

УДК 678.278:541.68.63

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ НАТРИЙКАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Орифов Д.М., Инагамов С.Я., Мурадов С.С., Олимов Х.К.**

*Ташкентский фармацевтический институт, Ташкент, e-mail: sabitjan1957@mail.ru*

В работе изучены сорбционные свойства интерполимерных комплексов на основе Na-КМЦ с МФО и исходных составляющих компонентов. Сорбционные свойства интерполимерных комплексов и поликом-плексных композитов на основе Na-КМЦ и МФО, а также составляющих их компонентов исследовались с помощью сорбционной установки Мак-Бена. Толщина пленок для сорбционных исследований составляла 60-80 мкм. Интегральные теплоты растворения и набухания индивидуальных исходных полимеров и их сме-сей в воде измеряли с помощью дифференциального автоматического микрокалориметра ДАК-1-1А. наи-большой сорбционной способностью обладает исходный продукт Na-КМЦ а меньшее значение по сравне-нию Na-КМЦ имеет поликомплекс стехиометрического состава Na-КМЦ-МФО. Такой характер изменение сорбционной способности обусловлена, по-видимому, уплотнением структуры поликом-плексов и ростом плотности упаковки макромолекул, состоящих из цепей различных по химической природе полимерных компонентов, и их сродством друг к другу, а также к растворителю. Рассчитанные теоретические значения изотермы сорбции паров воды поликом-плексов и исходных компонентов в хорошей согласии с экспери-ментальными данными. Результаты термодинамических свойств показывают, что комплексообразования Na-КМЦ с МФО сопровождается отрицательными изменениями смещения, что является важным условием тер-модинамической совместимости свидетельствующей об образовании водородных и ионных связей между взаимодействующими компонентами.

**Ключевые слова:** интерполимерный комплекс, натрийкарбоксиметилцеллюлоза, мочевиноформальдегидный олигомер, сорбция, совместимость, термодинамические свойства

## THERMODYNAMIC PROPERTIES OF INTERPOLYMERIC COMPLEXES ON THE BASIS OF SODIUM CARBOXYMETHYL CELLULOSE

**Orifov D.M., Inagamov S.Y., Muradov S.S., Olimov H.K.**

*Tashkent Pharmaceutical Institute, Tashkent, e-mail: sabitjan1957@mail.ru*

The sorption properties of interpolymer complexes based on Na-CMC with UFOs and initial components are studied. The sorption properties of interpolymer complexes and polycomplex composites based on Na-CMC and UFOs, as well as their constituent components, were studied using the Mac-Ben sorption unit. The thickness of the films for sorption studies was 60-80 microns. The integral heats of dissolution and swelling of individual starting polymers and their mixtures in water were measured using a DAK-1-1A differential automatic microcalorimeter. The starting product Na-CMC has the highest sorption capacity, and the polycomplex of the stoichiometric composition Na-CMC- UFOs has a smaller value compared to Na-CMC. Such a change in the sorption capacity is apparently due to the compaction of the polycomplex structure and the increase in the packing density of macromolecules consisting of chains of polymer components of different chemical nature, and their affinity for each other, as well as for the solvent. The calculated theoretical values of the isotherm of sorption of water vapor for polycomplexes and initial components in good agreement with experimental data. The results of thermodynamic properties show that the complexation of Na-CMC with UFOs is accompanied by negative changes in bias, which is an important condition for thermodynamic compatibility indicating the formation of hydrogen and ionic bonds between the interacting components.

**Keywords:** interpolymer complex, sodium carboxymethylcellulose, urea-formaldehyde oligomer, sorption, compatibility, thermodynamic properties

Одним из основных свойств интерпо-лимерных комплексов (ИПК) и поликом-плексных композитов (ПКК) полученных на базе натрийкарбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) и мочевиноформальдегидного олигомера (МФО) являются совмести-мость составляющих взаимодействующих компонентов. Совместимость в данной системе определяется, главным образом, по их средней свободной энергии смеше-ния. Свободная энергия смешения можно определить сорбционными свойствами полученного ИПК и их составляющих компонентов [1].

Сорбционные свойства интерполимер-ных комплексов и поликом-плексных компо-зитов на основе Na-КМЦ и МФО, а также составляющих их компонентов исследова-лись с помощью сорбционной установки, описанной в работе [2]. Толщина пленок для сорбционных исследований составляла 60-80 мкм. Интегральные теплоты раство-рения и набухания индивидуальных исход-ных полимеров и их смесей в воде измеряли с помощью дифференциального автомати-ческого микрокалориметра ДАК-1-1А.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров воды поликом-плексов Na-

КМЦ и МФО и исходного продукта Na-КМЦ. Из рис. 1 видно, что наибольшей сорбционной способностью обладает исходный продукт Na-КМЦ а меньшие значения по сравнению Na-КМЦ имеет поликомплекс стехиометрического состава Na-КМЦ-МФО. Такой характер изменения сорбционной способности обусловлена, по-видимому, уплотнением структуры поликомплексов и ростом плотности упаковки макромолекул, состоящих из цепей различных по химической природе полимерных компонентов, и их сродством друг к другу, а также к растворителю. Именно такое положение и соответствующее этому изотерме будет точно отражать сложный механизм сорбции, а именно, связанной с химическим строением молекул сорбата и сорбента, а также гибкостью цепей и структурой сорбента. Эта подтверждается данными об изменении структуры продуктов ПК и ПКК, полученные методами электронной микроскопии [3] и набухания [4].

Известно [1], что процесс адсорбции на микропористых системах протекает по механизму объемного заполнения. Поэтому изотермы адсорбции описаны уравнениями теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Используя положения ТОЗМ и обобщая экспериментальные данные, пришли к выводу о возможности применения функции распределения Вейбула в качестве функции распределения адсорбционного объема по значению потенциала для описания адсорбции на поликомплексах. Применительно к распределению степени заполнения по адсорбционному потенциалу

функцию распределения Вейбула представляют соотношением:

$$\theta = \exp \left[ - \left( \frac{A}{B} \right)^n \right], \quad (1)$$

где  $E$  и  $n$  – параметры, не зависящие от температуры. Величина  $E$  называется характеристической энергией адсорбции. Показатель степени  $n$  выражается целыми числами в зависимости от структуры адсорбента.  $A$  – работа адсорбции, т.е. работа переноса 1 моль газа с поверхности жидкого адсорбата (давление  $P_i^0$ ) в равновесную газовую фазу (давление  $P_i$ ):

$$A = RT \ln \left( \frac{P_i}{P_i^0} \right). \quad (2)$$

Степень заполнения адсорбента можно представить как отношение величины адсорбции  $\frac{x}{m}$  к максимальной адсорбции  $\left( \frac{x}{m} \right)_0$ . Тогда из уравнения (1) получим:

$$\frac{x}{m} = \left( \frac{x}{m} \right)_0 \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^n \right]. \quad (3)$$

Уравнение (3) является общим уравнением ТОЗМ. В логарифмическом виде оно имеет линейную форму:

$$\ln \left( \frac{x}{m} \right) = \ln \left( \frac{x}{m} \right)_0 - \frac{A^n}{E^n}. \quad (4)$$

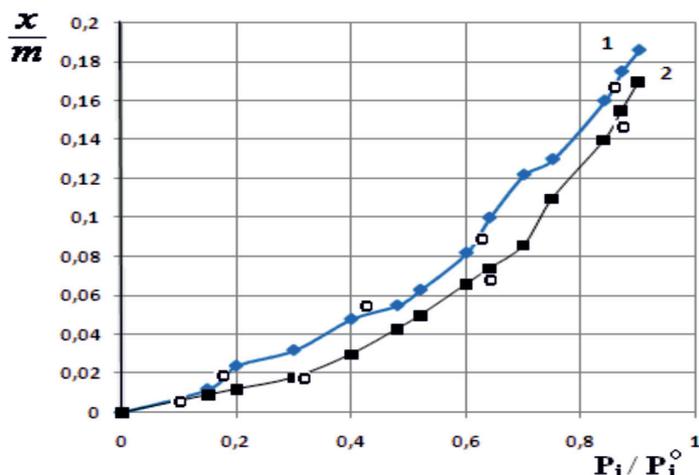


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды полимерами Na-КМЦ (1) и поликомплекса Na-КМЦ-МФО (2): – экспериментальные точки; ○ – рассчитанные на основе уравнения ТОЗМ

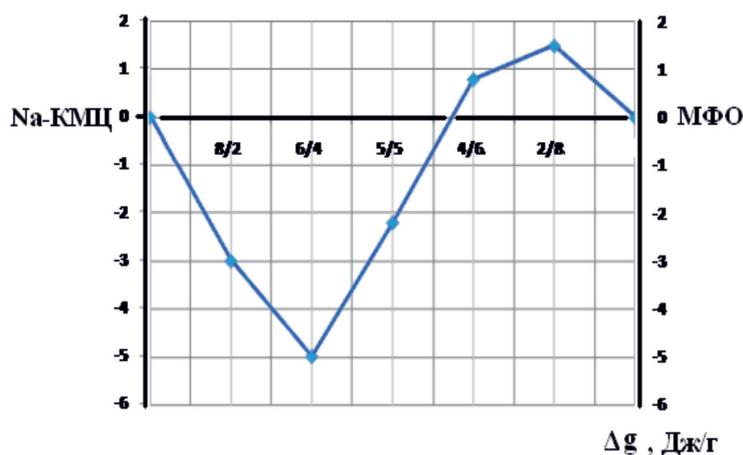


Рис. 2. Зависимость средней свободной энергии смешения ( $\Delta g_x$ ) от состава поликомплекса Na-KMЦ-MFO

В ряде работ авторов [5, 6], были рассмотрены случаи распределения микропор в зависимости от различных факторов. При этом было и высказано предположение о целесообразности применения как двухчленного, так и трехчленного уравнения ТОЗМ.

Изотермы адсорбции для исследуемых нами образцов можно описать одночленным уравнением ТОЗМ:

$$\frac{x}{m} = \left( \frac{x}{m} \right)_{01} \exp \left[ - \left( \frac{A}{E_{01}} \right)^{n_1} \right], \quad (5)$$

где  $\frac{x}{m}$  – величины адсорбции в моль/г,

$A = RT \ln \frac{P_i}{P_i^0}$  – работа адсорбции в кДж/

моль. Изотерма адсорбции воды на Na-KMЦ и Na-KMЦ-MFO рассчитанные по ТОЗМ приведены на рис. 1. Для системы вода – Na-KMЦ параметры уравнения (5) равны:

$$\left( \frac{x}{m} \right)_{01} = 0,186 \text{ моль/г}, E_{01} = 1,787 \text{ кДж/моль},$$

$n_1 = 1$  и уравнение ТОЗМ примет вид:

$$\frac{x}{m} = 0,186 \exp \left[ - \left( \frac{A}{1,787} \right)^1 \right], \quad (6)$$

а для поликомплекса Na-KMЦ-MFO:

$$\left( \frac{x}{m} \right)_{01} = 0,603, \text{ моль/г}, E_{01} = 0,25 \text{ кДж/моль},$$

$n_1 = \frac{1}{2}$  и уравнение ТОЗМ:

$$\frac{x}{m} = 0,603 \exp \left[ - \left( \frac{A}{0,25} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (7)$$

На основании полученных данных (рис. 1), можно заключить, что расчетные данные в хорошей согласии с экспериментальными (где ■ – экспериментальные точки, а ○ – рассчитанные на основе уравнения ТОЗМ). Кроме того, следует указать, что вода исследуемых системах распределяется на поверхности однородно и показывает уплотнение структуры поликомплекса, а в случае Na-KMЦ – структура уплотняется за счет водородных связей.

Нами была рассчитана по данным сорбции воды гомополимерами и поликомплексом по уравнению, предложенной А.А. Тагером [1], средняя свободная энергия смешения ( $\Delta g_x$ ), минимальное значение которой соответствует интерполимерному комплексу (рис. 2).

По результатам измерения теплоты набухания были рассчитаны средние значения энтальпии смешения  $\Delta H_x$  используя следующего уравнения:

$$\Delta g_x = \Delta H_x - T \Delta S_x \quad (8)$$

при этом вычислены энтропия смешения поликомплекса Na-KMЦ-MFO которые равны  $\Delta H_x = -24$  Дж/моль и  $T \Delta S_x = -18,7$  Дж/моль.

Таким образом, результаты термодинамических свойств свидетельствуют, что комплексообразование Na-KMЦ-MFO сопровождается отрицательными изменениями смешения. Это является весьма важным условием термодинамической совместимости полимеров, свидетельствующей об образовании водородных и электростатических связей между функциональными группами взаимодействующих компонентов.

**Список литературы**

1. Хафизов М.М. Разработка интерполимерных комплексов и композиционных материалов на основе карбоксиметилцеллюлозы и технология их получения: автореф. ... докт. техн. наук. Ташкент: ТГТУ, 2006. 41 с.
2. Мухамедов Г.И., Хафизов М.М., Комилов К.У., Ахмедов А.М. Исследование термодинамической совместимости пленок полиэлектролитных комплексов на основе карбоксиметилцеллюлозы и аминокислотсодержащих полимеров // III Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2004», Москва, 2004. С. 1.
3. Инагамов С.Я. Структура и обменные свойства поликомплексных основ для лекарственных препаратов, полученных взаимодействием карбоксиметилцеллюлозы с мочевиноформальдегидными олигомерами // Химия и химическая технология. 2005. № 2. С. 56–60.
4. Инагамов С.Я. Исследование некоторых свойств поликомплексной основы, полученной с помощью карбоксиметилцеллюлозы с мочевиноформальдегидными олигомерами // Труды Международной научной конференции «Химия и применение природных и синтетических биологически активных соединений». Алматы, 2004. С. 411–415.
5. Суворова А.И., Тюкова И.С., Смирнова Е.А., Пешехонова А.Л. Вязкость смесей пектинов различного растительного происхождения с сополимерами этилена и винилацетата // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. Вып. 12. С. 2038–2042.
6. Suvorova A.I., Tyukova I.S., Smirnova E.A., Toropova S.M., Khandojan V.F. Starch for modification of the polymer blends on the base of poly(ethylene-co-vinylacetate) // In book: «Starch: from starch containing sources to isolation of starch and their applications. Ed. V.P. Yuriev, P. Tomasik, H. Ruck, N-Y, Nova Sci. Publ. Inc., 2004. P. 193–202.