

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ

На правах рукописи

УДК 541.547.962.94.
+532.77.522.2.535.55

Эшбекова Санобар Омонликовна

**ДЕФОРМАЦИОННОЕ И ОРИЕНТАЦИОННОЕ
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ФИБРИЛЛЯРНЫХ
БЕЛКОВ ПРИ НЕНЬЮТОНОВСКОМ ТЕЧЕНИИ
И ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ ИОНОВ**

01.04.19 - Физика полимеров

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Ташкент - 2010

Работа выполнена в Институте химии и физики полимеров
Академии наук Республики Узбекистан

Научный руководитель доктор физико-математических наук Холмуминов
Абдулфатто Ахатович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Тураева Нигора Назаровна
кандидат физико-математических наук
Джураев Урал Байирович

Ведущая организация Отдел теплофизики Академии наук
Республики Узбекистан

Защита состоится " ____ " _____ 2010 года в ____ часов на заседании специализированного совета ДК 015.24.01 при Институте химии и физики полимеров АН РУз по адресу: 100128, г. Ташкент, ул. А. Кадыри 7б, телефон:
(998-71) 241-85-94, факс: (998-71) 244-26-61, e-mail: carbon@uzsci.net

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии и физики полимеров АН РУз

Автореферат разослан " ____ " _____ 2010 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат химических наук

Усманова М.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы. Неньютоновское течение, обусловленное ориентационно-деформационным поведением и межмолекулярным взаимодействием молекулярных цепей, неизбежно реализуется при получении полимерных материалов с высокими структурными и специфическими функциональными характеристиками из растворов. В случае биополимеров, имеющих сложное цепное строение и растворяющихся в ионосодержащих системах, неньютоновское течение носит сложный характер, что требует проведения глубокого исследования с учетом молекулярно-структурных организаций полимеров и подбором необходимых экспериментальных методов.

Однако наличие ионов затрудняет эффективное фазовое разделение с ассоциированием цепей при ориентации, что требует ухудшения термодинамического качества растворителя за счет удаления ионов. Одним из интенсивных способов удаления ионов является электродиализ, который до сих пор не был применен при неньютоновском течении ионосодержащих растворов полимеров. Применение данного подхода представляет большой интерес для фибриллярных белков (α -кератин – кератин шерсти; β -кератин – фиброин шелка), характеризующихся структурообразующими особенностями в потоке. Для решения данного вопроса необходим детальный анализ, прежде всего, неньютоновского поведения фибриллярных белков в сдвиговом и продольном потоках, в которых, соответственно, реализуются деформационное и ориентационное упорядочение макромолекул. Особым моментом является ассоциирование упорядоченных цепей с удалением ионов.

Растворы фиброина и кератина, обычно, приготавливают в присутствии ионов солей и щелочей. Удаление ионов способствует увеличению частоты межмолекулярных водородных связей в белках, а также их гелеобразованию и осаждению из растворов. Наличие неудаленных ионов в гелях и отвержденной массе биополимера влияет на их физические свойства и способствует проявлению электропроводимости. Изучение закономерностей регулирования содержания ионов при неньютоновском течении растворов белков и упорядоченного структурообразования их в виде гелей и осажденной формы с электропроводящими характеристиками является **актуальной** задачей, решаемой в рамках физики полимеров.

Степень изученности проблемы. Вопросы получения ионосодержащих растворов фиброина и его ориентационное структурообразование в потоке были изучены рядом исследователей, в частности, С.Я. Френкелем, Ж. Магоши, П. Ягира, Д. Тиррела, С. Венуа и другими. Однако подробные исследования в условиях интенсивного удаления ионов при сдвиговом и продольном течении растворов белков до сих пор не были проведены. В этой связи в настоящей работе применен способ электродиализа ионов при сдвиговом и продольном течении растворов фиброина и кератина, исследовано их деформационное и ориентационное структурообразование в неньютоновском потоке, а также электропроводимость полученных ионосодержащих гелеобразных и осажденных образцов на их основе.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Диссертационная работа связана с тематическими планами научно-исследовательских работ, выполненных в Институте химии и физики полимеров АН РУз в соответствии с фундаментальными темами: 3Ф-1 «Научные основы формирования наночастиц и наноструктур в полимерных системах» (2003-2007 гг.); ФПФИ-104-06 АН РУз «Установление параметров взаимосвязи структурных и фазовых превращений фиброина шелка в потоке методом реодинамооптики» (2006-2007 гг.).

Цель исследования заключается в выявлении закономерностей деформационного и ориентационного структурообразования фиброина и кератина при неньютоновском течении растворов и электродиализе ионов, а также определении электропроводящих характеристик полученных гелей и осажденных образцов, содержащих остаточные ионы.

Задачи исследования:

- установление этапов растворения фиброина шелка и кератина шерсти в присутствии ионов солей и щелочей с подбором оптимальных условий и выбор систем растворов, позволяющих осуществлять структурообразование белков в потоке;

- сравнительное изучение неньютоновского поведения фибриллярных белков (фиброина, кератина) при сдвиговом и продольном потоках ионосодержащих растворов. Оценка гистерезисных эффектов, характеризующих структурную организацию и взаимодействия фибриллярных белков в потоке;

- изучение влияния электродиализа ионов на деформационное и ориентационное структурообразование фибриллярных белков при неньютоновском течении растворов. Получение гелей и осажденных образцов фибриллярных белков с упорядоченными состояниями цепей и остаточными содержаниями ионов;

- исследование электропроводящих свойств полученных образцов гелей и осажденных образцов белков, содержащих остаточные ионы в зависимости от состава, температуры и ориентационного упорядочения цепей.

Объектами и предметами исследования являются фиброин шелка и кератин шерсти, изучение их деформационного и ориентационного структурообразования при неньютоновском течении растворов с электродиализом ионов, а также выявление электропроводящих характеристик, полученных гелей и осажденных образцов, содержащих остаточные ионы.

Методы исследований. В работе использованы гидродинамические, поляризационно-оптические и реологические методы исследования растворов полимеров. Применены специально собранные установки реооптиметра, дополненные способом электродиализа для изучения упорядоченного структурообразования фибриллярных белков при неньютоновском течении растворов с интенсивным удалением ионов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- выявленные особенности по этапного растворения фиброина и кератина в ионосодержащих растворителях и установленные критические параметры для выбора биополимерного раствора, позволяющего реализовать неньютоновское течение и электродиализ ионов;

- данные о неньютоновском поведении фибриллярных белков в сдвиговом и продольном полях, выраженные гистерезисным эффектом, обусловленные структурной организацией, взаимодействием молекулярных цепей, зависящих от динамики течения и температуры растворов;

- данные о влиянии электродиализа ионов на деформационное и ориентационное структурообразование фибриллярных белков при неньютоновском течении растворов, а также результаты получения гелей и осажденных образцов белков с высокоупорядоченными состояниями цепей и остаточными содержаниями ионов;

- результаты изучения электропроводимости полученных гелей и осажденных образцов белков, содержащих остаточные ионы. Выявление механизма электропроводимости в зависимости от состава, температуры и упорядоченности молекулярных цепей в образцах;

- разработанный метод реооптиметрии, дополненный электродиализом для исследования структурообразования фибриллярных белков при неньютоновском течении растворов с интенсивным удалением ионов.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые:

- структурные организации и взаимодействия фибриллярных белков в неньютоновском потоке анализированы на основе гистерезисных эффектов, обнаруженных при сдвиговом и продольном течении растворов. Показано уменьшение площадей гистерезисов белков с повышением температуры;

- выявлены возможности деформационного и ориентационного структурообразования фиброина и кератина при неньютоновском течении растворов с интенсивным удалением ионов посредством электродиализа. Определены условия получения гелей и осажденных образцов фибриллярных белков с высокими степенями фактора ориентации цепей и ма-

лым количеством остаточных ионов;

- определены электропроводящие характеристики полученных гелей и осажденных фибриллярных белков в зависимости от степени упорядочения макромолекул и содержания ионов в образцах;

- разработана установка реооптиметра, дополненная электродиализом для исследования структурообразования фибриллярных белков при неньютоновском течении в условиях интенсивного удаления ионов.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Выявленное деформационное и ориентационное поведение фиброина и кератина, а также их гистерезисные эффекты в неньютоновском потоке имеют важное значение в развитии фундаментальных представлений о динамике упорядоченного структурообразования фибриллярных белков из растворов.

Закономерности образования растворов, гелей и осажденных образцов фиброина и кератина в присутствии ионов солей и щелочей, а также их электропроводящие характеристики могут быть полезны для разработки научных принципов переработки волокнистых отходов шелка и шерсти с получением биоматериалов со специфическими физическими свойствами.

Специально собранные экспериментальные способы генерирования неньютоновского течения и электродиализа ионов представляют большой интерес для исследования упорядоченного структурообразования биополимеров с регулированием содержания ионов, а также для получения на их основе гелей и осажденных образцов с электропроводящими свойствами.

Реализация результатов:

- разработанный способ реооптиметрии, дополненный электродиализом для исследования ионосодержащих растворов фибриллярных белков, нашел применение в выполнении научных фундаментальных тем: 3Ф-1 «Научные основы формирования наночастиц и наноструктур в полимерных системах» (2003-2007 гг.); ФПФИ-104-06 «Установление параметров взаимосвязи структурных и фазовых превращений фиброина шелка в потоке методом реодинамооптиметрии» (2006-2007 гг.);

- выявленные способы получения растворов фиброина и кератина в ионосодержащих растворителях, методы изучения неньютоновского поведения растворов данных белков и электродиализа ионов использовались при выполнении выпускных и диссертационных работ бакалавров и магистров Национального университета Узбекистана им. М. Улугбека по специальности физика и химия полимеров.

Апробация результатов работы. Материалы диссертации представлены и обсуждены на следующих международных и республиканских конференциях: Респ. конф. «Полимеры-2002» (Ташкент, 2002); Респ. конф. молодых ученых ИХФП АН РУз «Химия и физика высокомолекулярных соединений» (Ташкент, 2002); Международ. конф. «Нанохимия: новые подходы к созданию полимерных систем со специфическими свойствами» (Ташкент, 2003); Международ. конф. «Актуальные проблемы химии и физики полимеров» (Ташкент, 2006); “Inducturial-innovation development - the basuis of stable enonomy of Kazakhstan” Inter. scientifically-practical conf. (Shymkent, 2006); 18-Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии (Москва, 2007); Респ. науч. – техн. конф. «Получение нанокompозитов, их структура и свойства» (Ташкент, 2007).

Опубликованность результатов. По материалам диссертационной работы опубликованы 5 статей и 9 тезисов научных докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка литературы*. Материал работы изложен на 118 страницах машинописного текста, включает 43 рисунков, 4 таблицы. Список литературы содержит 128 наименований.

**Автор искренне благодарит заслуженного деятеля науки РУз, академика Рашидову С.Ш. за научные консультации и внимание при выполнении данной диссертационной работы.*

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении диссертации обоснована актуальность решаемой фундаментальной задачи, обоснован выбор объекта, сформулированы цель и задачи исследования, приведены новизна, а также научная и практическая значимость результатов работы.

В первой главе диссертации обсуждены литературные данные о структурах фибриллярных белков (фиброина шелка и кератина шерсти) и их ионосодержащих растворов, динамике структурообразования макромолекул при неньютоновском течении и возможности регулирования содержания ионов в растворах. Рассмотрены вопросы эффективного удаления ионов посредством электродиализа при структурообразовании белков в неньютоновских потоках и получении биополимерных материалов, характеризующихся электропроводящими свойствами. На основе проведенного литературного обзора обоснованы сформулированные цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описываются характеристики выбранных объектов – фибриллярных белков фиброина шелка и кератина шерсти, растворителей 2,5 М LiCl-ДМФА для фиброина и 2,5 М NaOH-вода для кератина, а также основные методы исследований:

- неньютоновское течение растворов в сдвиговом и продольном полях исследовали, соответственно, на приборе Реотест-2 и установке «Реодинамооптиметр» Франка-Келлера, объединяющей методы вискозиметрии Кувшинского (ВК), двулучепреломления (ДЛП), дисперсии оптического вращения (ДОВ) и поляризационной ультрамикроскопии (ПУМК);
- влияние электродиализа на структурообразование белков в неньютоновском потоке исследовали на специально собранной установке реооптиметра, дополненной способом электродиализа ионов. В данной установке с помощью вращающего цилиндра генерировали сдвиговое течение растворов в цилиндрической мембране, продольное течение реализовали применением капиллярного вискозиметра Кувшинского.

Перемещение ионов через мембрану в диализат осуществляли под действием постоянного электрического тока в интервале 1 – 10 мА. Эффективность электродиализа оценивали по скорости выделения ионов на угольных электродах по закону Фарадея для электролиза. Наряду с этим, данная электрическая цепь применялась для определения электропроводимости ионосодержащих растворов, гелей и осажденных образцов фиброина и кератина.

В третьей главе обсуждены результаты исследования неньютоновского поведения растворов фиброина, кератина и их смесей, полученных в присутствии ионов солей и щелочей. Проанализированы гистерезисные эффекты, обусловленные структурной организацией и взаимодействием белков при сдвиговом и продольном потоках:

Образование растворов фиброина и кератина. Очищенные волокнистые образцы фиброина и кератина, имеющие степень кристалличности 45–50 %, растворяли в специально собранной поляризационно-оптической установке. Выявили, что процесс растворения реализуется в 3 этапа (рис.1):

- начальный - 1-этап растворения, т.е. разрушение волокнистого образца до промежуточных грубо- и коллоидно-дисперсных частиц контролировали по изменению фактора разориентации цепей $N \approx \Delta n / \Delta n_0$ (где Δn – измеряемое ДЛП, $\Delta n_0 \approx 8,34 \cdot 10^{-3} \text{С}$ – ДЛП волокон фиброина или $\Delta n_0 \approx 6,55 \cdot 10^{-3} \text{С}$ – ДЛП волокон кератина). Обнаружили резкое снижение N с распадом волокон на грубодисперсные частицы после 10-15 минутного набухания в нагретом растворителе. Далее грубодисперсные частицы превращались в коллоидно-дисперсные частицы в течение следующих 10-15 мин и оставались стабильными. Для разрушения их, т.е. для реализации 2-го этапа растворения, потребовалось подключение интенсивного механического перемешивания с частотой вращения мешалки не менее $\omega \approx 100$ об/мин.

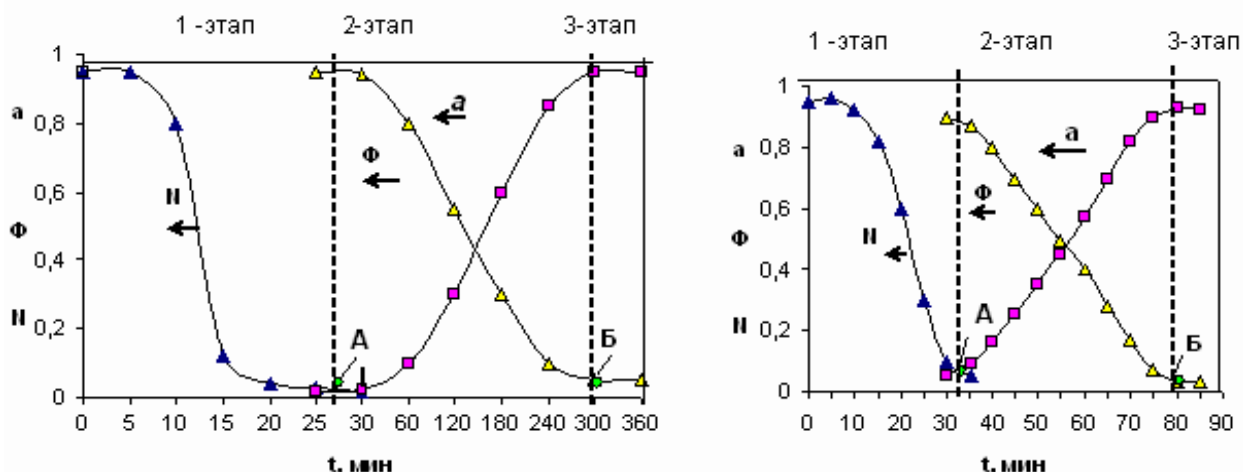


Рис.1. Зависимость параметров N , Φ , a от времени (t) растворения фибрина в 2,5 М LiCl-ДМФА при 110 °С (слева) и кератина в 2,5 М NaOH-вода при 65 °С (справа)

Поляризационно-ультрамикроскопические измерения показали постепенное уменьшение оптической анизотропии коллоидных частиц (кривая Φ , где $\Phi \approx \Delta\varphi/\Delta\varphi_0$ - отношение фаз поляризованных лучей). Между кривыми N и Φ имеется точка А, характеризующая начало 2-этапа процесса растворения, т.е. превращение коллоидного раствора в полимерный. Данный процесс завершается в точке Б, далее начинается 3-этап - термодеструкция цепей. Максимальное значение a ($a \approx C/C_{max}$ - изменение концентрации), характеризует полное растворение белков. Параметры условий, соответствующих точке Б, приняли как критические для оценки полного растворения белков.

Молекулярную массу фибрина $M \approx 278000$ определяли по уравнению Марка-Куна-Хаувинка $[\eta] \approx 1,23 \cdot 10^{-3} M^{0.91}$, см³/г с проведением измерения $[\eta]$ - характеристической вязкости. $M \approx 65000$ для кератина рассчитывали по формуле Петерлина $M_g \approx 0,5RT/g_{кр}[\eta]\eta_0$, где $g_{кр}$ - критический градиент скорости разворачивания цепей в продольном поле, η_0 - вязкость растворителя, R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура.

Знак константы v_0 дисперсии оптического вращения для полученных растворов фибрина и кератина отрицательный, что свидетельствует о нахождении молекул белков в частично спирализованном состоянии.

Таким образом, выявлены условия образования полимерных растворов фибрина и кератина в ионосодержащих растворителях. Далее исследовано поведение фибриллярных белков в полученных растворах при неньютоновском течении, генерированного в сдвиговом и продольном полях.

Неньютоновское течение растворов в сдвиговом поле. Опыты проводили на приборе Реотест-2 с использованием ячейки соосных цилиндров при 25 °С для 10 %-ных растворов фибрина и кератина, в которых ассоциирование белков наиболее очевидно при сдвиге. Полученные данные сопоставили с аналогичными данными для 10 %-ного раствора сополимера акрилонитрила в 7,7 М NaCNS-вода. Из рис.2.а видно, что эффективная вязкость ($\eta_{эфф}$) растворов интенсивно уменьшается на начальном этапе деформационного воздействия сдвигового поля, т.е. при градиенте скорости $\gamma < 40 \div 60$ с⁻¹. Далее достигнутые значения $\eta_{эфф}$ стабилизируются с ростом $\gamma \geq 80$ с⁻¹. Это свидетельствует о заметной деформационной перестройке молекул белков со снижением вязкости при сдвиге. Зависимости графиков имеют криволинейный вид, характерный для неньютоновского течения, и с ростом температуры смещаются в область малых значений вязкости.

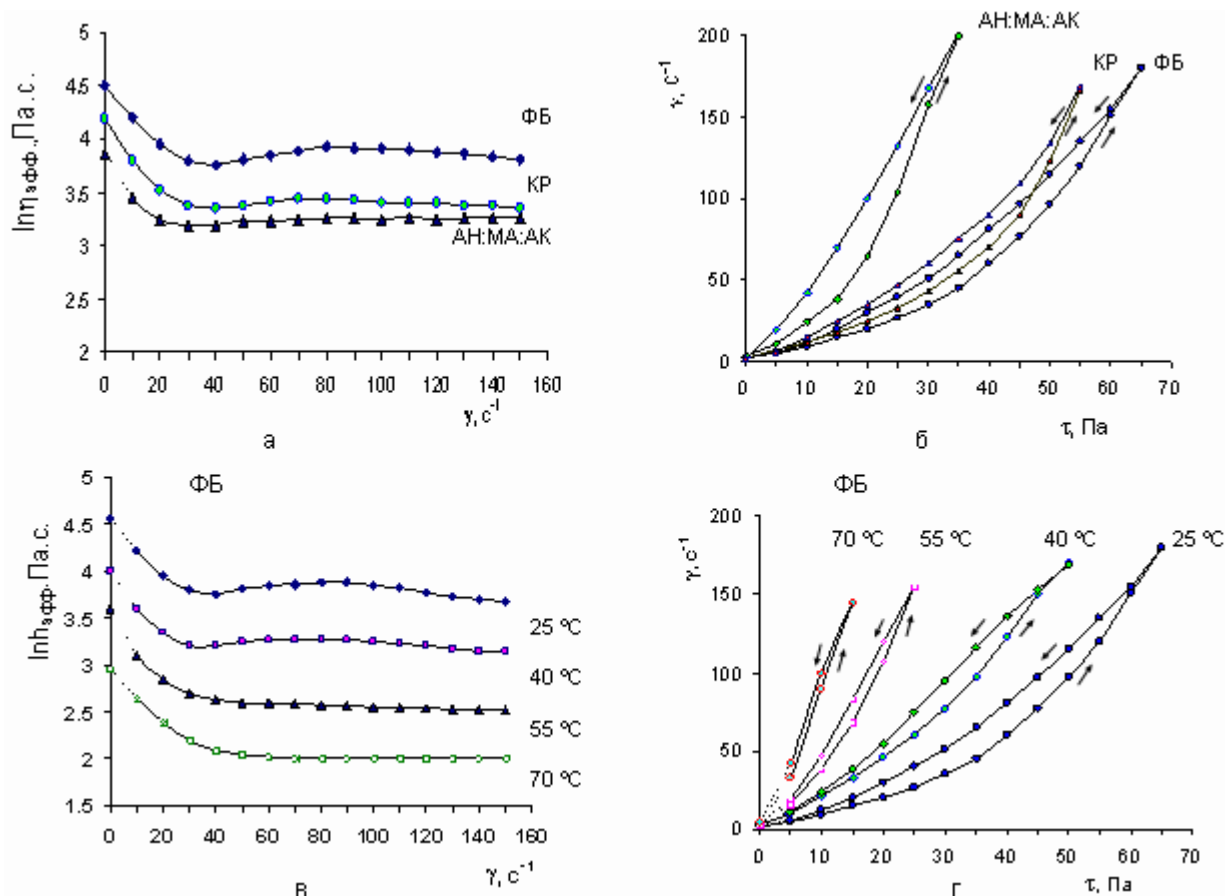


Рис.2. Зависимость логарифм эффективно вязкости ($\eta_{эфф}$) от градиента скорости ($\dot{\gamma}$) (а, в) и градиента скорости ($\dot{\gamma}$) от напряжения сдвига (τ) (б, г) для растворов фиброина (ФБ), кератина (КР) и сополимера акрилонитрила (АН:МА:АК) при различных температурах в сдвиговом поле

При этом зависимости градиента скорости от напряжения сдвига (τ), построенные при прямом и обратном измерениях показывают наличие гистерезиса (рис.2.б), проявление которого объясняется тем, что с ростом τ происходит интенсивное деформационное упорядочение цепей, как в случае модели «гибкие гантели», по направлению тангенциального составляющего напряжения. При снижении τ релаксируются деформационно-упорядоченные цепи, которые ведут себя как «бусины» в модели Рауза из-за повышения межмолекулярного трения.

Влияние температуры на неньютоновское течение растворов в сдвиговом поле исследовали для фиброина при 25, 40, 55, 70 °C. Обнаружено, что в интервале $\dot{\gamma} \approx 0 \div 80$ с⁻¹ вязкость растворов изменяется криволинейно при всех $T = const$ и уменьшается с повышением температуры (рис.2. в). Причиной этого является уменьшение межмолекулярных взаимодействий в результате повышения беспорядочного движения молекул фиброина с ростом температуры. Проводя экстраполяцию при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$, находили значения динамической вязкости раствора фиброина для различной температуры: $\eta_{25^\circ C} \approx 95,0$ Па.с; $\eta_{40^\circ C} \approx 54,5$ Па.с; $\eta_{55^\circ C} \approx 36,5$ Па.с; $\eta_{70^\circ C} \approx 19,1$ Па.с, а также для кератина $\eta_{25^\circ C} \approx 60,3$ Па.с.

Представляло интерес рассмотрение характера гистерезиса в зависимости $\dot{\gamma}$ от τ при различных температурах (рис.2.г). Выявлено, что рост температуры способствует относительному уменьшению площадей гистерезисных петель: $S_{25^\circ}/S_{40^\circ} \approx 1,65$; $S_{25^\circ}/S_{55^\circ} \approx 3,25$; $S_{25^\circ}/S_{70^\circ} \approx 5,63$ раз. Также наблюдается уменьшение расстояния между предельным (τ_∞) и максимальным (τ_{max}) напряжениями сдвигов, при которых, соответственно, начинают проявляться неньютоновское и квазиньютоновское течения раствора фиброина: $l_{25^\circ}/l_{40^\circ} \approx 1,2$; $l_{25^\circ}/l_{55^\circ} \approx 1,5$; $l_{25^\circ}/l_{70^\circ} \approx 1,7$ раз. Показано, что с ростом температуры происходит смещение гистерезиса в область малых градиентов скорости и напряжений сдвига. Сужение площа-

ди гистерезиса свидетельствует о повышении подвижности цепей вследствие снижения взаимодействия «белок-белок».

Взаимодействие молекул белков при неньютоновском течении оценивали по величине энергии активации вязкого течения E_η , рассчитанной по формуле $\ln \eta = \ln A + E_\eta / RT$ (где A - предэкспоненциальный множитель). Определяли $E_{\eta 1} \approx 30,28$ кДж/моль при $\gamma \approx 0$ с⁻¹, $E_{\eta 2} \approx 29,45$ кДж/моль при $\gamma \approx 40$ с⁻¹, $E_{\eta 3} \approx 29,23$ кДж/моль при $\gamma \approx 150$ с⁻¹. Разность $\Delta E_\eta = E_{\eta 1} - E_{\eta 3} \approx 1,05$ кДж/моль характеризует максимальную работу по структурной перестройке молекул белков в области неньютоновского течения. При этом ΔE_η характеризует изменение свободной энергии активации вязкого течения, т.е. $\Delta E_\eta \approx \Delta H_\eta - T \Delta S_\eta$ (где ΔH_η и ΔS_η - соответственно, теплота (энтальпия) и энтропия активации вязкого течения). ΔH_η - представляет собой количество тепла, которое должно быть подведено к одному молю частиц для совершения акта перескока при течении. При деформации цепей в потоке их беспорядочное тепловое движение практически прекращается, т.е. $\Delta S_\eta \rightarrow 0$, следовательно $\Delta E_\eta \approx \Delta H_\eta$.

Неньютоновское течение растворов в продольном поле. Продольное течение генерировали с помощью капиллярного вискозиметра Кувшинского на установке «Реодинамооптиметрии» Франка-Келлера для 10 %-ных растворов фиброина и кератина. При различных значениях градиента скорости (g) измеряли значения эффективной вязкости ($\eta_{эфф}$), характеризующей объемные взаимодействия макромолекул при ориентационном упорядочении их в потоке, а также величины фактора ориентации (β) цепей в продольном поле: $g \approx Q/S_K l_K$, где Q - секундный расход раствора, прошедшего через поперечное сечение (S_K) капилляра ВК длиной l_K ; $\eta_{эфф} \approx k \Delta P \Delta t$, где $k \approx 10,102$ – константа ВК, ΔP – перепад давления при течении растворов под вакуумом; Δt – время заполнения калибровочного объема ΔV ; $\beta \approx (\Delta n / \Delta n_\infty)^{0,5}$.

Полученные результаты показали, что значение $\eta_{эфф}$ для фиброина и кератина в начале незначительно снижается (рис.3.а). Это свидетельствует о начале ориентации цепей. Однако с ростом g значение $\eta_{эфф}$ увеличивается, что показывает повышение взаимодействий между ориентированными молекулами фиброина (при $g > 150$ с⁻¹), а также кератина (при $g > 500$ с⁻¹).

Дальнейшее повышение g сопровождается выходом кривых на плато при $\beta \approx 0,8$, что свидетельствует о достижении полного ориентированного состояния белков в продольном поле. Несмотря на то, что белковые молекулы находятся достаточно близко друг к другу для завершения ориентационной кристаллизации, этого не происходит из-за экранирования ионами карбоксильных и амидных групп цепей, что препятствует образованию межмолекулярных водородных связей. Тем не менее, незначительная ассоциация цепей имеет место, система в гелеподобном виде сохраняет свою оптическую анизотропию более чем 12 – 15 часов после выключения продольного поля.

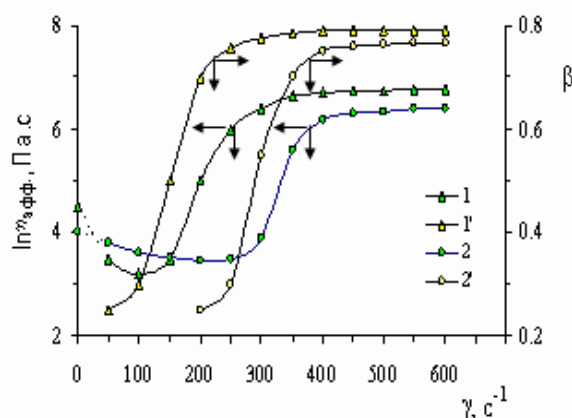


Рис.3.а. Зависимость логарифм эффективной вязкости ($\eta_{эфф}$) и фактора ориентации (β) от градиента скорости (g) для растворов фиброина в 2,5 М LiCl-ДМФА (1, 1') и кератина в 2,5 М NaOH-вода (2, 2') в продольном поле

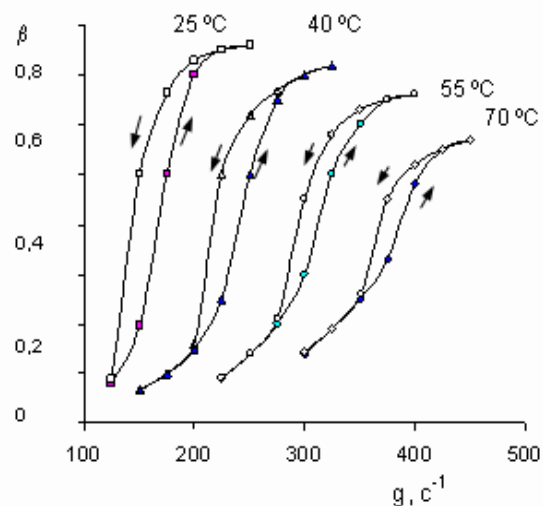


Рис.3.б. Зависимость фактора ориентации (β) от градиента скорости (g) для раствора фиброина в 2,5 М LiCl-ДМФА при различных температурах в продольном поле

Наличие гистерезиса при неньютоновском течении растворов, генерированном в продольном поле, оценивали по изменению (β) цепей при различных (g). Полученные результаты для 10 %-ных растворов фиброина в 2,5 М LiCl-ДМФА и кератина в 2,5 М NaOH-вода приведены на рис. 3.б. Повышение температуры способствовало сужению формы гистерезисной петли и смещению их в область больших значений g . Образование гистерезиса, при этом обусловлено нахождением цепей в различных конформационных состояниях. А именно, при повышении g выполняется работа по разворачиванию и ориентации молекулярных цепей под действием внешних гидродинамических сил, а при снижении g , т.е. при понижении внешнего воздействия для ориентированных цепей необходимо дополнительное усилие для сворачивания, т.е. релаксации. Для выполнения такой работы расходуется тепловая энергия. В этом случае молекулы белков стремятся приобрести термодинамически выгодную конформацию, т.е. переходят в частично спирализованное состояние. Этот процесс требует некоторого времени для преодоления межмолекулярных трений в концентрированном растворе, исходя из собственных энергетических возможностей, заложенных в белковых молекулах. Следовательно, можно считать, что смещение гистерезиса в область больших g , обусловлено, гидродинамическими факторами, а сужение гистерезиса - термодинамическими факторами, связанными с активностью растворителя.

Гистерезисные эффекты при течении смеси растворов фиброина и кератина. Смеси фиброина и кератина (соотношение 10:1) получали смешиванием их растворов, приготовленных в 2,5 М LiCl-ДМФА. Для этого кератин был переосажден из водно-щелочного раствора и растворен в 2,5 М LiCl-ДМФА. Следует отметить, что волокнистый кератин не растворяется в данном растворителе из-за наличия межмолекулярных S - S связей.

Исследовали неньютоновское течение данной смеси при сдвиговом и продольном полях при 25 °C. Из сравнения данных, приведенных на рис.4, видно, что при сдвиговом поле значение эффективной вязкости ($\ln \eta_{эфф}$) постепенно падает с ростом градиента скорости и имеет излом в интервале $g \approx 60 \div 90 c^{-1}$. При обратном измерении излом незначителен и наблюдается гистерезис. Образование гистерезиса в данном случае обусловлено различием деформационной перестройки макромолекул при прямом и обратном измерении вязкости в зависимости от градиента скорости.

В случае продольного поля вначале наблюдается снижение $\eta_{эфф}$ с ростом до $g \approx 65 \text{ c}^{-1}$, далее наблюдается рост $\eta_{эфф}$ до $g \approx 130 \text{ c}^{-1}$. Повышение $\eta_{эфф}$ в данном случае обусловлено, по-видимому, усилением взаимодействий цепей из-за их ориентированной укладки в сходящем потоке. Измерение вязкости при обратном направлении, т.е. при снижении градиента скорости, имеет практически аналогичный вид. Однако, она значительно смещена в область малых градиентов скорости и при этом наблюдается гистерезис. В случае смеси гистерезисная петля относительно большая, что обусловлено достижением сравнительно высокой степени взаимодействий между молекулами фиброина и кератина, поскольку, отдельные растворы данных белков не характеризуются таким выраженным гистерезисом.

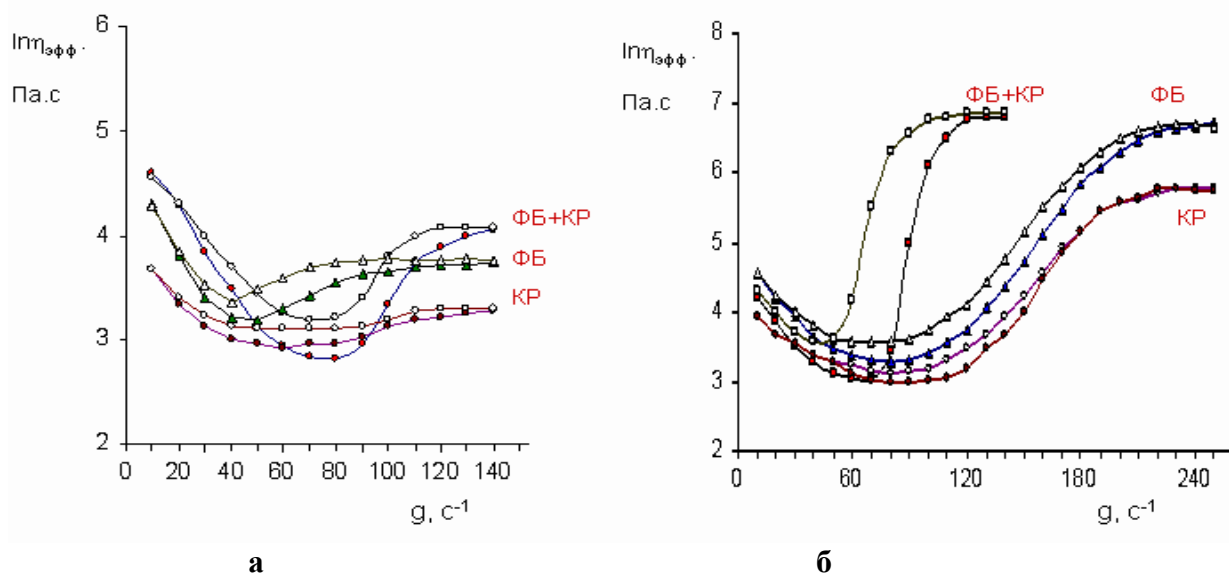


Рис.4. Гистерезисные эффекты при сдвиговом (а) и продольном (б) течении растворов фиброина (ФБ) и кератина (КР), а также их смеси ФБ:КР (10:1)

В четвертой главе излагаются результаты исследования влияния электродиализа ионов на структурообразование фиброина и кератина в неньютоновском потоке. Эффективность электродиализа оценивали сравнением его с обычным диализом, проводя опыты с умеренно-концентрированным раствором фиброина в 2,5 М LiCl-ДМФА, используя в качестве диализата ДМФА. Соотношение раствор/диализат составляло 1:1000. Выявлено, что в обычном диализе ассоциаты белков наблюдаются через $t_{acc} \approx 150$ мин с начала опыта, тогда как при электродиализе под действием $I \approx 10$ мА требуется всего $t_{acc} \leq 30-60$ с. При этом вначале наблюдался переход «раствор-гель» с ассоциированием цепей; далее происходило помутнение с появлением коллоидоподобных частиц. Для этого необходимо было уменьшение LiCl от 2,5 М до 1,0 М. Однако молекулы фиброина оставались в неупорядоченном состоянии и имели фактора ориентации $\Delta n / \Delta n_{\infty} \approx 0,012$.

По закону Фарадея $m \approx kIt$, определяли значение электрохимического эквивалента $k \approx 0,044 \cdot 10^{-6}$ кг/кл для раствора фиброина в 2,5 М LiCl-ДМФА и $k \approx 0,21 \cdot 10^{-6}$ кг/кл для растворителя 2,5 М LiCl-ДМФА. Видно, что значение k более чем на один порядок меньше для раствора фиброина. Это свидетельствует о заметном взаимодействии фиброина с ионами соли.

Электродиализ ионов при сдвиговом течении растворов белков. Для проведения исследований разработана установка, позволяющая проводить электродиализ ионов при сдвиговом течении растворов белков (рис.5). Направление перемещения ионов через мембраны к электродам, находящимся в диализате совпадает с направлением деформации белковых молекул за счет центробежной силы $F_{цб} = V\rho\omega^2 r$ (где V - объем и ρ - плотность раствора, ω - угловая скорость вращения, r - расстояние от оси вращения).

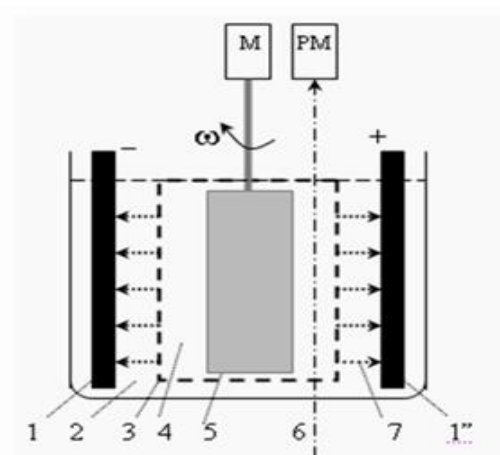


Рис.5. Схема проведения электродиализа ионов при сдвиговом течении растворов белков: 1,1'' – электроды; 2 – диализат; 3 – мембрана; 4 – раствор белков; 5 – вращающийся цилиндр; 6 – поляризационный луч; 7 – перемещение ионов; М – электромотор; РМ – поляризационный микроскоп

Текущность (τ_r) раствора белков определяли по формуле Маргулеса, контролируя изменение скорости вращения цилиндра при подаче на электромотор (М) определенного электрического напряжения:

$$\tau_r \approx 1/\eta_r \approx 2\pi\omega h R^3 / b M_\phi$$

где η_r – вязкость раствора; h – высота цилиндра; R – параметр гидродинамической ячейки; b – расстояние между цилиндрами; $M_\phi = rF_{\phi\phi}$ – момент вращения.

Соотношение $\tau_r/\tau_r^0 \rightarrow 0$ (где τ_r^0 исходное значение текущести) характеризует потери самостоятельного течения растворов при ассоциации цепей в сдвиговом поле. Полученные результаты для растворов белков ($C[\eta] \geq 5$) приведены на рис.6. Видно, что кривые имеют S-образный вид, характерный для неньютоновского течения. Установлено, что при обычном диализе растворы ($V \approx 50 \text{ см}^3$) теряют текущность в течение 180 – 200 мин (кривые 1, 2). При электродиализе ($I \approx 5 \text{ мА}$) растворов, находящихся под действием постоянного сдвигового напряжения (100 н/м^2) обнаруживается увеличение текущести в течение 30 - 60 с. Затем наблюдается интенсивное уменьшение текущести в интервале 100 -150 с и потеря текущести при времени электродиализа $>180 \text{ с}$ (кривые 1', 2'). Таким образом, полученные графики показывают эффективность электродиализа ионов для деформационного структурообразования белков при сдвиге.

Из данных рис.7, видно, что повышение значения β гораздо раньше начинается при электродиализе ионов (кривые 1', 2') по сравнению с обычным диализом (кривые 1, 2). Это объясняется тем, что при электродиализе ионов создаются более благоприятные условия для увеличения межмолекулярных контактов и зацепления деформационно-упорядоченных белков при сдвиге. Поскольку, ассоциирование белков при электродиализе ионов начинается в течение 120 с, то достигнутое за такое время значение $\beta \approx 0.4$ свидетельствует об упорядочении цепей. Дальнейшее воздействие сдвигового поля заметно увеличивало деформационное упорядочение белков ($\beta \approx 0.6$). При этом происходило фазовое разделение в растворе, т.е. у плоскости стенки мембраны образовывалась сжатая гелеобразная фаза, которая сохраняла свою структуру после прекращения воздействия сдвигового поля.

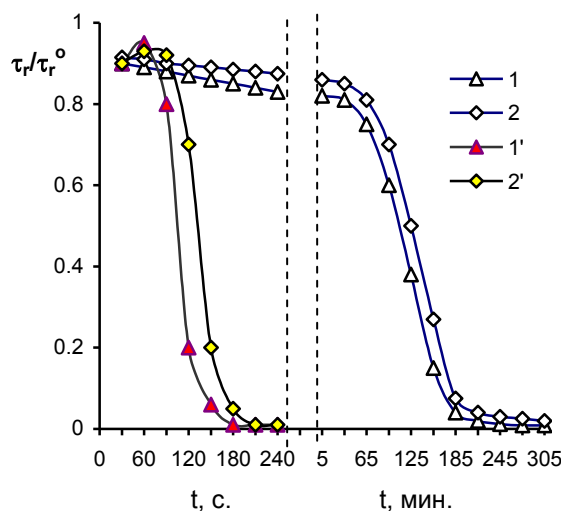


Рис.6. Зависимость относительной текучести (τ_r/τ_r^0) растворов фибрина в 2,5 М LiCl-ДМФА (1, 1') и кератина в 2,5 М NaOH-вода (2, 2') от времени диализа (1, 2) и электродиализа (1', 2') при сдвиговом течении

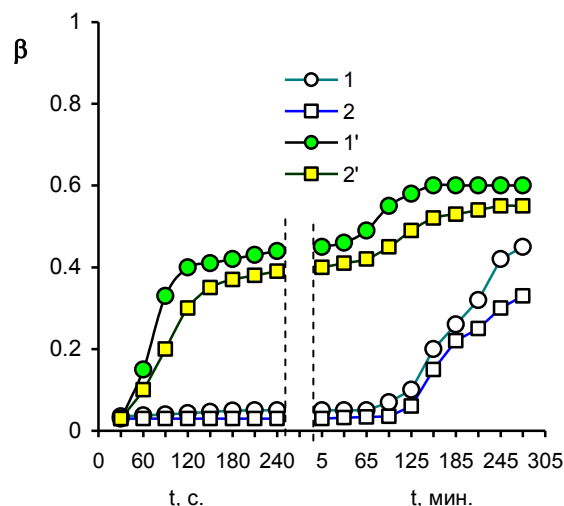


Рис.7. Зависимость фактора ориентации макромолекул (β) от времени диализа (1, 2) и электродиализа (1', 2') ионов при сдвиговом течении растворов фибрина в 2,5 М LiCl-ДМФА (1, 1') и кератина в 2,5 М NaOH-вода (2, 2')

Содержание ионов (Δm) в полученных образцах определяли по изменению их массы после экстракции на аппарате Сокслет в течение 8 часов. Выявлено, что с увеличением времени электродиализа содержание ионов в гелеобразных образцах уменьшается, причем, за 5 мин остается около 1/10 части ионов в гелеобразной фазе. Дальнейший электродиализ ионов замедляется и за 275 мин в образцах остается 1/20 часть ионов. Замедление выхода ионов обусловлено с одной стороны уменьшением содержания свободных ионов, а с другой стороны, наличием взаимодействия «белок-ион» в образцах. Отрыв ионов из этого образования требует дополнительного усилия и времени.

Таким образом, получен гелеобразный осажденный образец, способный сохранять свою форму. Установлено влияние электродиализа ионов на ассоциирование фибриллярных белков, находящихся в различных конформационных состояниях. Показаны возможности регулирования процесса структурообразования белков в потоке под влиянием электродиализа.

Электродиализ ионов при продольном течении растворов белков. Данные опыты проводили в таком же режиме электродиализа ионов, как в случае сдвигового течения, проводя замену внутреннего вращающегося цилиндра на вискозиметр Кувшинского (диаметр капилляра 0,05 см), который был присоединен к поливинилхлоридной (ПВХ) трубке (диаметр 0,5 см), содержащей фильтр Шотта № 100 (рис.8). Неньютоновское поведение растворов белков исследовали в продольном поле, генерированном во входной зоне капилляра ВК (I этап), а также изучали деформационное уплотнение ориентационно-ассоциированных цепей у фильтра (II этап).

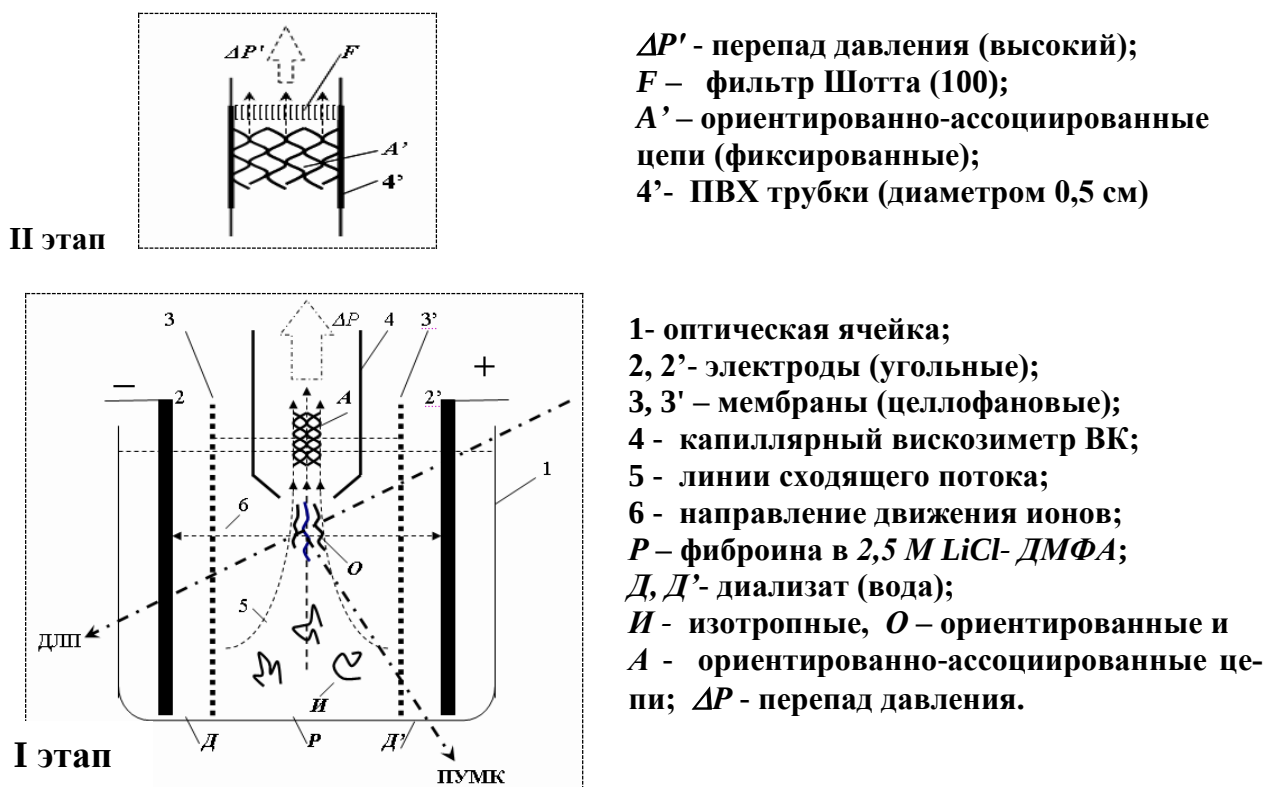


Рис.8. Схема проведения электродиализа ионов (I этап) и фильтрации ориентационно-ассоциированных белков (II этап) при продольном течении растворов

I этап. Повышение силы электрического тока ускоряет процесс электродиализа ионов, и в продольном поле происходит интенсивное снижение текучести растворов фиброина, кератина и их смеси, которое свидетельствует об ассоциировании ориентационных молекул белков в потоке (рис. 9). При этом ассоциирование молекул фиброина в присутствии кератина незначительно ускоряется, поскольку текучесть смеси начинает снижаться раньше, чем у исходного раствора и взаимодействие упорядоченных цепей в смеси завершается, не достигая величины фактора ориентации, обнаруженного при этих условиях для фиброина. В принципе, при упорядоченном структурообразовании фибриллярных белков возможна реализация конфигурационной информации, заложенной в их цепях. Такая особенность белков реализуется при ориентационной кристаллизации в процессе волокнообразования.

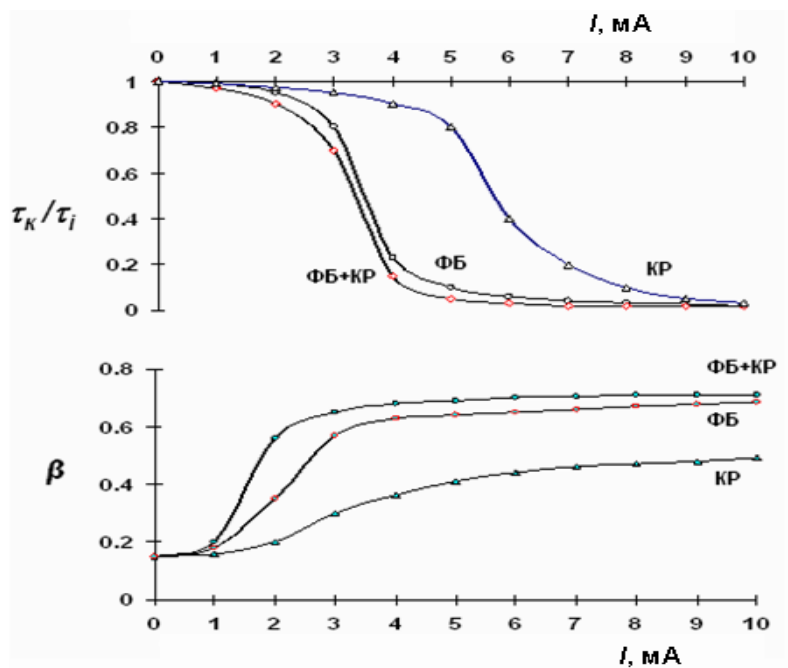


Рис.9. Изменение относительной текучести (τ_k/τ_i) растворов и фактора ориентации (β) фиброина (ФБ) и кератина (КР) в продольном поле при электродиализе ионов

II этап. Растворы, прошедшие через капилляр ВК, перемещались по поливинилхлоридной трубке к фильтру Шотта и подвергались фильтрации. При этом контролировалось изменение параметров, приведенных в таблице 1.

Таблица 1
Влияние электрического поля на удаление ионов при продольном течении 10 %-ных растворов фиброина в 1,5 М LiCl-ДМФА и его смеси с кератином (10:1)

Сила тока, мА	ФБ	ФБ+КР	ФБ	ФБ+КР	ФБ	ФБ+КР	ФБ	ФБ+КР
	Содержание ионов, г							
	в диализате		на электроде		в растворителе, прошедшем через фильтр		в геле на фильтре	
1	1,25	1,30	0,50	0,55	3,20	3,15	1,05	1,00
2	1,28	1,25	0,60	0,65	3,10	3,10	1,02	1,00
3	1,30	1,20	0,80	0,85	3,10	3,10	0,80	0,95
4	1,32	1,20	0,90	0,95	3,05	3,05	0,72	0,80
5	1,35	1,35	1,00	1,00	3,05	3,05	0,60	0,60
6	1,37	1,30	1,05	1,10	3,05	3,05	0,53	0,55
7	1,40	1,25	1,10	1,20	3,00	3,05	0,50	0,50
8	1,43	1,35	1,15	1,20	3,00	3,00	0,43	0,45
9	1,48	1,35	1,20	1,25	3,00	3,00	0,32	0,40
10	1,55	1,35	1,25	1,35	3,00	3,00	0,20	0,30

Видно, что по мере увеличения силы электрического тока объемный расход растворов незначительно снижается и увеличивается фактор ориентации цепей (до $\beta \approx 0,8$), а также наблюдается удаление ионов в диализат и на электроды. На фильтре концентрируются ориентационно-ассоциированные молекулы белков в сильно сжатой гелеобразной форме, в которой остается незначительное количество ионов. Такие осажденные массы получали для смеси фиброина с кератином, которые содержали заметно большее количество ионов

и характеризовались сравнительно меньшим значением фактора ориентации цепей ($\beta \leq 0,7$).

Продолжение фильтрации приводит к удалению растворителя и образованию осажженной массы белков с небольшим количеством остаточных ионов. Однако, из-за высокой гигроскопичности ионов лития не удается достигнуть полного удаления влаги. Также ионы Li^+ не полностью связываются с молекулами белков и имеют некоторую степень свободы для движения.

Электропроводимость ионосодержащих образцов фибриллярных белков. В полимерных материалах, как и в низкомолекулярных веществах, перенос электрического тока осуществляется свободными и слабосвязанными частицами: ионами, электронами и заряженными коллоидными частицами. В ряде случаев один из этих механизмов электропроводимости является преобладающим.

Электропроводимость полученных ионосодержащих гелей и осажженных образцов оценивали по удельной проводимости (σ) согласно закону Ома $\sigma \approx l/US$ (где l – длина и S – поперечное сечение образца). Измеряли значение электрического тока I при подаче постоянного напряжения $U = 50$ В. Полученные результаты для некоторых образцов приведены на рис.10.а,б. Видно, что удельная проводимость пропорционально изменяется в зависимости

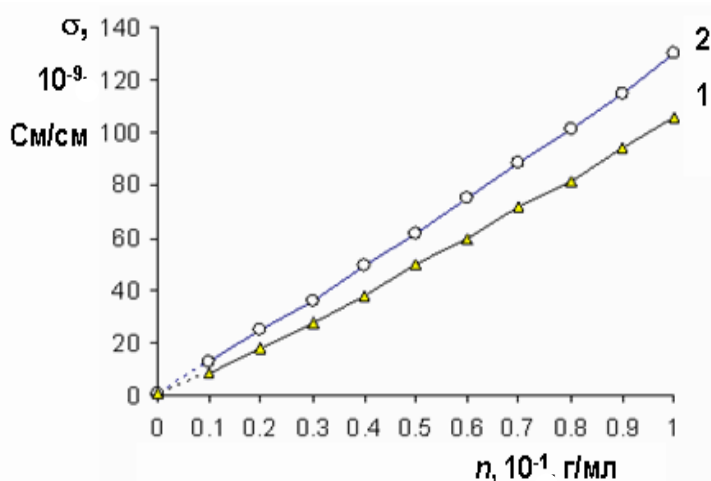


Рис.10.а. Зависимость удельной проводимости (σ) от концентрации ионов (n) для гелей фиброина (1) и его смеси с кератином (2)

$$\sigma \approx 1,1 \cdot 10^{-6} n + 0,5 \cdot 10^{-9} \quad (1)$$

$$\sigma \approx 1,3 \cdot 10^{-6} n + 0,6 \cdot 10^{-9} \quad (2)$$

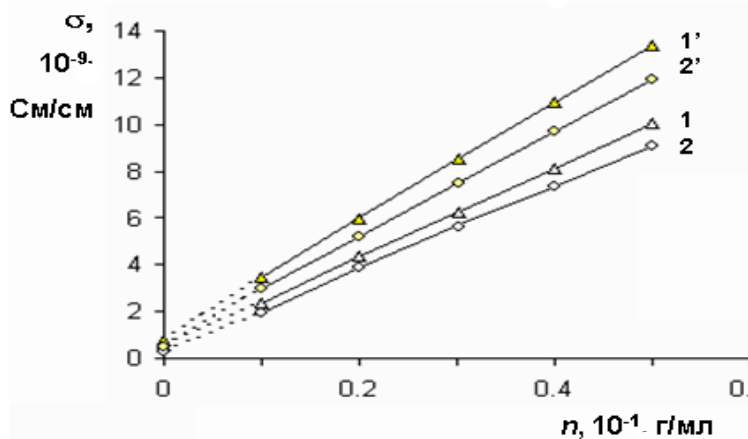


Рис.10.б. Зависимость удельной проводимости (σ) от содержания остаточных ионов (n) в осажженных образцах фиброина (1, 1') и его смеси с кератином (2, 2') с $\beta \approx 0,7- 0,8$ при 25°C (1, 2') и 50°C (1, 2').

$$\sigma \approx 0,3 \cdot 10^{-6} n + 5 \cdot 10^{-9} \quad (1)$$

$$\sigma \approx 0,5 \cdot 10^{-6} n + 7 \cdot 10^{-9} \quad (1')$$

$$\sigma \approx 0,2 \cdot 10^{-6} n + 3 \cdot 10^{-9} \quad (2)$$

$$\sigma \approx 0,4 \cdot 10^{-6} n + 6 \cdot 10^{-9} \quad (2')$$

от содержания ионов (n) в образцах и наклон кривых имеет порядок $10^{-6}-10^{-7}$ См/см, который характерен для материалов, содержащих неорганические ионы. При этом подвижность ионов (Δu), рассчитанная из наклона кривых согласно формулы $\sigma \approx ezn\Delta u$ (где e – заряд электрона; z – валентность ионов) имеет величины $\Delta u \approx 5 \cdot 10^{-15}$ м²/Вс, что на 7 порядков ниже чем, при движении ионов в жидкой среде. Это свидетельствует о том, что ионы сильно фиксированы в гелях и осажженных образцах. Построение аррениусовской

зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ показало, что с повышением температуры (от 25 до 50 °С) электропроводимость экспоненциально растет. Такое явление характерно для ионосодержащих диэлектриков, проявляющих электропроводимость по ионному механизму. При этом энергия активации процесса электропроводимости ($E_{эл}$), необходимая для разделения ионов в среде с единичной диэлектрической проницаемостью определена по наклону зависимости $\partial \ln \sigma / \partial (1/T) \approx RE_{эл}$ (табл. 2).

Таблица 2

Энергия активации процесса электропроводимости ($E_{эл}$) для образцов фибриллярных белков

Образец	$E_{эл}$, кДж/моль		
	Гели ($\beta \approx 0,4 - 0,5$)	Осажденные образцы ($\beta \approx 0,4 - 0,5$)	Осажденные образцы ($\beta \approx 0,7 - 0,8$)
ФБ	114,83	116,34	119,34
КР		125,07	
ФБ+КР (10:1)	78,95		120,02

Таким образом, полученные результаты показывают, что электропроводимость в данных ионосодержащих белковых гелях и осажденных образцах осуществляется в основном по ионному механизму.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлены закономерности деформационного и ориентационного структурообразования фиброина и кератина при неньютоновском течении растворов с регулированием содержания ионов посредством электродиализа и установлены электропроводящие свойства полученных гелей и осажденных образцов. На основе полученных результатов сделаны следующие **выводы**:

1. Изучены закономерности образования растворов фиброина шелка и кератина шерсти в присутствии ионов солей и щелочей. Показано, что растворение данных белков осуществляется в три этапа: распад волокон на грубодисперсные и коллоидные частицы; разрушение коллоидных частиц на макромолекулярно-дисперсные, т.е. образование полимерных растворов белков; термодеструкция цепей.
2. Исследовано деформационное и ориентационное поведение фиброина и кератина при сдвиговом и продольном течении растворов. Выявлены гистерезисные эффекты, обусловленные упорядоченными взаимодействиями фибриллярных белков в потоках. Показано сужение площадей гистерезисов с ростом температуры.
3. Показана возможность удаления ионов посредством электродиализа при неньютоновском течении растворов и получения гелей и осажденных образцов фибриллярных белков в результате ухудшения термодинамического качества растворителя в потоке.
4. Исследована электропроводимость полученных гелей и осажденных образцов белков. Показано, что электропроводимость осуществляется из-за наличия ионов, прямо пропорциональна концентрации остаточных ионов и увеличивается с ростом температуры в результате повышения подвижностей ионов в образцах.
5. Разработан способ применения методов реооптиметрии, дополненных электродиализом для исследования структурообразования фибриллярных белков при неньютоновском течении растворов с интенсивным удалением ионов.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Мирхайдарова Ю.Н., Эшбекова С.О., Холмунинов А.А. Влияние одноосной деформации на анизотропию набухаемости и десорбции волокон фибриллярных белков // "Yuqori molekulari birikmalar kimyosi va fizikasi" O'zR FA PKFI Yosh olimlar ilmiy anjumani: Ma'ruzalар тез. - Тошкент, 30 май 2002. - 43- 45 б.
2. Мирхайдарова Ю.Н., Эшбекова С.О., Холмунинов А.А., Воропаева Н.Л., Рубан И.Н., Рашидова С.Ш. Структурные изменения волокон фибриллярных белков в гелеобразной среде // Халқ хўжалиги тармоқлари ва жамиятни ислохот даврида ривожлантириш муаммолари: Респ. илмий-назарий анжумани материаллари. – Жиззах, май 2002, - 26-28 бетлар.
3. Холмунинов А.А., Мирхайдарова Ю.Н., Эшбекова С.О., Воропаева Н.Л., Рубан И.Н., Рашидова С.Ш. Влияние внешних полей на структурообразование фиброина шелка с анизотропными свойствами // Полимеры -2002: Тез. докл. Респ. конф. 2-4 октября 2002.- Ташкент, 2002.-С. 30-31.
4. Холмунинов А.А., Мирхайдарова Ю.Н., Аббарова З.М., Эшбекова С.О., Воропаева Н.Л., Рубан И.Н., Рашидова С.Ш. Образование пространственной структуры фиброина шелка в присутствии его нанофибриллярных частиц в растворах // «Нанохимия: новые подходы к созданию полимерных систем со специфическими свойствами»: Тез. докл. Международ. конф. 7-9 октября 2003. - Ташкент, 2003. - С. 39-41.
5. Холмунинов А.А., Эшбекова С.О., Аббарова З.М., Максудова Ш.Д., Милушева Р.Ю., Рашидова С.Ш. Гистерезисные эффекты при неньютоновском течении соледержащих растворов производных полисахаридов и белков // Актуальные проблемы химии и физики полимеров: Тез. докл. Междунар. конф. 17-18 октября 2006. - Ташкент, 2006.- С. 140-142.
6. Kholmuminov A.A., Eshbekova S.O. Obtaining fibrillar anisotropy films of silk fibroin from solutions // "Industrial-innovation development- the basis of stable economy of kazakhstan: Materials Of the inter. scientifically-practical conf - 23-24 октября 2006. - Chymkent, 2006. - P. 265-266.
7. Холмунинов А.А., Эшбекова С.О., Рашидова С.Ш. Гистерезисные эффекты при неньютоновском течении раствора фиброина шелка // Узбекский физический журнал. - Ташкент, 2006. - № 6 (8). - С. 361-364.
8. Холмунинов А.А., Эшбекова С.О. Ассоциирование фиброина шелка при электродиализе ионов солей // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2007. - № 2 (9). - С. 140-143.
9. Eshbekova S.O., Kholmuminov A.A. Structure Formation of Fibrillar Proteins at the Electrodialysis of Ions in a Shift Stream // Global Journal of Molecular Sciences – Faisalabad (Pakistan), 2007. - № 2 (2). – P. 76-78.
10. Холмунинов А.А., Эшбекова С.О., Рашидова С.Ш. Реологические и оптические свойства растворов фиброина шёлка в присутствии нанодисперсных частиц // Получение нанокомпозитов, их структура и свойства: Материалы Респ. науч. – техн. конф. 5-6 июля 2007. - Ташкент, 2007. - С. 116-117.
11. Kholmuminov A.A., Eshbekova S.O., Rashidova S.S. Influence of the electrodialysis of ions on intermolecular interactions fibril proteins in a stream // XVIII - Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: Abstract. - Moscow, 23-28 September 2007. - P. 243.
12. Эшбекова С.О., Холмунинов А.А., Структурообразование фибриллярных белков при электродиализе ионов в сдвиговом потоке // Журнал прикладной химии. – Санкт-Петербург, 2008. -№81(1).-С. 164-165.
13. Эшбекова С.О., Холмунинов А.А., Рашидова С.Ш. Электропроводимость фибриллярных белков, содержащих остаточные ионы // Актуальные проблемы науки о полимерах: наноструктурные полимеры.: Тез. докл. конф. молодых ученых ИХФП АН РУз, 28 мая 2008. - Ташкент, 2008. - С. 37-39.

14. Холмуминов А.А., Эшбекова С.О., Малкин А.Я. Гелеобразование растворов фибриллярных белков при течении в продольном гидродинамическом поле // Высокомолекулярные соединения. - Москва, 2009. - № 8 (51 А). - С. 1469 - 1472.

Физика-математика фанлари номзоди илмий даражасига
талабгор Эшбекова Санобар Омонлиқовнанинг
01.04.19 - Полимерлар физикаси ихтисослиги бўйича
“Ноньютон оқим ва ион электродиализида фибрилляр оксилларнинг деформацион ва
ориентацион структура ҳосил қилиши”
мавзусидаги диссертациясининг

РЕЗЮМЕСИ

Таянч сўзлар: фиброин, кератин, ионли эритмалар, ноньютон оқим, гистерезис, силжиш ва бўйлама майдонлар, деформацион ва ориентацион структура ҳосил қилиш, ориентация фактори, ион электродиализи, гел ва чўкма ҳосил қилиш, электр ўтказувчанлик.

Тадқиқот объектлари: Асосий тадқиқот объектлари ипак фиброини ва жун кератини, қиёсий таққослашлар учун акрилонитрил сополимери танланган. Эритувчилар сифатида 2,5 М LiCl-ДМФА, 2,5 М NaOH-сув, 7,7 М NaCNS-сув тизимларидан фойдаланилган.

Ишнинг мақсади: эритмалар ноньютон оқими ва ион электродиализида фиброин ва кератинни деформацион ва ориентацион структура ҳосил қилиш қонуниятларини ҳамда олинган, таркибида қолдиқ ионлар бўлган гел ва чўкма намуналарни электр ўтказувчанлик тавсифларини аниқлашдан иборатдир.

Тадқиқот методлари: реооптиметрия, қўш нур синиши, оптик айланиш дисперсияси, поляризацион ултрамикроскопия, вискозиметрия, потенциометрия, электродиализ, амперметрия.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: ион тутган эритувчиларда фиброин ва кератин эритмаларини ҳосил бўлиш хусусиятлари аниқланган ҳамда ноньютон оқим ва ион электродиализини амалга оширишга имкон берадиган биоэритма танлашнинг критик параметрлари белгиланган; илк маротаба силжиш ва бўйлама майдонларда оксиллар эритмалари учун вужудга келтирилган ноньютон оқимларда макромолекуларнинг тартибли структуравий ташкилланиши ва ўзаро таъсирлари туфайли намоён бўладиган гистерезис эффектлари аниқланган; илк маротаба электродиализ ёрдамида ионларни жадал чиқариб юбориш туфайли ноньютон оқимда фиброин ва кератин молекулаларини деформацион ва ориентацион структуралар ҳосил қилиш имкониятлари топилган; фибрилляр оксилларни юқори даражада ориентацион факторли ва кам миқдорда қолдиқ ионли гел ва чўкма намуналарини олиш шароитлари аниқланган; гел ва чўкма намуналар учун макромолекулалар тартибланиши ва қолдиқ ионларни мавжуд бўлиш миқдорларига боғлиқ тарзда электр ўтказувчанлик тавсифлари аниқланган; ноньютон оқимда ионларни жадал чиқариб юбориш орқали фибрилляр оксилларни структура ҳосил қилишини тадқиқот қилиш учун электродиализ усули билан тўлдирилган реотест ва реодинамооптиметр қурилмаларининг аналоглари йиғилган.

Амалий аҳамияти: ноньютон оқимда фиброин ва кератин молекулалари учун аниқланган деформацион ва ориентацион хусусиятлар, гистерезис эффектлари эритмаларда фибрилляр оксилларни тартибли структуралар ҳосил қилиш динамикаси тўғрисидаги фундаментал тассавурларни ривожлантиришда муҳим аҳамият касб этади; фиброин ва кератин намуналарини туз ва ишқор ионлари иштирокида эритмалар, геллар ва чўкмалар ҳосил қилиши юзасидан аниқланган қонуниятлар ҳамда уларни электр ўтказувчанлик тавсифлари ипак ва жун толалари чиқиндиларини қайта ишлаб ўзига хос физик хоссали биополимер материаллар олишнинг илмий принциплари ишлаб чиқишда

қўлланиши мумкин; ноньютон оқим ва ион электродиализини амалга ошириш учун махсус йиғилган экспериментал услублар эритмаларда ион миқдорларини бошқариш орқали биополимерлар тартибли структураларини ҳосил қилишини тадқиқот этишда ҳамда улар асосида электр ўтказувчанлик хоссаларига эга гел ва чўкма намуналар олишда қўлланиши мумкин.

Қўлланиш соҳаси: фибрилляр оксилларни оқимда юқори тартибли деформацион ва ориентацион структура ҳосил қилиш динамикаси; полимерли гел ва композициялар электрофизикаси; ион электродиализи; табиий толаларни қайта ишлаш; поляризацион оптика ва реология.

РЕЗЮМЕ

диссертации Эшбековой Санобара Омонликовны на тему:
«Деформационное и ориентационное структурообразование фибриллярных белков при неньютоновском течении и электродиализе ионов»
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.19 – Физика полимеров

Ключевые слова: фиброин, кератин, ионосодержащие растворы, неньютоновское течение, гистерезис, сдвиговое и продольное поле, деформационное и ориентационное структурообразование, фактор ориентации, электродиализ ионов, гелеобразование, осаждение, электропроводимость.

Объекты исследования: основным объектом исследования является фиброин шелка и кератин шерсти. Для сравнительных опытов выбран сополимер акрилонитрила. В качестве растворителей использованы системы 2,5 М LiCl-ДМФА, 2,5 М NaOH-вода и 7,7 М NaCNS-вода.

Цель работы заключается в выявлении закономерностей деформационного и ориентационного структурообразования фиброина и кератина при неньютоновском течении растворов и электродиализе ионов, а также определении электропроводящих характеристик, полученных гелей и осажденных образцов, содержащих остаточные ионы.

Методы исследования: реооптиметрия, двулучепреломление, дисперсия оптического вращения, поляризационная ультрамикроскопия, вискозиметрия, потенциометрия, электродиализ, амперметрия.

Полученные результаты и их новизна: выявлены особенности образования растворов фиброина и кератина в ионосодержащих растворителях и установлены критические параметры для выбора биополимерного раствора, позволяющего реализовать неньютоновское течение и электродиализ ионов; впервые обнаружены гистерезисные эффекты, представляющие структурные организации и взаимодействия фибриллярных белков при неньютоновском течении растворов, генерированном в сдвиговом и продольном полях; впервые выявлены возможности деформационного и ориентационного структурообразования фиброина и кератина при неньютоновском течении растворов с интенсивным удалением ионов посредством электродиализа; определены условия получения гелей и осажденных образцов фибриллярных белков с высокими степенями фактора ориентации цепей и малым количеством остаточных ионов; определены электропроводящие характеристики полученных гелей и осажденных фибриллярных белков в зависимости от степени упорядочения макромолекул и содержания ионов в образцах; собраны установки реооптиметра, дополненные электродиализом для исследования структурообразования фибриллярных белков при неньютоновском течении в условиях интенсивного удаления ионов.

Практическая значимость: выявленные деформационное и ориентационное поведение фиброина и кератина, а также их гистерезисные эффекты в неньютоновском потоке имеют важное значение в развитии фундаментальных представлений о динамике упорядоченного структурообразования фибриллярных белков из растворов; выявленные закономерности образования растворов, гелей и осажденных образцов фиброина и кератина в

присутствии ионов солей и щелочей, а также их электропроводящие характеристики могут быть полезны для разработки научных принципов переработки волокнистых отходов шелка и шерсти с получением биоматериалов со специфическими физическими свойствами; специально собранные экспериментальные способы генерирования неньютоновского течения и электродиализа ионов представляют большой интерес для исследования упорядоченного структурообразования биополимеров с регулированием содержания ионов, а также для получения гелей и осажденных образцов с электропроводящими свойствами.

Область применения: динамика высокоупорядоченного деформационного и ориентационного структурообразования фибриллярных белков в потоке; электрофизика полимерных гелей и композиций; электродиализ ионов; переработка природных полимеров; поляризационная оптика и реология.

R E S U M E

Thesis of Sanobar Omonlikovna Eshbekova
on the scientific degree competition of the candidate of sciences (philosophy)
in physics and mathematics on speciality 01.04.19 – Polymer physics
subject:

“Deformational and orientational structure formation of fibrillar proteins at the non-newton stream and ions electrodiagnosis”

Key words: fibroin, keratin, ioncontaining solutions, non-newton stream, hysteresis, shift and longitudinal field, deformational and orientational structure formation, factor of orientation, ions electrodiagnosis, gelation, deposit, electroconductivity.

Subjects of research: the basic object of research is silk fibroin and wool keratin. For comparative experiences is chosen copolymer of acrilonytrile. As the solvents the systems 2,5 M LiCl-DMFA, 2,5 M NaOH-water and 7,7 M NaCNS-water are used.

Purpose of work: consists in revealing laws of deformational and orientational structure formation of fibroin and keratin at the non-newton stream of solutions and ions electrodiagnosis also definition of electroconductivity characteristics of received gels and besieged samples, containing residual ions.

Method of research: rheooptimetry, birefringence, dispersion optical rotation, polarization ultramicroscope, viscosimetry, potentiometry, electrodiagnosis, ampermetry.

The results obtained and their novelty: the features of education of solutions of fibroin and keratin in the ion containing the solvents are revealed and the critical parameters for a choice of a biopolymeric solution allowing to realize non-newton stream and ions electrodiagnosis are established; representing structural organizations and interactions of electrodiagnosis for the first time are found out the hysteresis effects at non-newton stream of solutions generated in the shift and longitudinal fields; opportunities of deformational and orientational structure formation of fibroin and keratin for the first time are revealed at the non-newton stream of solutions with intensive removal of ions by means of electrodiagnosis; the conditions of reception gels and besieged samples of fibrillar proteins with high degrees of the factor of orientation of circuits and small quantity of residual ions determined; Are determined of electroconductivity characteristics of received gels and besieged of fibrillar proteins depending on a degree of ordering macromolecules and contents of ions in samples; the installations rheooptimetry, complemented with electrodiagnosis for the investigations of structure formation are assembled at the non-newton stream in conditions of intensive removal of ions.

Practical value: revealed of deformational and orientational of behaviour of of fibroin and keratin and also them hysteresis effects in the non-newton stream have the important meaning in development of fundamental representations about dynamics ordered structure formation of fibrillar proteins from solutions; the revealed laws of education of solutions, gels and besieged samples of fibroin and keratin at the presence of ions of salts and alkalis, and also them electroconductivity characteristics can be useful to development of scientific principles of processing

fibrous wastes of silk and wool with reception of biomaterials with specific physical properties; the specially assembled experimental by generation non-newton stream and ions electro dialysis represent the large interest for research ordered structure formation of biopolymers with regulation of the contents of ions, and also for reception gels and besieged samples with electroconductivity properties on their basis.

Field of application: dynamics high ordered structure formation of fibrillar proteins in a flow; electrophysics polymeric gels and compositions; ions electro dialysis; processing of natural polymers; polarization optics and rheology.

Соискатель: