DOI: 10.65322/j.srd.02162026.49

# ХИТОЗАН МИКРОЗАРРАЧАЛАРИНИНГ РЕОЛОГИК ХОССАЛАРИНИ ЭРИТМАДАГИ ИОНЛАНИШ ДАРАЖАСИ ҲАМДА ОҚИМ КУЧЛАНИШИГА БОҒЛИҚЛИГИ

***Қодирхонов М.Р.***
*Наманган давлат педагогика институти*

***Аннотация.*** *Мақолада биологик фаол полисахарид ҳисобланган хитозаннинг ионланиш жараёнидаги конформацион ҳолати ва микрозаррачаларининг сувли ҳамда кислотали муҳитдаги силжиш оқимидаги ҳусусияти таҳлил қилинган. pH-метрик титрлаш маълумотлари асосида ионланиш константаси pK, тўлиқ, гипотетик ва конформацион Гиббс энергиялари, шунингдек конформацион ўзгариш энтальпияси ва энтропияси баҳолаган. Хитозан микрозаррачаларининг деацетилланиш даражаси ортиши билан сувда бўкиши кучайиши, юқори СДА қийматларида эса гидрогел ва пастасимон ҳолатга ўтиш имконияти кескин ошиши кўрсатилган. Олинган маълумотлар хитозан эритмалари ва микрозаррачаларини мақсадли бошқаришда ионланиш, ҳарорат ва силжиш оқимининг муҳимлигини тасдиқлайди.*

***Abstract.*** *The article analyzes the conformational state of chitosan, a biologically active polysaccharide, during the ionization process, as well as the behavior of its microparticles in shear flow under aqueous and acidic media. Based on pH-metric titration data, the ionization constant (pK), total, hypothetical, and conformational Gibbs energies, as well as the enthalpy and entropy of conformational changes, were evaluated. It was shown that an increase in the degree of deacetylation of chitosan microparticles enhances their swelling in water, while at high values of the degree of deacetylation the probability of transition into hydrogel and paste-like states sharply increases. The obtained results confirm the important role of ionization, temperature, and shear flow in the targeted control of chitosan solutions and microparticles.*

***Аннотация.*** *В статье проанализированы конформационное состояние хитозана – биологически активного полисахарида — в процессе ионизации, а также свойства его микрочастиц в сдвиговом потоке в водной и кислой средах. На основе данных pH-метрического титрования были оценены константа ионизации (pK), полная, гипотетическая и конформационная энергии Гиббса, а также энтальпия и энтропия конформационных изменений. Показано, что с увеличением степени деацетилирования микрочастиц хитозана усиливается их набухание в воде, а при высоких значениях степени деацетилирования резко возрастает вероятность перехода в гидрогелевое и пастообразное состояние. Полученные результаты подтверждают важную роль ионизации, температуры и сдвигового потока в целенаправленном управлении растворами и микрочастицами хитозана.*

***Калит сўзлар:*** *хитозан, деацетилланиш даражаси, ионланиш, конформация, Гиббс энергияси, pH-метрик титрлаш, гидрогел микрозаррачалар, силжиш оқими, эффектив қовушқоқлик.*

***Keywords:*** *chitosan, degree of deacetylation, ionization, conformation, Gibbs energy, pH-metric titration, hydrogel microparticles, shear flow, effective viscosity.*

***Ключевые слова:*** *хитозан, степень деацетилирования, ионизация, конформация, энергия Гиббса, pH-метрическое титрование, гидрогелевые микрочастицы, сдвиговый поток, эффективная вязкость.*

**Кириш.** Хитозан хитинни деацетиллаш натижасида олинадиган, амин ва гидроксил гуруҳлари туфайли ион-фаол хусусият намоён қиладиган табиий

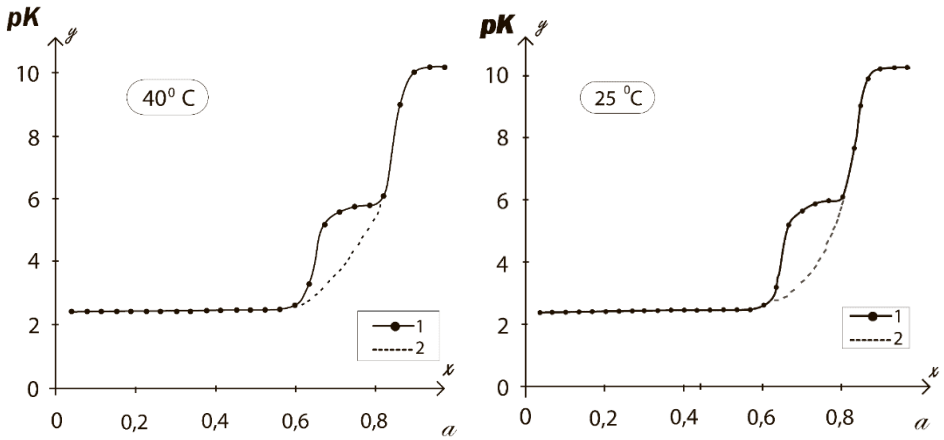
DOI: 10.65322/j.srd.02162026.49

полисахаридлардан биридир [1]. Унинг макромолекуляр занжирида С-2 ҳолатда амин гуруҳи, С-3 ва С-6 ҳолатларда гидроксил гуруҳларининг мавжудлиги хитозанни полиэлектролит тизим сифатида қараш имконини беради. Шу сабабли хитозаннинг эрувчанлиги, бўкиши, гел ҳосил қилиши ва реологик хоссалари муҳитнинг кислоталиги, ионланиш даражаси, ҳарорат ҳамда ташқи механик майдонларга сезгир бўлади.

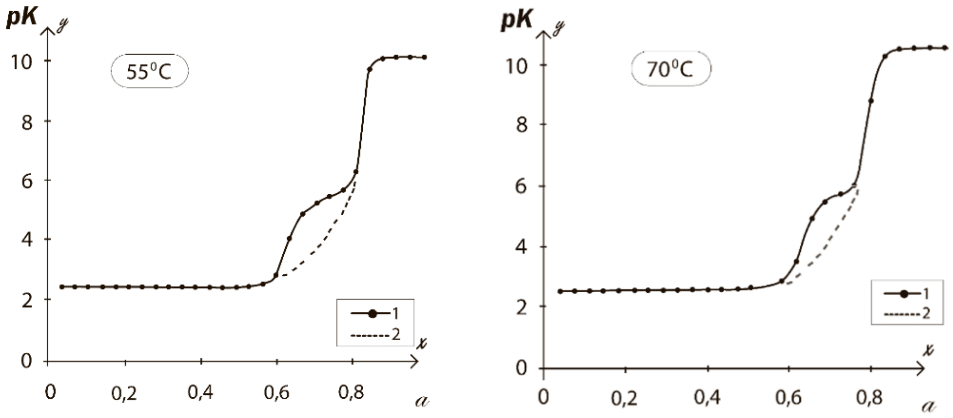
Амалиётда хитозан кўпинча кукун ёки микрозаррача кўринишида ишлатилади. Бундай шакл эритмалар, гидрогеллар, сорбентлар, биофаол қопламалар ва полимер композициялар тайёрлаш учун қулайдир. Бироқ хитозаннинг қўлланиш муҳити ҳар доим ҳам кучсиз кислотали бўлавермайди, у кўп ҳолларда нейтрал ёки сувли муҳитга яқин шароитларда бўлади. Бу эса заррачаларнинг бўкиши, деформацияланиши, бир-бирига ёпишиши ва оқим таъсирида янги тузилма ҳолатларини ҳосил қилишига олиб келади. Демак, хитозаннинг фақат кимёвий таркибини эмас, балки ионланиш ва силжиш оқимидаги тузилиш-термодинамик ҳолатини ҳам баҳолаш зарурдир [2].

Шу боис, мазкур тадқиқот ишида, хитозан эритмасида ионланиш жараёни билан боғлиқ конформацион ўзгаришларни термодинамик параметрлар орқали баҳолаш ҳамда турли деацетилланиш даражасига эга хитозан микрозаррачаларининг сувли ва кислотали муҳитда силжиш оқимидаги ҳусусиятлари тажрибалар асосида таҳлил қилинган.

**Тадқиқот материаллари ва усуллари.** Ионланиш жараёнини ўрганиш учун ипак қурти Bombyx mori дан олинган хитозан намуналаридан фойдаланилган. Тажрибалар учун деацетилланиш даражаси 95% бўлган хитозан намунасининг 0,1 г/дл концентрацияли эритмаси тайёрланди. Эритувчи сифатида 0,1 Н HCl, титрант сифатида эса 0,5 Н NaOH эритмаси қўлланилди. Турли α ва Т қийматларида pH ўлчанди. pK қиймати pK=pH–lg[α/(1-α)] формуласи бўйича ҳисобланди. Олинган маълумотлар асосида турли Т учун pK нинг α га боғлиқлиги тузилди (1-расм)



DOI: 10.65322/j.srd.02162026.49




**Расм 1. 0,1 Н HCl даги хитозан эритмаси учун 0,5 Н NaOH билан pH-метрик титрлашда турли температураларда ионланиш константаси (pK)нинг ионланиш даражаси (α)га боғлиқлиги: 25°C; 40°C; 55°C; 70°C. Бу ерда: 1 – $S_1$; 2 – $S_2$**

Турли температураларда pK нинг α га боғлиқлик эгри чизиғидан ($S_1$ - $S_2$) айирма қийматлари топилди. Гиббс энергиясини аниқлаш формуласи асосида хитозан эритмасининг ионланишида занжирлар конформацияси ўзгаришини тавсифловчи Гиббс энергияси $\Delta G_{конф}$ ҳисобланди [3-4] (жадвал 1.).

Жадвал 1

**Хитозан эритмасининг ионланишида конформацион ўзгаришларни тавсифловчи термодинамик параметрлар.**

| № | T, K | (S1 - S2), см² | ΔGконф., кЖ/моль | ΔНконф, кЖ/моль | ΔSконф, Ж/моль•К |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 298 | 0,261 | 1,778 | 1,48 | -1,0 |
| 2 | 313 | 0,249 | 1,793 | | |
| 3 | 328 | 0,239 | 1,808 | | |
| 4 | 343 | 0,230 | 1,823 | | |

$$pK = pH - lg[\alpha/(1-\alpha)]$$

бу ерда $\alpha$ – ионланиш даражаси. pK нинг α га боғлиқлик эгри чизиқлари асосида тўлиқ ва гипотетик занжирлар учун майдонлар фарқи аниқланди. Конформацион ўзгаришларни баҳолашда Гиббс энергиясининг тўлиқ ўзгариши қуйидаги муносабат орқали ифодаланди [5-6]:

$$G_m = 2{,}3PRT\int pK\, d\alpha = 2{,}3RTS_1$$

бу ерда P – ионоген гуруҳлар сони, R – универсал газ доимийси, T – абсолют ҳарорат, $S_1$ – pK–α боғлиқлик эгри чизиғи остидаги майдон. Реал макромолекулаларнинг конформацион энергиясини ҳисоблаш учун структураланмайдиган гипотетик занжирлар ҳиссаси ҳам инобатга олинди:

$$G_{конф} = G_{тўлиқ} - G_m = 2{,}3RT(S_1 - S_2)$$

бу ерда $S_2$ – гипотетик занжирлар учун pK–α эгри чизиғи остидаги майдон. Конформацион ўзгариш энтальпияси ва энтропияси қуйидаги термодинамик муносабат асосида талқин қилинди:

$$G_{конф} = H_{конф} - TS_{конф}; \qquad H_{конф} = G_{конф} + TS_{конф}$$

Микрозаррачаларнинг оқимдаги хоссаларини баҳолаш учун хитин ва деацетилланиш даражаси 57%, 85%, 89% ҳамда 96 % бўлган хитозан намуналари танланди.

DOI: 10.65322/j.srd.02162026.49

Намуналар шарли тегирмонда майдаланиб, ўлчами тахминан 250 мкм бўлган микрозаррачалар олинди. Бўкиш даражаси оптик микроскоп ёрдамида заррача қалинлигининг ўзгариши бўйича баҳоланди. Сувли ва кислотали муҳитда силжиш оқими таъсиридаги реологик ҳусусият Реотест-2 қурилмасида ўрганилди. Эффектив қовушқоқлик қуйидаги нисбат орқали баҳоланди:

$$\eta_{эфф} = \sigma/\gamma$$

бу ерда σ – силжиш кучланиши, γ – тезлик градиенти. Кислотали муҳит сифатида 2 % ли $CH_3COOH$ эритмаси қўлланилди, ХЗ:$CH_3COOH$ массавий нисбати 3:100 қилиб олинди. Айрим тажрибаларда силжиш оқимининг тезлик градиенти $\gamma = 730\ с^{-1}$ деб белгиланди.

**Натижалар ва муҳокама.** pH-метрик титрлаш натижалари хитозан занжирлари ионланиш жараёнида маълум бир характерли конформацион ўтиш соҳасига эга эканлигини кўрсатди. Айниқса pK = 2,5–6,0 ва α = 0,6–0,82 оралиғида макромолекуляр занжирларнинг структур ҳолати сезиларли ўзгариши кузатилади. Бу соҳада амин гуруҳларининг протонланиши ва ионоген марказлар ўртасидаги электростатик таъсирлар кучаяди. Натижада занжирнинг маҳаллий ва умумий конформацияси ионланиш даражасига боғлиқ ҳолда қайта ташкилланади.

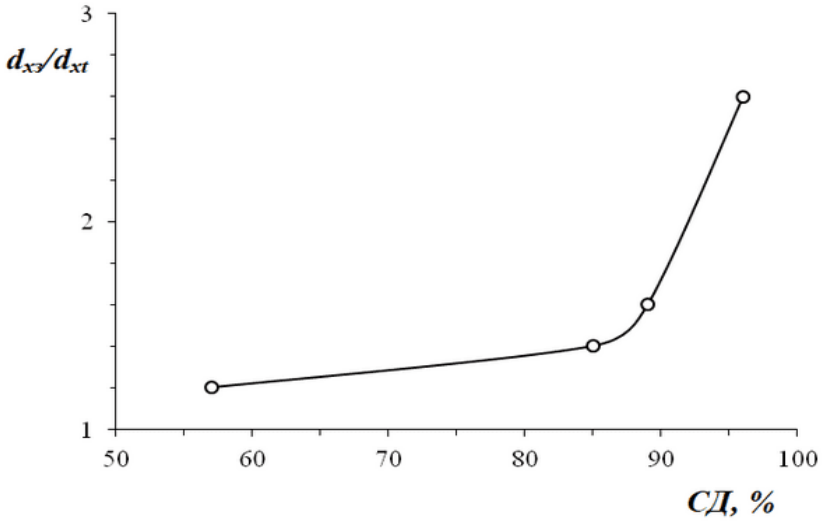
Турли ҳароратларда pK–α боғлиқлик эгри чизиқларидан ҳисобланган $S_1-S_2$ майдонлар фарқи ҳарорат ортиши билан камаяди. Бу ҳолат макромолекуляр занжирларнинг конформацион қайта ташкилланишида ҳарорат таъсирида ички ҳаракатчанликнинг ортиши, шу билан бирга тизимнинг термодинамик мувозанатга интилиши билан изоҳланади. Бироқ $G_{конф}$ қийматининг ҳарорат ортиши билан ўсиши конформацион мувозанатга эришиш жараёнида иссиқлик энергияси сарфланишини кўрсатади.

1-жадвал маълумотлари $H_{конф} = 1{,}48$ кЖ/моль ва $S_{конф} = -1{,}0$ Ж/(моль·К) қийматлари конформацион ўзгаришлар нисбатан кичик энергия сарфи билан кечишини кўрсатади. Хитозан қаттиқзанжирли макромолекулалар гуруҳига мансуб бўлгани учун унинг эритмадаги конформацион ўзгаришлари кескин эмас. Шу билан бирга, ионланиш жараёни макромолекуляр тизимнинг физик ҳолатига сезиларли таъсир кўрсатади. Манфий энтропия қиймати занжирларнинг муайян даражада тартибланиши ёки ионланиш билан боғлиқ ички структур чекланишлар кучайишини англатади.

Микрозаррачалар билан олиб борилган тажрибалар хитозаннинг деацетилланиш даражаси унинг сувда бўкиш қобилиятини белгиловчи муҳим омил эканлигини кўрсатди. Деацетилланиш даражаси (ДД) ортиши билан заррачаларнинг сувни ўз ҳажмига қабул қилиши кучаяди. Айниқса СДА ≥ 90 % бўлганда бўкиш жараёни анча интенсив кечади. Бу ҳолат юқори деацетилланган хитозанда амин гуруҳлари сони ортиши, гидратация марказлари кўпайиши ва сув молекулаларининг полимер матрицасига кириши осонлашиши билан боғлиқ [7].

Сувли муҳитда бўккан хитозан микрозаррачалари гидрогел табиатга эга бўлади. Бундай заррачалар ташқи механик таъсирларга, хусусан силжиш оқимига сезгирдир. Силжиш кучланиши катта бўлган соҳаларда, айниқса юқори ДД га эга намуналарда неньютон суюқлиги табиати яққол намоён бўлади. Эгри чизиқларнинг $\gamma < 400\ с^{-1}$ соҳада синиши микрозаррачаларнинг деформацион ўзгариши билан боғлиқ. $\gamma > 400\ с^{-1}$ соҳада эса тизим ньютонча суюқликларга хос равишда ўзини тутади (2-расм).

DOI: 10.65322/j.srd.02162026.49



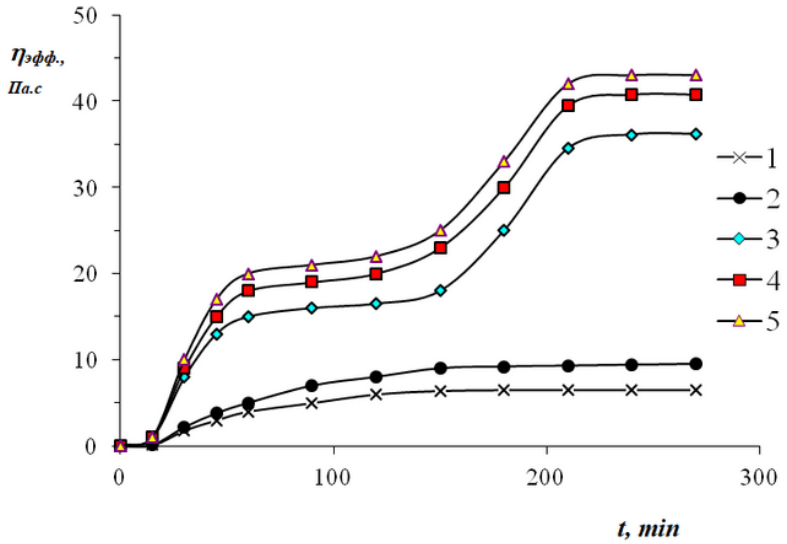

**2-расм. Хитозан намуналарининг деацетилланиш даражасини 25 °C сувда бўкишига ($d_{xз}/d_{xт}$) таъсири. ХЗ:сув массавий нисбати (3:100)**

Юқори даражада деацетилланган гидрогел заррачалар оқим таъсирида пастасимон ҳолатга ўтиши мумкин. Бу, эҳтимол, деформацияланган ва қисилган гидрогел заррачаларнинг ўзаро ёпишиши натижасидир. Демак, хитозан микрозаррачаларининг оқимдаги ҳолати фақат кимёвий таркиб билан эмас, балки заррача ўлчами, бўкиш даражаси ва силжиш майдонининг интенсивлиги билан ҳам белгиланади [8].

Кислотали муҳитда жараён янада мураккаблашади, чунки хитозан микрозаррачалари нафақат бўкади, балки аста-секин эрийди. $CH_3COOH$ (2 %) муҳитида силжиш оқими таъсири давомида $\eta_{эфф}$ қийматининг вақтга боғлиқ ўзгариши эриш жараёнининг кўп босқичли эканлигини кўрсатади. Дастлабки 60 минутда $\eta_{эфф}$ нисбатан тез ортади, бу микрозаррачаларнинг интенсив бўкиши ва улар ўртасидаги ишқаланишнинг кучайиши билан изоҳланади. Кейинги босқичда қовушқоқлик маълум вақт барқарор сақланади, бу эса силжиш оқими таъсирида бўккан микрозаррачаларнинг деформацион тартибланишига ишора қилади [9].

3-расмда келтирилганидек, тажриба давомийлиги 180 минутга етганда юқори СДА га эга хитозан намуналарида $\eta_{эфф}$ яна ортиши кузатилади. Бу микрозаррачаларнинг парчаланиши ва эритма ҳосил бўлиши билан боғлиқ. Эриш жараёни якунига етгач, $\eta_{эфф}$ платога чиқади. Бундай плато макромолекуляр занжирларнинг силжиш оқими йўналиши бўйича деформацион тартибланиши натижасида шаклланади. Ушбу кетма-кетлик – бўкиш, деформацион тартибланиш, микрозаррачаларнинг парчаланиши, эриш ва макромолекулаларнинг оқим бўйича тартибланиши – хитозан микрозаррачаларининг кислотали муҳитдаги структур ўзгаришларини тўлиқроқ тасвирлайди.

DOI: 10.65322/j.srd.02162026.49




**3-расм. 2 % ли CH3COOH даги микрозаррача намуналари учун эффектив қовушқоқликни силжиш оқими таъсир вақти (t)га боғлиқлиги ($\gamma$ =730 $с^{-1}$): 1) ХТ; 2) ХЗ (57 %); 3) ХЗ (85 %); 4) ХЗ (89 %); 5) ХЗ (96 %)**

Хитозан микрозаррачалари учун силжиш оқими нафақат аралаштириш ёки ташиш омили, балки заррачанинг ички тузилишини қайта ташкил этувчи ташқи майдон сифатида ҳам намоён бўлади. Дастлаб сув молекулалари заррача ичига кириб, полимер занжирлар орасидаги масофани оширади. Кейин гидратацияланган заррачалар силжиш кучланиши таъсирида деформацияланади ва уларнинг шакли оқим йўналишига мослаша бошлайди. Бу босқичда тизимнинг қовушқоқлиги ортиши табиий, чунки бўккан заррачалар ўртасидаги контактлар сони кўпаяди.

Кейинги босқичда юқори СДА га эга намуналарда амин гуруҳларининг муҳит билан ўзаро таъсири кучайиб, заррачаларнинг ички боғланишлари заифлашади. Натижада микрозаррачалар парчаланиб, алоҳида макромолекуляр занжирлар эритмага ўтади. Ушбу жараёнда силжиш оқими занжирларни тасодифий ҳолатдан нисбатан тартибланган ҳолатга олиб келади. Шунинг учун $\eta_{эфф}$ нинг платога чиқиши оддий эриш якуни эмас, балки макромолекулаларнинг оқим йўналиши бўйича барқарорлашган ҳолати сифатида талқин қилиниши мумкин.

Бу натижалардан муҳим амалий хулоса келиб чиқади: хитозан эритмасини тайёрлашда заррачаларнинг бошланғич ўлчами, деацетилланиш даражаси ва аралаштириш режими бир хил даражада аҳамиятга эга. Агар заррачалар ўлчами бир хил бўлмаса, айрим фракциялар тез эрийди, бошқалари эса узоқ вақт бўкиш ҳолатида қолади. Бу эса тайёр эритманинг қовушқоқлиги, гомогенлиги ва кейинги плёнка ёки гидрогел ҳосил қилиш жараёнларига салбий таъсир кўрсатади. Демак, хитозан асосида барқарор материал олиш учун эриш жараёнини фақат кимёвий муҳит билан эмас, балки механик оқим параметрлари билан ҳам бошқариш керак.

Ионланиш бўйича олинган термодинамик маълумотлар ушбу реологик кузатишларни тўлдиради. pK–α боғлиқлигидаги характерли соҳа занжирнинг зарядланиши ва гидратациясини кўрсатса, силжиш оқимидаги $\eta_{эфф}$ ўзгариши шу занжирларнинг макроскопик муҳитда қандай тартибланишини акс эттиради. Шу икки ёндашувни бирлаштириш хитозаннинг эритмадаги ҳолатини молекуляр ва дисперс даражаларда бир вақтда баҳолаш имконини беради.

DOI: 10.65322/j.srd.02162026.49

**Хулоса.** Хитозан эритмасининг pH-метрик титрлаш маълумотлари ионланиш жараёнида pK = 2,5–6,0 ва α = 0,6–0,82 оралиғида макромолекуляр занжирларнинг характерли конформацион ўзгаришлари юзага келишини кўрсатди. Ҳарорат ортиши билан $S_1$−$S_2$ майдонлар фарқи камаяди, бироқ Gконф қиймати 1,778 дан 1,823 кЖ/моль гача ортади. Бу ионланиш жараёнида термодинамик мувозанатга эришиш учун иссиқлик энергияси сарфланишини англатади.

Микрозаррачалар бўйича натижалар ДД ортиши хитозаннинг сувда бўкишини кучайтиришини, ДД ≥ 90 % да эса гидрогел ҳолатга ўтиш анча интенсивлашишини тасдиқлади. Силжиш оқими таъсирида бундай заррачалар деформацияланади, юқори ДД қийматларида пастасимон тизим ҳосил қилиши мумкин. Кислотали муҳитда эса жараён кўп босқичли бўлиб, интенсив бўкиш, деформацион тартибланиш, микрозаррачаларнинг парчаланиши, эриш ва макромолекулаларнинг оқим йўналиши бўйича тартибланиши билан тавсифланади.

Умуман, хитозаннинг ионланиш ва силжиш оқими шароитидаги реологик хусусиятларини ўрганиш унинг эритма, гидрогел ва микрозаррача ҳолатларини мақсадли бошқариш учун муҳим илмий асос яратади. Натижалар хитозан асосидаги функционал материаллар тайёрлашда ҳарорат, деацетилланиш даражаси, муҳит кислоталиги ва механик оқим таъсирини биргаликда ҳисобга олиш зарурлигини кўрсатади.

**Фойдаланилган адабиётлар**

1. Hyunmin Yi, Li-Qun Wu, William E. Bentley and et al. Biofabrication with Chitosan // Biomacromolecules. - 2005. –V. 6, No. 6, - P. 2882-2894.

2. Вшивков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. – Екатеринбург, 2001. – 172 с.

3. Кабанов В.А. Практикум по высокомолекулярным соединениям. – М.: Химия, 1985. – 402 с.

4. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Рустемова Э.М., Бектуров Е.А. Проблемы физической химии полиэлектролитов. – Алматы.: Гылым, 2007. – 236 с.

5. Евстратова К.И. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Высш. шк, 1990. – 225 с.

6. Адаменко Н.А., Казуров А.В., Фетисов А.В. Исследование теплофизических свойств полимеров. – Волгоград.: ВолгГТУ, 2008. – 320 с.

7. Е.О. Насакина, Е.В. Гуляева, М.Ю. Королева. Успехи в химии и химической технологии. Том XXIV, 2017 (7). 112. С. 97-99.

8. Zhao, Y.; Cheng, Y.; Shang, L.; Wang, J.; Xie, Z.; Gu, Z. Microfluidic synthesis of barcode particles for multiplex assays. Small 2015, 11, 151-174.

9. Jung, J.-H.; Choi, C.-H.; Chung, S.; Chung, Y.-M.; Lee, C.-S. Microfluidic synthesis of a cell adhesive janus polyurethane microfiber. Lab Chip 2009, 9, 2596–2602.