 Leceta I., Guerrero P., Ibarburu I., Dueñas M.T., de la Caba K. Characterization and antimicrobial analysis of chitosan-based films // *Journal of Food Engineering*. – 2013. – Vol.116. – P.889-899.
- 11 Sedlacek O., Monnery B.D., Filippov S.K., Hoogenboom R., Hruby M. Poly(2-oxazoline)s - Are they more advantageous for biomedical applications than other polymers? // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2012. – Vol.33. – P.1648-1662.
- 12 Viegas T.X., Bentley M.D., Harris J.M., Fang Z., Yoon K., Dizman B., Weimer R., Mero A., Pasut G., Veronese F.M. Polyoxazoline: Chemistry, properties, and applications in drug delivery // *Bioconjugate Chemistry*. – 2011. – Vol.22. – P.976-986.
- 13 Adams N., Schubert U.S. Poly(2-oxazolines) in biological and biomedical application contexts // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2007. – Vol.59. – P.1504-1520.
- 14 Berger J., Reist M., Mayer J.M., Felt O., Peppas N.A., Gurny R. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 2004. – Vol.57. – P.19-34.
- 15 Akhtar M.F., Hanif M., Ranjha N.M. Methods of synthesis of hydrogels . . . A review // *Saudi Pharmaceutical Journal*. – 2016. – Vol.24. – P.554-559.
- 16 Merkovich E.A., Carruette M.L., Babak V.G., Vikhoreva G.A., Gal'braikh L.S., Kim V.E. Kinetics of the initial stage of gelation in chitosan solutions containing glutaric aldehyde: viscometric study // *Colloid Journal*. – 2001. – Vol.63. – P.350-354.
- 17 Oyrton A.C., Monteiro Jr., Airoidi C. Some studies of crosslinking chitosan–glutaraldehyde interaction in a homogeneous system // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2010. – Vol.6. – P.521-532.
- 18 Beauchamp R.O., St Clair M.B.G., Fennell T.R., Clarke D.O., Morgan K.T., Karl F.W. A critical review of the toxicology of glutaraldehyde // *Critical Reviews in Toxicology*. – 1992. – Vol.22. – P.143-174.
- 19 Samanta H.S., Ray S.K. Controlled release of tinidazole and theophylline from chitosan based composite hydrogels. // *Carbohydrate Polymers*. – 2014. – Vol.106. – P.109-120.
- 20 Wang M., Fang Y., Hu D. Chitosan-poly (N-isopropylacrylamide) full-IPN hydrogels // *Reactive & Functional Polymers*. – 2001. – Vol.48. – P.215-221.
- 21 Abilova G.K., Kaldybekov D.B., Ozhmukhametova E.K., Saimova A.Z., Kazybayeva D.S., Irmukhametova G.S., Khutoryanskiy V.V. Chitosan/poly(2-ethyl-2-oxazoline) films for ocular drug delivery: Formulation, miscibility, in vitro and in vivo studies // *European Polymer Journal*. – 2019. – Vol.116. – P.311-320.
- 22 Harish Prashanth K.V., Tharanathan R.N. Crosslinked chitosan – Preparation and characterization. // *Carbohydrate Research*. – 2006. – Vol.341. – P.169-173.
- 23 Maity J., Ray S.K. Enhanced adsorption of methyl violet and congo red by using semi and full IPN of polymethacrylic acid and chitosan // *Carbohydrate Polymers*. – 2014. – Vol.104. – P.8-16.
- 24 Luo K., Yin J., Khutoryanskaya O.V., Khutoryanskiy V.V. Mucoadhesive and elastic films based on blends of chitosan and hydroxyethylcellulose // *Macromolecular Bioscience*. – 2008. – Vol.8. – P.184-192.
- 25 Yin J., Luo K., Chen X., Khutoryanskiy V.V. Miscibility studies of the blends of chitosan with some cellulose ethers // *Carbohydrate Polymers*. – 2006. – Vol.63. – P.238-244.
- 26 Bonilla J., Fortunati E., Atarés L., Chiralt A., Kenny J.M. Physical, structural and antimicrobial properties of poly vinyl alcohol-chitosan biodegradable films // *Food Hydrocolloids*. – 2014. – Vol.35. – P.463-470.
- 27 Silva C.L., Pereira J.C., Ramalho A., Pais A.A.C.C., Sousa J.J.S. Films based on chitosan polyelectrolyte complexes for skin drug delivery: Development and characterization // *Journal of Membrane Science*. – 2008. – Vol.320. – P.268-279.

References

- 1 Kamoun EA, Chen X, Mohy Eldin MS, Kenawy ERS (2015) Arab J Chem 8:1-14. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.07.005>
- 2 Caló E, Khutoryanskiy VV (2015) Eur Polym J 65:252-267. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.024>
- 3 Hoffman AS (2012) Adv Drug Deliver Rev 64:18-23. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.010>
- 4 Peppas NA, Bures P, Leobandung W, Ichikawa H (2000) Eur J Pharm Biopharm 50(1):27-46. [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(00\)00090-4](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(00)00090-4)
- 5 Jain D, Carvalho E, Banthia AK, Banerjee R (2011) Drug Dev Ind Pharm 37:167-177. <https://doi.org/10.3109/03639045.2010.502533>
- 6 Kenawy ER, Kamoun EA, Mohy Eldin MS, El-Meligy MA (2014) Arab J Chem 7:372-380. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.026>

- 7 Kumar MNVR, Muzzarelli RAA, Muzzarelli C, Sashiwa H, Domb AJ (2004) *Chem Rev* 104:6017-6084. <https://doi.org/10.1021/cr030441b>
- 8 Tomihata K, Ikada Y (1997) *Biomaterials* 18:567-575. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(96\)00167-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(96)00167-6)
- 9 Ivanushko LA, Solovyova TF, Zaporozhets TS, Somova LM, Gorbach VI (2009) *Pacific Medical Journal [Tikhookeanskiy meditsinskiy zhurnal]* 3:82-85. (In Russian)
- 10 Leceta I, Guerrero P, Ibarburu I, Dueñas MT, de la Caba K (2013) *J Food Eng* 116:889-899. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.01.022>
- 11 Sedlacek O, Monnery BD, Filippov SK, Hoogenboom R, Hruby M (2012) *Macromol Rapid Comm* 33:1648-1662. <https://doi.org/10.1002/marc.201200453>
- 12 Viegas TX, Bentley MD, Harris JM, Fang Z, Yoon K, Dizman B, Weimer R, Mero A, Pasut G, Veronese FM (2011) *Bioconjugate Chem* 22:976-986. <https://doi.org/10.1021/bc200049d>
- 13 Adams N, Schubert US (2007) *Adv Drug Deliver Rev* 59:1504-1520. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2007.08.018>
- 14 Berger J, Reist M, Mayer JM, Felt O, Peppas NA, Gurny R (2004) *Eur J Pharm Biopharm* 57:19-34. [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(03\)00161-9](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(03)00161-9)
- 15 Akhtar MF, Hanif M, Ranjha NM (2016) *Saudi Pharm J* 24:554-559. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2015.03.022>
- 16 Merkovich EA, Carruette ML, Babak VG, Vikhoreva GA, Gal'braikh LS, Kim VE (2001) *Colloid J+* 63:350-354. <https://doi.org/10.1023/A:1016608630105>
- 17 Oyrton AC, Monteiro Jr, Airoidi C (2010) *Int J Biol Macromol* 6:521-532.
- 18 Beauchamp RO, St Clair MBG, Fennell TR, Clarke DO, Morgan KT, Karl FW (1992) *Crit Rev Toxicol* 22:143-174. <https://doi.org/10.3109/10408449209145322>
- 19 Samanta HS, Ray SK (2014) *Carbohydr Polym* 106:109-120. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.01.097>
- 20 Wang M, Fang Y, Hu D (2001) *React Funct Polym* 48:215-221.
- 21 Abilova GK, Kaldybekov DB, Ozhmukhametova EK, Saimova AZ, Kazybayeva DS, et al (2019) *Eur Polym J* 116:311-320. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.016>
- 22 Harish Prashanth KV, Tharanathan RN (2006) *Carbohydr Res* 341:169-173. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2005.10.016>
- 23 Maity J, Ray SK (2014) *Carbohydr Polym* 104:8-16. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.086>
- 24 Luo K, Yin J, Khutoryanskaya OV, Khutoryanskiy VV (2008) *Macromol Biosci* 8:184-192. <https://doi.org/10.1002/mabi.200700185>
- 25 Yin J, Luo K, Chen X, Khutoryanskiy VV (2006) *Carbohydr Polym* 63:238-244. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.08.041>
- 26 Bonilla J, Fortunati E, Atarés L, Chiralt A, Kenny JM (2014) *Food Hydrocolloid* 35:463-470. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.07.002>
- 27 Silva CL, Pereira JC, Ramalho A, Pais AACC, Sousa JJS (2008) *J Membrane Sci* 320:268-279. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.011>

Структурные и спектральные свойства хинолизидиновых алкалоидов: квантово-химические расчеты

¹Нуркенов О.А., ²Абуляйсова Л.К.*,
¹Жаксыбаева Г.Ш.

¹Институт органического синтеза и углехимии, Караганда, Казахстан

²Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

*E-mail: abu.lyazzat@gmail.com

Теоретически изучены структурные и спектроскопические свойства изомеров хинолизидиновых алкалоидов лупинина и эпилупинина. Рассмотрено влияние метода расчета и структурного изменения в молекуле на геометрию и другие свойства соединений. Равновесная геометрия, гармонические колебательные частоты и интенсивности определены с помощью квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности (DFT/B3LYP) с валентно-расщепленными умеренным 6-31G(d) базисом и корреляционно-согласованным базисным набором Даннинга cc-pVDZ. Геометрические параметры, полученные из оптимизированной структуры молекул (+)-лупинина и (+)-эпилупинина, сравнивали с литературными экспериментальными данными PCA. Посредством теоретических расчетов методами B3LYP/6-31G(d) и B3LYP/cc-pVDZ предсказаны структурные и колебательные параметры молекул (-)-лупинина и (-)-эпилупинина. Методами DFT также определены некоторые физические характеристики исследуемых соединений, такие как полная электронная энергия, энергия нулевых колебаний, вращательные постоянные и дипольные моменты. Термодинамические функции соединений рассчитаны на том же теоретическом уровне. Стационарные точки идентифицированы решением колебательной задачи.

Ключевые слова: хинолизидиновый алкалоид; лупинин; эпилупинин; квантово-химический расчет; теория функционала плотности.

Хинолизидин алкалоидтарының құрылымдық және спектрлік қасиеттері: кванттық-химиялық есептеулер

¹Нуркенов О.А., ²Әбуләйісова Л.Қ.*,
¹Жақсыбаева Г.Ш.

¹Органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды, Қазақстан

²Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды, Қазақстан

*E-mail: abu.lyazzat@gmail.com

Хинолизидинді алкалоидтар лупинин мен эпилупинин изомерлерінің құрылымдық және спектроскопиялық қасиеттері теориялық түрде зерттелген. Қосылыстардың геометриясына және басқа қасиеттеріне есептеу әдісі мен молекуладағы құрылымдық өзгерісінің әсері қарастырылды. Тепе-теңдік геометриясы, гармоникалық тербеліс жиіліктері мен қарқындылығы валентті-ыдыраған орташа 6-31G(d) базисімен және Даннингтің cc-pVDZ корреляциялық-теңдестірілген базистік жиынтығы және тығыздық функционалы теориясының (DFT/B3LYP) әдісімен есептеулер арқылы анықталды. (+)-Лупинин мен (+)-эпилупинин молекулаларының оңтайландырылған құрылымнан табылған геометриялық параметрлер әдеби эксперименталдық рентгендік құрылымдық анализ деректерімен салыстырылды. B3LYP/6-31G(d) және B3LYP/cc-pVDZ әдістерін пайдалана отырып, теориялық есептеулер бойынша, (-)-лупинин және (-)-эпилупининнің құрылымдық және тербелмелі параметрлері болжалды. DFT әдістерімен зерттелген қосылыстардың жалпы электрондық энергиясы, нөлдік тербелістер энергиясы, айналмалы тұрақтылар және диполь моменттері секілді кейбір физикалық сипаттамалар да анықталды. Қосылыстардың термодинамикалық функциялары сол теориялық деңгейде есептелінді. Тербелмелі есепті шешу арқылы стационарлық нүктелер анықталды.

Түйін сөздер: хинолизидин алкалоиды; лупинин; эпилупинин; кванттық-химиялық есептеу; тығыздық функционалы теориясы.

Structural and spectral properties of quinolizidine alkaloids: quantum chemical calculations

¹Nurkenov O.A., ²Abulyaissaeva L.K.*,
¹Zhaksybayeva G.Sh.

¹Organic Synthesis and Coal Chemistry Institute, Karaganda, Kazakhstan

²Buketov State University, Karaganda, Kazakhstan

*E-mail: abu.lyazzat@gmail.com

Structural and spectroscopic properties of quinolizidine alkaloids lupinine and epilupinine stereoisomers were studied theoretically. The influence of the calculation method and structural change in the molecule on the results of geometry and other properties of compounds was considered. The equilibrium geometry, harmonic vibrational frequencies and infrared intensities were obtained by means of density functional theory (DFT/B3LYP) calculations with the split-valence medium-sized 6-31G(d) basis and Dunning's correlation consistent basis set cc-pVDZ. From the optimized structure of the (+)-lupinine and (+)-epilupinine molecules, geometric parameters were compared with the literature X-ray experimental data. Structural and vibrational parameters for the (-)-lupinine and (-)-epilupinine molecules are predicted by theoretical calculations at B3LYP/6-31G(d) and B3LYP/cc-pVDZ levels of theory. Some physical characteristics for the title compounds, such as total electronic energy, zero-point energy, rotational constants and dipole moments were also defined by DFT methods. The thermodynamic functions of the title compounds were performed at the same theory levels. Stationary points are identified by the solution of the oscillatory problem.

Keywords: quinolizidine alkaloid; lupinine; epilupinine; quantum-chemical calculation; density functional theory.



Структурные и спектральные свойства хинолизидиновых алкалоидов: квантово-химические расчеты

¹Нуркенов О.А., ²Абулясова Л.К.*, ¹Жаксыбаева Г.Ш.

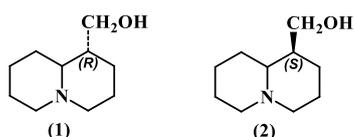
¹Институт органического синтеза и углекислотной химии, Караганда, Казахстан

²Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

*E-mail: abu.lyazzat@gmail.com

1. Введение

Благодаря распространенности в природе хинолизидиновой системы, широкому спектру биологической активности и возможности модифицирования молекул хинолизидиновые алкалоиды занимают важное место в развитии химии природных соединений. Содержащие первичную спиртовую группу лупинин (**1**) и его эпимер – эпилупинин (**2**) относятся к третичным основаниям и являются стереоизомерами, причем последний термодинамически более устойчив, т.е. лупинин может переходить путем изомеризации в эпилупинин [1-5]:



В [6,7] показано, что лупинин при нагревании в бензоле в присутствии металлического натрия частично изомеризуется. Изучая реакцию эпимеризации в различных растворителях и при различной температуре, Мнацаканян с соавт. [8,9], а затем Касимов [10] нашли, что полное превращение лупинина в эпилупинин достигается при нагревании в м- или о-ксилоле.

Упомянутые изомеры интересны и своим стереоструктурным многообразием. Наличие двух асимметрических атомов углерода делает возможным существование двух рацематов, которые, в свою очередь, содержат четыре стереоизомера: (\pm)-лупинин и (\pm)-эпилупинин, – согласно формуле $N=2^n$, где N – число стереоизомеров, n – число асимметрических центров [11].

Для большинства заместителей, как известно, экваториальное положение является энергетически более выгодным, поскольку аксиальная позиция вызывает дестабилизирующее 1,3-син-аксиальное ван-дер-ваальсово отталкивание. Выше уже были отмечены большая устойчивость эпилупинина по сравнению с лупинином и способность последнего переходить путем изомеризации в эпилупинин, что говорит о термодинамической стабильности эпилупинина, а также указывает на то, что первичная спиртовая группа в лупинине находится в структурно менее благоприятном аксиальном положении. Последнее, как утверждают авторы [1,12], проявляется в образовании внутримолекулярной водородной связи в ИК-спектре. Однако, по данным РСА исследований [13,14], образуется не внутримолекулярная, а межмолекулярная водородная связь.

Следует отметить, что экспериментально определенная геометрия лупинина с абсолютной S-конфигурацией гидроксиметиленовой группы при атоме C(6) (нумерация показана на рис. 1а) и атома водорода при C(5) соответствует (+)-лупинину [13], тогда как структура эпилупинина с атомом C(5) R-конфигурации и C(6) S-конфигурации отвечает (+)-эпилупинину (**2**) [14]. Однако в работе [15] полагают, что РСА-анализ [13] подтвердил структуру (-)-лупинина (**1**), на самом деле имеющего абсолютную R-конфигурацию вышеупомянутых стереоцентров. Результаты наших расчетов и тщательный анализ экспериментальных структурных данных работ [13,14] показали ошибочность мнения авторов [15].

Для поиска более активных в биологическом плане производных упомянутых алкалоидов требуется всестороннее изучение структуры и свойств исходных соединений. В связи с этим настоящая работа посвящена квантово-химическому молекулярному моделированию не

только (-)-лупинина и его диастереомера - (+)-эпилупинина, часто используемых в качестве исходных веществ в синтезе новых биологически активных алкалоидов, но также изомеров – (+)-лупинина и (-)-эпилупинина. Квантово-химические методы позволяют получать достаточно подробную и точную информацию о геометрии и конформациях молекул, электронной и энергетической структуре, что особенно важно при изучении химических объектов, не доступных исследованию с помощью прямых экспериментальных методов. В работе представлены результаты газофазных расчетов равновесной геометрии, энергетических, электронных и спектральных характеристик четырех молекул.

2. Методы расчета

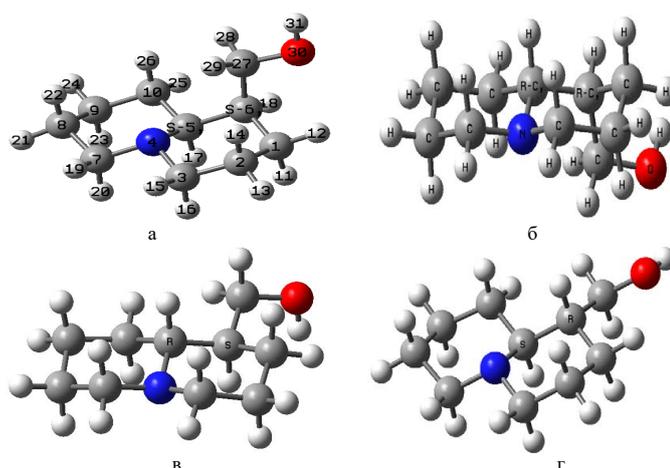
Для определения структурных, электронно-энергетических и спектральных свойств молекул алкалоидов были проведены квантово-химические расчеты методом функционала плотности DFT/B3LYP в расширенных валентно-расщепленных умеренном базисе 6-31G(d) с дополнительными поляризационными функциями на тяжелых атомах и корреляционно-согласованном базисном наборе Даннинга *cc-pVDZ* с поляризующими функциями в рамках программы GAUSSIAN09 [16]. Стационарные точки поверхности потенциальной энергии идентифицированы с помощью колебательного анализа.

3. Результаты и обсуждение

Структуры молекул лупинина и эпилупинина характеризуются наличием транс-хинолизидинового ядра – двух сочлененных шестичленных циклов с узловым

атомом азота, и экзоциклической гидроксиметиленовой группы (рисунок 1). В зависимости от взаимного расположения заместителей при двух стереоцентрах различают (\pm)-лупинин и (\pm)-эпилупинин [11]. Теоретические структурные параметры остова молекул (+)-лупинина и (+)-эпилупинина сопоставлены с соответствующими экспериментальными данными PCA [13,14] (таблица 1; нумерация атомов соответствует нумерации на рисунке 1а, генерируемой компьютерной программой). Для (-)-лупинина и (-)-эпилупинина приведены прогностические теоретико-расчетные характеристики геометрии и физико-химических свойств. Согласно расчетам, все оптимизированные межатомные расстояния, плоские и торсионные углы отвечают минимумам энергии молекул, и значения первых двух типов параметров лежат в области соответствующих стандартных длин химических связей и валентных углов.

По данным газофазных расчетов, шестичленные кольца в рассматриваемых структурах имеют форму классического неискаженного «кресла». Конфигурация атомов N(4) и C(5) – 4 α , 5 β для (-)-лупинина и (+)-эпилупинина, 4 β , 5 α для (+)-лупинина и (-)-эпилупинина. Расчетные значения длин валентных связей C-C, C-N и C-O лежат в области 1,42-1,54 Å, в среднем базисы дают незначительную разницу между подобными связями (0,001-0,002 Å) (таблицы 1,2). Для (+)-лупинина теоретические величины превышают экспериментальные, в некоторых случаях довольно заметно, например, для C-C-связей. Объяснение этому может быть двояким: либо метод переоценивает межэлектронное отталкивание в циклах, либо в газовой фазе молекулы находятся в заметно релаксированном состоянии. Исключение составляют две связи углерод-азот: C(3)-N(4) и N(4)-C(7). Для (+)-эпилупинина также наблюдаются C-C-связи, достаточно превосходящие по



(+)-лупинин (а), (-)-лупинин (б), (+)-эпилупинин (в), (-)-эпилупинин (г)

Рисунок 1 – Оптимизированные 3D-структуры молекул с указанием нумерации, символов атомов и хиральных центров (метод B3LYP/6-31G(d))

Таблица 1 – Теоретические и экспериментальные (РСА) значения длин связей (Å), валентных и торсионных углов (град) молекул (+)-лупинина и (+)-эпилупинина (метод ВЗLYP)

Связи и углы	(+)-Лупинин			(+)-Эпилупинин		
	Базис		Эксп. [13]	Базис		Эксп. [14]
	6-31G(d)	сс-pVDZ		6-31G(d)	сс-pVDZ	
Связи						
C(1)-C(2)	1,531	1,530	1,513	1,527	1,526	1,491
C(1)-C(6)	1,540	1,539	1,533	1,537	1,535	1,541
C(2)-C(3)	1,528	1,526	1,502	1,525	1,524	1,517
C(3)-N(4)	1,469	1,467	1,472	1,465	1,464	1,463
N(4)-C(5)	1,478	1,478	1,474	1,479	1,478	1,487
N(4)-C(7)	1,468	1,466	1,482	1,466	1,465	1,474
C(6)-C(27)	1,536	1,536	1,534	1,539	1,538	1,538
C(7)-C(8)	1,528	1,527	1,518	1,527	1,526	1,512
C(8)-C(9)	1,531	1,530	1,502	1,529	1,528	1,511
C(9)-C(10)	1,531	1,530	1,509	1,532	1,531	1,510
C(27)-O(30)	1,429	1,427	1,423	1,426	1,424	1,420
O(30)-N(31)	0,969	0,967	0,982	0,970	0,969	0,909
Валентные углы						
C(1)-C(2)-C(3)	110,33	110,40	109,86	109,89	109,84	110,17
C(2)-C(3)-N(4)	112,72	112,82	112,71	111,80	111,85	112,10
N(4)-C(7)-C(8)	112,93	112,96	112,24	112,19	112,21	111,93
C(5)-N(4)-C(7)	112,27	110,36	110,41	112,52	112,54	111,67
C(6)-C(1)-C(2)	110,84	110,82	110,69	110,83	110,84	111,27
C(6)-C(27)-O(30)	108,19	108,15	109,33	112,91	112,89	112,16
C(7)-C(8)-C(9)	110,04	110,03	110,67	109,74	109,75	110,06
C(8)-C(9)-C(10)	108,99	109,05	110,21	110,04	110,05	110,30
Торсионные углы						
C(1)-C(2)-C(3)-N(4)	-54,96	-54,70	-58,07	56,93	56,93	56,54
C(2)-C(3)-N(4)-C(7)	-178,32	-178,11	179,93	175,01	174,99	177,51
C(3)-N(4)-C(7)-C(8)	179,01	179,03	179,98	-173,99	-173,90	-177,97
N(4)-C(7)-C(8)-C(9)	56,67	56,74	56,24	-57,25	-57,24	-56,57
C(5)-N(4)-C(7)-C(8)	-56,47	-56,34	-58,90	59,46	59,41	58,82
C(5)-C(6)-C(27)-O(30)	175,39	173,93	174,80	177,52	177,47	-176,99
C(6)-C(27)-O(30)-N(31)	-179,99	-179,69	-164,69	63,62	63,58	49,01
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-55,07	-55,07	-52,88	53,54	53,50	54,82

длине аналогичные связи в твердом веществе, однако можно заметить и обратное: более растянутые связи в кристалле, например C(1)-C(6), N(4)-C(5), N(4)-C(7) (таблица 1). При переходе от (+)-лупинина к (+)-эпилупинину практически все связи углерод-углерод, углерод-азот и углерод-кислород укорачиваются. Напротив, экспериментальные данные РСА показывают чередование (укорочение-удлинение) в изменениях межъядерных расстояний, причем превращение аксиальной конформации в экваториальную сопровождается существенным сокращением (растяжением) этих жестких параметров (к примеру, O(30)-N(31)).

Величина отклонения валентных углов (+)-лупинина и (+)-эпилупинина от экспериментальных колеблется в пределах 0,1–1,9°. Влияние базисного набора на величины углов практически мало. Изомеризация также сопровож-

дается незначительным изменением плоских углов (согласно теоретическим и экспериментальным данным).

Для (-)-лупинина и (-)-эпилупинина расчеты приводят к очень близким значениям валентных углов. Выбор базиса также существенно не отражается на величинах торсионных углов четырех изомеров, но заметно их отличие от РСА-данных для (+)-лупинина и (+)-эпилупинина. Так, наибольшая разница наблюдается в случае C(6)-C(27)-O(30)-N(31). Конформации ОН-групп в «экспериментальных» (+)-лупинине и (+)-эпилупинине, направленных вовне циклической системы, объясняются образованием межмолекулярных связей О-Н...N.

Согласно эксперименту, для межмолекулярной связи О-Н...N (+)-лупинина расстояние О...N равно 2,868 Å, а угол О-Н...N составляет 169,84° [13], для (+)-эпилупинина – 2,902 Å и 164,94° [14] соответственно.

Таблица 2 – Расчетно-теоретические значения длин связей (Å), плоских и торсионных углов (град) молекул (-)-лупинина и (-)-эпилупинина

Связи и углы	(-)-Лупинин		(-)-Эпилупинин	
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVDZ	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVDZ
Связи				
C(1)-C(2)	1,531	1,530	1,528	1,526
C(1)-C(6)	1,539	1,539	1,538	1,536
C(2)-C(3)	1,527	1,526	1,525	1,524
C(3)-N(4)	1,468	1,467	1,465	1,464
N(4)-C(5)	1,477	1,477	1,479	1,478
N(4)-C(7)	1,468	1,467	1,466	1,464
C(6)-C(27)	1,543	1,543	1,532	1,531
C(7)-C(8)	1,528	1,526	1,527	1,526
C(8)-C(9)	1,531	1,530	1,529	1,528
C(9)-C(10)	1,531	1,530	1,532	1,531
C(27)-O(30)	1,427	1,425	1,427	1,426
O(30)-H(31)	0,970	0,969	0,969	0,967
Валентные углы				
C(1)-C(2)-C(3)	110,37	110,43	109,98	109,91
C(2)-C(3)-N(4)	112,68	112,75	111,77	111,82
N(4)-C(7)-C(8)	112,95	112,98	112,19	112,21
C(5)-N(4)-C(7)	112,29	112,36	112,54	112,53
C(6)-C(1)-C(2)	110,79	110,81	110,69	110,71
C(7)-C(8)-C(9)	110,03	110,02	109,71	109,73
C(8)-C(9)-C(10)	108,96	109,01	110,04	110,05
C(6)-C(27)-O(30)	112,98	113,07	108,09	107,86
Торсионные углы				
C(1)-C(2)-C(3)-N(4)	55,03	54,86	-56,97	-57,01
C(2)-C(3)-N(4)-C(7)	178,01	177,76	-174,95	-174,97
C(3)-N(4)-C(7)-C(8)	-179,21	-179,26	173,87	173,69
N(4)-C(7)-C(8)-C(9)	-56,66	-56,74	57,30	57,27
C(5)-N(4)-C(7)-C(8)	56,33	56,24	-59,53	-59,53
C(5)-C(6)-C(27)-O(30)	-173,75	-173,00	179,87	179,33
C(6)-C(27)-O(30)-H(31)	-62,18	-62,76	-179,99	179,07
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	55,18	55,17	-53,52	-53,43

Любопытно, что аналогичные расчетные конформации являются энергетически выгодными и для изолированных молекул в газовой фазе. Некоторые теоретические характеристики, рассчитанные для оптимизированных структур, такие как полные энергии, энергии нулевых колебаний, вращательные постоянные и другие, приведены в таблице 3.

Как ожидалось, энергетически выгодными являются структуры (\pm)-эпилупинина, причем более устойчив (+)-эпилупинин. В свою очередь, (-)-лупинин стабильнее (+)-лупинина. Наибольшая энергия нулевых колебаний наблюдается для лупинина. Вследствие различных значений вращательных постоянных все четыре изомера являются асимметричными волчками. В прямой зависимости от геометрии молекул находятся и такие фундаментальные свойства, как, например, дипольный

момент, потенциал ионизации, сродство к электрону и др. (таблица 3).

Повышение уровня расчета приводит к более точным значениям полной энергии молекул, их потенциалов ионизации (I) и сродства к электрону (A). Величины I и A чувствительны к изменениям геометрии молекул. Более полярными являются молекулы (-)-лупинина и (-)-эпилупинина, вместе с тем при переходе от лупинина к эпилупинину меняется направление вектора дипольного момента. Вклады X, Y и Z-компонент в общий дипольный момент для каждой из молекул различны.

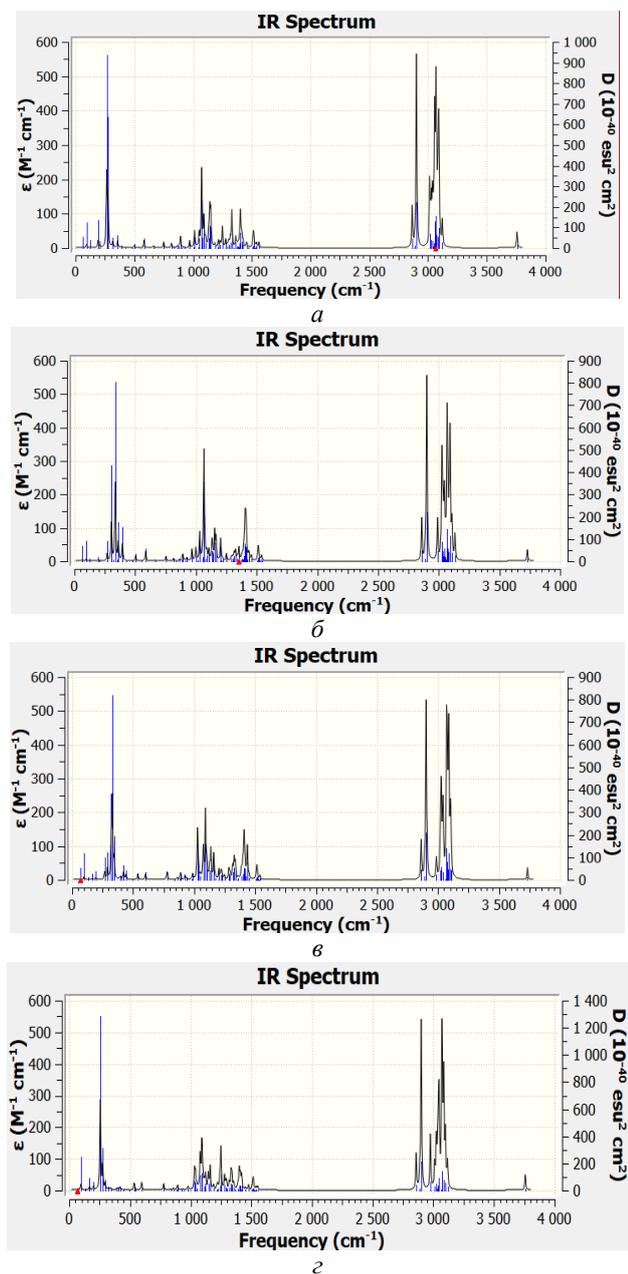
Наиболее значимые орбитали в молекуле – так называемые граничные орбитали: высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) и низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО). Энергия ВЗМО характеризует способность к донированию электрона,

Таблица 3 – Физико-химические характеристики молекул лупинина и эпилупинина по данным расчетов методом B3LYP с базисами 6-31G(d) и cc-pVDZ

Параметры	(±)-Лупинин		(±)-Эпилупинин	
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVDZ	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVDZ
Полная энергия, а.е.	-522,47109281 (-522,47182347)*	-522,49559018 (-522,49636928)	-522,47376538 (-522,47283729)	-522,49823238 (-522,49725238)
Энергия нулевых колебаний, ккал/моль	179,900 (179,999)	177,984 (178,088)	179,801 (179,710)	177,889 (177,758)
Вращательные постоянные, ГГц				
A	1,4698555 (1,4617038)	1,4732959 (1,4618141)	1,3992943 (1,4045371)	1,4003718 (1,4056473)
B	0,7107999 (0,7088594)	0,7115088 (0,7097539)	0,6983890 (0,7017553)	0,6989824 (0,7024346)
C	0,5496204 (0,5481897)	0,5519171 (0,5496307)	0,4905482 (0,4922941)	0,4910796 (0,4929704)
Дипольный момент и его компоненты, Д				
μ_{total}	1,226	1,199	1,406	1,302
μ_x	(1,908)	(1,659)	(1,705)	(1,561)
μ_y	-0,837	-0,706	1,221	1,069
μ_z	(1,045)	(0,885)	(-0,210)	(-0,0998)
	-0,435	-0,490	-0,146	-0,175
	(-0,484)	(-0,528)	(-1,234)	(-1,1920)
	-0,784	-0,836	-0,682	-0,723
	(1,521)	(1,300)	(1,158)	(1,0026)
E_{B3MO} , а.е.	-0,20839 (-0,21062)	-0,21283 (-0,21498)	-0,20991 (-0,20674)	-0,21427 (-0,21124)
$E_{НСМО}$, а.е.	0,07543 (0,07221)	0,05304 (0,04837)	0,07300 (0,07473)	0,04985 (0,05382)
$\Delta E_{B3MO-НСМО}$, эВ	7,723 (7,696)	7,235 (7,166)	7,698 (7,659)	7,187 (7,213)
I, эВ	5,671 (5,731)	5,791 (5,850)	5,712 (5,626)	5,831 (5,748)
A, эВ	-2,053 (-1,965)	-1,443 (-1,316)	-1,986 (-2,033)	-1,356 (-1,464)
χ , эВ	1,809 (1,883)	2,174 (2,267)	1,863 (1,797)	2,238 (2,141)
η , эВ	3,862 (3,848)	3,617 (3,583)	3,849 (3,830)	3,594 (3,606)
S, эВ	0,129 (0,130)	0,138 (0,140)	0,130 (0,131)	0,139 (0,139)

* - данные в скобках - для (-)-лупинина и (-)-эпилупинина соответственно.

НСМО – к принятию электрона, энергетическая щель между ними характеризует химическую стабильность молекулы, причем $I = -E_{\text{ВЗМО}}$ и $A = -E_{\text{НСМО}}$ (таблица 3). Используя эти данные, теоретически рассчитаны и такие важные молекулярные характеристики, представленные в таблице 3, как электроотрицательность χ , химическая жесткость η и химическая мягкость S .



(+)-лупинин (а), (-)-лупинин (б), (+)-эпилупинин (в),
(-)-эпилупинин (г)

Рисунок 2 – Теоретико-расчетные ИК-спектры (в координатах коэффициент поглощения (epsilon) – частота (frequency); метод B3LYP/6-31G(d))

На рисунке 2 представлены теоретические квантово-химические ИК-спектры (\pm)-лупинина (а,б) и (\pm)-эпилупинина (в,г), рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d). Колебательные спектры четырех молекул, состоящих из 31 атома, содержат по 87 нормальных колебаний.

Как известно, присутствие в молекуле определённых функциональных групп приводит к возникновению поглощения излучения характеристической частоты. Влияние остальной части молекулы при этом обычно не превышает 5%.

Полосы поглощения спиртовых гидроксильных групп, связанных водородными связями, обычно лежат в области 3450-3550, тогда как свободные - в области 3590-3650 cm^{-1} . Сравнение расчетных спектров между собой наглядно показывает изменение интенсивности колебаний молекул. Так, поглощение, наблюдаемое в спектре (+)-лупинина (а) в области 2900-3120 cm^{-1} , дает сложную полосу с максимумами при 2901,43 cm^{-1} и 3067,23 cm^{-1} (немасштабированные значения), обусловленную сильными валентными колебаниями С-Н метиленовых групп циклов и при атомах азота и кислорода. При этом асимметричные колебания проявляются при более высоких частотах, чем симметричные. Аналогичные полосы в спектрах (-)-лупинина (б) и (\pm)-эпилупинина (в, г), принадлежат также колебаниям CH_2 -групп. Симметричные ножничные и веерные деформационные колебания метиленовых групп наблюдаются в области «отпечатков пальцев» (1000-1500 cm^{-1}). К этой области относят, как известно, скелетные и деформационные колебания атомов молекул. Валентные колебания связей углерод-углерод, изменения валентных углов, деформационные колебания циклов (качание) и метиленовых групп наблюдаются в области 1500-600 cm^{-1} .

Использование квантово-химических методов расчета позволяет предсказать частоты и формы нормальных колебаний, а также интенсивности ИК-полос для низкочастотной области спектра. Полоса в области 265-277 cm^{-1} в спектре а ((+)-лупинин) обусловлена деформационными маятниковыми колебаниями связи О-Н, к которым примешивается качание скелета. Подобные полосы смещены в сторону более высоких частот в спектрах (-)-лупинина ($\nu_{\text{расч}}$ 304 cm^{-1}) (б) и его эписимера – (+)-эпилупинина (267-344 cm^{-1}) (в). Для (-)-эпилупинина (г) соответствующие колебания наблюдаются практически в той же области (256-276 cm^{-1}), что и для (+)-лупинина. Различие в интенсивностях колебательных частот, очевидно, связано с перераспределением электронной плотности на атомах молекул при изменении позиции полярной гидроксильной группы.

4. Заключение

Таким образом, в результате выполненных квантово-химических расчетов методами теории функционала плотности B3LYP/6-31G(d) и B3LYP/cc-pVDZ:

— определены равновесные геометрические

параметры, гармонические колебательные частоты и интенсивности четырех стереоизомеров лупинина и эпилупинина;

— показано удовлетворительное согласие расчетно-теоретических и экспериментальных структурных данных (+)-лупинина и (+)-эпилупинина;

— выполнены интерпретация и сравнение прогнозируемых колебательных спектров, идентифицирована форма нормальных колебаний молекул;

— предсказаны молекулярные параметры изомеров лупинина и эпилупинина;

— выявлена степень влияния базисного набора атомных орбиталей на результаты расчетов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования РК (ПЦФ №BR05236438).

Литература

- 1 Садыков А.С., Асланов Х.А., Кушмурадов Ю.К. Алкалоиды хинолизидинового ряда. – М.: Наука, 1975 – 304 с.
- 2 Абдувахобов А.А., Садыков А.С., Далимов Д. Н., Асланов Х.А. Алкалоиды и их производные как инструмент для изучения холинергической системы. – Ташкент: ФАН, 1984 – 288 с.
- 3 Тлегенов Р.Т. Синтез лупининовых производных флавоноидов // Биоорганическая химия. – 2005. – №5. – С.549-552.
- 4 Тлегенов Р.Т. Синтез новых азометинных алкалоидов лупинина // Химия растительного сырья. – 2007. – №4. – С.69-72.
- 5 Michael J.P. Simple indolizidine and quinolizidine alkaloids in *The Alkaloids, Chemistry and Biology* (H.-J. Knölker, ed.). – London: Academic Press. – 2016. – Vol.75. – P.1-498.
- 6 Winterfeld K., Holschneider F.W. Über die Konstitution des Lupinins (I. Mitteil) // Chemische Berichte. – 1931. – Vol.64. – P.137-150.
- 7 Clemo G.R., Rudinger J. Syntheses from lupinine // Journal of Chemical Society. – 1951. Is.0. – P.2714-2718.
- 8 Мнджоян А. Л., Мнацаканян В. А., Арутюнян Л. С. и Мурадян М. С. Модификация структур алкалоидов. IV. (-) Лупининовые и (-)-гомолупининовые эфиры замещенных бензойных кислот // Армянский химический журнал. – 1971. – Т.24(3). – С.271-276.
- 9 Мнацаканян В.А., Арутюнян Л.С., Алексанян Р.А. и Марашян Э.С. Модификация структур алкалоидов. V. Некоторые спирты ряда лупинана и эпилупинана // Армянский химический журнал. – 1972. – Т.25. – С.66-72.
- 10 Касимов Т.К. Синтез и исследование некоторых производных лупинина. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Ташкент, 1971. – 20 с.
- 11 Nasipuri D. Stereochemistry of organic compounds: Principles and applications. – New-Delhi: New Age International (P) Ltd., Publishers, 2011 – 560 pp.
- 12 Thomas A.F., Vipond H.J., Marion L. The papilionaceous alkaloids: XXI. The alkaloids of lupinus pilosus walt and the structure of tetralupine // Canadian Journal of Chemistry – 1955. – Vol.33. – P.1290-1294.
- 13 Koziol A., Kosturkiewicz Z., Podkowinska H. Structure of the alkaloid lupinine // Acta Crystallographica. – 1978. – Vol.B34. – P.3491-3494.
- 14 Koziol A. E., Gdaniec M. and Kosturkiewicz Z. Structure of (+)-Epilupinine // Acta Crystallographica. – 1980. – Vol.B36. – P.982-983.
- 15 Jahn M.K., Dewald D., Vallejo-Lopez M., Cocinero E.J., Lesarri A., Grabow J.-U. Rotational spectra of bicyclic decanes: The trans conformation of (-)-lupinine // Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol.117(50). – P.13673-13679.
- 16 Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN 09, Revision A.02. Wallingford CT, 2009.

References

- 1 Sadykov AS, Aslanov HA, Kushmuradov YuK (1975) Alkaloids of quinolizidine row [Alkaloidy hinolizidinovogo ryada]. Nauka, Moscow, Russia. (In Russian)
- 2 Abdurahobov AA, Sadykov AS, Dalimov DN, Aslanov HA (1984) Alkaloids and their derivatives as a tool for studying the cholinergic system [Alkaloidy i ih proizvodnyie kak instrument dlya izucheniya holinerghicheskoy sistemy]. FAN, Tashkent, Uzbekistan. (In Russian)
- 3 Tlegenov RT and Aitmambetov A (2005) Russ J Bioorg Chem+ 31:495-498. <https://doi.org/10.1007/s11171-005-0067-8>
- 4 Tlegenov RT (2007) Chemistry of Plant Materials [Khimija rastitel'nogo syr'ja] 4:69-72. (In Russian)
- 5 Michael JP (2016) Simple indolizidine and quinolizidine alkaloids in *The Alkaloids, Chemistry and Biology* (H.-J. Knölker, ed.). Academic Press, London, UK. <https://doi.org/10.1016/bs.alkal.2014.12.001>
- 6 Winterfeld K, Holschneider FW (1931) Chem Ber 64:137-150. <https://doi.org/10.1002/cber.19310640124>
- 7 Clemo GR, Rudinger J (1951) J Chem Soc 0:2714-2718. <https://doi.org/10.1039/JR9510002714>

- 8 Mnjoyan AL, Mnatsakanian VA, Harutyunian LS, and Muradian MS (1971) Chemical Journal of Armenia [Armyanskiy himicheskiy zhurnal] 24:271-276. (In Russian)
- 9 Mnatsakanian VH, Harutyunian LS, Alexanian RA, and Marashian ES (1972) Chemical Journal of Armenia [Armyanskiy himicheskiy zhurnal] 25:66-72. (In Russian)
- 10 Kasimov TK (1971) Synthesis and study of some derivatives of lupinine [Sintez i issledovanie nekotoryih proizvodnyih lupinina]. Thesis synopsis [Avtoref. dis. ... kand. him. nauk]. Tashkent, Uzbekistan. (In Russian)
- 11 Nasipuri D (2011) Stereochemistry of organic compounds: Principles and applications. New Age International (P) Ltd. Publishers, New-Delhi, India. ISBN-13: 978-8122430295
- 12 Thomas AF, Vipond HJ, Marion L (1955) Can J Chem 33:1290-1294. <https://doi.org/10.1139/v55-157>
- 13 Koziol A, Kosturkiewicz Z and Podkowinska H (1978) Acta Cryst B34:3491-3494. <https://doi.org/10.1107/S0567740878011437>
- 14 Koziol AE, Gdaniec M and Kosturkiewicz Z (1980) Acta Cryst B36:982-983. <https://doi.org/10.1107/S0567740880005092>
- 15 Jahn MK, Dewald D, Vallejo-Lopez M, Cocinero EJ, Lesarri A, and Grabow JU (2013) J Phys Chem A 117:13673-13679. <https://doi.org/10.1021/jp407671m>
- 16 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB et al. (2009) GAUSSIAN 09, Revision A.02. Wallingford CT.

МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

<i>Zarko V.E.</i> Mathematical simulation of transient combustion of melted energetic materials.....	4-10
<i>Оспанова Ж.Б., Токтагул С., Тасмагамбетова А., Асадов М.</i> Получение пенообразователей для пылеподавления угольных частиц	12-18
<i>Абилова Г.К., Әбілқарім Ә.М., Ирмухаметова Г.С.</i> Получение и характеристика термически сшитых пленок на основе хитозана и поли(2-этил-2-оксазолина)	20-27
<i>Нуркенов О.А., Абуляисова Л.К., Жаксыбаева Г.Ш.</i> Структурные и спектральные свойства хинолизидиновых алкалоидов: квантово-химические расчеты	28-36

CONTENTS

<i>Zarko V.E.</i> Mathematical simulation of transient combustion of melted energetic materials.....	4-10
<i>Ospanova Zh.B., Toktagul S., Tasmagambetova A., Asadov M.</i> Preparation of foaming agents for dust suppression of coal particles	12-18
<i>Abilova G.K., Abilkarim A.M., Irmukhametova G.S.</i> Preparation and characterization of thermally crosslinked films based on chitosan and poly(2-ethyl-2-oxasoline)	20-27
<i>Nurkenov O.A., Abulyaissova L.K., Zhaksybayeva G.Sh.</i> Structural and spectral properties of quinolizidine alkaloids: quantum chemical calculations	28-36