

**ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ НА ПРОЦЕСС  
СТУДНЕОБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АГАРОЗЫ****В.В.ПРУДЬКО****Бакинский Государственный Университет  
physics@bsu.az**

*Исследовано влияние комплексных солей  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $K_4[Fe(CN)_6]$  на процесс студнеобразования в водных растворах агарозы. Установлено отрицательное влияние солей на этот процесс. Определены температуры плавления студней и начала застудневания, а также параметры активации вязкого течения.*

Как известно, студни широко применяется как в науке, так и в разных отраслях промышленности [1,2,3]. Их используют в микробиологических, санитарно-гигиенических и клинических лабораториях для приготовления питательных сред, для проведения некоторых видов электрофореза, иммуноэлектрофореза и для гель-фильтрации. Важную роль играют студни в пищевой промышленности, косметике, в промышленности искусственных и синтетических волокон и резиновых изделий, в химической промышленности и т.д.

К числу полимеров, образующих студни при определенных условиях, относится и исследуемая в данной работе агароза, область применения студнеобразующей способности которой всё более расширяется [4,5,6].

Сам процесс студнеобразования зависит от химического строения полимера и его способности к образованию студня в растворе, от молекулярной массы и концентрации полимера в растворе, от температуры и природы растворителя [7,8,9]. Студень образуется при определенном сочетании этих условий. Одно из важных условий студнеобразования является ограниченность растворения полимера в данном растворителе. Изменения же термодинамического качества растворителя по отношению к данному полимеру можно добиваться путем сочетания разных растворителей или путем добавления в растворитель различных добавок, изменяющих свойства используемого растворителя.

В работе исследовано влияние комплексных солей железа  $K_3[Fe(CN)_6]$  (гексациано – (III) феррата калия) и  $K_4[Fe(CN)_6]$  (гексациано – (II) феррат калия) на свойства водных растворов агарозы и на студнеобразующую способность агарозы при добавлении этих солей. При растворении в воде соли диссоциируют на ионы калия и чрезвычайно устойчивые комплексные ионы  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  и  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ . Растворы агарозы брали одной и той же концентрации – 0,5 вес.%,

а концентрация солей менялась. Таким образом, в качестве растворителя использовали водно-солевые растворы.

Об изменении свойств растворов агарозы судили по температурным зависимостям абсолютной вязкости, по параметрам активации вязкого течения, по температурам студнеобразования ( $t_{\text{студ.}}$ ) и плавления ( $t_{\text{плав.}}$ ).

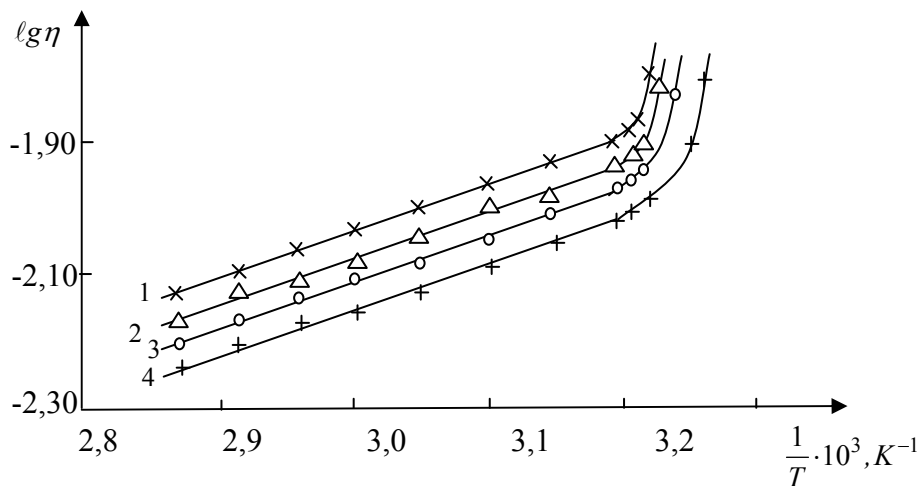
Используя метод падающего шарика, с помощью вискозиметра Гепплера, определяли вязкость растворов [10]. Измерение вязкости проводили в интервале температур от  $75^{\circ}\text{C}$  до полной остановки шарика. Постоянство температуры достигалось с помощью контактного термометра в термостате, соединенном с вискозиметром. Точное значение температуры, при которой замеряли время прохождения шариком определенного пути, фиксировали с помощью контрольного термометра в самом вискозиметре с точностью  $0,1^{\circ}\text{C}$ . Значения вязкости вычисляли по формуле

$$\eta = K(\rho_1 - \rho_2)\tau,$$

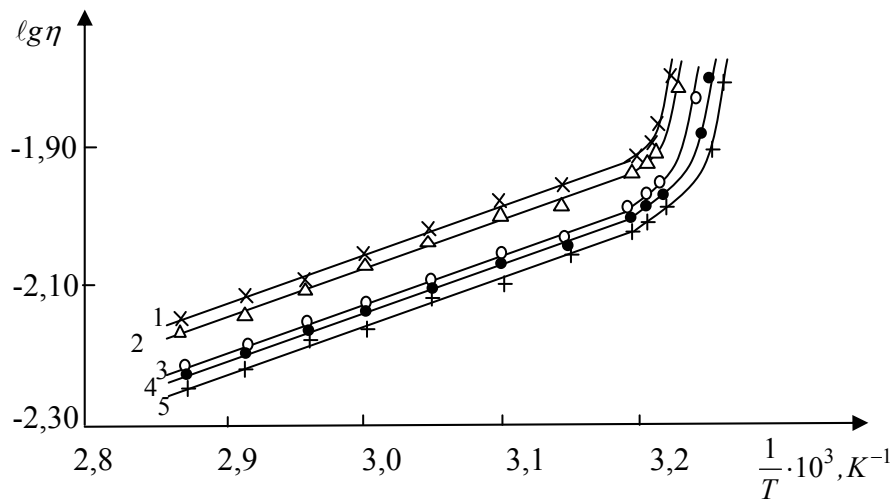
где  $\eta$  - вязкость раствора,  $\rho_1$  - плотность материала, из которого сделан шарик,  $\rho_2$  - плотность раствора при температуре измерения, которую определяли с помощью пикнометра,  $K$  - константа шарика,  $\tau$  - время падения шарика. Значения  $K$  и  $\rho_1$  шарика даны в описании прибора. В данном случае использовали шарик, для которого  $\rho_1 = 2,402 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ ,  $K = 0,009056 \frac{\text{сПз} \cdot \text{см}^3}{\text{г} \cdot \text{с}}$ . Ошибка в измерении вязкости 1%.

Измерения проводили следующим образом [10]. После приготовления раствора путем нагревания при температуре  $\approx 90-95^{\circ}\text{C}$  в течение около часа до полного растворения полимера и получения однородного раствора его заливали в вискозиметр. Предварительно добивались установки определенной температуры в термостате -  $75^{\circ}\text{C}$ . Далее выжидали определенное время, необходимое для установления равновесного состояния в исследуемом растворе полимера. Затем, понижая температуру, через каждые  $5^{\circ}\text{C}$  проводили измерения, фиксируя время падения шарика. Начиная с температуры, близкой к температуре студнеобразования, измерения проводили через один градус. Опыт проводили до тех пор, пока при некоторой температуре шарик не останавливался.

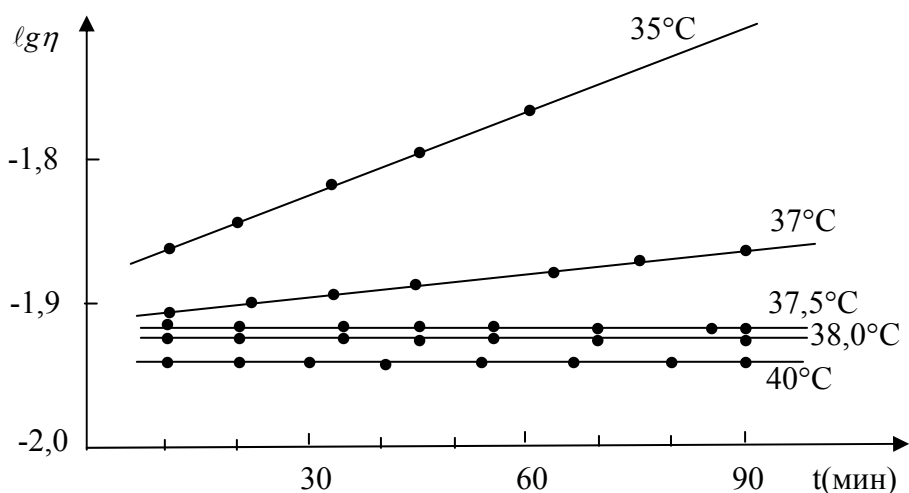
На рис. 1 и 2 представлены зависимости  $\lg \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$  для растворов агарозы без соли и с солями. По этим графикам (по излому кривых) предварительно определяли температуры начала образования студней ( $t_{\text{студ.}}$ ), которые затем уточняли по кинетическим зависимостям вязкости, т.е. по зависимостям вязкости от времени при постоянной температуре, изменяя температуру через  $1-0,5^{\circ}\text{C}$ . Для примера на рис.3 представлены кинетические зависимости вязкости для 0,5%-ого водного раствора агарозы при добавлении 0,01 моля  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Как видно из рис.3, при температурах выше  $t_{\text{студ.}}$  вязкость с течением времени не меняется, а при температуре равной или ниже температуры застудневания наблюдается самопроизвольное нарастание вязкости со временем.



**Рис.1.** Температурные зависимости вязкости для 0,5% -ных водных растворов агарозы при добавлении  $K_3[Fe(CN)_6]$ :  
1) 0 ; 2) 0,01 м ; 3) 0,001 м ; 4) 0,0005м.



**Рис.2.** Температурные зависимости вязкости для 0,5% -ных водных растворов агарозы при добавлении  $K_4[Fe(CN)_6]$ :  
1) 0 ; 2) 0,1 м ; 3) 0,01 м ; 4) 0,001м ; 5) 0,0005 м.



**Рис.3.** Кинетические зависимости вязкости для 0,5% -ного водного раствора агарозы при добавлении 0,01м  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

Температуру, при которой начинается самопроизвольное нарастание вязкости со временем, соответствующее переходу ассоциатов (надмолекулярных образований с кратковременными связями) в агрегаты (более устойчивые группы молекул), и принимают за температуру начала застудневания. Определенные подобным образом  $t_{студ.}$  для всех растворов приводятся в таблицах 1 и 2. Там же даются и температуры плавления студней ( $t_{пл.}$ ), которые определялись путем постепенного нагревания студней до той температуры, при которой происходит полное разрушение студня и значения вязкости со временем не меняются.

Используя зависимости  $lg \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , на основе уравнения Френкеля-

Эйринга  $\eta = Ae^{\frac{\Delta G}{RT}}$ , а также уравнений  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  и  $\Delta H = \frac{d(lg \eta)}{Rd\left(\frac{1}{T}\right)}$  [7,10],

вычисляли параметры активации вязкого течения: теплоту активации вязкого течения  $\Delta H$ , характеризующую прочность структуры, свободную энергию активации вязкого течения  $\Delta G$  и энтропию активации вязкого течения  $\Delta S$ , являющуюся мерой беспорядка в структуре. Значения этих величин приводятся в таблицах 1 и 2.

Рассмотрим полученные данные. При изучении систем полимер-вода-соль всегда следует учитывать структурные изменения, происходящие в растворе. Установлено, что ионы искажают структуру воды, что обусловлено, прежде всего, различием характера взаимодействия ионов с молекулами воды, с одной стороны, и молекул воды между собой, с другой стороны [11,12]. Состояние ионов в разбавленных водных растворах в смысле окружения молеку-

лами воды соответствует наименьшему возможному изменению структуры воды при образовании раствора. В концентрированных растворах молекулы воды располагаются среди ионов, образующих структуру соли. Таким образом, действие солей на воду состоит из двух вкладов, приводящих, с одной стороны, к росту структурированности воды (стабилизации структуры воды) в результате заполнения молекулами соли полостей структуры воды; а с другой стороны, к разрушению её структуры из-за несоответствия формы и размеров молекул воды и ионов соли, различия взаимодействий между ними, а также от концентрации соли. Суммарный эффект зависит от того, какой вклад превалирует.

Влияние солей на структуру воды, в свою очередь, сказывается на поведении макромолекул в растворе, о чем можно судить по определяемым из экспериментов параметрам, характеризующим систему полимер-растворитель. Как известно, стабилизация структуры воды приводит к ухудшению растворимости полимера, и тем самым способствует студнеобразованию, а разрушение структуры воды приводит к повышению растворимости полимера и следовательно к снижению процесса студнеобразования.

Как видно из графиков и таблиц добавление солей  $K_4[Fe(CN)_6]$  и  $K_3[Fe(CN)_6]$  приводит к снижению, хотя и не очень значительному, процесса студнеобразования, о чем свидетельствует снижение значений вязкости,  $t_{студ.}$ ,  $t_{пл.}$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ . Повышение концентрации солей не очень сильно изменяет параметры, характеризующие трехкомпонентную систему агароза-вода-соль. Надо отметить, что малые концентрации  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $K_4[Fe(CN)_6]$  понижают вязкость,  $t_{студ.}$ ,  $t_{пл.}$  и параметры активации вязкого течения, а начиная с 0,001 эти величины начинают увеличиваться, оставаясь при этом ниже значений для водного раствора агарозы. Это можно объяснить тем, что при концентрации 0,0005 молей превалирует процесс взаимодействия молекул растворителя с молекулами полимера, а начиная с концентрации 0,001м и выше взаимодействия полимер-полимер становятся все более предпочтительней, чем взаимодействия полимер-растворитель. В результате при малых добавках солей способность к агрегации макромолекул снижается и  $\Delta H$ , характеризующая прочность структуры, уменьшается.

$\Delta S$ , являющаяся мерой беспорядка, также меняется в зависимости от концентрации соли – с ростом концентрации соли  $\Delta S$  в основном увеличивается, что свидетельствует о снижении упорядоченности в системе, хотя сначала при концентрации 0,0005м наблюдалась некоторая упорядоченность

Таким образом, подводя итоги, можно сказать, что все найденные параметры коррелируют между собой и, в общем, свидетельствуют об отрицательном влиянии солей  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $K_4[Fe(CN)_6]$  на процесс студнеобразования в водных растворах агарозы.

Таблица 1

**Параметры, характеризующие систему агароза-вода- $K_3[Fe(CN)_6]$** 

$C_s$ , моль	$t_{студ.}, ^\circ C$	$t_{пл.}, ^\circ C$	$\frac{\Delta H,}{k\dot{A}\dot{\epsilon}}$ $\dot{y}\dot{e}\dot{y}$	$\frac{\Delta G,}{k\dot{D}\dot{J}}$ моль	$\frac{\Delta S,}{\dot{D}\dot{J}}$ моль · К
-	38,5	76	17,2	7,1	32,3
0,0005	36,0	73	14,0	5,5	25,0
0,001	36,5	73	15,0	5,2	28,6
0,01	37,0	75	16,2	5,4	31,4

Таблица 2

**Параметры, характеризующие систему агароза-вода- $K_4[Fe(CN)_6]$** 

$C_s$ , моль	$t_{студ.}, ^\circ C$	$t_{пл.}, ^\circ C$	$\frac{\Delta H,}{k\dot{D}\dot{J}}$ моль	$\frac{\Delta G,}{k\dot{D}\dot{J}}$ моль	$\frac{\Delta S,}{\dot{D}\dot{J}}$ моль · К
-	38,5	76	17,2	7,1	32,3
0,0005	36,5	75	14,8	5,8	28,2
0,001	37,0	75,5	15,2	5,4	29,0
0,01	37,5	76,0	15,4	5,4	30,0
0,1	38,0	77,0	17,0	7,0	33,2

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Кузнецов В.В., Усть-Качкинцев В.Ф. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1976, 277с.
2. Schacht E.H. J.Phys. Conf. Ser. 2004,3, с.22-28.
3. De Deen Y. J. Phys Conf.Ser. 2004,3, с.34-57.
4. Водолажский Д.К., Корниенко И.В., Тарасова Т.А. Материалы Международного симпозиума, посвященного юбилею акад. Ю.А.Золотова, Краснодар: 6-11/Х, 2002, с.159.
5. Ajji Z., Othman J., Rosiak J.M. Nucl.Instrum. and Meth.Phys.Res. B., 2005, 229, №3-4, с.375-380.
6. Suzuki Kazunara, Yamaguchi Makoto, Kumagai Mikio, Tanable Nabuo, Yanagida Sharo C. r.Chem. Acad. Sci., Paris, 2006, 9, №5-6, с.611-616.
7. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, 544 с.
8. Роговина Л.З., Слонимский Г.Л. Успехи химии, т. XLIII, в.6, 1974, с.1102-1135.
9. Масимов Э.А., Прудько В.В. Вак Университетинин Хәбәрләри, 2008, №1, s.158-173.
10. Масимов Э.А., Прудько В.В., Хомутов Л.И. «Fizika Azərb. Elmlər Akad. Fiz.İnst» 1996, №2, s.14-16.
11. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: АН СССР, 1957, 128 с.
12. Глебов А.Н., Буданов А.Р. Соровский образовательный журнал. Химия. 1996, № 9, с.62-63.

## **AQAROZANIN SULU MƏHLULLARINDA GELƏMƏLƏGƏLMƏ PROSESİNƏ KOMPLEKS DUZLARIN TƏSİRİ**

**V.V.PRUDKO**

### **XÜLASƏ**

Aqarozanın sulu məhlullarında geləmələgəlmə proseslərinə  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $K_4[Fe(CN)_6]$  kompleks duzlarının təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, bu duzlar geləmələgəlmə prosesini zəiflədir. İşdə geləmələgəlmə gəlin ərimə temperaturları və özlü axının aktivləşmə parametrləri təyin olunmuşdur.

## **INFLUENCE OF COMPLEX SALTS ON THE GELATION PROCESS IN AGAROSE WATER SOLUTIONS**

**V.V.PRUDKO**

### **SUMMARY**

The paper studies the influence of  $K_3[Fe(CN)_6]$  and  $K_4[Fe(CN)_6]$  complex salts on the gelation process in the water solution of agarose. The gelation and melting temperatures and activation parameters of viscous flow have been determined. The negative influence of these salts on the gelation process is established.