

ВЛИЯНИЕ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПРОЦЕСС  
СТУДНЕОБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АГАРА

В.В.ПРУДЬКО

*Бакинский Государственный Университет*

*В данной работе исследовано влияние карбамида, глицерина, сахарозы и глюкозы на процесс студнеобразования в водных растворах Vacto-агара. Получены температурные зависимости оптической плотности и вязкости в широком интервале температур. Определены температуры студнеобразования и плавления, теплоты активации вязкого течения. Установлено, что карбамид тормозит процесс студнеобразования, а глицерин, сахароза и глюкоза способствуют студнеобразованию.*

Одним из широко применяемых в медицине, фармакологии, косметике и в разных отраслях промышленности полимеров является агар [1]. Интерес к нему обусловлен, прежде всего, благодаря его студнеобразующим свойствам. Поэтому важно знать как может изменяться студнеобразующая способность агара под влиянием различных факторов. К таким факторам, например, относится и добавление к растворам агара других соединений, которые могут влиять как положительно, так и отрицательно на сам процесс застудневания. Цель данной работы состояла в исследовании изменения свойств растворов и студней агара под влиянием некоторых неэлектролитов.

Исследования проводили с водными растворами Vacto-агара (тип USA), концентрация которого составляла 2 вес.%. При этой концентрации получают довольно прочные студни. В качестве добавок служили карбамид, глицерин, глюкоза и сахароза. Концентрация карбамида составляла 2,4 и 8 молей, глицерина – 2 и 6,85 молей, а глюкозы и сахарозы – 1 моль.

В работе использовали метод вискозиметрии (метод падающего шарика) и метод дисперсии оптической плотности, с помощью которых изучали структурные изменения при застудневании растворов и плавлении студней, понижая или повышая температуру ( $t^{\circ}$ ). Исследование температурных и кинетических зависимостей вязкости ( $\eta$ ) и оптической плотности ( $D$ ) проводили в температурном интервале перехода раствор  $\leftrightarrow$  студень от 85 °С до комнатной температуры. В работе в качестве физических параметров, характеризующих системы, использовали вязкость и оптическую плотность. Для определения вязкости использовали вискозиметр Гепшлера, а оптическую плотность регистрировали с помощью фотоэлек-

трического колориметра КФК-2. Растворы после предварительного набухания готовили путем нагревания при температуре 95-99 °С и горячим заливали в первом случае в вискозиметр, а во втором случае – в кюветы. Кюветы с раствором и растворителем помещали в специальную термостабируемую рубашку. Для поддержания заданной температуры использовали ультратермостат типа У-10. При каждой фиксируемой температуре, понижая или повышая температуру, раствор выдерживали в течение 30-40 минут, что было достаточно для получения равновесных значений  $\eta$  и  $D$  при данной температуре. Температуру в вискозиметре определяли по градуснику, а в методе дисперсии оптической плотности с этой целью использовали термопару, которую помещали в кювету с раствором. Точность определения температуры в обоих случаях  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

На рисунках 1 и 2 представлены температурные зависимости вязкости и оптической плотности для водных растворов агара как с добавками, так и без них. Полученные кривые характеризуют переход систем в студнеобразное состояние. В обоих случаях линейные зависимости  $D = f(t^\circ)$

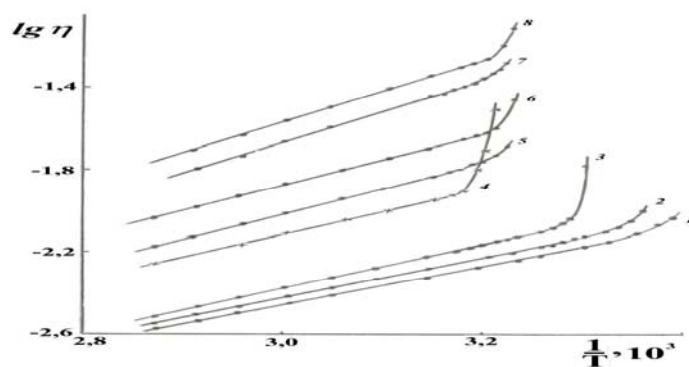
и  $lq\eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$  ( $T$  – абсолютная температура) при определенных темпе-

ратурах нарушаются. Изломы на кривых соответствуют температурам начала застудневания ( $t_{\text{смуд}}$ ). С целью уточнения значений этих температур

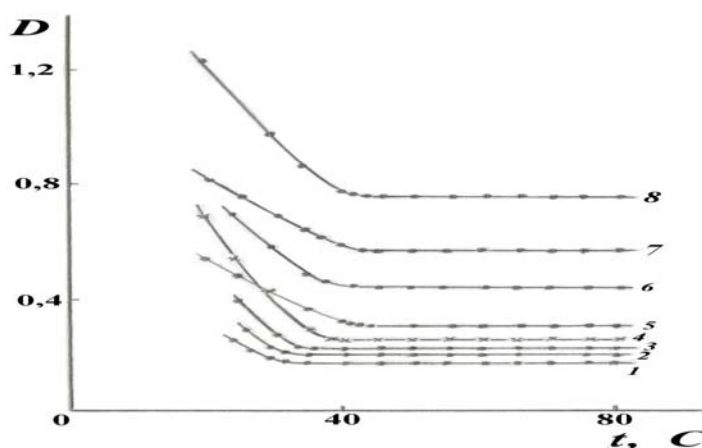
были получены кинетические зависимости  $D$  и  $\eta$  от времени при  $t^\circ = \text{const}$ . Температура, при которой начинает наблюдаться изменение  $D$  и  $\eta$  со временем, и соответствует началу процесса студнеобразования.

Переход в студнеобразное состояние приводит к последующему заметному увеличению вязкости, возрастанию опалесценции и, соответственно, возрастанию оптической плотности. Это свидетельствует о происходящих в системе существенных структурных изменениях, связанных с образованием частиц новой фазы, увеличением числа связей между ними, изменением интенсивности броуновского движения. Таким образом, оба метода позволяют регистрировать переход раствор-студень, происходящий, в принципе, как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровне [1,2,3].

Температуру плавления студней ( $t_{\text{пл}}$ ) определяли спустя сутки после застудневания, нагревая их постепенно до полного плавления, чему соответствовало равенство значений оптической плотности тем значениям  $D$ , которые имели растворы, когда начинали снимать кривые охлаждения. В методе вискозиметрии это была температура, при которой шарик начинал падать. Для примера на рисунке 3 приводятся кривые охлаждения и нагревания, образующие петли гистерезиса, для систем агар-вода и агар-вода-глицерин. Такие же зависимости получали для всех исследуемых растворов.



**Рис. 1.** Температурные зависимости вязкости 2%-ого водного раствора агара (4) при добавлении 8М карбамида (1); 4М карбамида (2); 2М карбамида (3); 2М глицерина (5); 1М сахарозы (6); 6,85М глицерина (7) и 1М глюкозы (8).



**Рис. 2.** Температурные зависимости оптической плотности 2%-ого водного раствора агара (4) при добавлении 8М карбамида (1); 4М карбамида (2); 2М карбамида (3); 2м глицерина (5); 1М сахарозы (6); 6,85М глицерина (7) и 1М глюкозы (8) ( $\lambda=490\text{nm}$ ).

В таблице представлены значения  $t_{\text{студ}}$  и  $t_{\text{пл}}$ , полученные обоими методами. Разница между  $t_{\text{студ}}$  и  $t_{\text{пл}}$  объясняется различием механизмов образования и плавления студня [4]. Энергия разрушения узлов всегда больше энергии их образования, поскольку последняя соответствует одной первоначальной стадии студнеобразования, когда начинают образовываться перманентные связи между молекулами самых труднорастворимых высокомолекулярных фракций, вследствие преобладания энергии когезии над суммой энергий сольватации и теплового движения, что и составляет физический смысл величины температуры студнеобразования.

Температура же плавления соответствует полностью сформированной структуре студня. В отличие от  $t_{\text{студ}}$ , которую можно считать подлинной характеристикой термодинамических условий, соответствующих началу процесса застудневания,  $t_{\text{пл}}$  может служить лишь условной характеристикой студнеобразующей способности и не имеет инвариантного значения, так как определение  $t_{\text{пл}}$  проводится у студневых систем, находящихся в псевдоравновесном состоянии, ибо студень – неравновесная система.

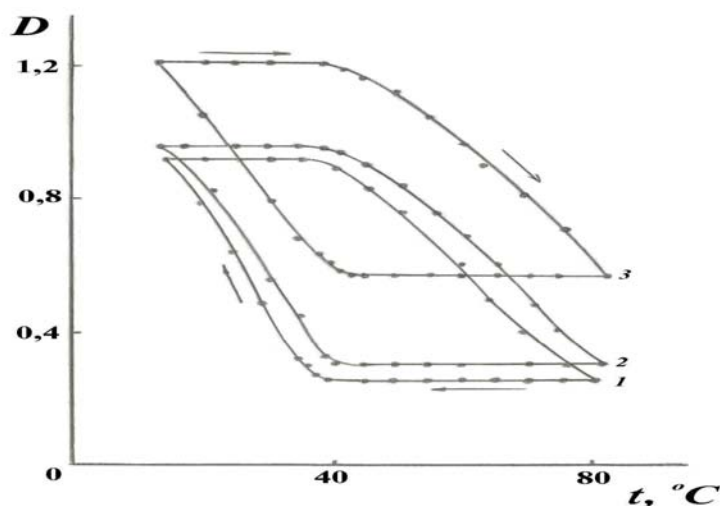


Рис. 3. Температурные зависимости оптической плотности 2%-ого водного раствора агара без (1) и при добавлении 2М (2) и 6,85М (3) глицерина ( $\lambda=490\text{нм}$ ).

С понижением температуры вязкость возрастает, реагируя на происходящие в системе изменения. Согласно общепринятой модели Риса для полисахаридов [5], к которым относится и агар, по мере снижения температуры макромолекулы разворачиваются, образуют спирали и биспиралы, которые объединяются затем в агрегаты (НМЧ), а далее между ними возникают связи, приводящие к образованию пространственной сетки. Величина же  $D$  до начала застудневания (до начала образования поперечных связей) не меняется с температурой. Вероятно чувствительность прибора недостаточно высока для фиксирования малых НМЧ и не реагирует на первоначальные структурные изменения в растворе.

На основе вязкостных измерений были рассчитаны теплоты активации вязкого течения  $\Delta H$ , характеризующие прочность структуры растворов. А на основе оптических измерений вычислены площади петель гистерезиса  $S$ , образуемых кривыми охлаждения и нагревания, позволяющие судить о прочности образуемых студней. Причина гистерезиса лежит в существенном различии механизмов образования и плавления студней.

Все экспериментальные данные представлены в таблице и на графиках.

Рассмотрим влияние добавок на параметры, характеризующие исследуемые системы. Надо отметить, что карбамид снижает вязкость и оптическую плотность растворов агара, а глицерин, глюкоза и сахароза, наоборот увеличивают  $\eta$  и  $D$ . Соответственно, величины  $t_{\text{студ}}$ ,  $t_{\text{пл}}$ ,  $\Delta H$  и  $S$  снижаются при добавлении карбамида и возрастают в присутствии остальных добавок.

Как известно, действие малых добавок неэлектролитов на воду состоит из двух вкладов [6]. С одной стороны, они способствуют росту структурированности свободной воды, а с другой стороны, ведут к разрушению её структуры. Суммарный эффект добавки определяется тем вкладом, который превалирует. Стабилизация же структуры свободной воды препятствует растворению третьего компонента в водном растворе, а разрушение структуры воды неэлектролитом должно способствовать растворению в таком водном растворе, третьего компонента [7]. Ухудшение растворимости третьего компонента (в данном случае агара) должно способствовать студнеобразованию [8]. Как известно, в случае добавления глюкозы, сахарозы и глицерина превалирует эффект стабилизации структуры воды, а при добавлении карбамида – эффект разрушения структуры воды [7]. В результате глюкоза, сахароза и глицерин способствуют студнеобразованию, о чем свидетельствует увеличение  $\eta$ ,  $D$ ,  $t_{\text{студ}}$ ,  $t_{\text{пл}}$ ,  $S$ , а при добавлении карбамида эти параметры уменьшаются, так как карбамид тормозит процесс студнеобразования.

Надо отметить, что из четырех добавок, используемых в работе, наиболее сильно проявляет себя карбамид. Добавление этого неэлектролита, как видно из таблицы, весьма существенно изменяет все параметры  $t_{\text{студ}}$ ,  $t_{\text{пл}}$ ,  $\Delta H$ , а при добавлении восьми молей даже визуально заметно сильное ослабление студня. Остальные неэлектролиты, хотя и действуют положительно, но их действие не так существенно, особенно в случае глицерина. Увеличение его концентрации более чем в три раза практически не меняет  $t_{\text{студ}}$  и  $t_{\text{пл}}$ , хотя  $\eta$  и  $D$  увеличиваются значительно. Скорость застудневания при добавлении глицерина значительно снижается, она тем меньше, чем больше концентрация глицерина. Это можно объяснить большими размерами и малыми подвижностями молекул глицерина по сравнению с молекулами воды. Однако увеличение  $\Delta H$  и  $S$  говорит об уплотнении структуры при добавлении глицерина в раствор. Что касается глюкозы и сахарозы, то, способствуя студнеобразованию, они действуют (при данной концентрации, равной 1 моллю) приблизительно одинаково, что видно из значений параметров, приводимых в таблице.

Таблица

**Параметры, характеризующие систему  
агар – вода – неэлектролит**

Наименование неэлектролита	Концентрация неэлектролита, моль	Метод вискозиметрии			Метод дисперсии оптической плотности		
		$t_{студ}$ , °S	$t_{пл}$ , °S	$\frac{\Delta H,}{\text{ккал}} \frac{\text{моль}}$	$t_{студ}$ , °S	$t_{пл}$ , °S	S, $\lambda=490$ нм
-	-	39,5	81,	5,1	39,0	80,5	67,5
карбамид	2	33,5	75,0	4,8	35,0	78,0	49,5
	4	29,0	66,0	4,4	30,0	65,0	42,3
	8	27,0	49,0	4,2	28,0	50,0	33,3
глицерин	2	40,5	82,0	5,5	40,0	81,5	70,6
	6,85	41,5	82,0	7,0	41,0	82,0	95,1
глюкоза	1	41,5	82,5	5,7	42,0	82,5	99,0
сахароза	1	41,0	82,5	5,6	41,5	82,0	78,8

## ЛИТЕРАТУРА

1. Богатырев В.А., Пискунов В.В., Щеголев С.Ю., Птичкина В.В. Флуктуационно-оптический метод определения точки застудневания биополимерных систем. – Колл.ж., 2001, т.63, № 3, с.300-304.
2. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. – М.: Химия, 1974, - 256 с.
3. Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. – М.: Наука, 1976 – 268 с.
4. Роговина Л.З., Слонимский Г.А. Природа студнеобразования, структура и свойства студней полимеров. – Успехи химии, 1974, т.XLIII, вып. 6, с.1102-1135.
5. Rees D.A. Structure, conformation and mechanism in the formation of polysaccharide gels and network. – Adv. Carbohydrate Chem. Biochem., 1969, 24, p.267-332.
6. Самойлов О.Я., Ястремский П.С., Гончаров В.С. К исследованию действия малых добавок неэлектролита на структуру воды. - Ж. структ.химии, 1976, т.17, № 5, с.844-848.
7. Рязанов М.А. Модель двух состояний молекул воды в жидкой воде и влияние неэлектролитов на её структуру. – Укр. Хим ж., 1978, т.44, с.811-816.
8. Липатов Ю.С., Прошлякова Н.Ф. Современные представления о гелеобразовании в растворах полимеров и о строение гелей. – Успехи химии, 1961, т.XXX, вып.4, с.517-531.

**AQARIN SULU MƏHLULLARINDA GELƏMƏLƏGƏLMƏ  
PROSESİNƏ BƏZİ QEYRİ-ELEKTROLİTLƏRİN TƏSİRİ**

V.V.PRUDKO

ANNOTASIYA

Təqdim olunan işdə Bacto-aqarın sulu məhlullarında geləmələgəlmə prosesinə karbomidin, qliserinin, saxarozanın və qlükozanın təsiri tədqiq edilmişdir. Optik sıxlığın və özlülüyn temperatur asılılığından geləmələgəlmə və gəlin ərimə temperaturu, özlü hərəkətin aktivləşmə parametrləri təyin edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur

ki, saxaroza və qlükoza gələmələgəlmə prosesinə kömək edir, karbomid isə prosesi tormozlayır.

**THE INFLUENCE OF NONELECTROLYTES ON THE  
PROCESS GELATINATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF AQAR**

**V.V.PRUDKO**

**ABSTRACT**

In the given paper the influence of carbamide, glycerin, glucose and sucrose on the gelatination process in the aqueous solutions Bacto-aqar has been studied. The temperature dependences of the optical density and viscosity are obtained in the wide temperature range. The temperatures of gelation and melting, activation heats of the viscous flow are obtained. It is established, that carbamide decreases the gelation process, and glycerin, glucose, sucrose promote the gelation process.