

**ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НА СТРУКТУРУ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
И СТУДНЕЙ ПОЛИМЕРОВ****В.В.ПРУДЬКО***Бакинский Государственный Университет*

Рассмотрено влияние низкомолекулярных соединений на процессы структурирования и студнеобразования в водных растворах полимеров; связь между набуханием, растворимостью, всаливанием и высаливанием полимера и процессом застудневания; приводятся лиотропные ряды ионов (катионов и анионов) по эффективности их влияния на набухание и высаливание полимера.

Структурообразование в растворах полимеров, в частности, полимеров природного происхождения, определяется во многом участием в межмолекулярном взаимодействии полимер-полимер различных типов связей [1]. Путем изменения вклада в эти взаимодействия того или иного типа связей, например, водородных связей, электростатических сил или гидрофобных взаимодействий, можно управлять структурой системы и получать растворы с заранее заданными свойствами. Одним из способов воздействия на структуру и свойства растворов полимеров является введение в них низкомолекулярных веществ, экранирующих в различной степени указанные типы связей, причем изучение действия их в виде зондов, в свою очередь, может послужить оценкой вклада каждого типа связей.

Вопрос о том как добавляемые низкомолекулярные вещества взаимодействуют с макромолекулами является важной проблемой. При рассмотрении этого вопроса, как указывается в [2], пользуются широко принятой следующей моделью.

Биологические макромолекулы состоят из линейных цепей, построенных из ковалентно связанных остатков конечного числа типов, и содержат элементы, которые можно рассматривать как полярные и неполярные, заряженные и незаряженные, гидрофильные и гидрофобные и т.д. В условиях, когда образуются структуры, обусловленные специфическими цепь-цепь-взаимодействиями, максимальная стабильность достигается, если некоторые элементы цепи выталкиваются из растворителя во «внутренние области» макромолекулы, а другие подвергаются полной сольватации. (Ясно, что при образовании «нативных» молекулярно-диспергированных в водном растворе структур, для остатков, находящихся на «поверхности» биологических макромолекул, контакты цепь-растворитель

должны быть энергетически более выгодны по сравнению с межцепочечными взаимодействиями. Иначе устойчивый раствор не может существовать и происходит выпадение осадка или фазовое расслоение).

Вещества, добавляемые к растворителю, могут изменять структуру макромолекулы либо путем прямого взаимодействия с различными химическими группами, входящими в состав макромолекул (в случае большого сродства между макромолекулой и добавляемым веществом), либо путем косвенного воздействия на её структуру в результате изменения структуры и свойств растворителя (т.е. в случае малого сродства), либо при комбинации обоих этих механизмов [2].

Если рассматривать влияние различных солей, то соль может вызывать ухудшение взаимной смешиваемости полимера с растворителем, улучшение, или их взаимная смешиваемость с увеличением количества добавляемой соли может сначала ухудшаться, а потом улучшаться. Это зависит от взаимодействия между всеми компонентами, в том числе и от количества растворителя.

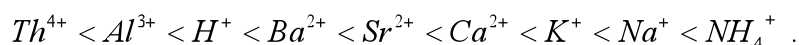
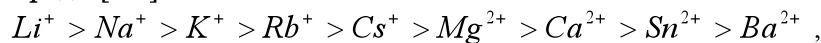
Между растворимостью макромолекул в солевых растворах и зависимостью γ (средний коэффициент активности ионов) от концентрации соли имеется прямая взаимосвязь [3]. В основе лежит гипотеза о том, что ион с данным знаком заряда окружен ионами с противоположным знаком заряда. В этом случае между ионами существует электростатическое взаимодействие. Энергия электростатического взаимодействия должна увеличиваться с увеличением заряда иона и с увеличением концентрации соли. Увеличение растворимости макромолекулярного вещества при увеличении содержания соли в растворе известно как эффект высаливания. Таким образом, эффект высаливания удастся объяснить действием сил притяжения между ионами в солевом растворе.

При более высоких концентрациях соли возникает дополнительное влияние добавок соли, приводящее к противоположному эффекту – уменьшению растворимости с увеличением количества соли (эффект высаливания, который наблюдается и в растворах низкомолекулярных соединений). Эффект высаливания можно объяснить связыванием молекул воды благодаря электростатическому притяжению между заряженным ионом и молекулой воды, обладающей большим дипольным моментом. Таким образом, происходит как бы эффективное «удаление» молекул воды и они становятся недоступными для сольватации макромолекул. При высокой концентрации соли с ионами соли «связано» столько воды, что эффективная концентрация полимера увеличивается и он осаждается из раствора [3,4,5,6,7]. Эта концентрация соли называется порогом высаливания. На этом основано осаждение полимеров и последовательное разделение их смесей.

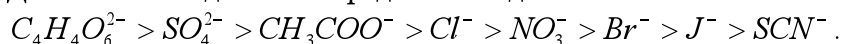
Исследования привели к качественному выводу [3,4], что эффект высаливания в гораздо большей степени определяется природой аниона, чем природой катиона. Согласно экспериментальным данным, отрица-

тельно заряженные ионы оказывают большее высаливающее действие благодаря тому, что они (как правило) крупнее положительно заряженных ионов и, следовательно, могут удерживать на периферии иона больше молекул растворителя.

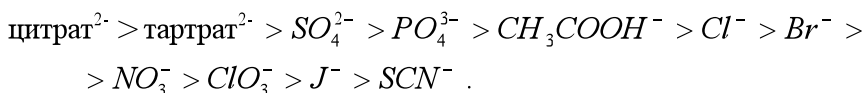
Высаливающее действие ионов соответствует тому порядку, в каком они стоят в лиотропном ряду (ряду Гофмейстера). Так, катионы, по мере уменьшения их высаливающего действия, могут быть расположены в ряды [4-7]:



Для анионов подобный же ряд имеет вид:



В [8] приводится следующий ряд анионов по эффективности высаливания:



Для биологических объектов можно привести большое число примеров влияния солей, которые также можно расположить в соответствии с серией Гофмейстера [9]. Солевые эффекты характеризуют изменение структуры воды и оказывают большое влияние на клетки живых организмов.

Взаимосвязь между высаливающим действием и местом иона в лиотропном ряду вполне понятна: чем больше ион способен связать растворитель, тем больше он будет уменьшать способность среды растворять высокомолекулярное вещество [7].

Расположение ионов в лиотропных рядах связано не с зарядностью, а со степенью их гидратации [6]. Высаливающее действие ионов изменяется в соответствии с их гидратируемостью [4].

Пользуясь лиотропными рядами можно выбрать такую комбинацию катион-анион, которая должна оказаться наиболее эффективной для осаждения полимера из раствора [3]. Высаливание имеет большое практическое значение. Его применяют для фракционирования белков, полисахаридов и других веществ.

Здесь же надо отметить, что высаливание происходит и под действием так называемых нерастворителей – веществ, плохо растворяющих данный полимер. Так, например, для белков и полисахаридов нерастворителями являются этанол, ацетон и др. Молекулы нерастворителя, добавляемого в раствор, как бы «отнимают» большую часть растворителя от макромолекулы полимера (т.е. наблюдается процесс десольватации), что способствует сближению цепей полимера и взаимному связыванию полярных групп соседних молекул [10].

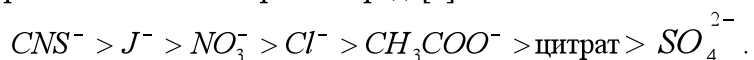
Индивидуальные свойства нерастворителей несомненно оказывают некоторое влияние на порог коагуляции (или застудневания) [10]. Здесь могут иметь значение два рода явлений:

- 1) взаимодействие между молекулами растворителя и нерастворителя,
- 2) в большей или в меньшей степени выраженная сольватирующая роль нерастворителя. Оба эти явления, вместе взятые, являются вторичным фактором, вызывающим некоторое смещение порога коагуляции (или застудневания) в зависимости от индивидуальной природы нерастворителя. Но, как показывает опыт, роль этого вторичного фактора мала по сравнению с ролью основного фактора – разбавление растворителя.

Для многих растворимых или набухающих в воде высокополимеров глюкоза, сахароза, спирт являются инертными веществами, практически несольватирующими полимер [10].

Все факторы, вызывающие высаливание высокомолекулярных соединений, должны способствовать застудневанию растворов полимеров и, следовательно, вещества (электролиты и неэлектролиты), вызывающие высаливание в растворах ВМС, способствуют застудневанию. Высаливатель, конечно, нужно вводить в очень малых количествах – ниже порога высаливания, в противном случае произойдет обычное осаждение полимера. При этом сохраняют силу и лиотропные ряды высаливания со всеми их особенностями, т.е. одни ионы действуют особенно эффективно (SO_4^{2-}), другие затрудняют застудневание (CNS^-) [5].

Действие низкомолекулярных электролитов на застудневание растворов полимеров прямо противоположно действию этих электролитов на набухание полимеров [7]. Ионы, увеличивающие набухание, в результате своего растворяющего действия замедляют застудневание или делают его вообще невозможным. Наоборот, ионы, уменьшающие набухание, т.е. ухудшающие растворимость полимера, способствуют застудневанию, так как застудневание фактически происходит при ограниченной растворимости полимера. Влияние электролитов наиболее хорошо изучено для белковых веществ: на процесс набухания наибольшее влияние оказывают анионы [5,7], следовательно, и на процесс застудневания также, в основном, влияют анионы [7]. По интенсивности влияния на набухание анионы можно расположить в лиотропный ряд [5]:



Особенность этого ряда в том, что ионы, стоящие слева от Cl^- усиливают набухание, а расположенные справа – тормозят процесс.

В [7] анионы, по влиянию на набухание белков, расположены в следующие ряды:

- анионы, увеличивающие набухание –
роданид > иодид > бромид > нитрат > хлорат;
- анионы, уменьшающие набухание –

хлорид < ацетат < цитрат < тартрат < сульфат.

Различное действие анионов на набухание связано с тем, что они обладают различным растворяющим или, наоборот, высаливающим действием. Особое значение анионов в этом случае объясняется только тем, что действие катионов имеет обратимый характер лишь в случае щелочных металлов. Все поливалентные катионы дают при взаимодействии с COO^- (обычным анионом высокомолекулярных электролитов) нерастворимые соединения, т.е. вызывают образование необратимого осадка.

Итак, несмотря на различный механизм студнеобразования в разных системах, студнеобразованию способствует усиление межцепных взаимодействий и уменьшение кинетической подвижности макромолекул [11]. На поведение полимеров в водных растворах могут оказывать большое влияние различные вещества, способные взаимодействовать с полимерами. Студнеобразование может быть вызвано добавлением некоторых электролитов или неэлектролитов, ухудшающих растворяющую способность растворителя. Механизм действия добавок сложный и, по-видимому, различный в каждом конкретном случае. Катионы и анионы солей могут взаимодействовать с растворителем и полимером и это взаимодействие зависит от природы растворителя и его термодинамического сродства к полимеру [11].

Поведение полимера в смеси с различными веществами нередко трудно предсказуемо и требует специального экспериментального изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. – М.: Наука, 1976, - 268 с.
2. Хиппель П., Шлейх Т. Влияние нейтральных солей на структуру и конформационную стабильность макромолекул в растворе. – В сб.: Структура и стабильность биологических макромолекул. М.: Мир, 1973, гл.4, с.320-480.
3. Маршелл Э. Биофизическая химия. – М.: Мир, 1981, т.I, -358 с.
4. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1990, - 488с.
5. Кузнецов В.В., Усть-Качкинцев В.Ф. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1976. –278с.
6. Липатников В.Е., Казаков К.М. Физическая и коллоидная химия. –М.: Высшая школа, 1975. –248с.
7. Воюцкий С.С. Растворы высокомолекулярных соединений. – М.: Госуд. научно-техн. изд-во хим. лит-ры, 1960. –132с.
8. Калоус В., Павличек З. Биофизическая химия. –М.: Мир, 1985. –446с.
9. Вода в полимерах (под ред. С.Роуланда). –М.: Мир, 1984. – 356с.
10. Гликман С.А. Введение в физическую химию высокополимеров. – Саратов: изд-во Саратовского ун-та, 1959. –379с.
11. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. –М.: Химия, 1978, -544с.

**POLİMERLƏRİN VƏ ONLARIN MƏHLULLARININ
ƏMƏLƏ GƏTİRDİYİ GELLƏRİN STRUKTURUNA
KİÇİK MOLEKULLU BİRLƏŞMƏLƏRİN TƏSİRİ**

V.V.PRUDKO

XÜLASƏ

İşdə polimerlərin suda məhlullarının və onların əmələ gətirdiyi gellərin strukturuna kiçik molekullu birləşmələrin təsiri tədqiq olunmuşdur. Şişmə, həllolma və çökmə prosesləri ilə geləmələgəlmə prosesləri arasında əlaqə müəyyən olunmuşdur.

**THE EFFECT LOW-MOLECULAR SUBSTANCE ON STRUCTURE
OF POLYMERS AQUEOUS SOLUTIONS AND GELS**

V.V.PRUDKO

SUMMARY

The effect low-molecular substances on process of structurization and gelation in aqueous solution of polymers was considered. The relation between swelling, solubility and process of gelations, the lyotropic range of ions (cations and anions) is shown with regard to the force of action on swellig and solubility of polymer.