

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ СИСТЕМЫ
ВОДОРАСТВОРИМАЯ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА – КОЛЛАГЕН**

Яркулов Ахрор Юлдашевич

*преподаватель кафедры физической и коллоидной химии Национального
университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
100174, Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок
E-mail: yaaxror@rambler.ru*

Умаров Бахром Сманович

*старший преподаватель кафедры физической и коллоидной химии
Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
100174, Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок*

Маулянов Салихжан Алимжанович

*доцент кафедры химии природных соединений Национального университета
Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
100174, Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок*

Кадиров Тулкин Жумаевич

*проректор, д-р техн. наук, профессор Ташкентского филиала
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова,
100060, Узбекистан, г. Ташкент, Амир Темур шоҳ кўчаси, 22*

Акбаров Хамдам Икромович

*д-р хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии
Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
100174, Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок*

**THERMODYNAMICAL COMPABILITY
OF SYSTEM WATERSOLUBLE ACETYLCCELLULOSE – COLLAGEN**

Akhror Yarkulov

*Lecturer of the Physical and colloid chemistry Chair
of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok*

Bakhrom Umarov

*Senior lecturer of the Physical and colloid chemistry Chair
of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok*

Salikxjan Mavlyanov

*Associate Professor, Chemistry of Natural Compounds Chair
of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok*

Tulkin Kadirov

*Vice-Rector, Doctor of Technical Sciences, Professor of Tashkent branch
of M.V. Lomonosov Moscow State University
100060, Uzbekistan, Tashkent, Amir Temur Street head, 22*

Khamdam Akbarov

*Doctor of Chemical sciences, professor, Physical and colloid chemistry Chair
of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok*

АННОТАЦИЯ

На основании изотерм сорбции проведен анализ состояния воды в композиции водорастворимая ацетилцеллюлоза – коллаген по различным моделям сорбции: кластерная модель Цимма-Ландберга, модель Де Бура-Цвикера. Рассчитаны термодинамические параметры взаимодействия полимер-полимер-растворитель и полимер-полимер по теории взаиморастворимости Флори-Скотта и по методу Тагер. Показано, что для систем ВРАЦ-коллаген – вода наблюдаются отрицательных значения средней свободной энергии смешения полимер-полимер Δg_x и система является совместимой во всем диапазоне составов. Такой вывод подтвержден расчетами параметра взаимодействия полимер-полимер-растворитель χ_{12s} по теории взаиморастворимости Флори-Скотта.

ABSTRACT

On the base of sorption isotherms the analysis of water state in composition water-soluble acetylcellulose (WSAC)-collagen at using of different models of sorption: cluster model of Zimm–Landberg, model De Bur Zwiker has been carried

out. Thermodynamical parameters of interaction polymer-polymer-solvent and polymer-polymer by theory of inter-solubility Flory-Scott and by method of Tager have been carried out. It was shown that for systems WSAC-collagen-water the negative values of the middle free energy of mixing polymer-polymer (Δg_x) were observed and that this system is compatible in all diapasons of compositions. Such conclusion was proved by calculations of parameter of interaction in system polymer-polymer-solvent χ_{12s} according to theory inter-solubility of Flory-Scott.

Ключевые слова: водорастворимая ацетилцеллюлоза, коллаген, сорбция, изотерма, кластерообразование, метод Тагера, теория взаиморастворимости Флори-Скотта.

Keywords: water-soluble acetylcellulose, collagen, sorbtion, isotherma, clasterformation, method of Tager, theory inter-solubility of Flory-Scott.

Одним из направлений модификации свойств классических материалов является использование тонкопленочных технологий, включающих в себя управляемое формирование, прогнозирование структуры и свойств пленочных материалов. Особый интерес вызывают полимерные материалы, в частности пленко- и мембранообразующие водорастворимые производные целлюлозы.

Так, на основе водорастворимой ацетилцеллюлозы (ВРАЦ) были синтезированы противовирусные средства, обладающие широким спектром действия. Таким образом, ВРАЦ можно использовать как полимерную основу для пролонгации действия лекарственных препаратов.

Высокомолекулярные соединения, как эффективные модификаторы физиологически активных веществ, изменяют специфичные их действия, повышают устойчивость к денатурирующим агентам и обеспечивают возможность сочетания в одном препарате свойств различных физиологически активных веществ. Практическое применение композиций ВРАЦ и белков весьма перспективно благодаря сочетанию в них полимера, как физиологически активного, так и обладающего хорошими пленкообразующими свойствами [3].

При получении композиционных материалов на основе разных по химической природе полимеров возникает вопрос о термодинамической совместимости системы. Известно, что термин «совместимость» по отношению к полимерной композиции подразумевает образование термодинамической устойчивой системы полимер-полимер [4].

Изотермы сорбции паров воды образцами ВРАЦ, коллагена и их смесями различного состава имеют S-образный вид с выпуклыми относительно оси давлений начальными участками, характерными для стеклообразных полимеров, неограниченно смешивающихся с растворителем. Начальный участок отвечает такому состоянию системы полимер-вода, когда происходят одновременно процессы физической адсорбции воды в неплотностях упаковки полимера и набухание последнего.

По расположению кривых изотерм сорбции можно сделать предположение относительно взаимодействий разнородных макромолекул, но они дают качественную картину взаимодействия.

Наибольшую сорбцию имеет система ВРАЦ-коллаген при соотношении компонентов 1:3, т. е. данная композиция лучше взаимодействует с растворителем. Для образцов ВРАЦ-коллаген при соотношениях компонентов 1:1; 3:1 средних относительных давлениях наблюдается ухудшение сорбционной способности по сравнению с исходными полимерами. В данном случае превалируют взаимодействия полимер-полимер над взаимодействиями полимер-растворитель, т. е. наблюдается явление совместимости макромолекул различной химической природы.

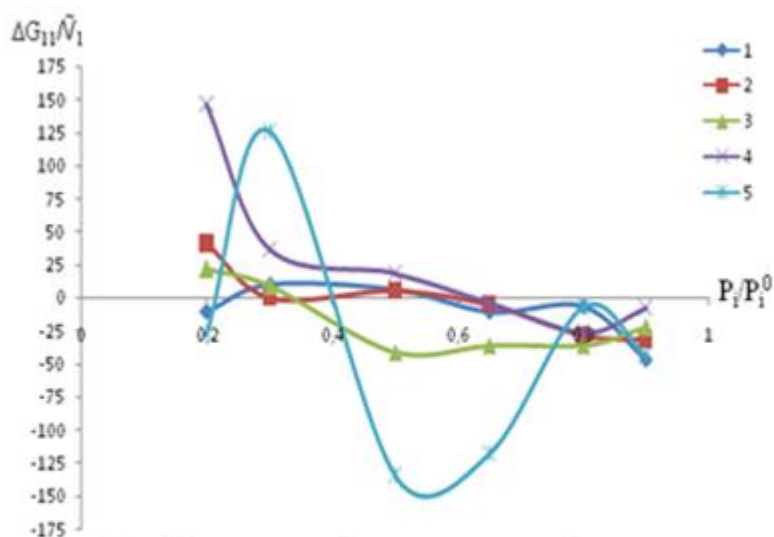


Рис.1. Зависимость функции кластерообразования от активности паров воды: 1. ВРАЦ; 2. Коллаген; 3. ВРАЦ-Коллаген 1:1; 4. ВРАЦ-Коллаген 1:3; 5. ВРАЦ-Коллаген 3:1.

Ценную информацию [2] о механизме сорбции воды дает анализ эксперимента в рамках теории Цимма-Ландберга, которая позволяет оценить тенденцию к образованию кластеров молекул воды в процессе поглощения её полимером. На рис. 1 представлены результаты расчета интеграла кластерообразования $\Delta G_{II}/V_I$ в зависимости от объемной доли сорбата. В соответствие с теорией при $\Delta G_{II}/V_I \geq -1$ молекулы воды агрегированы в кластеры. Как видно из рис. 1, для систем ВРАЦ, коллаген, ВРАЦ-коллаген при соотношении компонентов 1:3 значения функции кластерообразования переходят в положительную область при активности паров воды $P_i/P_i^0 = 0,2-0,6$, что указывает на начало образования кластеров в области $P_i/P_i^0 = 0,2$.

Для систем ВРАЦ-коллаген–вода при соотношениях компонентов 1:1 и 3:1 при средних относительных давлениях паров воды наблюдаются отрицательные значения функции кластерообразования, свидетельствующие о хорошем взаимодействии молекул воды с макромолекулами (рис. 1).

Результаты исследований свидетельствуют о том, что для изученных образцов кластеризация отмечается лишь в области средней активности паров воды, что согласуется с данными литературы по кластерообразованию гидрофильных полярных полимеров. Кластерообразование в области низких

относительных давлений, видимо, связано с образованием водородных связей полимер-вода и вода-вода.

Адсорбционная теория Де Бура и Цвикера [1], разработанная для описания процессов взаимодействия полярных сорбатов с полярными сорбентами, может быть использована в случае системы ВРАЦ-коллаген-вода. Оно применимо к процессам связывания воды как по адсорбционным, так и по абсорбционным механизмам.

Результаты экспериментальной проверки уравнения Де Бура и Цвикера приведены на рис. 2. Линеаризация изотермы сорбции паров воды позволяет определить величину «истинной» сорбции, не осложненной капиллярной конденсацией и кластеризацией воды. Из рисунков видно, что в области относительного давления $P_i/P_i^0 < 0,75$ для системы ВРАЦ-коллаген-вода изотермы являются линейными. Для системы ВРАЦ и ВРАЦ-коллаген при соотношении компонентов 1:1 происходит линеаризация, и изотерма является практически линейной во всей области относительных давлений. В соответствии с представлениями теории Де Бура и Цвикера это означает, что в указанном диапазоне активностей в ВРАЦ и ВРАЦ-коллаген 1:1 нет «свободной» воды, она вся сорбирована на активных группах полимера. Для этих образцов значения параметров Цимма-Ландберга отрицательны, и кластерообразование не наблюдается во всей области относительных давлений.

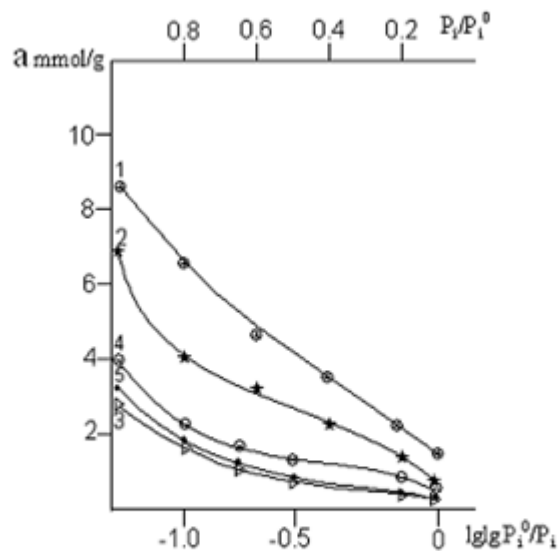


Рис.2. Изотермы сорбции паров воды для системы полимер-вода в координатах уравнение Де Бура-Цвикера: 1. ВРАЦ; 2. Коллаген; 3. ВРАЦ-коллаген 1:1; 4. ВРАЦ-коллаген 1:3; 5. ВРАЦ-коллаген 3:1

Методом Тагер [4] были рассчитаны значения средней свободной энергии смешения полимер-полимер Δg_x . Значения Δg_x для всех составов смесей ВРАЦ-коллаген отрицательны, что свидетельствует о термодинамической устойчивости системы (рис. 3).

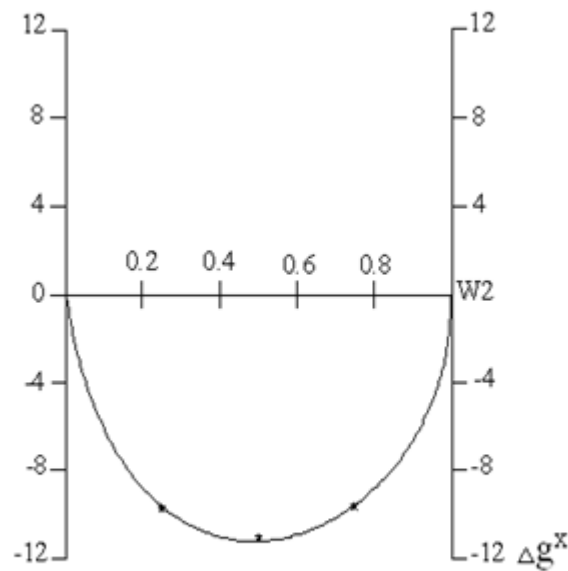


Рис.3. Зависимость средней свободной энергии смешения полимер-полимер от состава ВРАЦ-Коллаген

Выводы, сделанные на основе расчетов Δg_x от состава смеси ВРАЦ-коллаген, подтверждаются результатами расчетов параметра взаимодействия

полимер-полимер-растворитель по теории смешения Флори-Скотта, разработанной на основе теории Флори-Хаггинса.

Для оценки термодинамического сродства двух полимеров на основании изотерм сорбции по уравнению Флори-Скотта рассчитывали параметр взаимодействия (χ_{12s}). Известно, что положительное значение (χ_{12s}) характеризует несовместимость полимеров [5].

Зависимость параметра χ_{12s} от состава смеси приведена на рис. 4, откуда видно, что во всем изученном интервале составов параметр χ_{12s} принимает отрицательные значения, что является подтверждением совместимости компонентов и однородности системы ВРАЦ-коллаген.

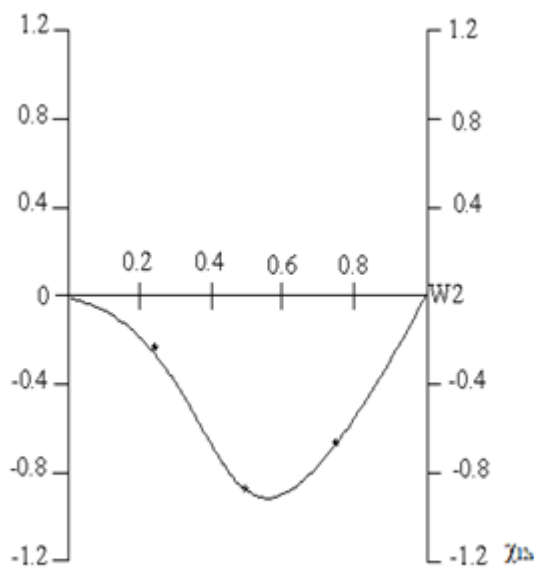


Рис.4. Зависимость параметра взаимодействия полимер-полимер-растворитель от содержания смеси в системе ВРАЦ-Коллаген

Анализ литературных данных показывает, что изучение сорбции находится на пороге нового этапа развития, который можно охарактеризовать как этап визуализации молекул. Имеются основания ожидать, что на этом этапе будет преодолен разрыв между макроскопическим и молекулярным описаниями сорбции. К началу данного этапа созданы условия для экспериментального изучения всех элементарных процессов, протекающих на поверхности и в объеме сорбирующих тел. Эти возможности пока не использованы настолько полно, чтобы создать теорию сорбции, способную

описать всю совокупность ее элементарных процессов. Поэтому количественный прогноз поведения сорбентов в широком интервале условий сорбции пока невозможен.

На основании проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Исследована сорбционная способность ВРАЦ, коллагена и их смесей различного композиционного состава. Рассчитаны термодинамические параметры взаимодействия в системах ВРАЦ-вода, коллаген-вода, ВРАЦ-коллаген-вода и ВРАЦ-коллаген.

2. Для определенных композиционных составов ВРАЦ-коллаген-вода при средних относительных давлениях паров воды наблюдаются отрицательные значения функции кластерообразования, свидетельствующие о хорошем взаимодействии молекул воды с макромолекулами. Результаты исследований свидетельствуют о том, что для остальных изученных образцов кластеризация отмечается лишь в области низкой активности паров воды, что согласуется с данными литературы по кластерообразованию гидрофильных полярных полимеров. Кластерообразование в области малых относительных давлений, видимо, связано с образованием водородных связей полимер-вода и вода-вода.

3. По изотермам сорбции паров воды, используя различные теоретические подходы, рассчитаны термодинамические параметры совместимости ВРАЦ-коллаген. Расчеты средней свободной энергии смешения полимер-полимер Δg_x показали, что система является совместимой во всем диапазоне составов. Такой вывод подтвержден расчетами параметра взаимодействия полимер-полимер-растворитель χ_{12s} по теории взаиморастворимости Флори-Скотта.

Список литературы:

1. Акбаров Х.И. Теоретический анализ взаимодействия в системе целлюлоза-вода // Вестник НУУЗ. – 2005. – № 4. – С. 3–7.

2. Акбаров Х.И., Умаров Б.С., Яркулов А.Ю. Термодинамика взаимодействия в многокомпонентных полимерных системах // «Зелёная химия» – в интересах устойчивого развития. – Самарканд, 2012. – С. 200–205.
3. Суворова А.И., Сафронов А.П., Мельникова О.Л. Термодинамическая совместимость крахмала и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы // Высокомолек. седин. сер. А. – 2002. – Т. 44. – № 1. – С. 98–103.
4. Тагер А.А., Блинов В.С., Термодинамическая совместимость полимеров // Успехи химии. – 1987. – Вып. 6. – Т. 56. – С. 1004–1023.
5. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Акбаров Х.И. Термодинамическая совместимость натрийкарбоксиметилцеллюлозы и декстрана // Ўзбекистон кимё журнали. – Тошкент, 2013. – № 4. – С. 20–24.