ISSN 1563-0331 eISSN 2312-7554

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ



ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

CHEMICAL BULLETIN

OF KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY



Алматы "Қазақ университеті" 2022 Министерство информации и коммуникаций Республики Казахстан Основан 04.05.2017 г.

Регистрационное свидетельство № 16499-Ж

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА «ВЕСТНИК КАЗНУ. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»

НАУЧНЫЙ РЕДАКТОР

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

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ

Бакайкина Надежда Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан) editor@bulletin.chemistry.kz

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ:

Виталий Хуторянский PhD Университет Рединга (Великобритания)

Шмаков Сергей Николаевич кандидат химических наук Университет Коннектикута (США)

Аппазов Нурбол Орынбасарулы

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

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

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

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

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

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАУЧНОГО РЕДАКТОРА

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

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

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

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

Адильбекова Акбота Оразбакеевна кандидат химических наук, доцент КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

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

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

ВЕСТНИК КАЗНУ СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

№ 1 (104)

Редакторы: Адильбекова А.О., Уралбеков Б.М., Кенесов Б.Н. Компьютерная верстка: Бакайкина Н.В.

ИБ №15134

Формат 60х84 1/8. Бумага офсетная. Печать цифровая. Заказ №15181. Цена договорная. Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті». Пішімі 60х84 1/8. Офсетті қағаз. Сандық басылыс. Тапсырыс №15181. Бағасы келісімді. «Қазақ университеті» баспа үйінің баспаханасында басылды.

ИБ №15134

© КазНУ им. аль-Фараби, 2022

© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2022

Synthesis of the S/AgBr nano/ micropowder in DMSO-water system

N.V. Khan

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan E-mail: natasha.khan.v@gmail.com A new synthesis method of S/AgBr nano/micropowder based on sulfur and silver halide was developed. The nano/micropowder was obtained in the DMSO-water system, in two stages. Initially, sulfur was dissolved in DMSO at 120°C. The resulting solution was cooled to room temperature and separated from sulfur by filtration. Then, pre-prepared water solutions of AgNO₃ and NaBr were introduced drop by drop into a sulfur solution in DMSO, at room temperature. The phase composition and structure of the precipitated powdery sediment were studied by X-ray diffraction analysis (XRD) and Raman spectroscopy. Scanning electron microscopy (SEM) was used to study the morphology and particle size. XRD showed the presence of the crystalline phase of AgBr, while the Raman spectra were characterized by the presence of sulfur and AgBr peaks. The SEM results showed that the S/AgBr is represented by oval, spherical and triangular particles of a homogeneous structure; the particle size was in the range from 300 to 800 nm.

Keywords: synthesis; nano/micropowder; sulfur; silver bromide; DMSO-water system.

ДМСО-су жүйесінде S/AgBr нано/микроұнтағының синтезі

Н.В. Хан

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан E-mail: natasha.khan.v@gmail.com Күкірт пен күміс галогенид негізінде S/AgBr нано/микроұнтағың синтездеудің жаңа әдісі жасалды. ДМСО-су жүйесінде нано/микроұнтақ екі кезеңмен алынды. Алдымен күкірт ДМСО-да 120°С температурада ерітілді. Алынған ерітіндіні бөлме температурасына дейін салқындатып, күкірттен сүзілді. Содан кейін алдын ала дайындалған AgNO₃ және NaBr сулы ерітінділері бөлме температурасында ДМСО-дағы күкірт ерітіндісіне тамшылатып қосылды. Тұнбаның фазалық құрамы мен құрылымы рентгендік фазалық талдау (РФТ) мен Раман спектроскопиясының көмегімен зерттелді. Морфологиясы мен бөлшектердің мөлшерін зерттеу үшін сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ) қолданылды. РФТ AgBr кристалды фазасының болуын көрсетті, ал Раман спектрлері күкірт пен AgBr шыңдарының болуымен сипатталды. СЭМ нәтижелері S/AgBr біртекті құрылымның сопақша, сфералық және үшбұрышты бөлшектермен ұсынылғанын көрсетті; бөлшектердің мөлшері 300-ден 800-ге дейін нм диапазонында болды.

Түйін сөздер: синтез; нано/микроұнтақ; күкірт; күміс бромиді; ДМСО-су жүйесі.

Синтез нано/микропорошка S/AgBr в системе ДМСО-вода

Н.В. Хан

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан E-mail: natasha.khan.v@gmail.com Разработан новый метод синтеза нано/микропорошка S/AgBr на основе серы и галогенида серебра. Нано/микропорошок был получен в системе ДМСО-вода, в две стадии. Вначале серу растворяли в ДМСО при 120°С. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры и отделяли от серы фильтрованием. Затем, заранее приготовленные водные растворы AgNO₃ и NaBr по каплям вносили в раствор серы в ДМСО, при комнатной температуре. Фазовый состав и структуру выпавшего порошкообразного осадка исследовали рентгенофазовым анализом (РФА) и Рамановской спектроскопией. Для изучения морфологии и размера частиц использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ). РФА показал присутствие кристаллической фазы AgBr, в то время как Рамановские спектры характеризовались наличием пиков серы и AgBr. Результаты СЭМ показали, что S/AgBr представлен овальными, сферическими и треугольными частицами однородной структуры; размер частиц лежал в диапазоне от 300 до 800 нм.

Ключевые слова: синтез; нано/микропорошок; сера; бромид серебра; система ДМСОвода.

(2022) Chem Bull Kaz Nat Univ 1:4-10



UDC 54.05

CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

http://bulletin.chemistry.kz/



https://doi.org/10.15328/cb1254

Synthesis of the S/AgBr nano/micropowder in DMSO-water system

N.V. Khan 回

Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi av. 71, Almaty 050040, Kazakhstan E-mail: natasha.khan.v@gmail.com

1. Introduction

Nano/micropowders are materials that are represented by a large number of varieties and are used in a wide range of fields, from electrochemistry to the space industry [1,2]. To obtain such materials, various compounds can be used that can give useful properties to the final product [1,2]. When choosing a component for nano/micropowders, scientists usually rely on the specific properties of compounds and combine them to achieve the necessary goals. Speaking of the exact compounds selected for our study, silver halides (AGX, X = Cl, Br, I) are attractive because of their ability to photocatalytic and biological activity [3-6], especially in combination with other materials such as titanium oxide (TiO₂) [7], graphite carbon nitride (C₂N₄) [8,9], zinc oxide (ZnO) [4,10], polyaniline (PANI) [11,12], silver carbonate (Ag_2CO_3) [13], silver (Ag) [7] and others. As for sulfur (S), it is one of the popular agents against microorganisms [14], but it also used in many fields of science and technology: agriculture, biotechnologies and medicine, pyrotechnics, production of batteries and other [15,16]. In general, for materials based on AgX or S can be distinguished such synthesis methods like deposition-precipitation, autoclave, solid phase, mechanical activation, hydrothermal, solvothermal and self-catalytic [16-24].

The synthesis of nano/micropowder based on S and AgX is still not studied. Our research group suggested two methods of the synthesis of materials, like S@AgCl-Ag₂S nanocomposite in water media [25] and S-Agl-Ag₂S nanocomposite in DMSO media [26]. The application of the DMSO as reaction media is explained by its specific properties. DMSO is polar and aprotic solvent, which can dissolve polar and nonpolar substances and it is a cheap material that can be used in large quantities [27]. From the point of view of safety, DMSO is less of a threat compared to the other aprotic solvents, like carbon disulfide (CS_2) or toluene (C_7H_8) , which have high toxicity and a wide range of concentration limits of explosivity. DMSO can be dangerous only when toxic substances are dissolved in it, and therefore it is used in biotechnologies, pharmaceuticals and medicine [27,28]. Hence, this work is devoted to the development of the synthesis method of nano/micropowder based on S and AgBr (S/AgBr) in DMSO-water system.

2. Experiment

2.1 Materials

Sodium bromide (NaBr) (JSC «Brom», Crimea), Sulfur (S) (Agros Group, Republic of Bashkortostan), silver nitrate (AgNO₃) (Sigma Aldrich, Germany), Dimethyl sulfoxide (DMSO, $(CH_3)_2SO$) (OJSC Mikhailovsky Plant of Chemical Reagents, Russia). All reagents were of analytical grade and deionized water was used in experiments.

2.2 Characterization

The prepared sample was characterized with help of different methods of analysis. For investigation of the phase composition X-ray diffraction (XRD) with Rigaku MiniFlex 600 X-ray diffractometer (copper radiation, $\lambda = 0.15405$ nm) and ICCD-PDF2 release 2016 database was used. For confirmation of the XRD the Raman spectroscopy was conducted in the National Nanotechnology Laboratory of Open Type (NNLOT) of Al-Farabi Kazakh National University, with Solver Spectrum (NT MDT Instruments, Russia) (1800/500 diffraction grating, which provides a spectral resolution of 1 cm⁻¹). The morphology and size of the particles was studied, through the Scanning electron microscopy (SEM) with Quanta 200i 3D microscope (FEI, Netherlands) in the NNLOT of Al-Farabi Kazakh National University.

© 2022 Authors

This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

2.3 Dissolving of S in DMSO

For dissolving of S in DMSO the installation in Figure 1 was used. The installation equipped with the chemical condenser (Figure 1a, (1)), thermometer (Figure 1a, (2)) three-neck round bottomed flask (Figure 1a, (3)), oil bath (Figure 1a, (4)) teflon magnet (Figure 1a, (5)), magnetic stirrer with heating (Figure 1a, (6)) with stirring speed and temperature controllers (Figure 1a, (7 and 8)). In routine experiment 5 g of S added into 100 mL of DMSO, then the system is exposed to the constant stirring and gradual heating. After reaching of the 120°C, S is totally dissolved in the DMSO. Such temperature regime is hold during the 20 min and then, the heating is stopped. The dissolution of S in DMSO was described in [29]. According to [29] the solubility of S at room temperature is negligible – 0.918 g/L, if we apply the same calculation to our system, we can say that the solubility of S at 120°C is about 50 g/L. After the dissolution process, the reaction mixture was cooled to room temperature and filtered on a paper filter. After separating S from the liquid, the mass of the paper filter was measured. Taking into account the difference in the filter weight before and after filtration, about 0.9563 g of S remained in the solution.



Figure 1 – The installations for synthesis: a) for dissolving of S in DMSO; b) for obtaining of S/AgBr

2.4 Synthesis of the S/AgBr nano/micropowder

AgBr was obtained on the bases of simple ion change chemical reaction (1):

$$NaBr + AgNO_3 = AgBr + NaNO_3$$
 (1)

Solutions of NaBr and $AgNO_3$ were prepared in water media. 0.8218 g of NaBr was dissolved in 100 mL of deionized water and 1.3564 g of $AgNO_3$ was dissolved in 100 mL of deionized water. Prepared solutions were used in subsequent synthesis of S/AgBr nano/micropowder.

For synthesis of S/AgBr nano/micropowder was used installation which is illustrated in Figure 1. The installation

consists of laboratory stand and clamps for it (Figure 1b, (1 and 3)), drop funnels (Figure 1b, (2)), chemical beaker, for stirring of the reactional mixture (Figure 1b, (4)) and magnet stirrer with controllers of electric power supply and speed (Figure 1b, (6, 7 and 8)). The process of stirring was conducted by teflon magnet (Figure 1b, (5)). For the synthesis of nano/micro-powder S/AgBr, the prepared solution of S in DMSO was poured into a beaker, and the initial water solutions of NaBr and AgNO₃ were poured into a drop funnels. Then, with constant stirring, the gradual drop addition of water solutions to the solution S in DMSO begins. At the end of the process of adding the initial water solutions, the reaction mixture is centrifuged (4000 rpm, 20 min) and dried at 70°C for 16 hours. The final product was studied using physico-chemical analysis methods.

3. Results and Discussion

3.1 XRD analysis

XRD patterns of the S/AgBr sample represented in Figure 2. According to the obtained results, experimental sample has characteristic peaks of the AgBr. The diffraction peaks at 20 of 26.69°, 30.92°, 44.29°, 52.46°, 54.99°, 64.43°, 73.17° and 81.52° were related to the (111), (200), (220), (311), (222), (400), (420) and (422) crystals plans of the cubic AgBr (PDF Card No. 01-071-3754) [30]. However, the S peaks were not detected. For this reason, Raman spectroscopy was performed for the presence of S in the composition of the sample.



Figure 2 - XRD patterns of the S/AgBr

3.2 Raman spectroscopy

Raman spectra of the S/AgBr sample are shown in Figure 3a, b. For a better understanding of the composition of the synthesized material, various areas were considered and all characteristic peaks were shown. Figure 3a shows the characteristic peaks of S – 83, 154, 219, 472 cm⁻¹ (marked with blue numbers). There are also some peaks with the next wavenumbers: 240, 390, 560, 1120 cm⁻¹, what probably can correspond to Ag₂O (marked as numbers with black color) [31].



Figure 3 - Raman spectra of the S/AgBr: a) characteristic peaks of S and Ag,O; b) characteristic peaks of the AgBr



Figure 4 – SEM of the S/AgBr at different magnifications: (a) 5000x magnification; (b) 30000x magnification; (c) 50000x magnification

The formation of the Ag_2O can be explained by the influence of the laser on the AgBr and subsequent decomposition and formation of the oxide. In Figure 3b represented smoothed Raman spectra of the S/AgBr, where peaks of AgBr can be clearly seen (76, 130, 145, 175 cm⁻¹).

3.3 SEM

SEM are shown in Figure 4. Prepared sample was studied at different magnifications (Figure 4a-c). According to the analysis, obtained sample has homogenous structure with particles of smooth spherical or oval shape. There are also can be seen large triangle or rectangular grains, with the size from 1 to 2 μ m. However, the average size of the sample lays in range from 300 to 800 nm.

4. Conclusions

A new and simple two-stage method for the synthesis of nano/micropowder S/AgBr in the DMSO-water system was

developed. The experimental sample was characterized using physico-chemical analysis methods. The XRD showed diffraction peaks of only cubic AgBr. Raman spectroscopy proved the presence of S and AgBr. SEM showed that the sample is represented by a homogeneous system, with smooth and straight grains of oval and spherical shape. The presence of large triangular particles ranging in size from 1 to 2 μ m was also observed. As for the average size, it fluctuated from 300 to 800 nm. Thus, the proposed method is of interest for further study because the resulting nano/micropowder can show itself as a universal material applicable in various fields.

Acknowledgments

This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP08855868).

References (GOST)

Li Z., Liu Z., Li B., Li D., Li Q., Wang, H. MnO₂ nanosilks self-assembled micropowders: facile one-step hydrothermal synthesis and their application as supercapacitor electrodes // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2014. – Vol.45, Is.6. – P.2995-2999.

2 Yao K., Dai B., Zhu J., Ralchenko V., Shu G., Zhao J., Han J. Diamond micropowder synthesis via graphite etching in a microwave hydrogen plasma // Powder Technology. – 2017. – Vol.322. – P.124-130.

Bogue R. Nanocomposites: a review of technology and applications // Assembly Automation. – 2011. – Vol.31, Is.2. – P.106-112.

4 Taghizadeh M. T., Siyahi V., Ashassi-Sorkhabi H., Zarrini G. ZnO, AgCl and AgCl/ZnO nanocomposites incorporated chitosan in the form of hydrogel beads for photocatalytic degradation of MB, E. coli and S. aureus // International journal of biological macromolecules. – 2020. – Vol.147. – P.1018-1028.

5 Pica M. Silver halide-based composite photocatalysts: an updated account // Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali. – 2019. – Vol.30, Is.3. – P.453-467.

6 Fan Y., Han D., Song Z., Sun Z., Dong X., Niu L. Regulations of silver halide nanostructure and composites on photocatalysis // Advanced Composites and Hybrid Materials. – 2018. – Vol.1, Is.2. – P.269-299.

7 Ghasemi Z., Abdi V., Sourinejad I. Single-step biosynthesis of Ag/AgCl@ TiO₂ plasmonic nanocomposite with enhanced visible light photoactivity through aqueous leaf extract of a mangrove tree // Applied Nanoscience. – 2020. – Vol.10, Is.2. – P.507-516.

8 Thakur P., Raizada P., Singh P., Kumar A., Khan A. A. P., Asiri, A. M. Exploring recent advances in silver halides and graphitic carbon nitride-based photocatalyst for energy and environmental applications // Arabian Journal of Chemistry. – 2020. – Vol.13, Is.11. – P.8271-8300.

9 Ong W.J., Putri L.K., Tan L.L., Chai S.P., Yong S.T. Heterostructured $AgX/g-C_{3}N_{4}$ (X= Cl and Br) nanocomposites via a sonication-assisted deposition-precipitation approach: emerging role of halide ions in the synergistic photocatalytic reduction of carbon dioxide // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – Vol.180. – P.530-543.

10 Murali A., Sarswat P.K., Perez J.P.L., Free M.L. Synergetic effect of surface plasmon resonance and schottky junction in Ag-AgX-ZnO-rGO (X= Cl & Br) nanocomposite for enhanced visible-light driven photocatalysis // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2020. – Vol.595. – P.124684.

11 Vohra S., Kumar M., Mittal S.K., Singla M.L. Thermal and electrical behavior of silver chloride/polyaniline nanocomposite synthesized in aqueous medium using hydrogen peroxide // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2013. – Vol.24, Is.4. – P.1354-1360.

12 Benahmed W.N., Bekri-Abbes I., Srasra E. Spectroscopic study of polyaniline/AgCl@ Ag nanocomposites prepared by a onestep method // Journal of Spectroscopy. – 2018. – Vol.2018. – ID7320654.

13 Rehman G.U., Tahir M., Goh P.S., Ismail A.F., Khan I.U. Controlled synthesis of reduced graphene oxide supported magnetically separable $Fe_3O_4@$ rGO@ Agl ternary nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of phenol // Powder Technology. – 2019. – Vol.356. – P.547-558.

14 Urakaev F.K., Abuyeva B.B., Vorobyeva N.A., Mun G.A., Uralbekov B.M., Burkitbayev M.M. Sulfur nanoparticles stabilized in the presence of water-soluble polymers // Mendeleev Communications. – 2018. – Vol.28, Is.2. – P.161-163.

15 Shankar S., Jaiswal L., Rhim J.W. New insight into sulfur nanoparticles: Synthesis and applications // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. – 2021. – Vol.51, Is.20e3. – P. 1-28.

16 Rai M., Ingle A. P., Paralikar P. Sulfur and sulfur nanoparticles as potential antimicrobials: from traditional medicine to nanomedicine // Expert Review of Anti-Infective Therapy. – 2016. – Vol.14, Is.10. – P.969-978.

17 Ding Z.-W., Zhao D.-L., Yao R.-R., Li, C., Cheng X.-W., Hu T. Polyaniline@ spherical ordered mesoporous carbon/sulfur nanocomposites for high-performance lithium-sulfur batteries // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – Vol.43, Is.22. – P.10502-10510.

18 Wei W., Du P., Liu D., Wang Q., Liu P. Facile one-pot synthesis of well-defined coaxial sulfur/polypyrrole tubular nanocomposites as cathodes for long-cycling lithium–sulfur batteries //Nanoscale. – 2018. – Vol. 10 (27). – P. 13037-13044.

19 Ghaly H. A., El-Kalliny A. S., Gad-Allah T. A., Abd El-Sattar N. E., Souaya E. R. Stable plasmonic Ag/AgCl–polyaniline photoactive composite for degradation of organic contaminants under solar light //RSC advances. – 2017. – Vol. 7 (21). – P. 12726-12736.

20 Bai C., Bi J., Wu J., Xu Y., Wohlrab S., Han Y., Zhang X. In-situ solid-phase fabrication of Ag/AgX (X= Cl, Br, I)/g-C₃N₄ composites for enhanced visible-light hydrogen evolution // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol.44, Is.39. – P.21397-21405.

21 Urakaev F.K., Khan N.V., Shalabaev Z.S., Tatykaev B.B., Nadirov R.K., Burkitbaev M.M. Synthesis and photocatalytic properties of silver chloride/silver composite colloidal particles // Colloid Journal. – 2020. – Vol.82, Is.1. – P.76-80.

22 Dai Y.D., Lyu, R., Wu T., Huang C.C., Lin Y.W. Influences of silver halides AgX (X= Cl, Br, and I) on magnesium bismuth oxide photocatalyst in methylene blue degradation under visible light irradiation // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2020. – Vol.397. – P.112585.

23 Kong W., Wang S., Wu D., Chen C., Luo Y., Pei Y., Tian B., Zhang J. Fabrication of 3D sponge@ AgBr-AgCl/Ag and tubular photoreactor for continuous wastewater purification under sunlight irradiation // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – Vol.7, Is.16. – P.14051-14063.

Sun L., Wu W., Tian Q., Lei M., Liu J., Xiao X., Feng R., Jiang C. In situ oxidation and self-assembly synthesis of dumbbelllike α -Fe₂O₃/Ag/AgX (X= CI, Br, I) heterostructures with enhanced photocatalytic properties // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2016. – Vol.4, Is.3. – P.1521-1530.

25 Khan N.V., Burkitbayev M.M., Urakaev F.Kh. Development of the synthesis technology of S@ $AgCl-Ag_2S$ nanocomposite in aqua medium // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry series. – 2019. – Is.96. – P.72-76.

26 Khan N.V., Burkitbayev M.M., Urakaev F.K. Preparation and properties of nanocomposites in the systems S-AgI and S-Ag2S-AgI in dimethyl sulfoxide // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – Vol.704, Is.1. – ID012007.

27 Tashrifi Z., Khanaposhtani M.M., Larijani B., Mahdavi M. Dimethyl sulfoxide: yesterday's solvent, today's reagent // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2020. – Vol.362, Is.1. – P.65-86.

28 Madruga G.M. Comparative use of dimethyl sulphoxide (DMSO) in different animal species // Veterinární medicína. – 2017. – Vol.62, Is.4. – P.179-185.

29 Burkitbayev M.M., Urakaev F.K. Temperature dependence of sulfur solubility in dimethyl sulfoxide and changes in concentration of supersaturated sulfur solutions at 25°C // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – Vol.316. – ID113886.

30 Wang X., Jian J., Yuan Z., Zeng J., Zhang L., Wang T., Zhou H. In situ loading of polyurethane/negative ion powder composite film with visible-light-responsive $Ag_3PO_4@$ AgBr particles for photocatalytic and antibacterial applications // European Polymer Journal. – 2020. – Vol.125. – ID109515

31 Martina I., Wiesinger R., Jembrih-Simbürger D., Schreiner M. Micro-Raman characterisation of silver corrosion products: instrumental set up and reference database // E-Preservation Science. – 2012. – Vol.9. – P.1-8.

References

1 Li Z, Liu Z, Li B, Li D, Li Q, Wang H (2014) J Taiwan Inst Chem E 45(6):2995-2999. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.08.015

2 Yao K, Dai B, Zhu J, Ralchenko V, Shu G, Zhao J, Han J (2017) Powder Technol 322:124-130. https://doi.org/10.1016/j. powtec.2017.09.021

3 Bogue R (2011) Assembly Automation 31(2):106-112. https://doi.org/10.1108/0144515111117683

4 Taghizadeh MT, Siyahi V, Ashassi-Sorkhabi H, Zarrini G (2020) Int J Biol Macromol 147:1018-1028. https://doi.org/10.1016/j. ijbiomac.2019.10.070

5 Pica M (2019) Rend Lincei-Sci Fis 30(3):453-467. https://doi.org/10.1007/s12210-019-00799-4

6 Fan Y, Han D, Song Z, Sun Z, Dong X, Niu L (2018) Advanced Composites and Hybrid Materials 1(2):269-299. https://doi. org/10.1007/s42114-017-0005-2

7 Ghasemi Z, Abdi V, Sourinejad I (2020) Applied Nanoscience 10(2):507-516. https://doi.org/10.1007/s13204-019-01149-4

8 Thakur P, Raizada P, Singh P, Kumar A, Khan AAP, Asiri AM (2020) Arab J Chem 13(11):8271-8300. https://doi.org/10.1016/j. arabjc.2020.04.026

9 Ong WJ, Putri LK, Tan LL, Chai SP, Yong ST (2016) Appl Catal B-Environ 180:530-543. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.053

10 Murali A, Sarswat PK, Perez JPL, Free ML (2020) Colloid Surface A 595:124684. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124684

11 Vohra S, Kumar M, Mittal SK, Singla ML (2013) J Mater Sci 24(4):1354-1360. https://doi.org/10.1007/s10854-012-0933-0

12 Benahmed WN, Bekri-Abbes I, Srasra E (2018) J Spectrosc 2018:7320654. https://doi.org/10.1155/2018/7320654

13 Rehman GU, Tahir M, Goh PS, Ismail AF, Khan IU (2019) Powder Technol 356:547-558. https://doi.org/10.1016/j. powtec.2019.08.026

14 Urakaev FK, Abuyeva BB, Vorobyeva NA, Mun GA, Uralbekov BM, Burkitbayev MM. (2018) Mendeleev Commun 28(2):161-163. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.017

15 Shankar S, Jaiswal L, Rhim JW (2021) Crit Rev Env Sci Tec 51(20):1-28. https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1780880

16 Rai M, Ingle AP, Paralikar P (2016) Expert Rev Anti-Infe 14(10):969-978. https://doi.org/10.1080/14787210.2016.1221340

17 Ding ZW, Zhao D-L, Yao RR, Li C Cheng XW, Hu T (2018) Int J Hydrogen Energ 43(2):10502-10510. *https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2018.04.134*

18 Wei W, Du P, Liu D, Wang Q. Liu P (2018) Nanoscale 10(27):13037-13044. https://doi.org/10.1039/C8NR01530A

19 Ghaly HA, El-Kalliny AS, Gad-Allah TA, Abd El-Sattar NE, Souaya ER (2017) RSC Adv 7(21):12726-12736. https://doi.org/10.1039/ C6RA27957K

20 Bai C, Bi J, Wu J, Xu Y, Wohlrab S, Han Y, Zhang X (2019) Int J Hydrogen Energ 44(39): 21397-21405. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2019.06.145

21 Urakaev FK, Khan NV, Shalabaev ZS, Tatykaev, BB, Nadirov RK, Burkitbaev MM (2020) Colloid J+ 82(1):76-80. https://doi. org/10.1134/S1061933X20010160

Chemical Bulletin of Kazakh National University 2022, Issue 1

22 Dai YD, Lyu, RJ, Wu T, Huang CC, Lin YW (2020) J Photoch Photobio A 397:112585. https://doi.org/10.1016/j. jphotochem.2020.112585

23 Kong W, Wang S, Wu D, Chen C, Luo Y, Pei Y, Tian B, Zhang J (2019) ACS Sustain Chem Eng 7(16):14051-14063. https://doi. org/10.1021/acssuschemeng.9b02575

Sun L, Wu, W, Tian Q, Lei M, Liu J, Xiao X, Feng R, Jiang C (2016) ACS Sustain Chem Eng 4(3):1521-1530. https://doi.org/10.1021/ acssuschemeng.5b01473

25 Khan NV, Burkitbayev MM, Urakaev FKh (2019) Bulletin of the Karaganda University. Chemistry series 96:72-76. *https://doi.* org/10.31489/2019Ch4/72-76

26 Khan NV, Burkitbayev MM, Urakaev FKh (2019) IOP Conf Ser-Mat Sci 704(1):012007. https://doi.org/10.1088/1757-899X/704/1/012007

27 Tashrifi Z, Khanaposhtani MM, Larijani B, Mahdavi M (2020) Adv Synth Catal 362(1):65-86. https://doi.org/10.1002/ adsc.201901021

28 Madruga GM, Crivellenti, LZ, Borin-Crivellenti S, Cintra CA, Gomes LG, Spiller PR (2017) Vet Med-Czech 62(4):179-185. https:// doi.org/10.17221/176/2015-VETMED

29 Burkitbayev MM, Urakaev FK (2020) J Mol Liq 316:113886. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113886

30 Wang X, Jian J, Yuan Z, Zeng J, Zhang L, Wang T, Zhou (2020) Eur Polym J 125:109515. https://doi.org/10.1016/j. eurpolymj.2020.109515

31 Martina I, Wiesinger R, Jembrih-Simbürger D, Schreiner M (2012) E-Preservation Science 9:1-8.

Композиция на основе алициклического сополиимида и полиэтилентерефталата

М.Б. Умерзакова*, Р.Б. Сариева, А.А. Еспенбетов, Ж.Н. Кайнарбаева

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан *E-mail: umerzak@mail.ru

Добавки таких полимеров как полиэтилентерефталат, поликарбонат и полиуретан к другому высокомолекулярному соединению в большинстве случаев приводят к улучшению характеристик пленочных материалов исходного полимера. Они могут быть успешно использованы для получения композиционных пленок на основе полиимидов. В настоящей работе приводятся результаты исследований по подбору условий получения полимерных композиций сополиимидов арилалициклической структуры в сочетании с полиэтилентерефталатом и композиционных материалов (пленок) на их основе. Было установлено, что при увеличении содержания добавляемого компонента от 0.5 до 2 мас.% в композите сохраняется совместимость полимеров. Сформованные из растворов этих композиций пленки получаются прозрачными, хрупкости материала не наблюдается, а его эластичность мало изменяется в сравнении с исходной сополиимидной пленкой. Методом ИК спектроскопии показано, что при образовании указанных полисмесей происходит взаимодействие функциональных групп исследуемых полимеров с образованием водородных связей, которые обуславливают совместимость компонентов смеси. Показано, что при дополнительной термообработке пленок при температуре не более 250°С происходит частичная межмолекулярная сшивка с образованием кислородного мостика между амидокислотой сополиимида и добавляемым компонентом. Данная сшивка способствует повышению термостойкости и прочности пленки. Отмечено, что для проведения широких исследований предпочтительнее применение более простого и технологичного метода механического смешения компонентов.

Ключевые слова: арилалициклический (со)полиимид; полиэтилентерефталат; композиционная пленка; водородная связь; термообработка.

Алициклді сополиимид пен полиэтилентерефталат негізіндегі композиция

М.Б. Өмірзакова*, Р.Б. Сариева, А.А. Еспенбетов, Ж.Н. Қайнарбаева

> «А. Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан *E-mail: umerzak@mail.ru

Полиэтилентерефталат, поликарбонат және полиуретан сиякты полимерлерді басқа жоғары молекулалық қосылыстарға қосылуы көп жағдайда бастапқы полимер пленкаларының қасиеттерін жақсартуға әкеледі. Оларды полиимидтер негізде композитті пленкаларды ретінде қолдану тиімді болады. Бұл жұмыста арилалицикл құрылымды сополимидтер мен полиэтилентерефталат аралас полимерлік композицияларды алу шарттарын таңдау зерттелген. Сонымен бірге, олардан композициялық материалдар (қабықшалар) жасау мүмкіндіктерін зерттеу қарастырылған. Композитке қосылған компоненттің мөлшері 0,5 тен 2 мас.% ке дейін ұлғайтқанда полимерлер өзара бірігіп кеткені анықталған. Бұл композициялардың ерітінділерінен пайда болған қабықшалар мөлдір болады, материалдың сынғыштығы байқалмайды, ал серпімділігі бастапқы сополимидті пленкамен салыстырғанда аз өзгереді. ИҚ спектроскопия әдісімен көрсетілген полимерлі қоспалар түзілу кезінде зерттеліп жаткан полимерлердің функционалды топтары өзара сутектік байланыстар түзілуімен әрекеттесетіні көрсетілген. Бұндай жағдай коспаның компоненттерінің өзара үйлесімділігін береді. Кабыкшаларды 250°С аспайтын температурада қосымша термиялық өңдеу кезінде сополимидтін амид қышқылы мен қосымша компонент арасындағы оттекті көпір түзу арқылы ішінара молекулааралық тігілу пайда болатыны анықталды. Бұндай тігу пленканың ыстыққа төзімділігі мен беріктігін арттыруға көмектеседі. Ауқымды зерттеулер жүргізу кезінде компоненттерді араластыру үшін қарапайым технологиялық әдісін қолдану тиімді екені айтылған.

Түйін сөздер: арилалициклді (со)полиимид; полиэтилентерефталат; композициялық пленка; сутектік байланыс; термоөңдеу.

Composition based on alicyclic copolymide and polyethylene terephthalate

M.B. Umerzakova*, R.B. Sarieva, A.A.Yespenbetov, Zh.N. Kainarbayeva

"Institute of chemical sciences named after A.B. Bekturov" JSC, Almaty, Kazakhstan *E-mail: umerzak@mail.ru The addition of polymers such as polyethylene terephthalate, polycarbonate and polyurethane to another high molecular weight compound often provides improvement of properties of initial polymerfilms. These compounds can be successfully applied for obtaining of composite films based on polyimides. In the present work, conditions of making polymer composite films with arylalicyclic structured copolyimides and influence of polyethylene terephthalate on them were studied. It was found that, addition of component from 0.5 to 2 wt.% provides retaining of the polymers' compatibility in the composite. Films formed from solutions of these compositions are transparent, brittleness of the material is not observed and there were little changes in elasticity compared with original copolyimide film. FTIR studies showed that the formation of these polymer blends leads to the interaction of functional groups of the polymers with hydrogen bonds, which determine the blend components compatibility. It has been found that, upon additional heat treatment of the films no more than 250°C, intermolecular crosslinking partially occurs with formation of an oxygen bridge between the amide acids of copolyimide and the added component. Such crosslinking provides increase of heat resistance and strength of the film. It should be noted that, for carrying out extensive research, it is preferable to use a simple method of mechanical mixing for components.

Keywords: arylalicyclic (co)polyimide; polyethylene terephthalate; composite films; hydrogen bonding; heat treatment.

(2022) Chem Bull Kaz Nat Univ 1:12-21



УДК 541.6+678.021.16

CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

http://bulletin.chemistry.kz/



https://doi.org/10.15328/cb1248

Композиция на основе алициклического сополиимида и полиэтилентерефталата

М.Б. Умерзакова* 跑, Р.Б. Сариева 跑, А.А. Еспенбетов 跑, Ж.Н. Кайнарбаева 跑

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», ул. Ш. Уалиханова 106, Алматы 050010, Казахстан *E-mail: umerzak@mail.ru

1. Введение

Термостойкие полиимиды являются термопластами, у которых проявляется текучесть при температурах ниже температуры начала их термодеструкции, а также это реактопласты, содержащие концевые реакционноспособные группы. В публикациях последних лет эти свойства широко применяются для получения композиционных материалов на основе полиимидов, главным образом ароматического строения [1-7], в которых рассматривают вопросы влияния вводимых добавок на свойства композитов на их основе и области их применения. Полиимидные пленкообразующие композиционные материалы успешно применяют для получения эмалированных проводов из меди алюминия, стали [8]. Известны работы по созданию аналогичных лаков для использования в микроэлектронике [9, 10], где требуются хорошо растворимые материалы, обладающие цветностью, гибкостью, высокой прозрачностью, хорошими адгезионными характеристиками к напыляемым слоям металлов. Добавки таких полимеров как полиэтилентерефталат, поликарбонат и полиуретан, к другому высокомолекулярному соединению в большинстве случаев приводят улучшению характеристик пленочных материалов на основе основного полимера и могут быть успешно использованы для получения композиционных пленок на основе полиимидов [11-13]. Такой подход к проблеме увеличения прочности и термостойкости был успешно использован нами при разработке пленочных материалов на основе алициклического полиимида и ряда полимерных добавок (поликарбонат, полиэтилентерефталат, полиэтиленгликоль и др.) [14-16]. Аналогичные работы с полиимидами арилалициклической структуры с

трициклодеценовыми фрагментами в основной цепи другими казахстанскими и зарубежными учеными не проводились, что свидетельствует о новизне наших исследований.

В настоящей работе приводятся результаты исследований по подбору условий получения полимерных композиций сополиимидов арилалициклической структуры в сочетании с полиэтилентерефталатом и композиционных материалов (пленок) на их основе.

2. Эксперимент

2.1 Очистка исходных соединений и растворителей

4,4'-Диаминодифениловый эфир (т.пл.=188°С) очищали сублимацией в вакууме (0,8 атм.) при 202°С [17]. Диангидрид трицикло-(4,2,2,0^{2.5})дец-7-ен-3,4,9,10тетракарбоновой кислоты (АБ, т.пл.=348-350°С [5]) очищали промывкой ацетоном марки «хч» и последующим прогреванием в вакууме (0,8 атм.) при 200°С. Диангидрид 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДФО, т. пл.=221°С [18]) очищали прогреванием в вакууме (0,8 атм.) при 230°С. Структура диангидридов идентифицирована по данным ИК спектроскопии.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) молекулярной массы 40000, гранулированный, марки «хч» компании «Aldrich и Bayer Materal» (США) использовали без дополнительной очистки. N-метил-2-пиррлидон (МП), пиридин очищали согласно методикам [17,19].

2.2 Физико-химические методы исследования

ИК спектры композиционных растворов в метилпирролидоне смесей сополиимидов с ПЭТФ и пленок на их основе снимали на приборе: ИК-Фурье-спектрометр

«Nicolet 5700», производства Thermo Electron Corporation, между стеклами КВг в области 500-4000 см⁻¹ при комнатной температуре.

Вязкость растворов полимеров (η_{np} , 0,5% в МП) измеряли в вискозиметре Уббелоде при 25°С.

Термостойкость композиционных пленок определяли методом термогравиметрии (ТГА) на приборе «MetlerToledo» TGA/SDTA 851^c (Швейцария) при постоянной скорости нагрева 8°С/мин.

Диаграмму дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) снимали на приборе NETZCH 409 PC/ PG при скорости нагрева 4°C/мин, Proteusprogram Version 48.5 (Германия).

Прочность на разрыв (σ_{p_3}) и относительное удлинение (ϵ_{p_3}) для образцов размером 60x10 мм², толщиной 0,045-0,055 мм изучали на разрывной машине Com-TemTesting Equipment (США) при скорости разрыва 50 мм/мин.

Исходя из данных на табло разрывной машины (значение нагрузки при разрыве пленки в фунтах, длины – в дюймах), разрывное напряжение при растяжении вычисляли по формуле:

$$\delta_{p_3} = \frac{P_{p_3}}{d \cdot b}$$

где Р_{рз} — нагрузка, при которой образец разрушается, Н;

d – толщина рабочей части образца, мм;

b – ширина рабочей части образца, мм (10).

Относительное удлинение при разрыве рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon_{p_3} = \frac{\Delta l_{p_3}}{l_0} \cdot 100\%$$

где Δl_{p_3} — приращение длины рабочей части при разрыве, мм;

I₂ – исходная длина рабочей части, мм (40).

2.3 Получение сополиимидов, их композиций и пленок

Исходный сополиимид на основе АБ, ДФО и ДАДФЭ при соотношении данных диангидридов 90:10 моль % (СПИ1) получали одностадийной сополиконденсацией в присутствии каталитических количеств пиридина по следующей методике: в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода инертного газа (для удаления паров воды, выделяющейся в ходе сополиконденсации) и хлоркальциевой трубкой, помещали 12,33 г (0,045 моля) АБ, 1,55 г (0,005 моля) ДФО, 10,00 г (0,05 моля) ДАДФЭ, приливали 30,9 мл (43 мас. % от суммы мономеров) МП и добавляли 1,46 мл (6 мас. % от суммы мономеров) пиридина. Колбу с реакционным раствором опускали в масляную баню, прогретую до 90°С, и при перемешивании синтез проводили в течение 0,5 ч. Затем в течении 20 мин температуру масляной бани повышали до 140°С и реакционную смесь при этой температуре перемешивали 3,5 ч. С учетом времени для повышения температуры общая продолжительность синтеза 4,3 ч. После завершения синтеза и охлаждения реакционного раствора до комнатной температуры готовили 0,5% раствор композиции для измерения его приведенной вязкости (n_п = 1,67 дл/г).

Подобным образом проводили синтез СПИ2 (при соотношении АБ:ДФО=85:15), η_{пл}= 1,9 дл/г.

Методом реакционного смешения композиционную смесь на основе СПИ2+0,5 мас. % ПЭТФ получали согласно методике: в колбу помещали 11,645 г (0,0425 моля) АБ, 2,325 г (0,0075 моля) ДФО, 10,00 г (0,05 моля) ДАДФЭ, 0,12 г (0,5 мас. % от суммы мономеров) ПЭТФ, приливали 30,9 мл (43 мас. % от суммы мономеров) ПЭТФ, приливали 30,9 мл (43 мас. % от суммы мономеров) МП и добавляли 1,46 мл (6 мас. % от суммы мономеров) пиридина. Колбу с реакционным раствором опускали в масляную баню, прогретую до 90°С, и при перемешивании проводили синтез в течение 0,5 ч. Затем в течении 0,3 ч температуру масляной бани повышали до 140°С и реакционную смесь при этой температуре перемешивали 3,5 ч, n_{пр}=1,45 дл/г. Аппаратурное оформление аналогично использованному при синтезе СПИ1

Композиционные смеси на основе СПИ1 и 0,5-2,0 мас. % ПЭТФ, а также СПИ2 в сочетании с 0,75-2,0 мас. % этой добавки получали согласно описанной выше методике реакционного смешения.

Примеханическом методе смешения композиционную смесь на основе СПИ1+1,0 мас.% ПЭТФ получали следующим образом: предварительно конечный реакционный раствор СПИ1 (43 мас. % в МП) разбавляли до 25 мас. % метилпирролидоном. Затем к 4,125 г 25 мас. % раствора СПИ1 добавляли 0,041 г 2,0 мас. % раствора ПЭТФ в метилпирролидоне, что соответствует составу композиции: 99 мас. % СПИ2 + 1 мас. % ПЭТФ. Колбу с полимерной смесью помещали в масляную баню, прогретую до 75°С, и при этой температуре перемешивали в течении 1ч. Термообработанная пленка, полученная из данной смеси, имеет σ_{p_3} = 170 МПа; $T_{H,D}$ = 430°С; ϵ_{p_3} = 17,3%.

Композиционные смеси на основе СПИ1 с другими содержаниями добавки и СПИ2+0,5-2 мас.% ПЭТФ получали аналогично с добавлением различного количества 2 мас.% раствора ПЭТФ в МП к конечному реакционному раствору СПИ1 и СПИ2, чтобы содержание добавки в смеси с сополиимидом составило 0,5-2 мас.% (остальное СПИ). Реакционный раствор СПИ2 (43 мас.%) предварительно разбавляли метилпирролидоном до 20 мас.%.

Пленки из композиций на основе СПИ1 и 0,5-2,0 мас.% ПЭТФ получали следующим образом: раствор 25 мас.% концентрации полимерной смеси выливали на стеклянную подложку и стеклянной палочкой раскатывали тонкий слой пленки. С целью удаления растворителя пленку

14

предварительно высушивали нагреванием в сушильном шкафу в воздушной среде при температуре 90°С в течение 0,5 ч, затем температуру поднимали до 140°С и держали при этой температуре 1 ч. Пленку охлаждали до комнатной температуры и осторожно снимали со стеклянной поверхности.

Пленки из композиций на основе СПИ2 и 0,5-2,0 мас. % ПЭТФ получали аналогично из 20 мас. % раствора полимерной смеси.

С целью улучшения термостойкости и прочности пленки осуществляли дополнительную термообработку в сушильном шкафу при 250°С в течение 0,5 ч в воздушной среде.

3. Результаты и обсуждение

К настояшему времени нами проведены многочисленные исследования по модификации алициклических полиимидов, а также сополиимидов на основе диангидридов трициклодецентетракарбоновых и ароматических диангидридов [14,17,18]. кислот Актуальность проведения этих исследований обусловлена необходимостью улучшения некоторых свойств алициклических и арилалициклических полиимидов, таких как термостойкость, прочность, эластичность и др. Поскольку эти полиимиды обладают более низкими значениями термостойкости в сравнении с ароматическими аналогами [18]. Известно, что одним из путей решения этой задачи является модификация полимеров органическими, в том числе полимерными, и неорганическими соединениями, а также природными минералами [4,5,20-22].

Выбор полиэтилентерефталата в качестве модифицирующей добавки к арилалициклическим сополиимидам при разработке новых композиционных материалов обусловлен его высокими эксплуатационными характеристиками в диапазоне рабочих температур от -60 до 170°С. Пленки из ПЭТФ обладают хорошей прочностью при растяжении, а также высокими показателями модуля упругости, ударной вязкости, устойчивости к истиранию и многократной деформации при растяжении и изгибе [18].

На первом этапе данной работы для определения влияния добавок полиэтилентерефталата на процесс получения сополиимида были проведены его синтезы при соотношении диангидридов АБ:ДФО=90:10 моль % (СПИ1) в присутствии 0,5 мас. % ПЭТФ по отношению к сумме мономеров и в его отсутствии. Процесс осуществляли (равновесной) методом одностадийной сополиконденсации АБ и ДФО с диаминодифениловым эфиром в среде метилпирролидона при 90°С в течение 4 ч, через равные промежутки времени, отбирая пробы для измерения вязкости. Показано, что ПЭТФ практически не оказывал влияния на вязкость. Также обнаружено, что в ИК спектре пробы, взятой через 30 мин синтеза композиции в присутствии 0,5 мас. % ПЭТФ, увеличения интенсивности



Рисунок 1 – ИК-спектры СПИ1, полученного сополиконденсацией АБ, ДФО и диаминодифенилового эфира в среде метилпирролидона в присутствии 0,5 мас. % ПЭТФ (а) и в его отсутствии (б) в течение 30 мин (в стеклах KBr)

характеристической полосы поглощения сополиимида в области 1778±2 см⁻¹ в сравнении с аналогичной пробой СПИ1, получаемой в отсутствие добавки, практически не происходит (рисунок 1). Исходя из этого, сделано заключение, что ПЭТФ не оказывает влияния на процесс образования сополиимида.

Далее проведены исследования по поиску оптимальных **v**словий получения композиций арилалициклических сополиимидов в присутствии ПЭТФ. Предварительными синтезами СПИ1 и СПИ2 установлено, что для получения термодинамически совместимых пленок на основе сополиимидов и полиэтилентерефталата, добавку в раствор СПИ можно вводить как реакционным, так и механическим способом смешения. Ранее проведенными исследованиями было показано, что сополимеры СПИ1 и СПИ2, полученные при указанных диангидридов, соотношениях характеризуются наибольшей вязкостью и хорошими пленкообразующими свойствами. Дальнейшее увеличение содержания диангидрида дифенилоксидтетракарбоновой кислоты в сополимере приводит к переходу процесса к условиям неравновесной поликонденсации [18], что, по-видимому, связано с неполным удалением из реакционной зоны выделяющейся ходе паров воды, В реакции сополиконденсации, при используемом аппаратурном оформлении проводимого процесса. Поэтому для проведения данной работы выбраны данные сополиимиды.

В связи с тем, что в присутствии пиридина получаются сополимеры с более высокими значениями вязкости, чем в его отсутствии, синтезы композиций на основе сополиимидов и полиэтилентерефталата проводили в присутствии 6 мас. % пиридина.

Найдено, что при получении исследуемых полимерных смесей методом реакционного смешения в растворе

Таблица 1 – Значения приведенной вязкости полученных композиций на основе сополиимидов и полиэтилентерефталата (температура синтеза 90-140°С, продолжительность 4,3 ч, в присутствии 6 мас. % пиридина, растворитель метилпирролидон)

Сополиимид		Содержание ПЭТФ, мас.%			
	η _{пр, 0,5%} , без ПЭТФ и пиридина, дл/г*	 η _{пр.0,5%} , дл/г			
		0,5	0,75	1,0	2,0
СПИ1	0,95	1,23	1,41	1,5	1,59
СПИ2	1,1	1,45	1,67	1,75	1,83

*Примечание – продолжительность синтеза 6,3 ч

метилпирролидона, композиции с достаточно высокими значениями приведенной вязкости (таблица 1), приемлемыми для формования качественных пленок, образуются при проведении синтеза в оптимальном температурном режиме: 90°С в течении 0,5 ч и 140°С – 3,5 ч, в присутствии 0,5-2 мас. % добавки. Увеличение концентрации ПЭТФ в смеси свыше 2% приводит к его выпадению в ходе процесса поликонденсации из реакционного раствора, что связано с ограниченной растворимостью модифицирующей добавки в данном растворителе.

Пленки из растворов разработанных композиций получаются однородные, прозрачные, с гладкой поверхностью, т.е. компоненты полимерной смеси в материале совместимы [11]. Для подтверждения этого вывода был привлечен метод ДСК. Из анализа полученной зависимости теплоемкости кривой исследуемой термообработанной пленки на основе СПИ1+1 мас. % ПЭТФ от температуры обнаружено, что эта кривая с повышением температуры изменяется плавно, без разрывов; пленки имеют единую температуру стеклования при 319°С. Это свидетельствует о термодинамической совместимости полимеров в композиции. Снижение температуры стеклования исходного сополиимида [18], по-видимому, связано с добавлением к сополиимиду полимера с кристаллической структурой. Мы предполагаем, что данное заключение, сделанное на примере указанной пленки, можно, также отнести к пленочным материалам на основе СПИ+ПЭТФ других составов.

В случае получения полимерных смесей на основе сополиимидов и ПЭТФ методом механического смешения проводят разбавление конечного реакционного раствора сополиимидов (43 мас. % в МП) растворителем до 20-25 мас. % и добавляют расчетное количество 2 мас. % раствора ПЭТФ в метилпирролидоне. Это предотвращает хрупкость композиционного материала, формуемого из полученного раствора смеси. Для композиций на основе СПИ2 возможно разбавление реакционного раствора до концентрации меньше 20%, т.к. данный сополиимид имеет более высокую молекулярную массу в сравнении с СПИ1 [14].

Полученные полимерные смеси с исходными составами: СПИ1 или СПИ2 — 99,5-98 мас. %; ПЭТФ — 0,5-

2 мас. %, перемешивали в течение 1 ч при температуре 75°С. Раствор полимерных смесей выливали на стеклянную подложку и формовали композиционный материал в виде пленки. Дляудаления растворителя пленки предварительно высушивали нагреванием в сушильном шкафу при температуре 90°С в течение 0,5 ч, затем проводили дополнительную термообработку в интервале температур 140-250°С в воздушной среде в течение 1,5 ч и при 300°С – не более 15 мин. Увеличение времени термообработки при 300°С приводит к обугливанию используемой добавки, имеющей меньшую термостойкость (Т_{н.р.}=306°С [19]) в сравнении со СПИ1 и СПИ2 (Т_{н.р.}=405 и 408°С [16]). Пленки из раствора полимерной смеси, полученные этим методом, также являются ровными, гладкими и прозрачными.

Следует отметить, что композиции сополиимидов с полиэтилентерефталатом независимо от используемого метода смешения компонентов имеют хорошие пленкообразующие свойства. Однако метод механического смешения компонентов является более простым и технологичным, поскольку в данном случае для смешения можно использовать предварительно заготовленные растворы исходных сополиимидов. Поэтому для широких исследований предпочтительнее применение механического смешения.

Полимерные смеси указанных сополиимидов с полиэтилентерефталатом и пленки на их основе были проанализированы методом ИК-спектроскопии. Результаты исследований композиций СПИ1+ПЭТФ, полученных методом механического смешения, и соответствующей композиционной пленки приведены на рисунке 2.

ИК спектроскопическими исследованиями показано (рисунок 2), что для композиций СПИ1+ПЭТФ характеристическая полоса валентных колебаний карбонильной группы имидного цикла СПИ, прописывающаяся дуплетом в области 1720-1780 см⁻¹ (спектр 1), по мере увеличения содержания ПЭТФ в системе от 0,5 до 2 мас. % претерпевает изменения. Одна полоса дуплета (1720 см⁻¹) расширяется (до 1670 см⁻¹), становится более пологой (рисунок 2, спектры 3,4). Из этого следует, что кроме наложения полос поглощения сложноэфирных групп ПЭТФ (1780 см⁻¹) и карбоксильной группы полиэфира (1710 см⁻¹) [19, с.202] с



Рисунок 2 — ИК спектры СПИ1 (1), композиций СПИ1 с ПЭТФ (2—4) в растворе метилпирролидона и термобработанной при 140°С композиционной пленки СПИ1+2 мас. % ПЭТФ (5), снятых между стеклами KBr: 2 — 0,5 мас. % ПЭТФ; 3 — 1 мас. % ПЭТФ; 4 — 2 мас. % ПЭТФ

характеристической полосой полиимида, которые находятся в той же области, возможно образование Н-комплексов между функциональными группами полимеров в полисмеси (ассоциация полимеров), на это указывает её расширение в сторону низкочастотной области [24]. Аналогичные результаты получены для полимерных смесей СПИ2+ПЭТФ.

Проведены исследования по влиянию режима термообработки на качество полученных из растворов

композиций материалов. С этой целью термообработанные в течение 1 ч при 140°С композиционные пленки состава, мас. %: СПИ1 или СПИ2 – 99, ПЭТФ – 1, были подвергнуты дополнительной термообработке при температуре 250°С в течение 30 и 60 мин. После термообработки композиционные пленки сохраняют свою прозрачность и эластичность, т.е. пленки в результате воздействия температуры не претерпевают никаких изменений.

Осуществлены ИК спектроскопические исследования композиционных пленок СПИ+ПЭТФ с дополнительной термической обработкой при 250°С. Так, исследованиями термообработанных пленок, сформованных из растворов композиций СПИ2+1 мас. % ПЭТФ в метилпирролидоне, показано (рисунок 3), что вследствие воздействия температуры на данный композит наряду с процессом циклизации остатков амидокислоты в сополиимиде возможно взаимодействие между функциональными группами полимеров с образованием межмолекулярных связей [14].

На рисунке 3 (спектр 1) видно, что в исходной пленке СПИ+ПЭТФ полосы поглощения функциональных групп указанных полимеров смеси при 1624 (С=О амидокислоты) и 1594 (N-Н амидокислоты) см⁻¹ претерпевают изменения после их прогревания при температуре 250°С в течение 30 и 60 мин. Эти полосы не исчезают полностью под действием температуры, т.е. процесс имидизации идет не до конца и часть амидокислотных групп сохраняется в конечном материале. В результате удаления остатков растворителя, конденсационной воды и их азеотропа (изменение полосы в области 3200-3700 см⁻¹), появляются отчетливые полосы, соответственно, при 1623 и 1599 см⁻¹ (рисунок 3, спектры



Рисунок 3 — ИК спектры композиционных пленок СПИ2:ПЭТФ=99:1: термообработанная при 140°С (1), дополнительно термообработанная при 250°С в течение 30 мин (2)и в течение 60 мин (3)

Chemical Bulletin of Kazakh National University 2022, Issue 1

2,3). При этом интенсивность полосы имидного цикла при 1720-1772 см⁻¹ незначительно падает, однако другая характеристическая полоса, соответствующая имидному циклу в области 1380 см⁻¹, остаётся практически на прежнем уровне. Это говорит о том, что добавляемый компонент ПЭТФ не препятствует дальнейшей циклизации СПИ2. При этом, возможно, параллельно с циклизацией кислотных групп в имидный цикл, происходит взаимодействие между ОН-группами амидокислоты сополиимида и ПЭТФ с образованием кислородного мостика. 0 чем свидетельствует широкая полоса в области 3350-3700 см-1, отвечающая за колебание О-Н связи (рисунок 3, спектры 2,3). Такой процесс, по-видимому, обусловлен природой ПЭТФ, который в присутствии влаги (остатков H₂O в реакционном растворе СПИ) и повышении температуры выше 100-120°С (в частности, при термообработке 90-140°С) частично гидролизуется (вплоть до разрыва сложноэфирной группы) [16]. Это дает нам основание предполагать, что дальнейшее воздействие температуры на образец до 250°С приводит к межмолекулярной сшивке в полисмеси с образованием кислородного мостика между амидокислотой сополиимида и добавляемым компонентом. Однако при небольшом содержании ПЭТФ до 2 мас. % в композиционных пленках образование пространственных структур, меняющих морфологию композиционного материала, не наблюдается, пленка остается растворимой, т.е. происходит частичная сшивка функциональных групп компонентов смеси.

Аналогичные результаты ИК спектроскопических исследований получены для композиционных пленок из полимерных смесей СПИ1+ПЭТФ.

Таким образом, ИК спектроскопическими исследованиями композиционных пленок СПИ+ПЭТФ показано, что в результате взаимодействия между

функциональными группами полимеров в полисмеси происходит образование Н-комплексов; дальнейшее воздействие температуры на образец до 250°С приводит к частичной межмолекулярной сшивке в полисмесях с образованием кислородного мостика между сополиимидов и ПЭТФ. Указанные амидокислотой взаимодействия между функциональными группами компонентов полимерной смеси может, соответственно, совместимости способствовать компонентов в композиционном материале [16], а также улучшению его термостойкости и прочности.

подтверждения выводов, Для сделанных на основании экспериментальных и ИК спектроскопических исследований, методами термогравиметрии и растяжения образца с постоянной скоростью деформирования проведена оценка, соответственно, термостойкости и механических свойств свойств (прочность на разрыв, σ_{n_3} , удлинение, ε_{лз}) относительное разработанных композиционных пленок. Проведенными исследованиями пленок из полимерных смесей СПИ+ПЭТФ установлено, что их указанные свойства в сравнении с исходной сополиимидной пленкой улучшаются.

На рисунке 4 приведены кривые термогравиметрического анализа на примере дополнительно термообработанной до 250°С пленки на основе композиции СПИ1+1 мас. % ПЭТФ.

На начальном участке TG и DTG кривых (до 100°С) с незначительной потерей массы происходит выделение из образца остатков воды (рисунок 3). Второй участок кривых в области 200-300°С соответствует выделению из исследуемойпленки остатков растворителя, сохранившихся в её порах (разработанные нами пленки являются пористым материалом [17]), а также воды, образующейся в результате доциклизации оставшихся амидокислотных звеньев



Рисунок 4 — Кривые термогравиметрический анализа композиционной пленки на основе СПИ1+1 мас. % ПЭТФ: 1 — кривая потери массы образца с температурой, 2 — дифференциальная кривая потери массы образца

арилалициклического сополиимида. Кроме того, в этой области (-300°С), возможно,происходит выделение фрагментов ПЭТФ, не связанных с сополиимидом. Дальнейшее воздействие температуры на образец приводит к постепенному распаду самого имидного цикла. В целом, проведенными термогравиметрическими исследованиями композиционной пленки показано, что температура потери исходной массы образца, условно характеризующая его термостойкость, повышается, начиная с температуры потери 15% массы. Это, повидимому, объясняется тем, что вначале наряду с выделением остатков растворителя идет распад несвязанного с сополиимидом части полиэтилентерефталата, имеющего более низкую (Т_{н.р.}=306°С [19]). термостойкость Далее происходит ингибирование данного процесса сшитым с основным полимером ПЭТФ. Температура разложения имидного цикла сополимера повышается до 420°С (температура начала разложения имидного цикла СПИ1 равна 405 [18]).

Прочность материала повышается на 3-25 МПА в зависимости от состава пленок, а эластичность, характеризуемая относительным удлинением, изменяется незначительно и остается в пределах допустимого значения (16-18%) для подобных материалов (таблица 2).

Таблица 2 – Механические свойства композиционных пленок на основе сополиимидов и полиэтелентерефталата различного состава

Свойства пленки	Сополиимид	Содержание ПЭТФ, мас.%				
		0	0,5	0,75	1,0	2,0
δ _{p3,} ΜΠa	СПИ1	150	160,5	165	170	177
	СПИ2	162	165	172	176	179
ε _{p3} ,%	СПИ1	20	18,2	18	17,3	16
	СПИ2	18	17	16,5	16,2	15,7

Установлено, что механические свойства пленок, полученных реакционным способом, находятся на уровне образцов, полученных механическим смешением компонентов. Это также указывает на предпочтительность применения при получении композиций метода механического смешения полимеров.

4. Заключение

Одностадийной сополиконденсацией алициклического (АБ) и ароматического (ДФО) диангидридов с диаминодифениловым эфиром при соотношениях АБ:ДФО равных 90:10 и 85:15 моль% синтезированы сополиимиды СПИ1 и СПИ2, соответственно. На их основе методом реакционного и механического смешения получены растворы полимерных смесей с 0,5-2 мас% ПЭТФ и композиционные пленки с хорошей совместимостью компонентов.

ИК спектроскопическими исследованиями показано, что образование указанных полисмесей происходит за счет взаимодействия функциональных групп исследуемых полимеров посредством водородных связей, что обуславливает совместимость компонентов смеси. Выявлено, что при дополнительной термообработке пленок при 250°С в течение 30 и 60 мин совместимость компонентов в композиционном материале не нарушается, а эластичность пленки не ухудшается. Показано, что при данной термообработке, предположительно, протекает частичная межмолекулярная сшивка с образованием кислородного мостика между амидокислотой добавляемым сополиимида и компонентом, что способствует улучшению термостойкости и прочности материала.

Отмечено, что для проведения широких исследований предпочтительнее применение более простого и технологичного метода механического смешения компонентов.

Благодарности

Работа выполнена в Институте химических наук им. А.Б. Бектурова в рамках Научно-технической программы №ВR10965255 целевого финансирования научных исследований на 2021-2023 годы, осуществляемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Литература

1 Yudin V.E., Bugrov A.N., Didenko A.L. Composites of multiblock (segmented) aliphatic poly(ester imide) with zirconia nanoparticles: synthesis, mechanical properties, and pervaporation behavior // Polymer Science Series B. – 2014. – Vol.56, Is.6. –

P.576-583.

2 Meleshko T.K., Sushchenko I.G., Bogorad N.N., Gofman I.V., Svetlichnyi V.M., RozovaE.Yu., El'yashevich G.K., Kudryavtsev V.V., Yakimanskiy A.V. Conducting film-forming composites based on polyaniline-polyimide blends // Polymer Science Series A. – 2019. – Vol.51. – P.311-316.

3 Urrehman S., Li P., Zhou H.-W., Zhao X.-G., Dang G.-D., Chen Ch.-H. Thermally and hydrolytically stable polyimides containing naphthalimide units // Polymer Degradation and Stability. – 2012. – Vol.97, Is.9. – P.1581-1588.

4 Nikolaeva A., Gofman I., Yakimansky A., Ivankova E.M., Abalov I.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. Polyimide-based nanocomposites with binary $CeO_{2/}$ nanocarbon fillers: conjointly enhanced thermal and mechanical properties // Polymers. – 2020. – Vol.12, Is.9. – P.1952-1969.

5 Bayminov B.A., Zabegaeva O.N., Sapozhnikov D.A., Vygodskii Ya.S. Trends in the synthesis of polyimides and their nanocomposites // INEOS OPEN. – Vol.4, Is.3. – P.78-89.

6 Krut'ko E.T., Prokopchuk N.R. Prospective production ways of new heat-resisting materials based on polyimides // Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta Seriya 10 Innovatcionnaia deyatel'nost'. – Is.4. – P.45-150.

7 Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Глоба А.И. Химическая модификация полипиромеллитимида // Полимерные материалы и технологии. – 2017. - №3(1). – С.33-46.

8 Патент РФ 2409599. Полиимиды и сополиимиды, предназначенные для изготовления гидролитически и термически устойчивых полиимидных материалов / Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Брунилин Р.В., Потаенкова Е.А.; опубл. 20.01.2011.

9 Патент Беларуси ВҮ 11322. Полиимидная композиция для защиты кристаллов полупроводниковых приборов и интегральных схем / Крутько Э.Т., Глоба А.И., Галиева Ж.Н., Жарская Т.А., Глоба И.И.; опубл. 2008.

10 Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Korobova N.E., Sarieva R.B. Preparation and study of new metal-containing polymer compositions based on an alicyclic polyimide // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – Vol.90. – P.1833-1839.

11 Patent Germany DE102004046522A1. Polycarbonate-Merrschchtfolie / Kupper U., Markus K., Christan D., Iocobsen S., Wacsrode G., Klaus-Dieter K.; publ. 30.03. 2006.

12 Patent US 6852798. Polycarbonate - based thermoplastic resin composition and process for producing the same / Nishida K., Koshirai A., Takayama N., Assignee Mitsubishi Rayon Co LTD; publ. 08.02. 2005.

13 Patent France 0311114. Rohodia industrial yarns / Ax G., Briois I., Myard P.; publ. 2015.

14 Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Сариева Р.Б. Модифицированные алициклические полиимиды. – Алматы, 2019. ISBN: 978-601-7052-26-3. 53-70.

15 Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Искаков Р.М., Сариева Р.Б., Кайнарбаева Ж.Н. Новые пленочночные материалы на основе алициклического полиимида, полиэтилентерефталата и полиакриламида // Известия НАН РК. Серия химическая. – 2015. – №1. – С.29-32.

16 Zhubanov B.A., Iskakov R.M., Sarieva R.B., Abadie M.J. New film composites based on alicyclic polyimide // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2007. – Vol.80. – P.833-837.

17 Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Искаков Р.М., Сариева Р.Б. Получение и исследование пористых полиимидных пленок алициклической и арилалициклической структуры // Фундаментальные исследования. – 2017. – №7. – С.39-43.

18 Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B. Composites based on alicyclic copolyimide and polyacrylamide // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2020. – Vol.93. – P.1674-1679.

19 Гордон А., Форд Р. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография. – Москва: Мир, 1976.

20 Gofman I.V., Nikolaeva A.L., Abalov I.V., Ivan'kova E.M., et al. Influence of Nanosized Cerium Oxide on the Thermal Characteristics of Aromatic Polyimide Films // Polymer Science Series C. – 2020. – Vol.62, Is.2. – P.196-204.

21 Shin H.I., Chang J.-H. Transparent Polyimide/Organoclay Nanocomposite Films Containing Different Diamine Monomers // Polymers. – 2020. – Vol.12, Is.1. – P.135-152.

22 Мацеевич Т.А., Попова М.Н., Аскадский А.А. Температура стеклования и модуль упругости нанокомпозитов на основе полиимидов // Вестник МГСУ «Строительное материаловедение». – 2015. – Т.6. – С.50-63.

23 Энциклопедия полимеров. Т.3. Ред. коллегия: В. А. Кабанов (глав. ред.). – Москва: Советская энциклопедия, 1977. – С.109.

24 Кабанов В.А., Семчиков Ю.Д., Зубов В.П. Комплексно-радикальная полимеризация. – Москва: Химия, 1987.

References

1 Yudin VE, Bugrov AN, Didenko AL (2014) Polym Sci Ser B+ 56:576-583. https://doi.org/10.1134/S1560090414060165

2 Meleshko TK, Sushchenko IG, Bogorad NN, Gofman IV, Svetlichnyi VM, et al (2009) Polym Sci Ser A+ 51:311-316. https://doi. org/10.1134/S0965545X09030109

3 Urrehman Sh, Li P, Zhou HW, Zhao XG, Dang GD, Chen ChH (2012) Polym Degrad Stabil 97:1581-1588. https://doi.org/10.1016/j. polymdegradstab.2012.06.035

4 Nikolaeva A, Gofman I, Yakimansky A, Ivankova EM, Abalov IV, Baranchikov AE, Ivanov VK (2020) Polymers-Basel 12:1952-1969. https://doi.org/10.3390/polym12091952

5 Bayminov BA, Zabegaeva ON, Sapozhnikov DA, Vygodskii YaS (2021) INEOS OPEN 4(3):78-89. https://doi.org/10.32931/io2114r

6 Krut'ko ET, Prokopchuk NR (2013) Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta Serija 10 Innovatcionnaia deiatel'nost' 4:145-149. https://doi.org/10.15688/jvolsu10.2014.3.4

Krutko ET, Prokopchuk NR, Globa AI (2017) Polymer materials and technologies [Polimernye materialy I tekhnologii] 3(1):33(In Russian)

8 Novakov IA, Orlinson BS, Brunilin RV, Potaenkova EA (2011) Patent RF 2409599. Polyimides and copolyimides intended for the manufacture of hydrolytically and thermally stable polyimide materials [Poliimidyisopoliimidy, prednaznachennye dlya izgotovleniya gidroliticheskii termicheski ustojichivykh poliimidnykh materialov]. (In Russian)

9 Krut'ko ET, Globa AI, Galieva ZN, Zharskaya TA, Globa II (2008) Polyimide composition for protecting crystals of semiconductor devices and integrated circuits [Poliimidnaya kompozitsiya dlya zashchity kristallov poluprovodnikovyk hpriborov I integral'nykh skhem]. Patent RB 11322. (In Russian)

10 Kravtsova VD, Umerzakova MB, Korobova NE, Sarieva RB (2017) Russ J Appl Chem+ 90:1833-1839. https://doi.org/10.1134/ S1070427217110167

11 Kupper U, Markus K, Christan D, Iocobsen S, Wacsrode G, Klaus-Dieter K (2016) Polycarbonate-Merrschchtfolie. Patent Germany 102004046522.

12 Nishida K, Koshirai A, Takayama N, Mitsubishi Rayon CoLTD. (2010) Polycarbonate – base thermoplastic resin composition and process for producing the same. Patent USA 6852798.

13 Ax G, Briois I, Myard P (2015) Rohodia industrial yarns. PatentFrance 0311114.

14 Kravtsova VD, Umerzakova MB, Sarieva RB (2019) Modified alicyclic polyimides. [Modifitsirovannye alitsiklicheskie poliimidy]. Almaty, Kazakhstan. (In Russian). ISBN: 978-601-7052-26-3.53-70

15 Zhubanov BA, Umerzakova MB, Iskakov RM, Sarieva RB, Kayinarbaeva ZN (2015) News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemistry [Izvestiya NAN RK. Seriya khimicheskaya] 1:29-32. (In Russian)

16 Zhubanov BA, Iskakov RM, Sarieva RB, Abadie MJ (2007) Russ J Appl Chem+ 80:833-837. https://doi.org/10.1134/ S1070427207050278

17 Kravtsova VD, Umerzakova MB, Iskakov RM, Sarieva RB (2017) Basic Research. [Fundamental'nyye issledovaniya] 7:39-43. (In Russian)

18 Umerzakova MB, Kravtsova VD, Sarieva RB (2020) Russ J Appl Chem+93:1674-1679. https://doi.org/10.1134/S1070427220110075

19 Gordon AJ, Ford RA (1972) The Chemist's Companion A handbook of practical data, techniques, and references. Wiley, UK. ISBN-13: 978-0471315902

20 Gofman IV, Nikolaeva AL, Abalov IV, Ivan'kova EM, Kuntzman IV, et al (2020) Polym Sci Ser C+ 62:196-204. https://doi. org/10.1134/S181123822002006X

21 Shin HI, Chang J-H (2020) Polymers-Basel 12:135-152. https://doi.org/10.3390/polym12010135

22 Matseevich TA, Popova MN, Askadskiy AA (2015) Bulletin Mos. State Construction Univer. "Building Materials Science". [Vestnik MGSU "Stroitelnoe materialovedenie"] 6:50-63. (In Russian). *https://doi.org/10.22227/1997-0935.2015.6.50-63*

23 (1977) Encyclopedia of Polymers. In 3 volumes. [Entsiklopediya polimerov. V 3-kh tomakh]. Sov. Entsiklopediya, Moscow, USSR. Vol.3. P.109. (In Russian)

24 Kabanov VA, Semchikov YuD, Zubov VP (1987) Complex radical polymerization. [Kompleksno-radikal'naya polimerizatsiya]. Khimiya, Moscow, USSR. (In Russian)

Термоконверсия этанола на оксидах Al_2O_3 и SiO₂

М.М. Мамбетова^{1,2}*, Г.Е. Ергазиева¹, К. Досумов¹

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Центр физикохимических методов исследований и анализа, Алматы, Казахстан ²Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан *E-mail: mambetova_manshuk@list.ru Данная работа посвящена изучению каталитических свойств Al₂O₃ и SiO₂ в процессе термоконверсии этанола, а также определению кислотных характеристик указанных оксидов. Каталитические свойства оксидов изучены в проточном режиме при температуре реакции 250°С и объемной скорости 0,5 ч⁻¹. Кислотные характеристики Al₂O₃ и SiO₂ определены методом температурно-программируемой десорбции аммиака (TTIД-NH₃).

Установлено, что процесс термоконверсии этанола включает в себя реакции дегидратации, дегидрирования и димеризации. При термической конверсии этанола на оксидах алюминия и кремния идет реакция дегидратации с образованием диэтилового эфира, с концентрациями 24,5 об. % на Al₂O₃ и 19,6 об. % на SiO₂. Определено, что параллельно с реакцией дегидратации этанола имеет место его дегидрирование с образованием ацетальдегида, но с меньшей селективностью по сравнению с дегидратацией. Установлено, что на Al₂O₃, обладающего меньшей кислотностью в сравнении с SiO₂, происходит деформация ацетальдегида с образованием бутанола.

Ключевые слова: этанол; оксид алюминия; оксид кремния; термоконверсия; носитель; ацетальдегид; диэтиловый эфир; метод приготовления.

Аl₂O₃ және SiO₂ оксидтеріндегі этанолдың термоконверсиясы

М.М. Мамбетова^{1,2*}, Г.Е. Ергазиева¹, К. Досумов¹

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы, Алматы, Қазақстан ²Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан *E-mail: mambetova_manshuk@list.ru Бұл жұмыс этанолды термиялық конверсиялауда Al₂O₃ және SiO₂ оксидтерінің каталитикалық қасиеттерін зерттеуге, сондай-ақ осы оксидтердің қышқылдық сипаттамаларын анықтауға арналған. Оксидтердің каталитикалық қасиеттері ағындық режимде реакция температурасы 250°С және көлемдік жылдамдығы 0,5 сағ¹ кезінде зерттелген. Al₂O₃ және SiO₂ оксидтерінің қышқылдық сипаттамалары аммиактың температуралық бағдарламаланатын десорбция (ТБД-NH₃) әдісімен анықталды.

Этанолды термиялық конверсиялау процесіне дегидратация, дегидрлеу және димеризация реакциялары кіретіндігі анықталды. Этанолдың термиялық конверсиясы кезінде Al_O₃ оксидінде концентрациясы 24,5 көл. % және SiO₂ оксидінде концентрациясы 19,6 көл. % диэтил эфирінің түзілуімен дегидратация реакциясы жүреді. Этанолдың дегидратация реакциясымен қатар оның дегидрленуі ацетальдегидтің түзілуімен этанолдың дегидрлену реакциясы жүретіндігі анықталды, бірақ дегидратация реакциясымен салыстырғанда селективтілігі төмен болып келеді. SiO₂ оксидімен салыстырғанда қышқылдығы төмен болып келетін Al₂O₃ оксидінде ацетальдегидтің деформациясы бутанол түзілуімен жүретіні анықталды.

Түйін сөздер: этанол; алюминий оксиді; кремний оксиді; термоконверсия; тасымалдағыш; ацетальдегид; диэтил эфирі; дайындау әдісі.

Thermoconversion of ethanol on Al₂O₂ and SiO₂ oxides

M.M. Mambetova^{1,2*}, G.E. Yergaziyeva¹, K. Dossumov¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan ²Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan *E-mail: mambetova_manshuk@list.ru This work is devoted to the study of the catalytic properties of Al_2O_3 and SiO_2 in the process of thermal conversion of ethanol, as well as to the determination of the acid characteristics of these oxides The catalytic properties of oxides in the thermal conversion of ethanol were studied in a flow-through mode at a reaction temperature of 250°C and a space velocity of 0,5 h⁻¹. The acidic characteristics of the Al_2O_3 and SiO_2 oxides were determined by the method temperature programmed desorption of ammonia (TPD-NH₃). It has been established that the process of thermal conversion of ethanol includes the

reactions of dehydration, dehydrogenation and dimerization. During the thermal conversion of ethanol on aluminum and silicon oxides, a dehydration reaction occurs with the formation of diethyl ether, with concentrations of 24,5 vol. % on Al_O₃ and 19,6 vol. % on SiO₂. It was determined that in parallel with the reaction of ethanol dehydration, its dehydrogenation with the formation of acetaldehyde takes place, but with a lower selectivity compared to dehydration. It was found that on Al_O₃, which has a lower acidity in comparison with SiO₂, the deformation of acetaldehyde occurs with the formation of butanol.

Keywords: ethanol; aluminum oxide; silicon oxide; thermoconversion; carrier; acetaldehyde; diethyl ether; preparation method.

(2022) Chem Bull Kaz Nat Univ 1:22-29



УДК 54.057: 547.313.2:547.281.2



https://doi.org/10.15328/cb1227

Термоконверсия этанола на оксидах Al₂O₃ и SiO₂

М.М. Мамбетова^{1,2*} ^(D), Г.Е. Ергазиева¹ ^(D), К. Досумов¹ ^(D)

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследований и анализа, пр. аль-Фараби 71, 050040 Алматы, Казахстан

of Kazakh National University

http://bulletin.chemistry.kz/

²Казахский национальный женский педагогический университет, ул. Айтеке Би 99, Алматы 050000, Казахстан *E-mail: mambetova_manshuk@list.ru

1. Введение

Неуклонное снижение запасов нефтяного сырья во всем мире приводит к росту цен на основные продукты нефтепереработки. Вместе с тем, в мировой химической промышленности все большее значение приобретают экологические проблемы. Одним из путей их решения является создание экологически малоопасных технологий, основанных на возобновляемых источниках сырья [1]. Вследствие этого, в настоящее время ведется активный поиск нового и дешевого базового сырья, которое может заменить нефть в химической промышленности. Одним из наиболее перспективных кандидатов на эту роль может рассматриваться этанол, полученный переработкой биомассы [2].

Каталитическое превращение этанола в продукты с высокой добавленной стоимостью, такие, как ароматические углеводороды, водород, ацетальдегид, этилен и др., широко распространено в мировой практике [3]. Однако вопросы повышения эффективности каталитических реакций с участием этанола все еще остаются открытыми. Активность катализаторов в конверсии этанола зависит от многих факторов, таких, как природа носителя, модифицирующих добавок, состав активной фазы, технологические режимы процесса и др.

Исследования [4-8] показывают, что природа носителя оказывает существенное влияние на каталитическую активность и стабильность катализатора и обеспечивает соответствующую дисперсию активной фазы. В качестве потенциальных носителей для получения жидких продуктов конверсии этанола чаще всего используют оксид алюминия, цеолиты, оксид кремния, мезопорный углерод, карбид кремния и углеродный слой с покрытием SiO, [9-11].

Термоконверсию этанола в сверхкритических условиях на катализаторах ZrO, и ZrO,-Al,O, исследовали в работе [12]. Эксперименты проводились в автоклаве при температуре реакции 300-400°С и давлении 11,6-17 МПа. В результате исследований установлено, что степень конверсии этанола при температуре реакции 400°С составляла 60-92 мас.%. Авторами обнаружено, что термоконверсия этанола происходит путем ступенчатого дегидрирования ацетальдегида в 1,1-диэтоксиэтан при температуре реакции 300°С, а также образования диметилового эфира путем дегидратации этанола.

В работе [13] исследованы носители гидрокальцит, Al₂O₂ и TiO₂. В качестве активной фазы использовали оксид ванадия. В области низких температур наиболее активным катализатором был V/TiO₂, в высокотемпературной области-V/Al₂O₂. V/TiO₂ катализатор обеспечил высокую конверсию этанола 60,4 мас. % и с селективностью по ацетальдегиду 76,2%.

Оксиды кремния и алюминия также широко используются в качестве носителя для катализаторов при оксилительном дегидрировании и паровом риформинге этанола [14,15]. В работе [16] изучали эффективность Сосодержащих катализаторов, нанесенных на Al₂O₂, SiO₂ и MgO в дегидрировании этанола при 400°С. Авторы обнаружили, что все эти катализаторы подвергаются дезактивации из-за образования углерода на поверхности. Образовавшийся СО реагировал с Н₂О в результате реакции конверсии воды и газа. Образец, нанесенный на оксид алюминия (Co/Al₂O₃) был наиболее активным для удаления СО.

Авторами [17] были исследованы различные методы получения для разработки высокоактивных кобальт содержащих катализаторов, нанесённых на SiO, и Al,O, для парового риформинга этанола. Было обнаружено, что

© 2022 Authors

This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

селективность по водороду и распределение продуктов зависят от процедуры приготовления и от природы используемого носителя. Высокая селективность по водороду 67% была получена на катализаторе Co/Al₂O₃.

Из анализа литературы следует, что оксиды алюминия (Al₂O₃) и кремния (SiO₂) в настоящее время рассматриваются лишь как носители катализаторов окислительного дегидрирования этанола [18,19]. Между тем, возможное использование указанных оксидов как самостоятельных катализаторов в процессах термоконверсии этанола позволило бы повысить экономическую эффективность соответствующей технологии.

В настоящей работе нами впервые исследованы каталитические свойства оксидов алюминия и кремния в процессах термоконверсии этанола при относительно низкой (250°С) температуре, а также определены их кислотные характеристики. Полученные результаты могут повысить привлекательность термоконверсии этанола в сравнении с его окислительным дегидрированием, где используется взрывоопасная смесь этанола и кислорода [20].

2. Эксперимент

Методом температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД-NH₃) на установке УСГА-101 были определены кислотные характеристики оксидов алюминия и кремния. Относительное количество слабых и сильных кислотных центров на оксидах определялось методом, предложенным Берто и Делмоном [21].

Навеска образца массой 0,1 г (фракция 0,30-0,50 мм) помещалась в кварцевый реактор, прокаливалась при 512°С в токе гелия (139 мин, 20 мл/мин), а затем охлаждалась. Адсорбция аммиака (7 об. % NH₃ в N₂, скорость 40 мл/мин) проводилась при 102°С в течении 1 ч. Профиль ТПД-пиков регистрировали при следующих условиях: поток гелия 8 мл/мин от 60 до 600°С, со скоростью нагрева 8°С/мин.

Определение текстурных свойств оксидов кремния и алюминия проводили методом низкотемпературной адсорбции азота при -196°С на автоматической установке BELSORP-mini II. Перед началом испытаний образца производится его дегазация, заключающаяся в прогреве образца в стационарном потоке газа при заданной температуре с целью удаления с поверхности исследуемого материала поглощенных им газов и паров. Датчик давления - 0,666 Ра/мин, масса катализатора 2,92 г, давление насыщенного пара 102,19 kPa. V_m = 30,563 cm³ (STP) г¹. Площадь поверхности рассчитывают по уравнению БЭТ.

Термокаталитическая конверсия этанола была исследована на проточной лабораторной установке (рисунок 1).

Термоконверсия этанола проводилась путем пропускания парообразного этанола через реактор (1) с твердым образцом (Al₂O₃ или SiO₂) (2). Температура

реактора устанавливалась терморегулятором (3) с помощью термопары (4), расположенной в печи (5). Этанол подавался в реактор с помощью насоса дозатора жидкости (6). Скорость подачи этанола регулировалась через дозатор жидкости и контролировалась реометром (7). Концентрация газовых продуктов определялась на хроматографе ГХ ХРОМОС - 1000 (Россия), на насадочной колонке с сорбентом CaA (длина колонки – 3 м, d = 2 мм), температура 350 °C, скорость газа-носителя (Ar) - 20 мл/мин. Для определения оксидов углерода (СО, СО,) и метана применялась колонка с АГ-3, скорость газа-носителя составляло (H₂) – 20 мл/мин, температура 250 °С. Анализ жидких продуктов проводился на хромато-массспектрометре Agilent 7890/5975 ГХ-МС (США) оснащенный капиллярным инжектором с обратной продувкой, методом ионизации электронного удара с квадрупольным детектором.



Обозначения: 1 — реактор, 2 — катализатор, 3 — терморегулятор, 4 — термопара реактора, 5 — печь, 6 — дозатор биоэтанола, 7 — реометр, 8 — сборник жидкой фракций.

Рисунок 1 – Лабораторная проточно-каталитическая установка

3. Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены текстурные характеристики оксидов ү-Al_O_3 и SiO_2.

Таблица 1 – Текстурные характеристики оксидов

Образцы	Удельная поверхность, м²/г	Удельный объем пор, см³/г
γ -Al ₂ O ₃	180,0	0,084
SiO ₂	260,0	0,108

Оксид алюминия имеет удельную поверхность S_{уд} = 180,0 м²/г и удельный объем пор 0,084 см³/г. Удельная поверхность оксида кремния составяет 260,0 м²/г, удельный объем пор 0,108 см³/г. Оксид кремния имеет более развитую поверхность по сравнению с оксидом алюминия.

Кислотные характеристики оксидов были изучены методом температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД-аммиака). Профили ТПД-аммиака на образцах оксидов Al₂O₃ и SiO₂ приведены на рисунке 2. Общая площадь под каждой кривой соответствует общей доле десорбированного аммиака в образце.



Рисунок 2 – NH₂-TПД-профили образцов

Кислотные характеристики оксидов оказывают значительное влияние на их каталитическую способность; вследствие этого, мы определили количество кислотных центров в исследуемых оксидах (таблица 2).

Кислотные свойства катализаторов являются одной из важнейших характеристик при определении их активности и селективности. Известно, что при определении количества и силы кислотных центров катализаторов используется метод термопрограммируемой десорбции аммиака. По размеру десорбционных пиков и их положению можно получить информацию о количестве и силе кислотных центров на поверхности твердых образцов.

Сила кислотных центров классифицируется как слабая (100-250°С), средняя (230-500°С) и сильная (500-700°С) в

соответствии с другими шкалами, имеющимися в литературе с Al₂O₃ в качестве носителя [3].

Из ТПД профиля оксида алюминия (рисунок 2) видно наличие трех пиков с максимумами при 100-196, 196-460 и 460-700°С. Первый пик в интервале 100-196°С, можно отнести к слабым кислотным центрам [22]. Второй десорбционный пик имеет широкий максимум в интервале температур 196-460°С, наличие пика в данной области свидетельствует о присутствии средних кислотных центров. Присутствие сильных кислотных центров на оксиде алюминия подтверждается пиком в интервале 460-700°С.

Оксид кремния (SiO₂) имеет как слабые, так и сильные кислотные центры. Количество слабых кислотных центров больше чем у оксида алюминия, однако отсутствуют средние кислотные центры. Общее количество кислотных центров на оксиде кремния почти в два раза больше, чем на оксиде алюминия.

Согласно литературным данным [23], низкотемпературный пик отнесен к слабо адсорбированному NH₃ на слабых кислотных центрах Льюиса, среднетемпературный пик – к NH₃, адсорбированному на сильных кислотных центрах Льюиса, и высокотемпературный пик десорбции выше 400°С из-за десорбции NH₃ из кислотного центра Бренстеда. Известно [24], что дегидрирование включает в себя сначала адсорбцию этанола на сильном кислотном центре, на котором разрывается связь О-Н, образуя поверхностный этокси-интермидиат. Затем, водород в этокси-группе присоединяется к другому сильному основному центру. Следовательно, увеличение сильных кислотных центров благоприятно для адсорбции этанола и его активации.

Каталитические свойства оксидов алюминия и кремния были изучены в процессе термоконверсии этанола. Результаты термоконверсии этанола на оксидах алюминия и кремния представлены в таблицах 3 и 4.

На обоих оксидах основным продуктом реакции является диэтиловый эфир, который может образоваться путем дегидратации этанола по реакции 1. Известно [25], что при высоких температурах дегидратация этанола идет в сторону образования этилена (2), а при относительно низких температурах – в сторону образования диэтилового эфира (1):

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$
(1)

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O \tag{2}$$

Табл	лица 2	2 – I	Количество	кислотных	центров	оксидов
------	--------	-------	------------	-----------	---------	---------

Образец	Слабые КЦ, мкмоль/г	Средние КЦ, мкмоль/г	Сильные КЦ, мкмоль/г	Общее количество, мкмоль/г
γ-Al ₂ O ₃	36	162	49	247
SiO ₂	400	-	82	482

Традиционным методом получения ацетальдегида является окислительное дегидрирование этанола кислородом [26]. В нашем случае ацетальдегид образуется из этанола в отсутствии кислорода по реакции:

$$C_2H_5OH \rightarrow CH_3COH + H_2$$
(3)

Согласно данным литературы [27], в указанных процессах должно образовываться эквимолярное количество ацетальдегида и водорода. Однако количество ацетальдегида, образовавшегося в нашем случае, меньше количества водорода. Ацетальдегид может расходоваться на образование диэтоксиэтана и этилацетата. В нашем случае в продуктах реакции не образуется этилацетат. Меньшее количество ацетальдегида по сравнению с водородом, указывает на дальнейшее реагирование ацетальдегида с молекулой этанола с образованием диэтоксиэтана [28], согласно уравнению 4:

$$2C_{2}H_{2}OH + CH_{3}COH \rightarrow C_{6}H_{14}O_{2} + H_{2}O$$
(4)

Таблица 3 — Состав жидких и газообразных продуктов, образующихся при температуре реакции 250°С, объемной скорости 0,5 ч⁻¹ на носителе Al₂O₃

Продукты	Объемное содержание, %	
Диэтиловый эфир	24,5	
Метанол	следы	
Ацетальдегид	3,1	
2-метокси-2-метилпропан (метил трет бу- тиловый эфир) МТБЭ	1,4	
Этилацетат	0,5	
Диэтоксиэтан	0,2	
Бутанол-1	2,1	
Бутилен	1,1	
Водород	4,0	

Таблица 4 — Состав жидких и газообразных продуктов, образующихся при температуре реакции 250°С, объемной скорости 0,5 ч⁻¹ на носителе SiO₂

Объемное содержание. %		
0,8		
19.6		
15,0		
0,1		
0,3		
2,0		

Диэтоксиэтан является оксигенатной топливной добавкой к дизельным топливам и бензинам, улучшающей их качество [29].

На оксиде алюминия также образуется метилтретбутиловый эфир (МТБЭ), который является кислородсодержащим октаноповышающей добавкой для автобензинов [30]. Наличие в продуктах реакции бутилена и следов метанола дает основание для предположения, что МТБЭ может образоваться в катализаторе по реакции:

$$C_4H_8 + CH_3OH \leftrightarrow CH_3OC(CH_3)_3$$
 (5)

Этилацетат образуется на обоих оксидах. Традиционный метод получения этилацетата – этерификация этанола уксусной кислотой (этерификация Фишера) [31]:

$$C_{H_{2}}OH + CH_{3}COOH \rightarrow CH_{3}COOC_{2}H_{5} + H_{2}O$$
(6)

Кроме того, этилацетат может быть получен взаимодействием этилена с уксусной кислотой (реакция 7) и димеризацией ацетальдегида по реакции Тищенко (реакция 8) [32, 33]:

$$C_2H_4 + CH_3COOH \rightarrow CH_3COOC_2H_5$$
(7)

$$2CH_{3}COH \rightarrow CH_{3}COOC_{2}H_{5}$$
(8)

Этилацетат также может быть получен дегидрированием этанола, конкурентным способом по сравнению с вышеупомянутыми процессами. В частности, этот процесс стал очень привлекательным с учетом растущего производства биоэтанола для топливного рынка. Прямое превращение этанола в этилацетат происходит по следующей реакции:

$$2C_{2}H_{2}OH \rightarrow CH_{3}COOC_{2}H_{2} + 2H_{2}$$
(9)

Мы предполагаем, что в нашем случае при термоконверсии этанола при 250°С этилацетат образуется димеризацией этанола, так в работе [34] этилацетат образуется преимущественно в температурном интервале 200-260°С на оксидном катализаторе, носителем которого является оксид алюминия.

На оксиде алюминия по сравнению с оксидом кремния в продуктах реакции наблюдается образование бутанола-1. Известно [35], что композиты, содержащие большое количество основных центров, способствуют, преимущественно, деформации ацетальдегида и его дальнейшей реакции с образованием бутанола. Этот спирт образуется преимущественно на композитах, содержащих основные центры; тогда как композиты, содержащие большее количество кислотных центров, катализируют процесс в сторону образования ацетальдегида.

4. Заключение

Таким образом, были проведены исследования по тестированию каталитических свойств оксидов кремния и алюминия в термоконверсии этанола и по изучению их кислотных свойств. Определено, что в термоконверсии этанола оксид алюминия более активен, чем оксид кремния. При термоконверсии этанола при относительно низких температурах на данных оксидах протекала преимущественно реакция дегидратации этанола с образованием диэтилового эфира. Наибольшая концентрация диэтилового эфира (24,5 об. %) имела место на оксиде алюминия. На названных оксидах, параллельно с дегидратацией этанола протекала реакция дегидрирования этанола до ацетальдегида и водорода, но с меньшей селективностью по сравнению с дегидратацией. На оксиде с меньшей кислотностью (Al₂O₃) происходила деформация ацетальдегида и его дальнейшее превращение с образованием бутанола. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования оксидов алюминия и кремния в процессах каталитической термоконверсии этанола.

Благодарности

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № АР08855936).

Литература

1 Santacesaria E., Carotenuto G., Tesser R., Di Serio M. Ethanol dehydrogenation to ethyl acetate by using copper and copper chromite catalysts // Chemical Engineering Journal. – 2012. – Vol.179. – P.209-220.

2 Rass-Hansen J., Falsig H., Jorgensen B., Christensen C.H. Bioethanol: fuel or feedstock? // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2007. – Vol.82. – P.329-333.

3 Dossumov K., Ergazieva G.E., Ermagambet B.T., Telbayeva M.M., Mambetova M.M., Myltykbayeva L.K., Kassenova Z.M. Role of ceria in several energy-related catalytic transformations // Chemical Papers. – 2020. – Vol.74. – P.373-388.

4 Skinner M.J., Michor E.L., Fan W., Tsapatsis M., Bhan A., Schmidt L.D. Ethanol Dehydration to Ethylene in a Stratified Autothermal Millisecond Reactor // ChemSusChem. – 2011. – Vol.4. – P.1151-1156.

5 Tu Y.J., Chen Y.W. Effects of alkaline-earth oxide additives on silica-supported copper catalysts in ethanol dehydrogenation. Industrial Engineering Chemistry Research. – 1998. – Vol.37. – P.2618-2622.

6 Tu Y.J., Chen Y.W. Effects of alkali metal oxide additives on Cu/SiO₂ catalyst in the dehydrogenation of ethanol // Industrial Engineering Chemistry Research. – 2001. – Vol.40. – P.5889-5893.

7 Wang Q.N., Shi L., Lu A.H. Highly Selective Copper Catalyst Supported on Mesoporous Carbon for the Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde // ChemCatChem. – 2015. – Vol. 7(18). – P. 2846-2852.

8 Li M.Y., Lu W.D., He L., Schüth F., Lu A.H. Tailoring the surface structure of silicon carbide support for copper catalyzed ethanol dehydrogenation // ChemCatChem. – 2018. – Vol.11. – P.481-487.

9 Wang Q.N., Shi L., Li W., Li W.C., Si R., Schüth F., Lu A.H. Cu supported on thin carbon layer-coated porous SiO₂ for efficient ethanol dehydrogenation // Catalysis Sciense Technology. – 2018. – Vol.8. – P.472-479.

10 Sethuraman R., Bakshi N.N., Katikaneni S.P., Idem R.O. Production of C_4 hydrocarbons from Fisher-Tropsch synthesis in a follow bed reactor consisting of Co-Ni-ZrO₂ and sulfated- ZrO_2 catalyst beds // Fuel Processing Technology. – 2001. – Vol.73. – P.197-222.

11 Klinthongchai Y., Prichanont S., Praserthdam P., Jongsomjit B. Synthesis, characteristics and application of mesocellular foam carbon (MCF-C) as catalyst for dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2020. – Vol.8, Is.3. – P.103752.

12 Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышникова С.В., Гришечко Л.И., Барышников С.В., Лавренов А.В., Кузнецова Б.Н. Превращения сверхкритического этанола в присутствии катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2013. – Т.4. – С.344-351.

13 Hidalgo J.M., Tisler Z., Kubicka D., Raabova K., Bulanek R. (V)/Hydrotalcite, (V)/Al₂O₃, (V)/TiO₂ and (V)/SBA-15 catalysts for the partial oxidation of ethanol to acetaldehyde // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2016. – Vol.420. – P.178-189.

14 Gines M.J.L., Iglesia E. Bifunctional condensation reactions of alcohols on basic oxides modified by copper and potassium // Journal of Catalysis. – 1998. – Vol.176, Is.1. – P.155-172.

15 Di Cosimo J.I., Diez V.K., Xu M., Iglesia E., Apesteguia C.R. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides // Journal of Catalysis. – 1998. – Vol.178, Is.2. – P.499-510.

16 Batista M.S., Santos R.K.S., Assaf E.M., Assaf J.M., Ticianelli E.A. Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol // Journal of Power Sources. – 2003. – Vol.124. – P.99-103.

17 Kaddouri A., Mazzocchia C. A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO_2 or Co/Al_2O_3 catalysts used for ethanol steam reforming // Catalysis Communications. – 2004. – Vol.5. – P.339-345.

18 Pampararo G., Garbarino G., Riani P., Garcia M.V., Escribano V.S., Busca G. A study of ethanol dehydrogenation to acetaldehyde over supported copper catalysts: catalytic activity, deactivation and regeneration // Applied Catalysis A: General. – 2020. – Vol.602. – P.117710.

19 Zhang H., Hui-RuTan., Stephan Jaenicke., Gaik-Khuan Chuah. Highly efficient and robust Cu catalyst for non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde and hydrogen // Journal of Catalysis. – 2020. – Vol.389. – P.19-28.

20 Sushkevich V.L., Ivanova I.I., Taarning E. Mechanistic study of ethanol dehydrogenation over silica-supported silver // ChemCatChem. – 2013. – Vol.5. – P.2367-2373.

21 Berteau P., Delmon B. Modified Aluminas: Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH₃ TPD // Catalysis Today. – 1989. – Vol.5, Is.2. – P.121-137.

22 Marcu I.C., Tichit D., Fajula F., Tanchoux N. Catalytic valorization of bioethanol over Cu-Mg-Al mixed oxide catalysts // Catalysis Today. – 2009. – Vol.147. – P.231-238.

23 Kamyar N., Khani Y., Amini M.M., Bahadoran F., Safari N. Copper-based catalysts over A520-MOF derived aluminum spinels for hydrogen production by methanol steam reforming: The role of spinal support on the performance // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Vol.45. – P.21341-21353.

24 De Wilde J.F., Czopinski C.J., Bhan A. Ethanol dehydration and dehydrogenation on γ -Al₂O₃: Mechanism of acetaldehyde formation // ACS Catalysis. – 2014. – Vol.4, Is.12. – P.4425-4433.

Ling Chong S., Chee Soh J., Cheng C.K. Production of ethylene from ethanol dehydration over H_3PO_4 -modified cerium oxide catalysts // Malaysian Journal of Analytical Sciences. – 2017. – Vol.21, Is.4. – P.839-848.

26 Finger P.H., Osmari T.A., Costa M.S., Bueno J.M.C., Gallo J.M.R. The role of the interface between Cu and metal oxides in the ethanol dehydrogenation // Applied Catalysis A, General. – 2019. – P.117236.

27 Shan J., Janvelyan N., Li H., Liu J., Egle T.M., Ye J., Biener M.M., Biener J., Friend C.M., Stephanopoulos M.F. Selective non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde and hydrogen on highly dilute NiCu alloys // Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – Vol.205. – P.541-550.

28 Береговцова Н.Г., Шарыпова В.И., Барышникова С.В., Гришечко Л.И., Восмериков А.В., Кузнецова Б.Н. Конверсия этанола при 350 и 400°С в присутствии цеолитных катализаторов с различным силикатным модулем // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2014. – №7 (2). – C.242-251.

29 Хуснутдинов И.Ш., Ахметзянов А.М., Гаврилов В.И., Заббаров Р.Р., Ханова А.Г. Исследование 1,1-диэтоксиэтана как компонента дизельного топлива // Химия и химическая технология. – 2009. – №11(52). – С.119-122.

30 Ozbay N., Oktar N. Thermodynamic study of liquid phase synthesis of ethyl-tert-butyl ether using tert-butyl alcohol and ethanol // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2009. – Vol.54, Is.12. – P.3208-3214.

31 Wojciech Piotrowski., Robert Kubica. Integration of the process for production of ethyl acetate by an enhanced extraction process // Processes. – 2021. – Vol.9. – P.1425.

Wang D., Han Z. Production Method of Ethyl Acetate by Means of Condensation of Acetaldehyde. CN. Patent CN1245794A, 21 August 1998.

33 A Feasibility Study Analysing Various Process Routes of the Production of Ethyl Acetate. Available online: https://ukdiss.com/ examples/production-ethyl-acetate-routes.php?vref=1 (accessed on 20 July 2021).

34 Wu R., Sun K., Chen Y., Zhang M., Wang L. Ethanol dimerization to Ethyl acetate and hydrogen on the multifaceted copper catalysts // Surface Science. – 2021. – Vol.703. – P.121742.

35 Sun Zh.H., Vasconcelos A.C., Bottari G., Stuart M.C.A., Bonura G., Cannilla C., Frusteri F., Barta K. efficient catalytic conversion of ethanol to 1-butanol via the Guerbet reaction over copper- and nickel-doped porous // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. - 2016. - Vol.5. - P.1738-1746.

References

1 Santacesaria E, Carotenuto G, Tesser R, et al (2012) Chem Eng J 179:209-220. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.043

2 Rass-Hansen. J, Falsig H, Jorgensen B, et al (2007) JCTB 82:329-333. https://doi.org/10.10021/jctb.1665

3 Dossumov K, Ergazieva GE, Ermagambet BT, et al (2020) Chem Pap 74:373-388. https://doi.org/10.1007/s11696-019-00921-8

4 Skinner MJ, Michor EL, Fan W, et al (2011) ChemSusChem 4:1151-1156. https://doi.org/10.1002/cssc.201100026

5 Tu YJ, Chen YW (1998) Ind Eng Chem Res 37:2618-2622. https://doi.org/10.1021/ie9708135

6 Tu YJ, Chen YW (2001) Ind Eng Chem Res 40:5889-5893. https://doi.org/10.1021/ie010272q

7 Wang QN, Shi L, Lu AH (2015) ChemCatChem 7:2846-2852. https://doi.org/10.1002/cctc.201500501

8 Li MY, Lu WD, He L, Schüth F, Lu AH (2018) ChemCatChem 11:481-487. https://doi.org/10.1002/cctc.201801742

9 Wang QN, Shi L, Li W, Li WC, Si R, Schüth F, Lu AH (2018) Catal Sci Technol 8:472-479. https://doi.org/10.1039/c7cy02057k

10 Sethuraman R, Bakshi NN, Katikaneni SP, Idem RO (2001) Fuel Process Technol 73:197-222. https://doi.org/10.1016/s0378-3820(01)00199-0 11 Klinthongchai Y, Prichanont S, Praserthdam P, Jongsomjit B (2020) J Environ Chem Eng 8 (3):103752. *https://doi.org/10.1016/j. jece.2020.103752*

12 Sharipov VI, Beregovsova NG, Baryshnikova SV (2013) Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4:344-351 (In Russian)

13 Hidalgo JM, Tisler Z, Kubicka D, Raabova K, Bulanek R (2016) J Molecular Catal A: Chem 420:178-189. https://doi.org/10.1021/ ie050952j

- 14 Gines MJL, Iglesia E (1998) J Catal 176 (1):155-172. https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2009
- 15 Cosimo JI, Diez VK, Xu M, Iglesia E, Apesteguia CR (1998) J Catal 178 (2):499-510. https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2161

16 Batista MS, Santos RKS, Assaf EM, Assaf JM, Ticianelli EA J Power Sources 124:99-103. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00599-8

- 17 Kaddouri A, Mazzocchia C (2004) Catal Commun 5:339-345. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.03.008
- 18 Pampararo G, Garbarino G, et al (2020) Appl Catal A-Gen 602:117710. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117710
- 19 Zhang H, Hui-RuTan, et al (2020) J Catal 389:19-28. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.05.018
- 20 Sushkevich VL, Ivanova II, et al (2013) ChemCatChem 5:2367-2373. https://doi.org/10.1002/cctc.201300033
- 21 Berteau P, Delmon B. (1989) Catal Today 5:121-137. https://doi.org/10.1016/0920-5861(89)80020-3
- 22 Marcu IC, Tichit D (2009) Catal Today 147:231-238. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.04.004

23 Kamyar N, Khani Y, Amini MM, Bahadoran F, Safari N (2020) Int J Hydrog Energy 45:21341-21353. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2020.05.184

- 24 De Wilde JF, Czopinski CJ, Bhan A (2014) ACS Catalysis 4 (12):4425-4433. https://doi.org/10.1021/cs501239x
- 25 Ling Chong S, Chee S.J, Cheng CK (2017) MJAS 21:839-848. https://doi.org/10.17576/mjas-2017-2104-10
- 26 Finger P. H, Osmari TA, et al Appl Catal A-Gen 117236. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117236
- 27 Shan J, Janvelyan N, et al (2017) Appl Catal B:541-550. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.045
- 28 Beregovsova NG, Sharipova VI (2014) J Sib Fed Univ Chem 7:242-251. (In Russian)
- 29 Husnitdinov IW, Ahmetzyanov AM, et al (2009) ChemchemTech 52:119-122. (In Russian)
- 30 Ozbay N, Oktar N (2009) J Chem Eng Data 54:3208-3214. https://doi.org/10.1021/je900208n
- 31 Wojciech Piotrowski, Robert Kubica (2021) Process 9:1425. https://doi.org/10.3390/pr9081425

Wang D, Han Z. Production Method of Ethyl Acetate by Means of Condensation of Acetaldehyde. CN. Patent CN1245794A, 21 August 1998.

33 A Feasibility Study Analysing Various Process Routes of the Production of Ethyl Acetate. Available online: *https://ukdiss.com/examples/production-ethyl-acetate-routes.php?vref=1* (accessed on 20 July 2021)

34 Wu R, Sun K, Chen Y, et al (2021) Surf Sci 703:121742. https://doi.org/10.1016/j.susc.2020.121742

35 Sun ZhH, Vasconcelos AC, Bottari G, et al (2016) ACS Sustain Chem Eng 5:1738-1746. https://doi.org/10.1021/ acssuschemeng.6b02494

Синтез, структура и механические свойства композиционных гидрогелей медицинского назначения

Г.К. Мамытбеков^{*}, Ж.И. Бексултанов, В.И. Банных

> Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан *E-mail: g.mamytbekov@inp.kz

В статье рассматривается механизм формирования редкосшитых композиционных гидрогелей на основе природного полисахарида агар-агара, синтетического полимера медицинскогоназначения—поли-N-винилпирролидона(ПВП)высоко-инизкомолекулярных пластификаторов (полиэтиленгликоль ПЭГ-400 и глицерин), синтезированных методом электронного облучения, с точки зрения анализа их механических характеристик по кривым деформации. Установлено, что условия синтеза и компонентный состав исходной смеси определяет строение, морфологию и структуру формирующихся гидрогелевых композиций и их механические свойства. Приводится новая интерпретация формирования структуры композиционных гидрогелей в присутствии различных пластификаторов. Представлен детальный анализ деформационных кривых композиционных гидрогелей с учетом упруго-эластичных, высокоэластичных и вынужденно-эластичных состояний.

Ключевые слова: композиционные полимерные гидрогели; электронное облучение; радиолиз; синтетический полимер; пластификатор; доза облучения; деформация; сжатие; растяжение; упруго-эластичность; высокоэластичность.

Медицинада қолдануға арналған композиттік гидрогельдердің синтезі, құрылымы және механикалық қасиеттері

Ғ.Қ. Мамытбеков*, Ж.И. Бексултанов, В.И. Банных

> Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан *E-mail: g.mamytbekov@inp.kz

Макалада электрондык сәулелену әдісімен синтезделген табиғи агарагар полисахаридінің, медициналық синтетикалық полимерлердің поли-(ПВП) N-винилпирролидонның және төмен молекулалы пластификаторлардын (полиэтиленгликоль ПЭГ-400 және глицерин) негізінде сирек-тігілген композициялық гидрогельдердің қалыптасу механизмі қарастырылған. Бастапқы қоспаның синтез шарттары мен компоненттік құрамы қалыптасатын гидрогель композицияларының құрылымын және олардың механикалық қасиеттерін анықтайтындығы көрсетілді. Әр түрлі пластификаторлардың қатысуында алынған композициялық гидрогельдердің түрлі ілістикала парлардан, қаласуалда алантан келтірілді. Серпімді, тарросладсядан, құрылымын қалыптастырудың жаңа түсіндірмесі келтірілді. Серпімді, жоғары серпімді және мәжбүрлі серпімді күйлерді ескере отырып, композициялық гидрогельдердің деформациялық қисықтарының егжей-тегжейлі талдауы ұсынылды.

Түійн сөздер: композитті полимерлік гидрогельдер; электронды сәулелену; радиолиз; синтетикалық полимер; пластификатор; сәулелену дозасы; деформация; қысу; созылу; серпімді икемділік; жоғары серпімділік.

Synthesis, structure and mechanical properties of composite hydrogels for medical use

G.K. Mamytbekov*, Zh.I. Beksultanov, V.I. Bannykh

> Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan *E-mail: g.mamytbekov@inp.kz

The mechanism of formation of slightly crosslinked composite hydrogels based on natural agar-agar polysaccharide, synthetic polymers for medical purposes – poly-N-vinylpyrrolidone (PVP) and low-molecular plasticizers (polyethylene glycol PEG-400 and glycerin) synthesized by electron irradiation was considered from the point of view of analyzing their mechanical characteristics under various types of applied efforts. It is established that the synthesis conditions and the component composition of the initial mixture determine the formed structure of the hydrogel compositions and their mechanical properties. A new interpretation of the formation of the structure of composite hydrogels in the presence of various plasticizers is given. A detailed analysis of the deformation curves of composite structures.

Keywords: composite polymer hydrogels; electron irradiation; radiolysis; synthetic polymer; plasticizer; radiation dose; deformation; compression; stretching; elastic elasticity; high elasticity.

(2022) Chem Bull Kaz Nat Univ 1:30-42



УДК 541.64:539.2:532.135

CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

http://bulletin.chemistry.kz/



https://doi.org/10.15328/cb1264

Синтез, структура и механические свойства композиционных гидрогелей медицинского назначения

Г.К. Мамытбеков* 🗅, Ж.И. Бексултанов 🕒, В.И. Банных 🕩

Институт ядерной физики, ул. Ибрагимова 1, Алматы 050032, Казахстан *E-mail: *g.mamytbekov@inp.kz*

1. Введение

Создание новых полимерных композиций с заранее заданными свойствами является одной из перспективных направлений прагматичного моделирования физикохимических, поверхностно-активных, адгезионных и сорбционных свойств получаемых материалов В зависимости от молекулярной структуры и химического сродства вступающих во взаимодействие компонентов. Важным алгоритмом синтеза таких самоорганизующихся по принципу «самосборки» сложных полимерных систем является геометрическая, структурная и молекулярная комплементарность взаимодействующих функциональных групп или гидрофобных фрагментов индивидуальных макромолекулярных и олигомерных цепей при учете влияния молекул дисперсной среды (растворителя) на гидратационные или сольватационные эффекты, которые результирующую конформацию определяют как индивидуальных полимеров между узлами физических или химических сшивок, так и гидродинамический размер ассоциатов в целом [1,2].

При создании определенных условий взаимодействия (природа растворителя, резкие температурные градации от отрицательных до положительных значений и т.д.) и регулирования стехиометрии комплементарных макромолекул наряду с растворимыми интерполимерными комплексами можно получать и более прочные ассоциаты в виде гидрогелевых композиций, способных к заметному набуханию в среде растворителя с сохранением формы и фазовой стабильности. Однако такие системы очень чувствительны к различного рода внешним воздействиям (температуры, рН, ионная сила раствора, приложение магнитного и электромагнитного полей) и в сравнительно узком интервале изменения условий окружающей среды может происходить их распад на отдельные компоненты и

полная фазовая сегрегация с выпадением в осадок, что ограничивает сферу их практического применения за исключением редких случаев, когда это оправдано (например, регулируемое разрушение гидрогеля позволяет высвобождать лекарственное вещество в требуемой зоне живого организма [3]).

Для упрочнения структуры интерполимерных композиционных гидрогелей и улучшения их механической прочности в последнее время широко практикуется метод радиационной обработки композиционных смесей комплементарных полимеров и олигомеров излучениями высоких энергий [4, 5].

Радиационно-химическая модификация является экологически безопасным и технологичным методом получения композиционных гидрогелей высокой чистоты, а также весьма эффективным способом увеличения их прочности, износостойкости, биологической активности и совместимости с биоматериалом с одновременной стерилизацией конечной продукции. Применение излучения высоких энергий относится к категории «зеленых» технологий, так как сводится к минимуму или к исключению из прекурсоров приготовления трехмерных матриц комплементарных полимерных композиций химических реагентов в качестве сшивающих агентов и характеризуется отсутствием побочных низкомолекулярных токсичных продуктов реакции поликонденсации и/или рекомбинации короткоживущих низкомолекулярных активных радикалов, таких как аммиак, сероводород и др.

Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных синтезу гидрогелевых повязок медицинского назначения с лечебно-терапевтическими свойствами, в литературе крайне мало уделено внимание оценке их механо-реологических характеристик. Актуальность исследований в данном направлении связано с тем, что именно механо-реологические параметры гидрогелевых

© 2022 Authors

This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

повязок определяют длительность и эффективность их терапевтического действия, а также прочность их аппликации (адгезии) на поверхность поврежденной ткани.

Целью данной статьи является рассмотрение механизма формирования пространственно-сшитых композиционных гидрогелей на основе природного полисахарида агар-агара, синтетического полимера медицинского назначения — поли-N-винилпирролидона (ПВП) и высоко- и низкомолекулярных пластификаторов (полиэтиленгликоль ПЭГ-400 и глицерин) с точки зрения анализа их механических характеристик.

2. Эксперимент

Агар-агар «Grasar» 900 (компания «Баргус Трейд», Россия) - белый мелкодисперсный порошок, изготовленный в соответствии с СТО 010-96140533-2016, использовался без дополнительной очистки.

Поли-N-винилпирролидон (ПВП) (торговое название Kollidon 90 F) и ПЭГ400 (BASF Pharma, Германия) исплользовались без дополнительной очистки.

Приготовление композиционного гидрогелевого раствора включало две стадии: 1) растворение требуемой навески ПВП (таблица 1) при температуре 15°С перемешиванием на магнитной мешалке до полного растворения, после чего в этот раствор добавлялся ПЭГ-400 (Р1). Отдельно проводилось приготовление раствора агарагара (Р2) в дистиллированной воде при температуре 80-90°С в течение 2 ч. Далее производилось смешивание растворов Р1 и Р2 при интенсивном перемешивании до получения гомогенной системы в течении 1-2 ч при комнатной температуре.

Облучение смеси приготовленных растворов полимерных композиций заданного состава проводилось на ускорителе ИЛУ-10 потоком электронов в диапазоне доз от 5 до 25 кГр в специальных пластиковых формах

прямоугольного сечения 10х12 см·см или в цилиндрических ампулах с внутренним диаметром 10 мм и высотой 30 мм при следующем режиме обработки: Е – 5 МэВ, I $_{_{\rm MMR}}$ – 350 мА; f – 26 Гц, V – 2,7 см/с; I $_{_{\rm CC}}$ – 4,55 мА.

Анализ механических свойств образцов гидрогелевых материалов проводили на анализаторе текстуры TA XTplus Stable Micro Systems (Англия) с программным обеспечением согласно [ГОСТР 56800-2015. Определение механических свойств при растяжении неармированных и армированных материалов]. Принцип работы анализатора текстуры заключается в том, что образец подвергается действию контролируемых сил при сжатии или растяжении с использованием зонда. Сопротивление материала этим силам измеряется с помощью динамометрического датчика.

ИК-Фурье спектры снимались на спектрометре Carry 660 (Agilent, США).

Морфологическая структура гидрогелевых композиций определялась на оптическом (Nikon ECLIPSE LV150N, Япония) и сканирующем электронном (TM 4000 Plus, Hitachi, Япония) микроскопах.

3. Результаты и обсуждение

Гидрогелевые композиции на основе комплементарных природных и синтетических полимеров представляют собой мягкие и пористые материалы, структурно-молекулярная иерархия и функциональность которых приближается к биологическим тканям. На их основе разрабатываются новые изделия для биотехнологии, тканевой инженерии, медицины и косметологии в виде различных композиционных материалов широкого спектра назначения, в частности, систем с контролируемым выделением лекарственных препаратов, раневых или противоожоговых повязок. Однако полученные химическим сшиванием или

Таблица 1 – Условия синтеза гидрогелевых повязок (сод. вес. %)

Обозначение	Агар-агар	Поли-N-винилпирролидон	Полиэтиленгликоль	Глицерин
	A-A	(ПВП)	(ПЭГ-400)	(ГЦ)
S1	-	7	0,5	-
S2	-	7	1,0	-
S3	-	7	1,5	-
S3	-	7	2,0	-
S4	0,5	7	1,5	-
S5	1,0	7	1,5	-
S6	1,5	7	1,5	-
S7	1,0	7	1,0	0,3
S8	1,0	7	1,0	0,5
S9	1,0	7	1,0	0,7
S10	1,0	7	1,0	1,0

физической «заморозкой» гидрогели не являются стабильными и требуют закрепления структуры с использованием дополнительных, зачастую токсичных сшивающих реагентов [6].

В настоящее время создан широкий класс гидрофильных чувствительных к давлению адгезивов на основе интерполимерных комплексов. В частности, хорошо изучены комплексы на основе поли-N-винилпирролидона (ПВП) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) [6,7,8], образующиеся благодаря формированию более или менее протяженных последовательностей системы водородных связей между комплементарными макромолекулами. Указанные интерполимерные комплексы характеризуются значительной липкостью и отличаются от адгезивов и клеев в традиционном понимании процесса образования контактов на межфазной границе с твердым субстратом, поскольку формирование адгезионного соединения не требует повышения температуры, удаление растворителя и не сопровождается изменением химической природы исходного полимера. Такие адгезионные материалы обладают хорошими физико-химическими свойствами, пленкообразующей способностью и достаточно высокой адгезией к различным субстратам [6, 7].

В данной работе представлен вариант синтеза композиционных гидрогелей через стадию реакционного смешения гидрофильного ПВП с ионогенными природными макромолекулами (агар-агар) в присутствии низко- и высокомолекулярных пластификаторов (глицерин, ПЭГ), что позволило получить сетчатые парные полимеры амфифильной (типа "conetworks" блок сополимерные сетки) природы (таблица 1). Для ковалентного закрепления структуры физически сшитых и переплетенных между собой макромолекулярных и олигомерных цепей система подвергалась радиационному облучению электронными пучками. Особенности строения продуктов реакционного смешения, а именно, сочетание разнородных цепочечных фрагментов, связанных ковалентными связями только в местах взаимопроникновения макромолекулярных клубков, обуславливают специфику их поведения в водных средах и эксплуатационную ценность.

Оптимальное соотношение компонентов, удовлетворяющее требуемым механическим параметрам для применения полимерных гидрогелей в качестве антибактерицидных повязок, при которых они проявляют высокое адгезионное сродство к дерме, эластичность и механическую прочность, может варьироваться в широких пределах.

Молекулярный состав и структура полученных методам смешения С последующим облучением электронными пучками гидрогелевые композиции идентифицировались методом ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 1). Спектры ПВП показывают четкий максимум при 1650 см⁻¹, соответствующий колебательной полосе валентных колебаний карбонильных групп пирролидонового кольца, которая смещается в длинноволновую



Рисунок 1 – ИК-Фурье спектры исходных компонентов (а, б) и их сшитых форм (в, г) в виде композиционного гидрогеля

область 1658 см-1 в ходе трехмерной радиационной полимеризации. Это свидетельствует об образовании прочной водородной связи между С=О и -ОН группами агар-агара или концевыми гидроксильными группами ПЭГ, подтверждая ранее принятый механизм формирования трехмерных структур в данной системе [4], то есть, компоненты композиции физически переплетены между собой в пределах трехмерного каркаса ПВП и агар-агара, образуя взаимопроникающую сетку. Интенсивность характеристической длины поглощения ПВП при 2942 см-1, соответствующая валентных колебаниям связи С-Н метиленовых групп увеличивается, показывая возможную суперпозицию различных участков сшитых и несшитых участков цепей полимера в сетке. Полосы деформационным колебаний в области 1494, 1457, 14221 и 1277 см-1 (С-Nгруппы) также проявляются в спектрах синтезированных полимерных гидрогелей, что указывает на наличие линейных макромолекул ПВП, которые связаны как с цепями агар-агара, так и ПЭГ.

Олигомерные молекулы ПЭГ-400 преимущественно связаны только концевыми гидроксильными группами с длинными цепями ПВП и выполняют функцию пластификатора, которые придают конечной гидрогелевой композиции эластичность и поверхностную адгезионную активность, выражающееся в улучшении липкости повязок к контактирующей поверхности (например, поврежденной ткани). Следовательно, его нельзя рассматривать как компонент, принимающий непосредственное участие в формировании трехмерной сетки, а только как модификатор поверхности гидрогеля за счет боковой прививки к поливинилпирролидоновой цепи с концевыми гидроксильными группами за счет водородных связей, а также благодаря их привитию к поливинидпирролидоновой цепи через реакцию рекомбинации активных радикалов. Исходя из ИК-Фурье спектров исходных материалов и их радиационно сшитых форм можно заключить, что основной каркас сетки представляет собой комбинацию физических переплетений агар-агара и ПВП с поверхностной модификацией макромолекулярных цепей последнего олигомерами ПЭГ-400, а основной вклад в образование ковалентных узлов сшивания принадлежит синтетическому полимеру, тогда как природный полисахарид может быть рассмотрен в качестве «матрицы-проформы», между слоями которых осуществляется процесс деструкционного сшивания ПВП. К такому заключению привел тот факт, что на ИК-Фурье спектрах поглощения не обнаружено формирование новых или исчезновение исходных функциональных групп за исключением смещений характерных полос поглощения связей исходных атомных групп благодаря изменению электронного окружения и вариации их интенсивностей как результат эффекта сшивания.

Таким образом, можно представить следующую принципиальную схему формирования и механизма модификации гидрогелевой композиции на основе ПВП, агар-агара и ПЭГ при радиационном облучении системы электронными пучками:

1) Инициирование активных групп инициирования процесса деполимеризации ПВП за счет радиолиза воды [9]:

$$\begin{array}{c} H_2O \dashrightarrow e_{aq}^{-}, H_3O^+, H^\bullet, OH^\bullet, H_2, H_2O_2, HO_2^\bullet \qquad \text{MJH} \qquad \quad \overline{e} \underbrace{-\frac{H^+}{OH^+}}_{\overline{OH^+}}H \\ \\ \overline{e} + O_2 \underbrace{- \overline{O_2^-}}_{\overline{O_2^-}} \underbrace{-\frac{H^+}{OH^+}}_{\overline{O_2^-}} H \overset{\bullet}{\to} O_2^\bullet \underbrace{-\frac{H^+}{OH^+}}_{\overline{O_2^-}} H + O_2^\bullet \end{array}$$

2) Образование активных центров трехмерного сшивания в результате деструкции макромолекулярных цепей синтетического полимера ПВП:



3) Поверхностная модификация макромолекулярных радикалов ПВП пластификаторами: ПЭГ-400 (схема I) и глицерин (схема II):

(I)
$$\begin{array}{c} 0 \\ H_{2} \\ H_{2} \\ H_{3} \\$$

4) Конечная структура гидрогелевой композиции на основе ПВП-агар-агар-ПЭГ



Рисунок 2 — Принципиальная схема образования композиционных гидрогелей на основе агар-агара и ПВП в присутствии пластификаторов методом электронного облучения



Рисунок 3 – Деформационные кривые образцов S1, S2, S3 и S4

Следует отметить, что растворы полимеров до облучения представляют собой обратимые физические гели с преимущественным преобладанием золь-фракции, которые могут перейти в состояние ньютоновской жидкости при температуре, когда агар-агар теряет способность желатинизации (t>70°C). Необратимые трехмерные структуры гидрогелей ПВП образовывались непосредственно после радиационного сшивания при дозе облучения свыше 5 kGy, когда происходит переход от золь к гель-фракции.

Из приведенного анализа можно заключить, что композиционные гидрогели АА-ПВП-пластификатор представляют собой модель взаимопроникающих сеток типа «змея в клетке», состоящие из физических и ковалентных узлов сшивания, которые придают им хорошее сочетание упругих и эластичных свойств, необходимых для расширения сферы их применения в косметологии и медицинской практике для восстановления поврежденного кожного покрова благодаря их адгезионным и терапевтическим свойствам.

Рассмотрим механизм формирования гидрогелевых композиций постадийно на основе анализа механических характеристик трехмерных структур в двойной системе ПВП-ПЭГ и тройной смеси АА-ПВП-ПЭГ.

На рисунке 3 представлены результаты одноосного сжатия образцов S1, S2 и S4 (таблица 1) при дозах облучения в интервале 10, 15, 20 и 25 kGy. Видно, что с ростом содержания ПЭГ от 0,5 до 2,0 масс. % в 7 масс. % водного раствора ПВП наблюдается незначительное изменение напряжения при одноосном сжатии цилиндрических образцов гидрогелевых композиций.

При поглощении энергии излучения, создаваемой пучком электронов, в качестве первичных продуктов образуются ионы, свободные электроны и возбужденные частицы [9]. Вторичными продуктами радиолиза полимеров являются радикалы и ион-радикалы (рисунок 2, схема 1), образующиеся при взаимодействии ионов, а также при распаде возбужденных ионов и молекул. При облучении ПВП происходит как процесс сшивания, то есть образование поперечных межмолекулярных связей, так и деструкция (разрывы связей в главной цепи и боковых группах) (рисунок 2, схема 2). Как правило, соотношение скоростей этих двух процессов сильно зависит от химической структуры полимера, его физического строения и условий облучения [10]. Как видно из рисунка 2, схема 3, атом водорода или гидроксильный радикал также эффективно реагирует с молекулами ПЭГ. Эти реакции приводят к отрыву водорода от концевой гидроксильной группы пластификатора, образуя радикал – СН₂О•. В течении радиолиза ПВП и ПЭГ в водной среде последний несомненно конкурирует с синтетическим полимером за присоединение гидроксильных радикалов, образующихся в процессе радиолиза воды, так как константа скорости реакции ПВП с НО• радикалом ниже, чем ПЭГ в два раза [11]. Чем выше соотношение ПЭГ/ПВП, тем выше вероятность связывания ПЭГ с гидроксильным радикалом, то есть, часть высокой энергии электронных пучков, поданной системе, абсорбируется низкомолекулярным компонентом, и не участвует в процессе сшивания деструктурированных цепей синтетического полимера, и, как следствие, следует ожидать снижение радиационного выхода трехмерной структуры синтетического полимера [12]. Однако это может приводить к модификации цепей ПВП за счет реакции рекомбинации активных радикалов деструктурированных цепей полимера и концевого метиленоксидного радикала ПЭГ, что способствует образованию разветвленных цепей от полимерного остова. Это в свою очередь результирует рост гидрофилизации полимерных цепей ПВП между узлами сшивки и обеспечивает упрочнение интерполимерного комплекса ПВП-ПЭГ, стабилизированной системой Н-связей. Также можно заметить, что плотность сшивки ПВП снижается с ростом содержания в системе ПЭГ. Например, при содержании ПЭГ в растворе ПВП 0,5 масс. % можно получить хорошо сформированные гели при дозе облучения 10 kGy, 1,0 масс. % - 15 kGy, тогда как при содержании ПЭГ свыше 1,5 масс. % гели начинают формироваться лишь при дозе облучения 20 kGy и выше. Увеличение дозы облучения приводит как к росту напряжения при одноосном сжатии цилиндрического образца, так и к заметному снижению степени деформации композиционных гидрогелей на основе ПВП-ПЭГ.

Известно, что характерной особенностью природного полисахарида агар-агара, делающего его более предпочтительным по сравнению с другими природными полимерами, является способность образование им прочных в механическом отношении студней или пластичных гелей. Агар-агар обладает весьма развитой поверхностью, благодаря чему при его контакте с какимлибо водным раствором, как правило, обеспечивается сравнительно легкое проникновение в его полимерный массив как молекул растворителя, так и растворенного в нем вещества, включая макромолекулярные цепи полимеров [13,14].

Реологические свойства агар-агара представляют интерес с практической точки зрения как исходный реагент-прекурсор при получении капсул для фармацевтической промышленности и пр. Поведение растворов агар-агара служит несомненным доказательством сложного многоуровневого строения его водного раствора. Можно предположить наличие и более сложных видов взаимодействия. в частности, при vвеличении концентрации изменяются не только гидратационные взаимодействия внутри каждой подсистемы, но и межсистемные связи, приводящие к резким отклонениям в реологии раствора в результате образования сверхструктурных организаций [15].

В связи с этим в работе изучено влияние концентрации АА в составе композиционного гидрогеля, трехмерный каркас которого формируется за счет молекулярной деструкции ПВП в присутствии ПЭГ при энергетическом облучении электронными пучками.

Из деформационных кривых, представленных на рисунке 4a, видно, что с ростом концентрации AA от 0,5 масс. % до 1,5 масс. % в системе ПВП-ПЭГ при их соотношении 7:1,5 масс. %, наблюдается упрочнение структуры композиционного гидрогеля с частичной потерей высокоэластичных свойств, что выражается в снижении площади петли циклограммы зависимости «напряжение-деформация» при одноосном сжатии цилиндрических образцов, что может свидетельствовать о возрастании упругости гидрогелевых композиций.

Высокая концентрация агар-агара способствует сильной стабилизации прослойки дисперсной среды, находящейся между молекулами агар-агара и их благодаря этому осуществляется агрегатами, И непосредственный контакт частиц дисперсной фазы, что способствует образованию наиболее прочной и одновременно хрупкой структуры агар-агарового геля 1% концентрации. Чем больше прослойка дисперсной среды, тем меньше число контактов дисперсной фазы, тем меньше сказывается действие молекулярных сил, обусловливающих сцепление частиц, тем менее структура является прочной [16].

При синтезе полимерных гидрогелевых композиций используется ПВП и ПЭГ, суммарное содержание которых достигает 8-10 масс. % в воде, т.е. соотношение смеси ПВП-ПЭГ и АА составляет (8-10):(0,5-1,5). В такой системе дисперсионной средой можно рассматривать раствор бинарной смеси синтетического полимера и пластификатора, сила контактов дисперсной фазы (молекул агарагара) между собой ослабевает. Участков, сохранивших фактор устойчивости во внутренней межслойной области полисахарида, становится больше, в то время как участков поверхности дисперсионной фазы, лишившихся фактора устойчивости будет меньше и структура агарового геля в присутствии ПВП-ПЭГ ослабевает даже при увеличении его концентрации в тройной системе свыше 3 масс. %.

В работе [17] изучен механизм радиационноиндуцированных превращений водных растворов глицерина и установлено, что имеет место образование нескольких измерных форм продуктов радиолиза трехатомного спирта, согласно схеме 3-II (рисунок 2). Отмечается, что с повышением дозы облучения и роста концентрации глицерина от 0,3 до 1,0 масс. % в водном растворе должно наблюдаться увеличение радиационнохимического выхода дигидроксиацетона (ДГА), чем его изомерных аналогов гидроксиацетона (ГКА) и глицеринового альдегида (ГА). Как видно из преведенной схемы 3-II (рисунок 2) радиационно-индуцированных превращений глицерина, наличие потенциально активных **ДВVX** радикалов кислорода на концевых гидроксильных группах метиленовых звеньев бирадикала ДГА, может привести к



Рисунок 4 – Деформационные кривые образцов S5-S11 при различном содержании АА (а) и глицерина (б) в составе композиционных гидрогелей

дополнительной сшивке деструктурированных радикальных форм макромолекул ПВП согласно схеме:



Этим объясняется увеличесние механической прочности гидрогелевых композиций с ростом содержания глицерина в исходной реакционной смеси (рисунок 4б), хотя при малых содержаниях глицерина в системе (0,3 и 0,5 масс. %) наблюдаются более выраженные вязкоэластичные свойства за счет низкой степени сшивки, так как монорадикалы ГКА и ГА могут привиться к ПВП радикалу только одним активным концом. Следует отметить также, что наличие молекул глицерина в определенном концентрационном интервале также способоствуют снижению степени сшивки композиционного гидрогеля за счет ингибирования активных радикалов радиолиза воды, которые индуциируют реакцию деструктивной сшивки ПВП, как и в случае ПЭГ. Следовательно необходимо интервал концентрационный регулировать пластификаторов, содержащие две (ПЭГ) и более концевые (ГЦ) гидроксильные группы, при которых можно получить композиционные гидрогели с оптимальными механическими характеристиками (прочность на разрыв при усилии от 4 до 20 кПа) с точки зрения их медицинского или косметологического применения и низким радиационным выходом активных радикалов пластификаторов, конкурирующих за взаимодействие с активными частицами продуктов радиолиза воды по сравнению С макромолекулярными цепями синтетического полимера.

На рисунке 5 представлены результаты циклического одноосного сжатия образцов композиционного гидрогеля [АА]:[ПВП]:[ПЭГ] состава 0,5:7,0:1,5 после облучения при

γ=15 kGy. Напряжения, создаваемые нагрузкой на цилиндрический образец в интервале деформаций от 50 до 80%, последовательно увеличивали в циклическом режиме. Видно хорошее наложение каждого цикла на предыдущий, свидетельствующее о том, что структурные изменения в композиционном гидрогеле, вызванное механическим напряжением, имеют обратимый характер. Многократный цикл (до 5) «нагрузка-релаксация» на гидрогелевую композицию [АА]:[ПВП]:[ПЭГ] казывает, что их деформационное поведение характерно для высокоэлластичных ковалентно сшитых гидрогелей.



Рисунок 5 — Деформационные кривые образца S5 при одноосном сжатии при различной дозе облучения 15 kGy

Изучены закономерности изменения прочности композиционного материала прямоугольной формы (ширина – 10 мм, длина – 50 мм, толщина – 2 мм) при одноосном растяжении, результаты которых представлены на рисунке 6. Видно, что предельное напряжение, при которой происходит разрыв гидрогеля, увеличивается от 9 кПа до 13 кПа (образец S8) и от 11 кПа до 14 кПа (образец S11) с ростом дозы облучения от 20 до 25 kGy, причиной чего является возрастание плотности сшивки сеток. Степень деформации, соответствующее предельному напряжению разрыва при растяжении композиционных



Рисунок 6 – Деформационные кривые образца S8 и S 11 при одноосном растяжении

ISSN 1563-0331 eISSN 2312-7554 Chemical Bulletin of Kazakh National University 2022, Issue 1

гидрогелей, уменьшается с увеличением дозы облучения, что также объясняется более высокой плотностью сшивки, которая снижает подвижность макромолекулярных сегментов ПВП между узлами сшивки и, таким образом, ограничивает их удлинение, а, следовательно, и эластичность.

Следует отметить способность гидрогелевых композиций претерпевать очень большие нелинейные деформации (от 140 до 200%) при весьма умеренных нагрузках. При этом для слабосшитых гидрогелевых композиций вплоть до напряжения разрыва деформации полностью обратимы, как это наблюдалось в экспериментах по циклическому одноосному сжатию и носит релаксационный характер (рисунок 6).

Известно, что структуры, возникающие в результате различной укладки, называются надмолекулярными [18], примером чего могут служить пачки, которые могут состоять из нескольких рядов цепей. Способность цепей укладываться в пачки определяется их гибкостью и величиной межмолекулярного взаимодействия. Гибкие цепи легко укладываются в пачки благодаря тому, что они могут менять конформацию и перемещаться по частям от прикладываемого усилия. Укладыванию в пачки жестких способствует межмолекулярное пецей агар-агара взаимодействие полярных групп полисахарида, присутствие которых большей частью и обуславливает жесткость цепи, но при этом не препятствует развитию высокоэластичности для аморфных комплексных полимеров с редкосшитыми фрагментами ПВП. стабилизированных системой водородных связей с ПЭГ. Пачки образуются в аморфном состоянии полимера и характеризуются наличием ближнего порядка в расположении цепей при отсутствии дальнего трехмерного порядка звеньев. Упорядочение цепей в пачках может быть более или менее совершенным в зависимости от плотности сшивки гидрогелевых композиций, регулируемой дозой электронного облучения (рисунок 7).

Высокоэластичное состояние характеризуется наличием колебательного движения звеньев (крутильные

колебания), вследствие которого цепь полимера приобретает способность изгибаться. Вязко-текучее состояние характеризуется подвижностью всей макромолекулы, как целого [18].

Таким образом, из анализа проведенных исследований можно сделать заключение, что величины деформации растяжения могут в 2-3 раза превышать деформации сжатия. Однако, величины нормального напряжения выше при деформации сжатия: для образцов S8 и S11 они соответствуют величинам порядка 15 кПа (рисунок 3), тогда как при деформации растяжения они заметно ниже (для S8 порядка 9 кПа и S11 – 10 кПа (рисунок 6)) даже при высокой дозе облучения. Для обоих случаев имеются участки упругой (I), эластичной (II) и высокоэластической (III) деформаций. Очевидно, что на участках (II и III) модуль упругости не является постоянной величиной и меняется от величины напряжения сжатия или растяжения.

При приложении внешнего усилия к образцу полимерной гидрогелевой композиции в нем развиваются обратимые упругие (ε_{ynp}) и эластические (ε_{sn}) и необратимые деформации течения (ε_{req}) и общая относительная складывается из трех величин:

$$\varepsilon_{o 6 \mu} = \varepsilon_{y n p} + \varepsilon_{3 n} + \varepsilon_{T e 4}$$

Первая и вторая составляющая деформации хорошо прослеживаются на деформационных кривых (рисунки 3 и 6), причем, как правило $\varepsilon_{an} = n \cdot \varepsilon_{vnn}$ (n \geq (3÷5).

Прочностные свойства и деформационное поведение гидрогелевых повязок наглядно иллюстрируется зависимостью Р = f(ε), полученной по технике определения прочности материала на «прокол» методом вдавливания шарика через слой плоского композиционного гидрогеля. На кривых деформации (рисунок 8) можно выделить четыре участка. Начальный, прямолинейный участок соответствует области упругой деформации, второй - эластической, третий — вынужденно-эластической, четвертый – области течения. В интервале участков II – IV имеют место фазовые переходы и ориентация макромо-



15 kVx20 k BSE V, 20.0 μm

Рисунок 7 – Морфологическая структура гидрогелевой композиции, определенная на оптическом (а) и сканирующем электронном микроскопе (б)

лекулярных цепей между узлами сшивки в направлении приложения силы растяжения и сжатия, при которой повышается сегментная подвижность макромолекул и происходит перестройка структуры материала. На участке III скорость релаксации материала становится соизмеримой со скоростью деформации образца. За пределами зоны IV при дальнейшей деформации в образце гидрогелевой композиции возникают микротрещины, как следствие, происходит прокол утончающегося участка композиционного гидрогеля, на которую приходится нагрузка от вдавливающегося шарика, от области I к области IV.

Растяжение (рисунок 6) композиционного гидрогеля вызывает такие же касательные напряжения, что и одноосное сжатие (рисунки 3 и 5) в направлении, перпендикулярном этой области. В области вынужденной эластичности макромолекулы ПВП между узлами сшивки, переплетенные между слоями агар-агара, находятся в таком конформационном состоянии, что их оси совпадают с главной осью одноосного растяжения или сжатия, при котором возникают большие обратимые деформации. Это объясняется тем, что при действии больших механических напряжений на аморфный ПВП, сегменты его макромолекул приобретают определенную подвижность. В результате этого хрупкое разрушение, сопровождаемое малыми деформациями, переходит в высокоэластическое разрушение, которому предшествуют большие деформации. Скорость вынужденно-эластической деформации становится равной полной скорости деформации, задаваемой прибором анализатором текстуры материала (рисунок 9).



Рисунок 8 — Деформационные кривые образца S8 и S 11 при продавливании материала шариком («прокол»)



Рисунок 9 – Фотографии одноосного растяжения плоского образца, соттветствующие данным рисунка 6 б

На рисунке 10 представлена зависимость всех видов деформации при различной технике определения механических параметров композиционного гидрогеля, которые проанализированы в данной работе. Видно, что основной вклад в механические свойства вносят все три вида деформации в зависимости от метода испытания: кривая 1 – одноосное сжатие; 2 – одноосное растяжение и 3 – вдавливание шарика через слой материала («прокол»). Во всех опытах параметры скорости механического воздействия были идентичными (0,5 мм/сек), толщина плоских образцов во втором и третьем испытаниях

равнялась 2 мм. В опыте одноосного сжатия использовался цилиндрический образец диаметром 10 мм и высотой 10 мм.

Мы «проколом» полагаем. что опыты С композиционного гидрогеля вдавливанием шарика (диаметр 3 мм) через слой материала дает наибольшую информацию о происходящих структурных изменениях и релаксационных процессах, протекающих при механической нагрузке на систему, так как полностью повторяет профиль двух предыдущих опытов. Такой «трассер» деформационных параметров объясняется тем,



Рисунок 10 — Сравнительные деформационные кривые образца S8 при одноосном сжатии (1, схема а), растяжении (2, схема б) и продавливании материала с с шариком («прокол») (3, схема с)

что опыты по вдавливанию шарика в тело гидрогеля объединяет два типа механического воздействия на испытуемый материал, а именно, одноосного сжатия (рисунок 10, область I, схема а), одноосного растяжения (область II, схема б). В первой области деформация является обратимой во всем диапазоне напряжений с присущими для упруго-эластичных материалов свойствами и не приводит к разрушению образца даже при циклических испытаниях нагрузка-релаксация, как показано на рисунке 5. При одноосном растяжении образца проявлявысокоэластичная деформация. ется Наконец. В эксперименте по вдавливанию шарика помимо двух предыдущих возникает область вынужденной высокоэластичности с переходом в область текучести свыше є>500% с последующим разрывом напряженных ковалентных связей между узлами сшивки ПВП, переплетенных со слоистой структурой природного полисахарида агар-агара. При «проколе» осуществляется одноосное сжатие образца до значений деформации $\varepsilon \approx$ 80%, чему соответствует величина предельного напряжения Р па ≈ 12,571 кПа. Для одноосного растяжения характерным

признаком является возникновение «шейки» (схема б) при достижении $\varepsilon \approx 80-90\%$, с развитием ее до $\varepsilon \approx 180\%$, P_{np} $\approx 9,791$ кПа с последующим разрывом образца при $\varepsilon \approx$ 190%. Далее возникает область вынужденной высокоэластичности и удлинение «шейки» до $\varepsilon \approx 400-450\%$, которая плавно переходит в области вязкого течения до $\varepsilon \approx$ 600% с последующим разрушением композиционного материала в зоне прокола материала, чему соответствует P_{nn} = 4,21 кПа (схема б).

Можно утверждать, что вынужденная высокоэластическая деформация в композиционном гидрогеле АА-ПВП-ПЭГ-ГЦ, развивается из остаточных деформаций упруго-эластичности (сжатие) и высокоэластичности (растяжения). Аналогичная зависимость наблюдается для всех исследованных образцов соответствующего состава.

4. Заключение

Таким образом, в статье представлена новая интерпретация механизма формирования композиционных гидрогелей на основе природного (агар-агар) и синтетического полимера медицинского назначения поли-N-винилпирролидонав присутствии низко-И высокомолекулярного пластификатора с точки зрения оценки их механических характеристик и свойств. Установлено, что образование трехмерной структуры ПВП происходит в результате радиационного облучения системы в водной среде в присутствии низко- и высокомолекулярных пластификаторов, регулированием содержания которых можно получать сетки различной степени сшивания.

Композиционные гидрогели АА-ПВП-пластификатор представляют собой модель взаимопроникающих сеток типа «змея в клетке», состоящие из физических и ковалентных узлов сшивания, которые придают им хорошее сочетание упругих и эластичных свойств.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Программы «Развитие ядерно-физических методов и технологий для инновационной модернизации экономики Казахстана» (2021-2023 гг.) Министерства Энергетики Республики Казахстан (№ госрегистрации 0121РК00656, № ИРН ВR09158958).

Литература

1 Tsuchida E., Abe K. Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1982.

2 Papisov I.M., Litmanovich A.A. Intermacromolecular reactions // Macromolecular Reactions. Chichester: J.Wiley & Sons, 1995. – P.283-344.

3 Павлюченко В.Н., Иванчев С.С. Композиционные полимерные гидрогели // Высокомолекулярные соединения. Серия

A. – 2009. – T.51, №7. – C.1075-1095.

4 Mazalewska W., Czechowska-Biskup R., Olejnik A.K., Wach R.A., Ulanski P., Rosiak J.M. Chitosan-containing hydrogels wound dressing prepared by radiation technique // Radiation Physics and Chemistry. – 2017. – Vol.134. – P.1-7.

5 Irmukhametova G.S., Shaikhutdinov E.M., Rakhmetullayeva R.K., Yermukhambetova B.B., Ishanova A.K., et al. Nanostructured hydrogel dressings on base of crosslinked polyvinylpyrrolidone for biomedical application // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol.875-877. – P.1467-1471.

6 Feldstein M.M., Bovaldinova K.A., Sherstneva N.E., Moscalets A.P. Supramolecular adhesive complexes of stimuli-responsive polymers // Advances in Materials Science Research. – 2016. – Vol.25. – P.9-128.

7 Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Мамытбеков Г.К. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. – Алматы: Гылым, 2003. – 220 с.

8 Nicu R., Ciolacu F., Ciolacu D.T. Advanced functional materials based on nanocellulose for pharmauceutical/medical applications pharmaceutics. – 2021. – Vol.13. – P.2- 56.

9 Загорец П.А., Мышкин В.Е. Радиационная химия полимеров. Образование полимеров под действием ионизирующего излучения. – Москва, РХТУ, 1987. – 72 с.

10 Mamytbekov G., Bouchal K, Ilavsky M. Phase transition in swollen gels. 26. Effect of charge concentration on temperature dependence of swelling and mechanical behaviour of poly(N-vinylcaprolactam) gels // European Polymer Journal. – 1999. – Vol.35. – P.1925-1933.

11 Ajji Z., Othman I., Rosiak J.M. Production of hydrogel wound dressings using gamma radiation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2005. – Vol.229. – P.375-380.

12 Mozalevska W., Czechowska-Biskup R., Olejnik A.K., Wach R.A., Ulanski P., Rosiak Janusz M. Chitosan-containing hydrogel wound dressing prepared by radiation technique // Radiation Physics and Chemistry. – 2017. – Vol.134. – P.1-7.

13 Анциферов Е.А., Кудрявцева Е.В., Соболева А.А. Растворение и набухание природного полимера агар-агара в растворах электролитов // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2010. – Т.46. – С.171-174.

14 Dumitriu S. Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility. – CRC Press, 2004. – P.1224.

15 Шипунов Б.П., Марикин В.И. Аномальная реология растворов агар-агара, приготовленных с использованием воды, подвергнутой воздействию электромагнитного поля // Химия растительного сырья. – 2020. – №1. – С.73-80.

16 Дорохович А.Н., Кохан Е.А., Божок А.В. Сахара и оценка их качества по комплексному показателю // Продукты и ингредиенты. – 2014. – Т.5(113). – С.22-24.

17 Бобров Д.И. Влияние изотопного H-D эффекта на радиационно-индуцированные превращения водных растворов глицерина // 77-я научная конференция студентов и аспирантов белорусского государственного университета, материалы конференции в 3 ч. – Минск, 2020. – С.371-376.

18 Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1978. – 528 с.

References

1 Tsuchida E, Abe K (1982) Adv Polym Sci 45:1-119. https://doi.org/10.1007/BFb0017548

2 Papisov IM, Litmanovich AA (1995) Intermacromolecular Reactions in Macromolucular reactions series. John Wiley & Sons, Chichester, UK. P.283-344.

3 Pavlyuchenko VN, Ivanchev SS (2009) Polym Sci Ser A+ 51(7):743-760. (In Russian). https//doi.org/10.1134/S0965545X09070013

4 Mazalewska W, Czechowska-Biskup R, Olejnik AK, Wach RA, Ulanski P, Rosiak JM (2017) Radiat Phys Chem 134:1-7. *https://doi.* org/10.1016/j.radphyschem.2017.01.003

5 Irmukhametova GS, Shaikhutdinov EM, Rakhmetullayeva RK, Yermukhambetova BB, Ishanova AK, et al (2014) Adv Mat Res 875-877:1467-1471. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.875-877.1467

6 Feldstein MM, Bovaldinova KA, Sherstneva NE, Moscalets AP (2016) Advances in Materials Science Research 25:9-128.

7 Bekturov EA, Bimendina LA, Mamytbekov GK (2003) Complexes of water-soluble polymers and hydrogels. Gylym, Almaty, Kazakhstan. (In Russian)

8 Nicu R, Ciolacu F, Ciolacu DT (2021) Medical Applications Pharmaceutics 13:2-56.

9 Zagorets PA, Myshkin VE (1987) Radiation chemistry of polymers. Formation of polymers under the action of ionizing radiation [Radiatsionnaja Chimia polymerov. Obrazovanie polymerov pod deistviem ionizirujushego izluchenija]. RCTU, Moscow, USSR. (In Russian)

10 Mamytbekov G, Bouchal K, Ilavsky M (1999) Eur Polym J 35:1925-1933.

11 Ajji Z, Othman I, Rosiak JM (2005) Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 229:375-380.

12 Mozalevska W, Czechowska-Biskup R, Olejnik AK, Wach RA, Ulanski P, Rosiak Janusz M (2017) Radiat Phys Chem 134:1-7.

13 Antsiferov EA, Kudryavtseva EV, Soboleva AA (2010) Bulletin of the Irkutsk State Technical University [Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta] 46:171-174. (In Russian)

Dumitriu S (2004) Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility. CRC Press, USA. P.1224. ISBN 9780824754808
 Shipunov BP, Markin VI (2020) Chemistry of plant raw materials [Khimiya rastitel'nogo syr'ya] 1:73-80. (In Russian). *https://doi.* org/10.14258/jcprm.2020017373

Dorokhovich AN, Kohan EA, Bozhok AV (2014) Products and Ingredients [Produkty i ingredient] 5(113):22-24. (In Russian)
 Bobrov DI (2020) Influence of the H-D isotope effect on radiation-induced transformations of aqueous solutions of glycerol
 [Viiyaniye izotopnogo H-D effekta na radiatsionno-indutsirovannyye prevrashcheniya vodnykh rastvorov glitserina]. Conference proceedings of the 77th scientific conference of students and graduate students of the Belarusian State University [77-ya nauchnaya konferentsiya studentov i aspirantov belorusskogo gosudarstvennogo universiteta], Minsk, Belarus. P.371-376. (In Russian)
 Tager AA (1978) Physico-chemistry of polymers [Fiziko-khimiya polimerov]. Khimiya, Moscow, USSR. (In Russian)

Стереоконтролируемые внутримолекулярные превращения (-)-а сантонина

А.Н. Искандеров¹, П. Войтишек², С.К. Жокижанова³, А.А. Джаденова¹, Н. Мерхатулы^{1*}

¹Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан ²Карлов университет, Прага, Чешская Республика ³Агротехнический университет им. С. Сейфуллина, Нур-Султан, Казахстан *E-mail: dr.amantay@ya.ru

Химические превращения эвдесмановых сесквитерпеновых у-лактонов, приводящие к новым биологически активным соединениям, стали важным направлением в медицинской химии. В этой статье рассматриваются стереоконтролируемые внутримолекулярные превращения сесквитерпенового ү-лактона эвдесмановой структуры (-)-а сантонина – перспективного природного соединения, характеризующийся широким спектром биологической активности. Показано, что стереоселективный синтез новых практически значимых цис-конденсированных кето-эвдесмановых эфиров и этилированных производных сантонина проводили при комнатной температуре в атмосфере аргона реакцией α-сантонина с метиловым и этиловым спиртами, и алкилгалогенидами в присутствии основания Me, CONa-ДМФА. Выявлено, что в условиях реакции первоначальная стадия образования карбаниона сантонина инициирует последующие стадии внутримолекулярных электрофильных перегруппировок с образованием енолят иона, который в дальнейшем стереоселективно взаимодействует с нуклеофильными и электрофильными реагентами. Показано, что синтез C₄-α-этил-сантонина с конфигурацией шестичленных циклов в виде искаженного кресло-кресло может служить подтверждением предполагаемого механизма образования практически ценных 6-кето-эвдесмановых эфиров. В этой статье строение и пространственная структура синтези-рованных соединений установлено с применением современных физико-химических и спектроскопических (¹Н ЯМР, 2D ЯМР COSY, NOESY, масс-спектрометрия и рентгеноструктурный анализ) методов исследования.

Ключевые слова: сесквитерпеновый γ-лактон; эвдесманолид; α-сантонин; основание; кето-эвдесмановый эфир; стереоселективность; электрофильные перегруппировки; внутримолекулярные превращения.

(-)-α Сантониннің стереобақыланған молекулаішілік түрленуі

А.Н. Искандеров¹, П. Войтишек², С.К. Жокижанова³, А.А. Джаденова¹, Н. Мерхатұлы^{1*}

¹Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан ²Карлов университеті, Прага, Чех Республикасы ³С. Сейфуллин атындағы Агротехникалық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан *E-mail: *dr.amantay@ya.ru*

Жана биологиялык белсенді косылыстарға әкелетін эвдесманды сесквитерпенді ү-лактондарының химиялық түрленуі медициналық химияның маңызды бағытына айналды. Бұл мақалада биологиялық белсенділіктің кең спектрімен сипатталатын перспективалы табиғи қосылыс - эвдесман құрылымды сесквитерпенді ү-лактон (-)-α сантониннің стереобақыланған молекулаішілік түрленуі қарастырылады. Ме_зСОNа-ДМФА негіздің қатысында α-сантониннің метил және этил спирттері және алкилгалогенидтермен реакциясы аркылы аргон атмосферасы мен бөлме температурасында цис-конденсацияланған кетоэвдесмандык курделі эфирлер мен сантониннің этилденген туындыларының стереоселективті синтезінің жүргізілуі көрсетілді. Реакция жағдайында сантонин карбанионының бастапқы түзілу сатысы енолят - ион түзілуімен молекулішілік электрофильді қайтатоптасудың келесі кезеңдерін бастайтыны анықталды, бұл одан әрі нуклеофильді және электрофильді реагенттермен стереоселективті әсерлеседі. Алты мүшелі сақиналардың бұрмаланған кресло-кресло түріндегі конфигурациясы бар С₄-α-этил-сантониннің синтезі практикалық құнды 6-кето-эвдесман эфирлер түзілуінің ұсынылған механизмінің дәлелі бола алатындығы көрсетілді. Бұл мақалада синтезделген қосылыстардың құрылысы және кеңістіктік құрылымы заманауи физико-химиялық және спектроскопиялық (¹Н ЯМР, 2D ЯМР COSY, NOESY, масс-спектрометрия және рентгенқұрылымдық талдау) зерттеу әдістерінің көмегімен анықталды.

Түйін сөздер: сесквитерпенді γ-лактон; эвдесманолид; α-сантонин; негіз; кетоэвдесманді эфир; стереоселективтілік; электрофильді қайта топтасу; молекулаішілік түрленулер.

Stereocontrolled intramolecular transformations of (-)-α santonin

A.N. Iskanderov¹, P. Voitishek², S.K. Zhokizhanova³, A.A. Dzhadenova¹, N. Merkhatuly^{1*}

¹Karaganda Buketov University, Karaganda, Kazakhstan ²Charles University, Prague, Czech Republic ³ Seifullin Agrotechnical University, Nur-Sultan, Kazakhstan *E-mail: *dr.amantay@ya.ru* Chemical transformations of eudesmane sesquiterpene γ -lactones, leading to new biologically active compounds, have become an important direction in medicinal chemistry. This article discusses the stereoscopic intramolecular transformations of the sesquiterpene γ -lactone of the eudesmanic structure (-)- α santonin, a perspective natural compound characterized by a wide spectrum of biological activity. Stereoselective synthesis of new practically significant ciscondensed keto-eudesmane esters and ethylated santonin derivatives was carried out at room temperature in an argon atmosphere by the reaction of α -santonin with methyl and ethyl alcohols and alkyl halides in the presence of the Me₃CONa-DMF base. It was revealed that, under the reaction conditions, the initial stage of santonin carbanion formation initiates subsequent stages of intramolecular electrophilic rearrangements with the formation of anenolate ion, which futhur interacts stereoselectively with nucleophilic and electrophilic reagents. It was shown that the synthesis of C₄- α -ethyl-santonin with a six-membered ring configuration in the form of a distorted chair-chair can serve as a confirmation of the proposed mechanism of formation of practically valuable 6-keto-eudesmane ethers. In this article, the structure and spatial structure of the synthesized compounds is established using modern physicochemical and spectroscopic (¹H NMR, 2D COZY NMR, NOESY, mass-spectrometry and X-ray structural analysis) research methods.

Keywords: sesquiterpene γ -lactone; eudesmanolide; α -santonin; base; keto-eudesmane ether; stereoselectivity; electrophilic rearrangements; intramolecular transformations.

(2022) Chem Bull Kaz Nat Univ 1:44-49



УДК 547.314

CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

http://bulletin.chemistry.kz/



https://doi.org/10.15328/cb1251

Стереоконтролируемые внутримолекулярные превращения (-)-α сантонина

А.Н. Искандеров¹, П. Войтишек², С.К. Жокижанова³, А.А. Джаденова¹, Н. Мерхатулы^{1*}

¹Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, ул. Университетская 28, Караганда 100024, Казахстан ²Карлов университет, Ovocný trh 5, 116 36 Прага 1, Чешская Республика ³Агротехнический университет им. С. Сейфуллина, пр. Женис 62, Нур-Султан 010000, Казахстан *E-mail: *dr.amantay@ya.ru*

1. Введение

Химические трансформации растительных метаболитов, в частности эвдесмановых сесквитерпеновых ү-лактонов (эвдесманолидов), приводящие к новым биологически активным производным, стали важным направлением в органической и медицинской химии [1-4].

В связи с этим, несомненный интерес представляет изучение стереоконтролируемых внутримолекулярных превращений эвдесманолида (-)-α сантонина.

α-Сантонин (1) является бесцветным кристаллическим веществом состава С₁₅H₁₈O₃ с температурой плавления 171-173°С (из спирта) и удельным вращением $[\alpha]^{20}_{p}$ –178° (с 0,2; метанол). Он выделен из более чем 20 видов полыни (Artemisia L.), является характерным компонентом широко распространенных в Казахстане видов полыни (Art. gracilescens Krasch.et Jlijin., Art. pauciflira Web., Art. fragrans Willd., Art. saissanica Filat., Art. schrenkiana Ledeb., Art. nitrosa Web.ex.Stechm) и коммерчески доступным. По типу углеродного скелета α-сантонин относится к трансэвдесманолидам, где шестичленные циклы основного углеродного скелета сочленены в транс-положении и имеют устойчивую конформацию в форме кресла. Пространственное расположение ангулярной метильной группы при С₁₀ и изопропильной группы лактонного кольца при С, имеют одинаковую β-ориентацию. По характеру сочленения лактонного кольца α-сантонин принадлежит к нелинейным эвдесманолидам с насыщенным транс-үлактонным циклом в 6, 12-положении. α-Сантонин обладает широким спектром биологической активности, в том числе антимикробной, антиоксидантной, противоопухолевой, фунгицидной, рострегулирующей, и мембранотропной активностью [5-10].

2. Эксперимент

ИК спектры регистрировали на спектрометре Avatar -360 (США) в таблетках с КВг. Спектры ¹Н ЯМР регистрировали на приборе Jeol ECA-500 (Япония) (рабочая частота 500.15 МГц), растворитель – CDCl₂. Масс-спектры записывали на приборе Agilent 5975C Inert MSD, соединенный с газовым хроматографом Agilent 7890A (США) (колонка HP-5 5% Phenyl Metyl Siloxan 325 C: 30 м x 250 мкм x 0,25 м; газноситель-гелий, нагрев от 60 до 300°С, режим сканирования значений *m/z* в диапазоне от 5 до 1000 а.е.м.). Рентгеноструктурный анализ проводился на четырехкружном автоматическом дифрактометре Nonius Карра ССD (Германия), (Мо, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор), при температуре 150 К. Удельное вращение определяли на цифровом поляриметре МСР-100 (Австрия), температуру плавления – на приборе М-560 (Швейцария). Для тонкослойной хроматографии использовали пластинки Sorbfil ПТСХ-АФ-УФ, элюент – гексан-этилацетат (3:2), проявляли насыщенным раствором КМпО,. Для колоночной хроматографии использовали силикагель марки L 40/60µ компании Merck.

CDCl₃ (99,8%), ДМФА (99,5%), трет-бутиловый спирт (99,5%) и α-сантонин (99,7%) компании Aldrich использовали без дополнительной очистки.

2.1 Синтез эвдесмановых эфиров (4) и (5)

К раствору *трет*-бутилата натрия в ДМФА (приготовленному из 0,03 г металлического натрия и 1 мл трет-бутанола и 1,5 мл ДМФА) в атмосфере аргона при комнатной температуре добавляли 0,2 г (0,8 ммоль) сантонин (1). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 7 мин, затем прибавляли

© 2022 Authors

This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

0,15 мл MeOH или EtOH и выдерживали еще в течение 40 мин. Затем спирт отгоняли в вакууме, остаток растворяли в этилацетате, промывали водой (3 х 10 мл), сушили MgSO₄. Растворитель выпаривали в вакууме, остаток (0,3 г) очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: гексан-этилацетат, 4:1).

2.1.1 Метил 2-[(2S ,4aR, 8R, 8aR) - 1,7-диоксо-1,2,3,4,4a,7,8,8a — октагидронафталин — 2 -ил] пропаноат(метил-10в(CH₃),5в(H), 4в(CH₃)-6-кетоэвдесмановый эфир) (4)

Выход 0,39 г (70%). Бесцветное маслообразное вещество, R_{f} 0,67 (гексан – этилацетат, 3:2), [α]_p²⁰-106° (c 0,05; CHCl₃). ИК спектр (v, см⁻¹): 1730 (C=O), 1710 (C=O), 1630 (C=C). Спектр ЯМР ¹Н (500,15 МГц, CDCl₃, δ , м.д., Ј/Гц): 5,94 (1H, д, J=10.0, H-1), 6,58 (1H, д, J=10,0, H-2), 1,26 (3H, д, J=6,0, CH₃-13), 1,06 (3H, с, CH₃-14), 1,05 (3H, д, J=6,6, CH₃-15), 4,10 (3H, с, CH₃-16). Масс-спектр, m/z (I_{oru} , %): 278 (M⁺,40,4).

2.1.2 Этил 2-[(2S, 4aR, 8R, 8aR) -1,7-диоксо-1,2,3,4,4a,7,8,8a—октагидронафталин — 2 -ил]пропаноат (этил-10в(CH₃),5в(H), 4в(CH₃)-6-кето-эвдесмановый эфир) (5)

Выход 0,44 г (76%). Бесцветные кристаллы, т.п. 94-96°С, R_f 0,65 (гексан – этилацетат, 3:2), [α]_D¹⁸-90° (c 0,05; CHCI₃). ИК спектр (v, см⁻¹): 1732 (C=O), 1710 (C=O), 1630 (C=C). Спектр ЯМР ¹H (500,15 МГц, CDCI₃, δ , м.д., J/Гц): 5,94 (1H, д, J=10,0, H-1), 6,58 (1H, д, J=10.0, H-2), 1,18 (3H, д, J =7,1, CH₃-13), 1,06 (3H, c, CH₃-14), 1,05 (3H, д, J=6,6, CH₃-15), 4,20 (2H, м, H-16', H-16*), 1,27 (3H, т, J=7,2,CH₃-17). Масс-спектр, m/z (I_{OTH} %): 292 (M⁺, 41).

2.2 Синтез 4α(Et)-3-кето-эвдесм-1(2),5(6)-диен-6,12олида (7)

К раствору *трет*-бутилата натрия в ДМФА (приготовленному из 0,06 г металлического натрия и 1,5 мл трет-бутанола и 2 мл ДМФА) в атмосфере аргона при комнатной температуре добавляли 0,4 г (1,6 ммоль) сантонина (1). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 5-7 мин, затем прибавляли 0,12 мл (1,62 ммоль) EtBr, выдерживали еще в течение 50 мин. Затем спирт отгоняли в вакууме, остаток растворяли в этилацетате, промывали водой (3 х 10 мл), сушили MgSO₄. Растворитель выпаривали в вакууме, остаток (0,46 г) очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: гексан-этилацетат, 4:1).

Выход 0,22 г (50%), бесцветные кристаллы, т.пл. 105-106°С, R_f 0,60 (гексан-этилацетат, 3:2), $[\alpha]_D^{20}$ -43°(*c* 0,003; CHCl₃). ИК спектр (v, см⁻¹): 1710 (С=О), 1778 (С=О), 1635 (С=С). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃, δ , м.д, J/Гц): 6,08 (1H, д, J=9,8, H-1), 6,58 (1H, д, J=9,8, H-2), 1,42 (3H, с, CH₃-4), 1,06 (3H, с, CH₃-10), 1,15 (3H, д, J=6,87,CH₃-11), 1,53 (2H, к, J=5,5, J=7,52, CH₂-16), 0,65 (3H, т, J=7,52, CH₃-17). Масс-спектр, *m/z* ($I_{\text{отн}}$ %): 274 (М⁺, 45,2).

3. Результаты и обсуждение

Вэтой статье мы сообщаем о результатах исследования внутримолекулярных превращений (-)-α-сантонина (1) в основании Me₃CONa-ДМФА.

Так, реакция эвдесманолида (1) с основанием Ме₃CONa-ДМФА и последующее взаимодействие с метанолом и этанолом стереоселективно приводят к образованию новых *цис*-конденсированных 10β(CH₃), 5β(H), 4β(CH₃) - 6-кето-эвдесмановых метиловых (4) и этиловых (5) эфиров, с выходами 80 и 82 % соответственно (рисунок 1).

Как видно из схемы (рисунок 1), в условиях реакции α-сантонина (1) первоначальная стадия образования аниона (2) инициирует последующие стадии стереоконтролируемых внутримолекулярных электрофильных перегруппировок с образованием енолятиона (3), который в дальнейшем подвергается нуклеофильной атаке спиртом, приводя в результате к цисконденсированным эвдесмановым эфирам (4) и (5).

В дальнейшем, мы изучили реакцию алкилирования (-)-α-сантонина (1) в условиях енолизации в основании. Так,



Рисунок 1 – Синтез цис-конденсированных - 6-кето-эвдесмановых эфиров (4) и (5)

Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2022. – №1

реакция эвдесманолида (1) с основанием $Me_{3}CONa-ДM\PhiA$ и последующее взаимодействие с бромэтаном стереоселективно приводит к новому C_{4} -алкилированному производному сантонина, т.е. к 4 α (Et)-3-кето-транс-эвдесм-1(2),5(6)-диен-6,12-олиду (7), с выходом 60% (рисунок 2). Спектр ¹Н ЯМР представлен на рисунке 3.



1 – аллильный сдвиг, 2 – енолизация



Пространственная структура эвдесманолида (7) определена методом рентгеноструктурного анализа. Общий вид представлен на рисунке 4. Как видно из рисунка, в строении молекулы (7) циклы являются *транс*сочлененными (С H_3 -10, β -ориентирована), этильная группа при С-4 имеет α -конфигурацию. Конфигурация шестичленных циклов характеризуется как искаженное кресло-кресло.

Учитывая строение и стереохимию полученного С₄-αэтил-эвдесманолида (7) его образование можно представить схемой, как показано на рисунке 2. Вероятно, в условиях реакции соединения (1) первоначальная стадия образования аниона (2) инициирует последующие стадии внутримолекулярных электрофильных перегруппировок с образованием енолят – иона (6), который в дальнейшем стереоселективно взаимодействует с бромэтаном, приводя в результате к С4-α-этил-эвдесманолиду (7) с двойной связью при С₅-С₆.

Таким образом, в условиях реакции первоначальная стадия образования карбаниона сантонина (1) инициирует последующие стадии внутримолекулярных электрофильных перегруппировок с образованием енолят – иона, который в дальнейшем стереоселективно



Рисунок 3 – Спектр 1Н ЯМР С, -α-этил-эвдесманолида (7)

ISSN 1563-0331 eISSN 2312-7554



Рисунок 4 — Пространственная структура С₄-α-этилэвдесманолида (7)

взаимодействует с нуклеофильными и электрофильными реагентами, приводя в результате к новым и практически значимым эвдесмановым соединениям (4), (5) и (7).

4. Заключение

Изучены стереоконтролируемые внутримолекулярные превращения (-)-α сантонина в присутствии эквимолярного количества сильного основания Me₃CONaΔΜΦΑ. Установлено. что в условиях реакции первоначальная стадия образования карбаниона инициирует последующие стадии внутримолекулярных электрофильных перегруппировок с образованием енолят иона, который в дальнейшем стереоселективно взаимодействуют с метиловым и этиловым спиртами, а также бромистым этилом, приводя в результате к цисконденсированным 6-кето-эвдесмановым эфирам и С,-αэтилированному сантонину. Показано, что синтез С₄-αэтил-сантонина может служить подтверждением предполагаемого механизма образования практически ценных 6-кето-эвдесмановых эфиров. Строение и пространственная структура синтезированных соединений установлено методами ¹Н ЯМР, 2D ЯМР (COSY, NOESY), массспектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

Благодарности

Спектральные исследования (спектры ЯМР и ИКспектры) выполнены с использованием оборудования Международного научно-производственного холдинга «Фитохимия» (г. Караганда, Казахстан), рентгеноструктурный анализ выполнен с применением оборудования Карлова Университета (г. Прага, Чехия).

Литература

1 Merkhatuly N., Zhokizhanova S.K., Balmagambetova L.T., Adekenov S.M. Oximation of α-santonin // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2007. – Vol.43, Is.1. – P.150-151.

2 Merkhatuly N., Abeuova S.B., Iskanderov A.N., Omarova A.T., Toktarova L.N. Stereoselective transformations of (-)- α -santonin in the course of alkaline transesterification // Russian Journal of Organic Chemistry. -2015. - Vol.51, Is.1. - P.1664-1665.

3 Barrero A.F., Rosales A., Cuerva J.M., Oltra J.E. Unified synthesis of eudesmanolides, combining biomimetic strategies with homogeneous catalysis and free-radical chemistry // Organic Letters. – 2003. – Vol.5, Is.11. – P.1935-1938.

Seaman F.C. Sesquiterpene lactones as taxonomic characters in the Asteraceae // The Botanical Review. – 1982. – V.48, Is.2.
 P.121-595.

5 Wang J., Su S., Zhang S., ZhaiS., Sheng R., Wu W., Guo R. Structure-activity relationship and synthetic methodologies of α -santonin derivatives with diverse bioactivities: A mini-review // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2019. – Vol.175. – P.215-233.

6 Li Sh., Ding J., Li Sh. Three eudesmanolide δ-lactones of Wedelia trilobata // Phytochemistry Letters. – 2018. – Vol. 24. – P.102-104.

7 Romanucci V., Fabio G., Marino C., Davinelli S., Scapagnini G., Zarrelli A. Evaluation of new strategies to reduce the total content of α -solanine and α -chaconine in potatoes // Phytochemistry Letters. – 2018. – Vol.23. – P.116-119.

8 Sun L., Wang Zh., Wang Y., Xu J., He X. Anti-proliferative and anti-neuroinflammatory eudesmanolides fromWedelia (Sphagneticola trilobata (L.) Pruski) // Fitoterapia. – 2020. – Vol.142. – P.104-452.

9 Sakipova Z., Giorno T., Bekezhanova T., Wong N., Shukirbekova A., Fernandes P., Boylan F. Pharmacological evaluation of Artemisia cina crude CO2 subcritical extract after the removal of santonin by means of high speed countercurrent chromatography // Molecules. – 2020. – Vol.25. – P.2728-2733.

10 Liu X., Li H., Wang Sh., Zhang J., Liu D. Sesquiterpene lactones of Aucklandia lappa: Pharmacology pharmacokinetics, toxicity, and structure–activity relationship // Chinese Herbal Medicines. – 2021. – Vol.13. – P.167-176.

References

1 Merkhatuly N, Zhokizhanova SK, Balmagambetova LT, Adekenov SM (2007) Russ J Org Chem 43(1):150-151. https://doi. org/10.1134/S1070428007010204 2 Merkhatuly N, Abeuova SB, Iskanderov AN, Omarova AT, Toktarova LN (2015) Rus J Org Chem 51(1):1664-1665. https://doi. org/10.1134/S1070428015110251

3 Barrero AF, Rosales A, Cuerva JM, Oltra JE (2003) Org Lett 5(11):1935-1938. https://doi.org/10.1021/ol034510k

4 Seaman FC (1982) Botanical Rev 48(2):121-595. https://doi.org/10.1007/bf02919190

5 Wang J, Su S, Zhang S, Zhai S, Sheng R, Wu W, Guo R (2019) Eur J Med Chem 175:215-233. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.04.066

6 Li Sh, Ding J, Li Sh (2018) Phytochem Lett 24:102-104. https://doi.org/10.1016/j.phytol.2017.11.022

7 Romanucci V, Fabio G, Marino C, Davinelli S, Scapagnini G, Zarrelli A. (2018) Phytochem Lett 23:116-119. https://doi. org/10.1016/j.phytol.2017.11.024

8 Sun L, Wang Zh, Wang Y, Xu J, He X (2020) Fitoterapia 142:104-452. https://doi.org/10.1016/j.fitote.2019.104452

9 Sakipova Z, Giorno T, Bekezhanova T, Wong N, Shukirbekova A, Fernandes P, Boylan F (2020) Molecules 25:2728-2733. https:// doi.org/10.3390/molecules25122728

10 Liu X, Li H, Wang Sh, Zhang J, Liu D (2021) Chinese Herb Medicines 13:167-176. https://doi.org/10.1016/j.chmed.2020.11.005

МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

N.V. Khan
Synthesis of the S/AgBr nano/micropowder in DMSO-water system
М.Б. Умерзакова, Р.Б. Сариева, А.А. Еспенбетов, Ж.Н. Кайнарбаева
Композиция на основе алициклического сополиимида и полиэтилентерефталата
М.М. Мамбетова, Г.Е. Ергазиева, К. Досумов
Гермоконверсия этанола на оксидах Al ₂ O ₃ и SiO ₂ 22-29
Г.К. Мамытбеков, Ж.И. Бексултанов, В.И. Банных
Синтез, структура и механические свойства композиционных гидрогелей медицинского назначения
А.Н. Искандеров, П. Войтишек, С.К. Жокижанова, А.А. Джаденова, Н. Мерхатулы
Стереоконтролируемые внутримолекулярные превращения (-)-α сантонина

CONTENTS

.V. Khan
nthesis of the S/AgBr nano/micropowder in DMSO-water system
1.B. Umerzakova, R.B. Sarieva, A.A. Yespenbetov, Zh.N. Kainarbayeva
omposition based on alicyclic copolymide and polyethylene terephthalate12-2
1.M. Mambetova, G.E. Yergaziyeva, K. Dossumov
hermoconversion of ethanol on Al_2O_3 and SiO_2 oxides
.K. Mamytbekov, Zh.I. Bekultanov, V.I. Bannykh
nthesis, structure and mechanical properties of composite hydrogels for medical use
N Iskanderov P Voitishek S.K. Zhokizhanova A.A. Dzhadenova N. Merkhatuly
In Iskanacioy I. Voltsitet, S.A. Zhokizhanova, A.A. Dzinacinova, N. Wetkinataly
α santonin