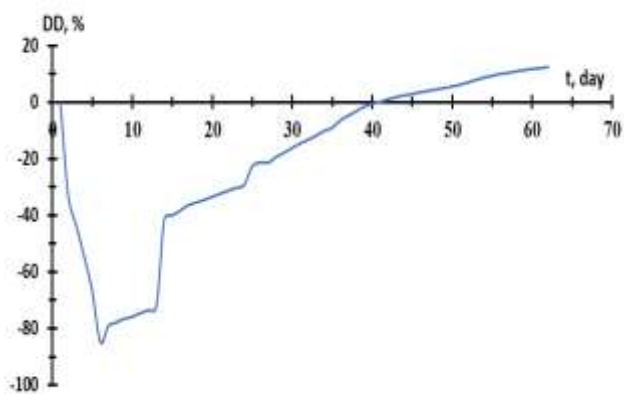


hydrogen peroxide is released in small quantities. The release of hydrogen peroxide prevents the spread of infection and serves as a signal to attract leukocytes [12]. Various concentrations of hydrogen peroxide can be found in the literature to study oxidative degradation in vitro, mimicking in vivo conditions. While the ISO 10993-13 standard implies the use of 3 wt.% (approximately 1 M) H_2O_2 , Cosgriff-Hernandez and colleagues used 20% H_2O_2 with 0,1 M $CoCl_2$, Sun and colleagues used 5 mM H_2O_2 with 50 mM $CuSO_4$ [13]. In this work, the degradation degree of gels based on PETriA-EDODET was studied in 3% hydrogen peroxide solution. Based on the data obtained, a graph of the dependence of the degradation degree of gels on the residence time in solutions was plotted, which is shown on Figure 6. This figure shows that the degradation of the sample with a composition of 2:1 mol/mol occurs after 40 days and the stage of swelling precedes the degradation of the gel. In the first week, the gel swells rapidly, that can be noticed by a significant increase in its mass, then it decreases and the degree of degradation increases, respectively, this behavior correlates with the research data [13], where the degradability of gels based on pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate) and tri-/tetraacrylates synthesized by thiol-ene "click" reaction was studied. The degree of degradation of gels based on PETriA-EDODET by day 60 amounted $\sim 12\%$. Polymers with hydrolyzable bonds generally undergo slow degradation from several weeks to a year [14].



[PETriA:EDODET] = [2:1] mol/mol

Figure 6 - Dependence of the degree of degradation of PETriA-EDODET gels on time in a 3% solution of hydrogen peroxide

Conclusions

In this work, gels based on the monomers pentaerythritol triacrylate (PETriA) and 2,2'-(ethylenedioxy) diethanethiol (EDODET) in various ratios and in the presence of a solvent dimethylformamide (DMF) were synthesized by the thiol-ene "click" polymerization method. The properties of the obtained gels were investigated by various physicochemical methods. The results of IR spectroscopy confirmed the presence of $-C=O$ ($1745-1725\text{ cm}^{-1}$), $-C-O-C-$ ($1180-1140\text{ cm}^{-1}$) groups in the composition of the obtained gels. Bands in the region $1640-1630\text{ cm}^{-1}$ for compositions 2:1 mol/mol and 1:1 mol/mol established the presence of unreacted $C=C$ bonds, conjugated with $C=O$, whereas for 1:2 mol/mol composition with a predominance of the thiol component, there are no characteristic peaks in this region. Obtained results of Raman spectroscopy correlate well with IR spectroscopy results and confirm them. Raman spectra also show $C-S$, $S-S$ and $-SH$ characteristic bands that are difficult to identify by IR spectroscopy. It was found that IMM composition affects physicochemical properties of the synthesized gels. Analysis of mechanical properties showed that gels with an excess of PETriA exhibit more elastic properties, while an excess of EDODET leads to the formation of networks with a higher crosslinking density.

The ability of the obtained PETriA-EDODET gels to biodegradation in 3% hydrogen peroxide solution was investigated. It was found that the polymer network degrades by 12% within 60 days. This property of the obtained gels can find application in medicine as a targeted drug delivery system with their prolonged release.

Conflict of interests

On behalf of all authors, the author declares that there is no conflict of interest.

Acknowledgment

The research was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan under the project AP08052780.

Cite this article as: Shulen RA, Kazybayeva DS. Synthesis and characterization of new biodegradable gels based on 2,2'-(ethylenedioxy) diethanethiol and pentaerythritol triacrylate. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources*. 2022;320(1):25-31. <https://doi.org/10.31643/2022/6445.03>

2,2'- (этилендиокси) диэтантриол мен пентаэритритол триакрилат негізінде биологиялық деградацияға ұшырайтын жаңа гельдердің синтезі мен сипаттамасы

Шулен Р.А., Казыбаева Д.С.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

<p>Мақала келді: 06 қыркүйек, 2021 Сараптамадан өтті: 15 қазан, 2021 Қабылданды: 30 қараша, 2021</p>	<p>ТҮЙІНДЕМЕ</p> <p>Жұмыс тиол-ен «клик» полимеризациясы арқылы пентаэритритол триакрилат (ПЭТриа) және 2,2'- (этилендиокси) диэтантриол (ЕДОДЭТ) мономерлері негізінде гельдерді синтездеуге және оларды сипаттауға арналған. Алынған гельдердің қасиеттері ИҚ-, Раман спектроскопиясы, механикалық талдау арқылы зерттелді. Алынған торларға золь-гельдік талдау жүргізілді және деградацияға қабілеттілігі зерттелді. ИҚ-спектроскопиясының нәтижелері алынған гельдердің құрамында -C=O және -C-O-C- топтарының болатындығын растады. C=O-мен түйскен реакцияға түспеген C=C байланыстары, сондай-ақ тиол топтары бастапқы мономер қоспасының (БМҚ) құрамына байланысты өзгереді. Раман спектроскопиясының нәтижелері ИҚ деректерімен жақсы корреляцияланады. Раман спектрлері сонымен қатар ИҚ спектроскопиясымен анықтау қиын C-S, S-S және SH-тән жолақтарды көрсетеді. БМҚ құрамы синтезделген гельдердің физикалық-химиялық қасиеттеріне әсер ететіні анықталды. Алынған полимерлердің гельдік фракциясының ең жоғары шығымы БМҚ эквиволярлық құрамы бар үлгілерде табылды. Механикалық қасиеттерді талдау көрсеткендей, ПЭТриа мөлшері артық гельдер серпімді қасиеттерге ие, ал ЕДОДЭТ-тің артық болуы өзара тығыздығы жоғары торлардың пайда болуына әкеледі. Алынған ПЭТриа-ЕДОДЭТ гельдерінің сүтегі асқын тотығының 3% ерітіндісінде ыдырау қабілетін зерттеу полимерлік желінің 60 күн ішінде 12% ыдырайтынын көрсетті. Алынған гельдердің бұл қасиеті дәрі-дәрмектердің таргетті (мақсатты) жеткізу жүйелерін құруда қолдануға болады.</p> <p>Түйін сөздер: (2,2'- (этилендиокси) диэтантриол, пентаэритритол триакрилат, гель, биодеградация, тиол-ен «клик» полимерленуі).</p>
<p>Шулен Руслан Арыстанұлы</p>	<p>Авторлар туралы ақпарат: Магистр, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан. ORCID ID: 0000-0001-6822-3057. Email: shulen_ruslan@mail.ru</p>
<p>Казыбаева Диара Сериковна</p>	<p>Магистр, PhD докторант, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан. ORCID ID: 0000-0002-2935-6815. Email: diara_92@mail.ru</p>

Синтез и характеристика новых биодеградируемых гелей на основе 2,2'- (этилендиокси) диэтантриола и пентаэритритол триакрилата

Шулен Р.А., Казыбаева Д.С.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

<p>Поступила: 06 сентября 2021 Рецензирование: 15 октября 2021 Принята в печать: 30 ноября 2021</p>	<p>АННОТАЦИЯ</p> <p>Работа посвящена синтезу и характеристике гелей на основе мономеров пентаэритритол триакрилат (ПЭТриа) и 2,2'- (этилендиокси) диэтантриол (ЭДОДЭТ) методом тиол-ен «клик» полимеризации. Свойства полученных гелей были исследованы методами ИК-, Раман спектроскопии, механическим анализом. Были проведены золь-гель анализ полученных сеток и исследована способность к деградации. Результаты ИК-спектроскопии подтвердили наличие -C=O и -C-O-C- групп в составе полученных гелей. Наличие непрореагировавших C=C связей, сопряженных с C=O, а также тиольных групп варьируется в зависимости от состава исходной мономерной смеси. Результаты Раман-спектроскопии хорошо коррелируют с данными ИК-анализа. Раман-спектры также показывают C-S, S-S и SH- характеристические полосы, которые тяжело идентифицируются методом ИК-спектроскопии. Установлено, что состав исходной мономерной смеси (ИМС) влияет на физико-химические свойства синтезированных гелей. Наибольший выход гель фракции полученных полимеров обнаружен у образцов с эквиволярным составом ИМС. Анализ механических свойств показал, что гели с избытком ПЭТриа проявляют более эластичные свойства, а избыток ЭДОДЭТ приводит к образованию сеток с большей плотностью сшивания. Исследование способности полученных гелей ПЭТриа-ЭДОДЭТ к деградации в 3% растворе перекиси водорода показало, что полимерная сетка деградирует на 12% в течении 60 суток. Данное свойство полученных гелей может</p>
---	---

найти применение при создании систем таргетной доставки лекарственных средств, с их пролонгированным высвобождением.

Ключевые слова: (2,2'-(этилендиокси) диэтантол, пентаэритритол триаакрилат, гель, биодеградация, тиол-ен «клик» полимеризация).

Шулен Руслан Арыстанулы	Информация об авторах: Магистр, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан. ORCID ID: 0000-0001-6822-3057. Email: shulen_ruslan@mail.ru
Казыбаева Диара Сериковна	Магистр, PhD докторант, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан. ORCID ID: 0000-0002-2935-6815. Email: diara_92@mail.ru

Reference

- [1] Lowe AB. Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis. *Polym. Chem.* 2010;1(1):17–36. <https://doi.org/10.1039/B9PY00216B>
- [2] Machado TO, Sayer C, Araujo PHH. Thiol-ene polymerisation: A promising technique to obtain novel biomaterials. *Eur. Polym. J.* 2017;86:200–215. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.02.025>
- [3] Carlborg CF. et al. Beyond PDMS: off-stoichiometry thiol-ene (OSTE) based soft lithography for rapid prototyping of microfluidic devices. *Lab Chip.* 2011;11(18):3136. <https://doi.org/10.1039/C1LC20388F>
- [4] Bernkop-Schnürch A, Greimel A. Thiomers: The next generation of mucoadhesive polymers. *Am. J. Drug Deliv.* 2005;3:141–154. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2005.07.002>
- [5] Kloxin AM. Thiol-ene click hydrogels for therapeutic delivery. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2016;2(2):165–179. <https://doi.org/10.1021/acsbomaterials.5b00420>
- [6] Hoyle CE, Bowman CN. Thiol-ene click chemistry. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2010;49(9):1540–1573. <https://doi.org/10.1002/anie.200903924>
- [7] Summonte S. et al. Thiolated polymeric hydrogels for biomedical application: Cross-linking mechanisms. *J. Control. Release.* 2021;330:470–482. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.12.037>
- [8] Lüchow M, Fortuin L, Malkoch M. Modular, synthetic, thiol-ene mediated hydrogel networks as potential scaffolds for 3D cell cultures and tissue regeneration. *J. Polym. Sci.* 2020;58(22):3153–3164. <https://doi.org/10.1002/pol.20200530>
- [9] Tamariz E, Rios-ramírez A. Biodegradation of medical purpose polymeric materials and their impact on biocompatibility. *IntechOpen*; 2013. Chapter 1, Biodegradation - Life of Science, pp. 3–30. <https://doi.org/10.5772/56220>
- [10] Kamath KR, Park K. Biodegradable hydrogels in drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews.* 1993;11:59–84. [https://doi.org/10.1016/0169-409X\(93\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0169-409X(93)90027-2)
- [11] Kazitsyna LA, Kupletskaya NB. *Primenenie UF-, IR-, YaMR- i mass-spektroskopii v organicheskoy khimii (Application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry)*. Moscow: Izdatelstvo Moskovskogo Universiteta. 1979, 237. (in Russian)
- [12] Wittman C, Chockley P, Singh SK, Pase L, Lieschke GJ, Grabher C. Hydrogen peroxide in inflammation: messenger, guide, and assassin. *Advances in Hematology.* 2012;2012:1–6. <https://doi.org/10.1155/2012/541471>
- [13] Ulbricht U, Jordan R, Luxenhofer R. On the biodegradability of polyethylene glycol, polypeptoids and poly(2-oxazoline)s. *Biomaterials.* 2014;35(17):4848–4861. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.02.029>
- [14] Nair LS, Laurencin CT. Biodegradable polymers as biomaterials. *Prog. Polym. Sci.* 2007;32:762–798. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017>