

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ НАТРИЙКАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С БЕЛКАМИ

Х.И. Акбаров, А.Ю. Яркулов, Б.С. Умаров, У.К. Кабулова

Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека

Email: Kh_akbarov@mail.ru

Ключевые слова: натрийкарбоксиметилцеллюлоза, альбумин, коллаген, сорбция, изотерма, энергия Гиббса, коэффициенты диффузии.

Аннотация: В статье на основании изотерм сорбции паров воде с помощью различных термодинамических теорий параметра взаимодействия полимер-растворитель, полимер-полимер, полимер-полимер-растворитель определена термодинамическая совместимость системы натрийкарбоксиметилцеллюлоза-белки. Анализ термодинамических расчетов показали, что системы натрийкарбоксиметилцеллюлоза-белки, при малых содержаниях одно из компонентов система является термодинамическая более устойчивой.

Создание экологически безопасных биodeградируемых материалов и их стабилизация остаются актуальной проблемой в мире [1, 2]. Важное место среди таких материалов занимают различные полимерные композиции, получаемые на основе природных полимеров или их смесей, которые разлагаются под действием света, тепла, воды, микроорганизмов на безопасные для человека и среды компоненты (CO_2 , H_2O и др.). Такими природными полимерами прежде всего являются производные целлюлозы и белки. В последние годы в области термодинамики взаимодействия материалов на основе полисахаридов с растворителями ведутся большие экспериментальные работы по установлению термодинамических причин устойчивости композиций, обладающих как биосовместимостью, так и биodeградацией.

На кафедре физической химии ведутся систематические исследования по изучению термодинамики взаимодействия в полимерных системах на основе производных целлюлозы (КМЦ, АЦ), хитозана и ряда белков [3] таких как коллаген, желатин, альбумин, серицин, фиброин, а также водорастворимых полимеров с целью создания биodeградируемых материалов, используемых в медицине, сельском хозяйстве и в некоторых отраслях промышленности. Данные системы интересны и тем, что они имеют склонность к самосборке и могут образовывать высокоупорядоченные структуры, интермолекулярные поликомплексы, молекулярные и супрамолекулярные комплексы, что позволяет использовать их для получения макромолекулярных систем с регулируемыми свойствами, гидрогелей, пленок и волокон со специфическими свойствами. В связи с этим данные системы представляют интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Такие взаимодействия широко реализуются в природе и играют огромную роль в живых организмах.

Известно, что критерием истинной стабильности системы во времени является термодинамическая совместимость ее компонентов, которая

оценивалась по величине и знаку свободной энергии смешения полимеров Гиббса (Δg_x) по методу, предложенному Тагер.

Системы полимер-белок интересны и тем, что в них при создании определенных условий могут происходить электростатические взаимодействия между функциональными группами NaКМЦ и белков, а также внутри- и межмолекулярное связывание, приводящее к образованию интерполимерных комплексов [3].

На рис.1. в качестве примера приведены изотермы сорбции паров воды исходными NaКМЦ, коллагеном и их смесями различного состава, которые расположены ниже изотерм исходных полимеров. По расположению кривых изотерм сорбции можно делать предположение относительно взаимодействий разнородных макромолекул, но они дают качественную картину взаимодействия. Наибольшей сорбционной способностью по отношению к воде во всей области относительного давления имеют исходные полимеры NaКМЦ и NaКМЦ-коллаген (3:1), т.е. они лучше взаимодействуют с растворителем; наименьшей сорбционной способностью обладают смеси NaКМЦ-коллаген различного состава.

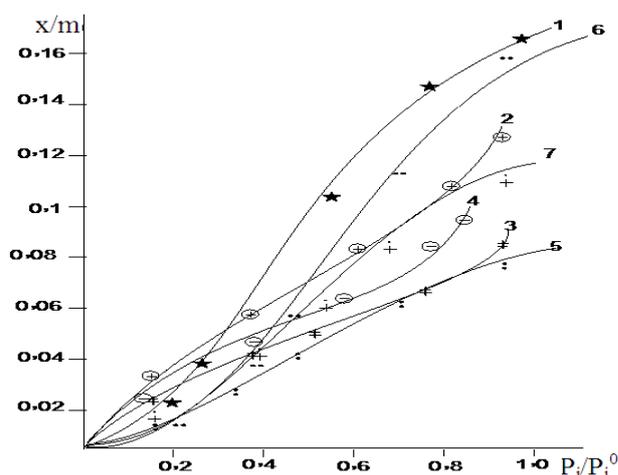


Рис.1. Изотермы сорбции паров воды: 1-NaКМЦ; 2-Коллаген; 3-NaКМЦ-коллаген 1:1; 4-NaКМЦ-коллаген 1:2; 5-NaКМЦ-коллаген 2:1; 6-NaКМЦ-коллаген 3:1; 7-NaКМЦ-коллаген 1:3

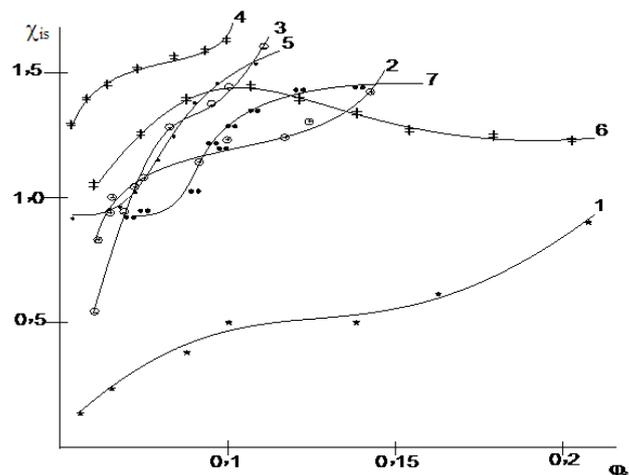


Рис.2. Концентрационная зависимость параметра Флори-Хаггинса в системах полимер-полимер-растворитель: 1-NaКМЦ; 2-Коллаген; 3-NaКМЦ-коллаген 1:1; 4-NaКМЦ-коллаген 2:1; 5-NaКМЦ-коллаген 1:2; 6-NaКМЦ-коллаген 3:1; 7-NaКМЦ-коллаген 1:3

В этом случае наблюдается превалирование взаимодействия полимер-полимер над взаимодействием полимер-растворитель, т.е. наблюдается явление совместности макромолекул различной природы. Это предположение подтверждается расчетами параметра взаимодействия полимер-растворитель χ_{is} Флори-Хаггинса. По изотермам сорбции паров воды были рассчитаны значения этого параметра, концентрационная зависимость которого приведена на рис.2, из которого видно, что смеси NaКМЦ-коллаген принимают более высокие значения параметра χ_{is} , по

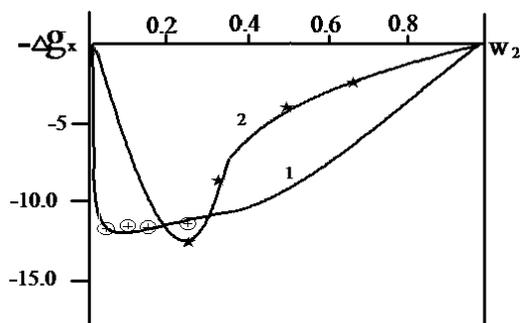


Рис.3. Зависимость средней свободной энергии смешения смесей полимер-полимер NaКМЦ-альбумин (1), NaКМЦ-коллаген(2) от содержания в них второго компонента.

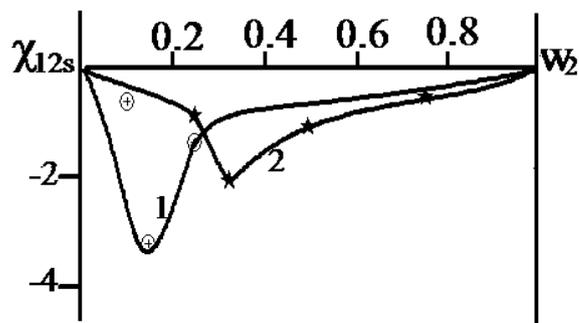


Рис.4. Зависимость параметра взаимодействия полимер-полимер-растворитель в системах NaКМЦ-альбумин (1), NaКМЦ-коллаген (2) от содержания второго компонента.

сравнению с исходными образцами, что указывает на ухудшение взаимодействия с растворителем смесей различного композиционного состава. Эти результаты подтверждаются расчетами средней свободной энергии смешения полимер-растворитель и полимер-полимер-растворитель Δg^m . Для смесей различного композиционного состава Δg^m_{\max} в концентрационной зависимости принимают менее отрицательные значения по сравнению с исходными образцами NaКМЦ и белок.

Это является свидетельством лучшего взаимодействия между полимерами различной природы по сравнению со взаимодействиями отдельных полимеров с растворителем, т.е. при смешении полимеров образовавшаяся смесь хуже взаимодействует с растворителем.

Найденные по концентрационной зависимости Δg^m значения энергии Гиббса ΔG_i для исходных полимеров наиболее отрицательны, а в случае смесей различного композиционного состава интенсивность взаимодействия в системе полимер-растворитель уменьшается. Такое поведение системы NaКМЦ-белок объясняется усилением межмолекулярных взаимодействий различной химической природы. Подтверждением вышесказанного являются проведенные термодинамические расчеты средней свободной энергии смешения полимер-полимер Δg_x , зависимость которых от состава исходным смесей приведена на рис.3, из которого видно, что значения Δg_x от состава смеси NaКМЦ-белок отрицательны, что свидетельствует о термодинамической устойчивости системы, которая является однофазной и ее компоненты совместимы между собой во всем интервале составов. Здесь необходимо отметить, что проведенные ранее на кафедре исследования разбавленных растворов различными физико-химическими методами [4] также указывают на сильные межмакромолекулярные взаимодействия в данной системе вплоть до образования интерполимерных комплексов при определенных составах смеси.

Выводы, сделанные на основе расчетов Δg_x от состава смеси NaКМЦ-белок, подтверждаются результатами расчетов параметра взаимодействия

полимер-полимер-растворитель [5] по теории смешения Флори-Скотта (Табл.).

Таблица

Термодинамические параметры взаимодействия в системах полимер-растворитель, полимер-полимер-растворитель и полимер-полимер

| Образцы | Δg^m дж/г | ΔG дж/г | χ_{12} $\varphi_2=0,05$ | χ_{12s} по Флори- Скотту | Δg_x дж/г | χ_p по Краузе | χ_{12} по Паттер- сону | $D_{эфф.}$ $10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ |
|---------------------------|----------------------|--------------------|---------------------------------|--|----------------------|--------------------------|--------------------------------------|---|
| NaКМЦ | -19,48 | -21,5 | 0,375 | - | - | - | - | 5,5 |
| альбумин | -16,12 | -19,3 | 0,86 | - | - | - | - | 1,25 |
| NaКМЦ-альбумин (95:5) | -8,52 | -9,8 | 1,5 | -7,55 | -11,59 | -1,036 | -253,65 | 1,6 |
| NaКМЦ-альбумин (90:10) | -7,65 | -10,9 | 1,01 | -0,41 | -11,47 | -0,654 | -24,27 | 0,64 |
| NaКМЦ-альбумин (85:15) | -8,22 | -9,6 | 1,55 | -3,17 | -11,57 | -1,002 | -44,48 | 0,93 |
| NaКМЦ-альбумин (75:25) | -8,66 | -9,8 | 1,5 | -1,36 | -11,15 | -0,898 | -17,55 | 2,97 |

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 NaКМЦ-белок. Анализ зависимости значений Δg_x от состава смеси NaКМЦ-белок также указывает на то, что при малых содержаниях одного из компонентов система является термодинамически более устойчивой по сравнению со смесями, приблизительно равными количествами компонентов. В этой области составов наблюдается метастабильное состояние. Зависимость параметра взаимодействия полимер-полимер-растворитель Флори-Скотта χ_{12s} от состава смеси, а также значения параметра взаимодействия полимер-полимер по Паттерсону и Краузе подтверждают выводы, сделанные по результатам расчетов по Тагер.

Полученные кинетические кривые и расчеты коэффициентов диффузии [6] для исходных полимеров и их смесей различного состава (табл.), указывают на уплотнение структуры, вследствие чего значения коэффициентов диффузии пленок смесей NaКМЦ-альбумин несколько

уменьшаются по сравнению с исходным NaКМЦ, также является косвенным доказательством совместимости изученной пары полимеров.

Таким образом, термодинамическими методами можно получать достаточно полную информацию о межмолекулярных взаимодействиях между компонентами различной химической природы в смесях, композициях, полимерных и молекулярных комплексах в растворе и конденсированном состоянии.

Литература

1. Волова Т.Г., Беляева О.Г., Плотников В.Ф. Исследование биodeградации микробных полиоксиалканоатов. // Прикладная биохим. и микробиол. 1998. Т.34, №5.-165с.
2. Волова Т.Г. Экологическая биотехнология. Новосибирск: Наука, 1997.-265с.
3. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Маулянов С.А., Кадиров Т.Ж., Акбаров Х.И. Термодинамическая совместимость системы водорастворимая ацетилцеллюлоза-коллаген // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. -Москва. 2016.
4. Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С., Умаров Б.У., Зокирова Н.Т. Взаимодействия натрийкарбоксиметилцеллюлозы с протеинами. Тез.докл.конф. Химическое образование, наука и технология РУз. Т. 2002. с. 69-71.
5. 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.
6. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Сагдуллаев Б.У., Акбаров Х.И., Мухамедов Г.И., Тиллаев Р.С. Термодинамические свойства системы натрийкарбоксиметилцеллюлоза-желатин. Вестник НУУЗ, №4/1. 2011г. с.60-62.

THERMODYNAMICAL COMPUTABILITY SODIUMCARBOXYMETHYLCELLULOSE-PROTEIN'S Kh.I. Akbarov, A.Yu. Yarkulov, B.S. Umarov, U.K. Kabulova National university of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek

Key words: *sodiumcarboxymethylcellulose, albumin, collagen, sorbtion, isotherm, Gibbs energy, diffusion coefficient*

Summary: *The thermodynamical computability for system sodiumcarboxymethylcellulose-protein's was determined. The obtained data were interpreted from the point of modern thermodynamical theories.*

NATRIYKARBOKSIMETILSELLYULOZANI OQSILLAR BILAN TERMODINAMIK MOYILLIGI X.I. Akbarov, A.Yu. Yarkulov, B.S. Umarov, U.K. Kabulova Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy Universiteti

Kalit so'zlar: natriykarboksimetilsellyuloza, albumin, kollagen, sorbsiya, izoterma, Gibbs energiyasi, diffuziya koeffisienti.

Annotatsiya: Maqolada suv bug'i bilan olingan izotermalar asosida natriykarboksimetilsellyuloza-oqsil sistemasini termodinamik moyilligi turli termodinamik nazariyalar, polimer-erituvchi, polimer-polimer, polimer-polimer-erituvchi ta'sirlashishlar hisoblangan. Bunda natriykarboksimetilsellyuloza-oqsil sistemasini komponentlaridan birining miqdori kam bo'lganda termodinamik barqarorligi aniqlandi.