

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ АГАРОЗА-ВОДА- $\text{Na}_2\text{SO}_4$   
МЕТОДОМ ДИСПЕРСИИ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ

Э.А.МАСИМОВ, В.В.ПРУДЬКО

*Бакинский Государственный Университет*

*В статье исследован процесс студнеобразования в системе агароза-вода- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с помощью метода дисперсии оптической плотности. Получены температурные зависимости оптической плотности при охлаждении и нагревании в широком интервале температур. Определены температуры застудневания и плавления, размеры надмолекулярных частиц и их числовая концентрация, площади петель гистерезисов, образуемых кривыми охлаждения и нагревания на температурных зависимостях оптической плотности. Установлено, что малые концентрации соли тормозят процесс студнеобразования, а большие способствуют студнеобразованию.*

Существует два типа студней. Студни I-го типа – это системы полимер-низкомолекулярная жидкость, в которых пространственная сетка образована химическими связями между молекулами полимера (термонеобратимые студни) и студни II-го типа, в которых пространственная сетка образована межмолекулярными связями различной природы (термообратимые студни) [1].

Несмотря на различный механизм студнеобразования в разных системах, студнеобразованию всегда способствует усиление межцепных взаимодействий и уменьшение кинетической подвижности макромолекул.

На поведение полимеров в водных растворах могут оказывать большое влияние различные вещества, способные взаимодействовать с полимерами, например, неорганические соли. Известно, что добавление солей к растворам полимеров влияет на их растворимость по-разному: в присутствии одних солей растворимость полимера улучшается, а в присутствии других ухудшается. Ухудшение растворимости полимера может приводить в одних случаях к высаливанию полимера, а в других – к образованию студня, в зависимости от используемой соли и её концентрации. Механизм действия солей 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.

Поведение полимера в смеси с различными веществами нередко трудно предугадать и требует специального экспериментального изучения. Общим условием образования студня является ограниченная растворимость полимера в данном растворителе.

К полимерам-студнеобразователям относится и один из известных полисахаридов – агароза [2]. Студни, образуемые агарозой при растворении в воде, относятся к студням II -го типа.

Цель работы состояла в исследовании влияния одной из солей, а именно  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , на процесс студнеобразования в водных растворах агарозы. В работе использована агароза марки Б Олайнского завода. Способ приготовления растворов и методика исследования описаны в [3,4]. Исследования проводили, используя метод дисперсии оптической плотности (метод спектра мутности [5]). Измерения оптической плотности проводили с помощью фотокolorиметра КФК-2 в интервале длин волн от 400 до 670 нм при разных температурах. Были получены температурные зависимости оптической плотности как при понижении температуры от  $75^\circ\text{C}$  до комнатной (кривые охлаждения), так и при повышении температуры от комнатной до температуры плавления студня (кривые нагревания). Кривые охлаждения и нагревания образуют петли гистерезиса, что связано с большой разницей температур студнеобразования и плавления.

Концентрация агарозы составляла 2%, а концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 0,001; 0,01; 0,1 и 0,4 молей. Область используемых концентраций соли была ограничена, так как оказалось, что при концентрации соли выше 0,4 м наблюдается уже не студнеобразование, а высаливание полимера, выпадение полимера в осадок, то есть в зависимости о концентрации соли изменяется её влияние. Наблюдался переход от ограниченной растворимости, ведущей к образованию студня до концентрации 0,4 м, к дальнейшей нерастворимости полимера – выпадению в осадок при концентрации соли выше 0,4 молей.

Процесс студнеобразования можно охарактеризовать как процесс постепенного возникновения в растворе полимера вторичных образований макромолекул и последующего взаимодействия между ними с образованием сплошной пространственной сетки. Вторичные структуры, согласно модели Риса [6], предложенной для полисахаридов, получаемых из красных морских водорослей, к которым относится и агароза, представляют агрегаты биспиралей, образуемых при понижении температуры, которые называют надмолекулярными частицами (НМЧ). При достижении определенных размеров надмолекулярных частиц между ними возникают связи, приводящие в дальнейшем к образованию пространственной сетки, охватывающей весь раствор, то есть к образованию студня.

Об изменениях, происходящих в исследуемых системах, судили по параметрам, определяемым с помощью метода дисперсии оптической плотности, к которым относятся оптическая плотность (D), температура начала студнеобразования ( $t_{\text{студ}}$ ), температура плавления студня ( $t_{\text{пл}}$ ), значения вычисленных размеров надмолекулярных частиц (R) и их числовая концентрация (N), то есть число частиц в единице объема, а также площади петель гистерезиса (S), образуемых кривыми охлаждения и нагревания и характеризующие прочность системы полимер-растворитель. Результаты исследований представлены в таблице и частично в графиках.

Как известно, соли являются электролитами и в воде диссоциируют на ионы. Поэтому обратимся к некоторым аспектам взаимодействия ионов с наи-

более распространенным в биологических системах растворителем – водой. 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 [7,8]. При этом весь эффект искажения можно разделить, главным образом (если пренебречь различием координационных чисел иона и молекул воды, которое, если и имеет место, то в весьма незначительной мере), на две составляющие. Искажение ионами структуры воды при образовании раствора связано, во-первых, с появлением в воде частиц с радиусом, отличным от радиуса молекул воды и, во-вторых, с переориентацией ближайших к иону молекул воды.

Состояние ионов в разбавленных водных растворах, в смысле окружения молекулами воды, соответствует наименьшему возможному изменению структуры воды при образовании раствора. Что касается концентрированных растворов, то оно подобно строению соответствующей водной соли гидрата, то есть молекулы воды располагаются среди ионов, образующих структуру соли. Влияние же солей на структуру воды, в свою очередь, сказывается на поведении макромолекул в растворе и на процессе студнеобразования, о чем можно судить по определяемым из эксперимента параметрам, характеризующих систему полимер-растворитель.

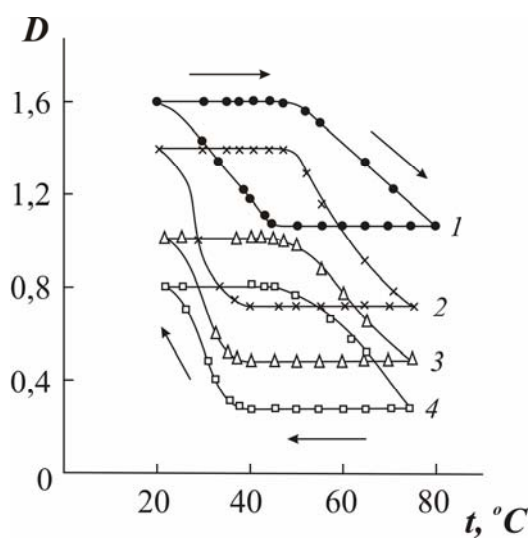
Разрушение структуры воды способствует повышению растворимости полимера, а стабилизация структуры воды, наоборот, снижает растворимость полимера. Снижение же растворимости полимера, как указывалось выше, это одно из условий образования студня.

Сравнение полученных данных показало, что при малой концентрации соли оптическая плотность, температуры студнеобразования и плавления, размеры НМЧ и площади гистерезисов снижаются, а при больших (до предельной концентрации соли 0,4 моля) повышаются. Это можно объяснить следующим образом.

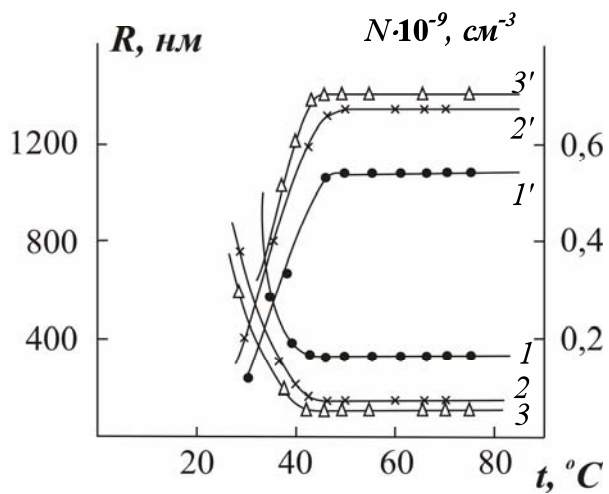
При малых концентрациях соли происходит разрушение структуры воды, что способствует лучшему растворению полимера и затрудняет процесс студнеобразования. Таким образом, малые концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  усиливают взаимодействия полимер-растворитель и ослабляют взаимодействие полимер-полимер, что приводит к снижению ассоциации макромолекул, уменьшению  $R$  (и, соответственно, повышению  $N$ ) и поэтому температуры  $t_{\text{студ}}$ ,  $t_{\text{пл}}$  и  $S$  снижаются. Дальнейшее же повышение концентрации соли приводит, вероятно, к тому, что в какой-то момент взаимодействия полимер-полимер, ассоциация макромолекул возрастают, что приводит к повышению  $t_{\text{студ}}$ ,  $t_{\text{пл}}$ ,  $S$  и  $R$  (и снижению  $N$ ). Это происходит за счет того, что структура воды стабилизируется и растворимость полимера ухудшается, (что в дальнейшем приводит к высаливанию агарозы), а значит, возрастает процесс студнеобразования.

#### Параметры, характеризующие систему агароза-вода- $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Концентрация $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , моль	$S_{400}$	$S_{490}$	$S_{940}$	$S_{670}$	$t_{\text{студ}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
0	71,6	65,0	62,2	53,4	43,0	77,0
0,001	67,0	62,3	59,1	49,6	40,5	75,0
0,01	70,3	64,0	60,8	50,3	41,5	76,5
0,1	81,5	67,8	63,0	54,2	44,5	83,5
0,4	86,0	70,2	65,0	56,1	49,0	85,0



**Рис. 1.** Температурные зависимости оптической плотности 2%-ого водного раствора агарозы при добавлении 0,1 м  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при длинах волн: 1 – 400 нм, 2 – 490 нм, 3 – 540 нм, 4 – 670 нм.



**Рис. 2.** Температурные зависимости  $R$  (кривые 1, 2, 3) и  $N$  (кривые 1', 2', 3') для 2%-ого водного раствора агарозы при добавлении  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 1 и 1' – 0,1 м; 2 и 2' – 0 м; 3 и 3' – 0,01 м.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А.А. Фитико-химия полимеров. М.: Химия, 1978, 544 с.
2. Усов А.И. Химия растительного сырья, 2001, № 2, с. 7-20.
3. Масимов Э.А., Прудько В.В., Хомутов Л.И. «Fizika Azərb. Elmlər Akad., Fiz. İnst.», № 2, 1996, s. 14-16.
4. Məsimov E.Ə., Prudko V.V., Mahmudov R.H. Makromolekul məhlullarında işıq səpilməsi. Bakı, 2007, 100 s.
5. Кленин В.И., Щеголов С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния в дисперсных системах. Саратов: 1977, 177 с.
6. Rees D.A. Adv. Carbohydrate Chem. Biochem, 1969, v. 24, p. 267-332.
7. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: АН СССР, 1957, 128 с.
8. Глебов А.Н., Буданов А.Р. Сорковский образовательный журнал, Химия, 1996, № 9, с.62-63.

## AQAROZA-SU- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> SİSTEMİNİN OPTİK SİXLİĞİNİN DİSPERSİYASI METODU İLƏ TƏDQIQI

E.Ə.MƏSİMOV, V.V.PRUDKO

### XÜLASƏ

Məqalədə aqaroza-su-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sistemində geləmələgəlmə prosesi öyrənilmişdir. Geniş temperatur oblastında qızdırma və soyuma əyriləri alınmışdır. Geləmələgəlmə və ərimə temperaturlarının molekulüstü hissəciklərin ölçülərinin və konsentrasiyalarının qiymətləri təyin edilmişdir. Histerezis ilgəyinin sahəsi müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, duzun kiçik konsentrasiyalarında geləmələgəlmə prosesi ləngiyir və əksinə böyük konsentrasiyalarında sürətlənir.

## THE INVESTIGATION OF AGAROSE-WATER-NA<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> SYSTEM BY THE METHOD OF A DISPERSION OF OPTICAL DENSITY

E.A.MASIMOV, V.V.PRUDKO

### SUMMARY

In this paper the gelation process in agarose-water-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> system is investigated by the method of a dispersion of optical density. The temperature dependences of the optical density are obtained in the wide temperature range at cooling and heating. It was obtained the gelation and melting temperatures, sizes and numbers of supermolecular particles (SMP) and its numeral concentration the area of hysteresis loop of heating and cooling curves. It is established that the small concentration of the salt decreases the gelation process and more concentration promotes the gelation process.