

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРНОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ И ГЕЛЕОБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АГАРА И АГАРОЗЫ

Э.А. МАСИМОВ, А.А. ГАСАНОВ, Р.Н. ИСМАИЛОВА

*НИЛ «Физхимия растворов макромолекул» физического факультета
Бакинского Государственного Университета,
370148, г. Баку, ул. Акад. З.Халилова 23*

Как известно, агар и агароза являются гелеобразующими полимерами даже при очень низких концентрациях. Гелеобразующая способность полимеров и степень структурированности их водных растворов, по всей видимости, должны быть взаимосвязаны. Последнее из этих параметров характеризуется структурной температурой растворов. Поэтому определение структурной температуры низкоконцентрированных водных растворов агара и агарозы представляет определенный интерес.

Полученные результаты показывают, что с введением в воду агара или агарозы структурная температура растворов растет от 147К (значение для чистой воды) до ~270 К, т.е., процесс структурообразования начинается еще до критической концентрации гелеобразования. Этот вывод подтверждается изменением термодинамических параметров (ΔH и ΔG) вязкого течения.

В данной работе также изучено влияние мочевины с концентрацией 5М/л в системе на структурирующую способность агара и агарозы в воде. Полученные результаты подтверждают предполагаемую взаимосвязь между структурной температурой раствора и структурой, которая создается за счет водородных связей.

Ключевые слова: *агар, агароза, структурированность, структурная температура, водные растворы, термодинамические свойства.*

$$\eta(T) = \eta_0 e^{\frac{B}{T - T_{стр}}} \quad (2)$$

Впервые понятие «структурная температура» растворов было использовано Берналом и Фаулером в начале XX веках [1]. По их определению, структурная температура данного водного раствора определяется как температура, при которой структура чистой воды и ее физические свойства (вязкость, плотность, показатель преломления и т. д.) соответствуют структуре и свойствам данного раствора при данной температуре. Действительно, изменение структуры и соответственно физических свойств раствора может происходить либо за счет изменения температуры, либо за счет растворенного вещества. Однако, изменение структуры воды за счет этих двух разных механизмов, приводящее к одинаковым значениям физических параметров, может быть не всегда адекватным.

Попытка к изучению структуры водных растворов с помощью структурной температуры была сделано Уберрейтером [2] в 70-х годах. Он придал структурной температуре совсем иной смысл, который рассматривается ниже. Дело в том, что более точные измерения вязкости воды и некоторых других жидкостей показали, что температурная зависимость вязкости отклоняется от экспоненциальной зависимости, описанной формулой Френкеля – Эйринга - Андраде:

$$\eta(T) = \eta_0 e^{\frac{\Delta G}{RT}} \quad (1)$$

где $\eta(T)$ – вязкость жидкости при температуре T , ΔG – активационная энергия вязкого течения в исследуемом температурном интервале, а η_0 – вязкость раствора при очень больших температурах, т. е., вязкость паров жидкости.

Для того, чтобы уложить экспериментальные результаты в экспоненту, Уберрейтер воспользовался эмпирической формулой Вогеля (2), известной еще с 20-х годов. Таким образом, по Уберрейтеру зависимость вязкости от температуры выражается формулой:

где B – параметр, связанный с ΔG , а $T_{стр}$ – величина, постоянная для данной жидкости и имеющая определенный физический смысл, заключающийся в том, что она характеризует температуру, при которой вязкость становится бесконечно большой, т.е. жидкость полностью структурируется. В этом смысле $T_{стр}$ называется структурной температурой. В данном случае под структурированием подразумевается замораживание степеней свободы поступательных движений молекул жидкости. По всей видимости, структурная температура является фиктивным параметром, но может определенно играть роль показателя структурированности данного раствора: если с введением в воду растворенного вещества $T_{стр}$ изменяется в сторону увеличения, то раствор по отношению к чистой воде является более структурированным и, наоборот.

Определение $T_{стр}$ путем каких-то графических обработок или вычислений при трех неизвестных ($T_{стр}$, η_0 и B) из уравнения (2) является непростой задачей. Поэтому, авторы использовали параметр η_0 как заранее известный, равный вязкости газов: 10^{-4} - 10^{-5} Па·сек. [2,4,10]

В настоящей работе для определения структурной температуры впервые применен метод оптимизации параметров, не требующий предварительного присвоения значения параметру η_0 . Вычисления проводили на ПК Pentium II, с применением программы Origin 5 фирмы Microcal Software Inc.

Полученные указанным методом значения для структурной температуры чистой воды ($T_{стр} = 147 \pm 3$ К) при норм. атм. дав. и предэкспоненциальном множителе ($\eta_0 = 2,78 \cdot 10^{-5}$ Па·сек) достаточно хорошо согласуются со значениями, найденными и использованными ранее нами [4] и другими авторами [2,10].

Как показывают результаты экспериментов, структурная температура воды изменяется и при изменении давления. В зависимости от направления этих изменений, можно судить о структурировании или о деструктурировании

воды под давлением. В данной работе вычислены $T_{стр}$ воды при изменении давления от 0,1 МПа (норм. атм. дав.) до 100 МПа. Значения вязкости воды при различных давлениях были взяты из литературы [3] и обработаны вышеуказанным методом.

Как видно из рис.1 под влиянием давления сначала структурная температура растет до 155 К при 5 МПа, т.е. вода еще более структурируется, что объясняется уплотнением упаковки молекул. А затем структура воды постепенно разрушается, вследствие разрыва водородных связей между молекулами, о чем свидетельствует неуклонное уменьшение структурной температуры воды до 133 К при 100 МПа.

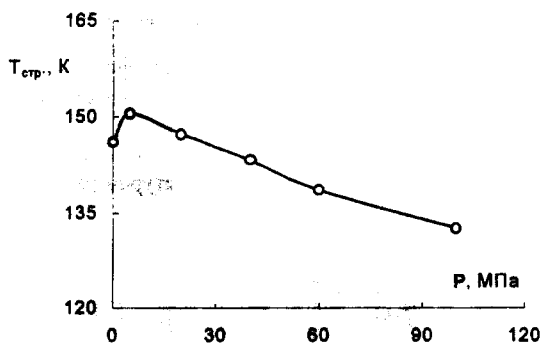


Рис.1. Зависимость $T_{стр}$ воды от давления

В данной работе этим методом также определены структурные температуры водных растворов полисахаридов — агара и агарозы. Как известно, агар и агароза являются полимерами, имеющими практическое применение в биотехнологии, фармакологии и пищевой промышленности. В упрощенном представлении агар — это смесь двух полисахаридов — агарозы и агаропектина [5]. В действительности же, агар представляет собой сложную смесь полисахаридов, включающую в себя как нейтральные, так и заряженные участки [6-7].

Агар и агароза отличаются от других полисахаридов и, вообще, от других высокомолекулярных соединений прежде всего тем, что их водные растворы являются сильно гелеобразующими даже при очень низких концентрациях полимера. С другой стороны, эти полимеры характеризуются очень высокими способностями модифицировать воду, т.е. их водные растворы отличаются высокими значениями относительной гидрофобности [8]. Оба эти свойства связаны с изменением структуры воды под влиянием растворенного вещества. Поэтому возникает естественный интерес определить структурные температуры низкоконцентрированных водных растворов агара и агарозы, что и было предпринято в данной работе.

Из-за того, что критические концентрации гелеобразования для агара и агарозы соответственно равны 0,12 и 0,15 вес. %, эксперименты проводились лишь при более низких концентрациях.

Полученные результаты, представленные на рис.2, показывают, что сразу после введения в воду полимера, структурная температура воды (147 К) незначительно уменьшается или в пределах экспериментальной ошибки остается постоянной. В дальнейшем структурная температура увеличивается с ростом концентрации почти до комнатной температуры при концентрации полимера ~ 0,07÷0,10%.

Обращает на себя внимание тот факт, что агар структурирует воду с большей скоростью, чем агароза, что хорошо согласуется с данными о значениях критических концентраций гелеобразования, а также прочностными свойствами гелей агара и агарозы [7].

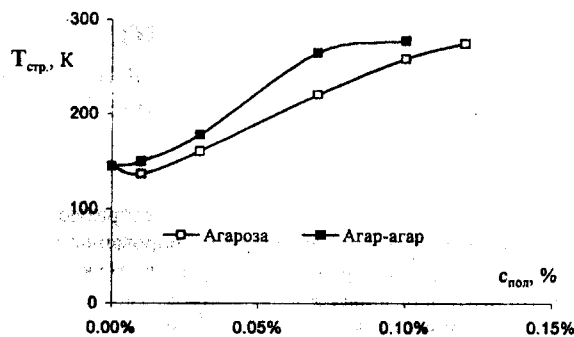


Рис.2. Концентрационные зависимости $T_{стр}$ для водных растворов агара и агарозы

Первоначальное «постоянство» структурной температуры при введении полимера в воду можно объяснить тем, что при таких низких концентрациях макромолекулы еще не сцепляются друг с другом и не создают надмолекулярные комплексы, которые можно назвать «островками» структурированности.

Относительно поведения термодинамических параметров вязкого течения результаты показывают, что параметр B связан с термодинамическими параметрами вязкого течения (ΔH и ΔG). Эту связь можно легко выяснить, если исходить из того, что предэкспоненциальные множители в уравнении (2) и в уравнении Френкеля–Эйринга (1) равны. Найденная таким образом связь между термодинамическими параметрами ΔH и ΔG и параметром B выражается формулами (3) и (4):

$$\Delta H = \left(\frac{T}{T - T_{стр}} \right)^2 RB \quad (3)$$

$$\Delta G = \left(\frac{T}{T - T_{стр}} \right) \quad (4)$$

С помощью формул (3-4) и термодинамического уравнения

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (5)$$

определялись ΔH , ΔG и ΔS . Вычисленные таким образом, значения энергетических величин отображены в таблицах 1 и 2.

Как видно из таблицы 1, для всех растворов с увеличением температуры все энергетические параметры уменьшаются, что свидетельствует об ослаблении межмолекулярных связей или о деструктуризации в результате влияния температуры. Этим общеизвестным фактом можно воспользоваться при интерпретации результатов, полученных при изучении концентрационного влияния на термодинамические параметры.

Таблица 1

Термодинамические параметры (ΔH , ΔG и ΔS) вязкого течения водных растворов агарозы при разных температурах

с, вес. %	T, K	$\Delta H, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta S, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
Чистая вода	293	17,4	8,7	29,4
	313	15,6	8,2	23,6
	333	14,0	7,8	18,7
	353	12,6	7,5	14,6
0,01	293	17,5	9,1	28,5
	313	15,6	8,6	22,3
	333	14,2	8,2	17,9
	353	13,1	7,9	14,7
0,07	293	24,5	6,1	63,0
	313	17,2	5,1	38,7
	333	13,1	4,4	26,2
	353	10,6	4,0	18,9
0,10	293	44,3	5,1	133,6
	313	20,0	3,4	52,9
	333	12,0	2,7	28,1
	353	8,4	2,2	17,4
0,12	293	83,5	5,1	267,6
	313	21,1	2,5	59,4
	333	10,2	1,8	25,4
	353	6,4	1,4	14,0

Таблица 2

Термодинамические параметры (ΔH , ΔG и ΔS) вязкого течения водных растворов агара при разных температурах

с, вес. %	T, K	$\Delta H, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta S, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
0,03	293	20,1	7,9	41,7
	313	16,6	7,2	30,3
	333	14,3	6,6	22,9
	353	12,6	6,2	18,0
0,07	293	56,0	5,3	173,3
	313	21,5	3,3	58,1
	333	12,0	2,4	28,8
	353	8,1	2,0	17,2
0,10	293	112,2	5,8	363,2
	313	23,7	2,7	67,4
	333	10,9	1,8	27,3
	353	6,6	1,4	14,7

Сравнение значений ΔH , ΔG и ΔS для разных концентраций при одинаковых температурах дает нам возможность утверждать, что при низких и при высоких температурах концентрация влияет по-разному: если при низких температурах с увеличением концентрации прочностные свойства растворов увеличиваются (раствор структурируется), то с увеличением температуры этот рост постепенно исчезает и, наоборот, при высоких температурах, с введением полимера в воду раствор деструктурируется.

Противоречие между выводами, сделанными на основе определения структурной температуры и на основе анализа термодинамических параметров объясняется тем, что структурная температура не характеризует структуру при данной температуре, а связана со структурой раствора данного состава и является показателем влияния вещества на структуру раствора, тогда как, энергетические парамет-

ры связаны со структурой именно при данной температуре [10].

В данной работе также рассмотрено влияние карбамида (мочевины) на студнеобразующую способность агара и агарозы. Количественно это влияние оценено путем определения изменения структурной температуры трехкомпонентных растворов полимер-вода-мочевина.

Как известно, мочевина разрушает структуру воды, увеличивая долю воды в мономолекулярном состоянии, тем самым, способствует росту ее активности как растворителя [6]. Естественно, разрушение структуры воды под влиянием мочевины и изменение структурной температуры полимерно-водных растворов должны быть взаимосвязаны.

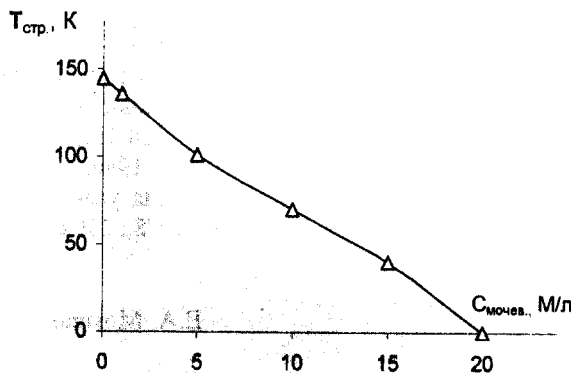


Рис. 3. Влияние мочевины на структурную температуру чистой воды

На рис.3 показано влияние мочевины на структурную температуру чистой воды. Как и ожидалось, структурная температура неуклонно уменьшается до 0 K при концентрации мочевины 20 M/л, что свидетельствует о полном разрушении структуры воды мочевиной.

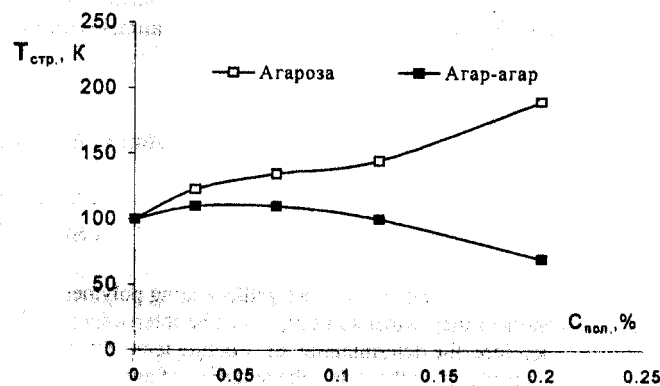


Рис. 4. Влияние мочевины (C_{моч.} = 5 M/л) на структурирующую способность агара и агарозы в воде

На рис.4 показано влияние мочевины (C_{мочев.} = 5 M/л) на структурирующую способность агара и агарозы в воде. Следует отметить, что под действием такой высокой концентрации мочевины, критическая концентрация гелеобразования увеличивается, и поэтому эксперименты проводились и при более высоких концентрациях полимеров по сравнению с тем, когда это было в случае без мочевины.

Как видно из графика, мочевина действует на агар в большей степени чем на агарозу. На это указывает то, что во-первых: у водных растворов агарозы значения струк-

турной температуры более высокие; во-вторых: под действием мочевины с концентрацией 5 М/л, у агарозы все же сохраняется структурообразующая способность, т.е., с повышением концентрации полимера структурная температура растворов увеличивается, у агар-агара же этой

способности уже нет и мочевины полностью проявляет свое разрушительное свойство.

Авторы выражают благодарность проф. С.А. Абасову за полезные обсуждения.

- [1] Дж. Бернал, Р. Фаулер. Структура воды и ионных растворов- Усп. физ. наук, 1934, т, 14, с. 586-644
- [2] К. Uberreiter. Change of water structure by solvents and polymers.-Colloid Polim.Sci, 1982, 260, N1, p.37-45.
- [3] Таблицы стандартных справочных данных. Вода. Динамическая вязкость в диапазоне давлений от 0 до 100 МПа и температур от 0 до 800 °С. ГССД 6 -78, М.; Издание официальное, 1979, 8 с.
- [4] Е.А. Масимов, А.А. Гасанов, М.Г. Новрузов, Б.Г. Пашаев. Определение структурной температуры некоторых органических растворителей и водных растворов этанола. Материалы Республиканской Научной Конференции "Биофизика клетки", Баку, 1996.
- [5] Б.Н. Степаненко. Химия и биохимия углеводов (полисахариды). М.; Высшая школа, 1978,. 256 с.
- [6] Watase Mineo and Arakawa Kyushu. Rheological properties of hydrogels of agar-agarю Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v.41, №8, p.1830-1834.
- [7] С.А. Гаджиев, В.В. Прудько, Э.А. Масимов. Студнеобразование в водных растворах агарозы. Изв. Вузов СССР «Физика», 1979, №10, с.108.
- [8] Masimov A.A., Prudko V.V., Gasanov A.A. Relative hydrophobicity of agarose aqueous solutions. 1st Azerbaijan-Turkey Polymer Symp., Baku, 1991, p. 228-229.
- [9] Масимов Э.А., Гасанов А.А., Исмаилова Р.Н. К определению структурной температуры воды. Вестник Бакинского Университета, 2000, № 2
- [10] Тагер А.А., Ботвинник Г.О. Высокомолекулярные соединения, 1974, А, т. 16, с. 1284.

Е.А. Мәсимов, А.А. Hәсәнов, R.N. İsmailova

АҚАР ВӘ АҚАРОЗАНИН СУЛУ МӘҪЛУЛЛАРИНИН СТРУКТУР ТЕМПЕРАТУРУ ВӘ ГЕЛӘМӘЛӘГӘТІРМӘ ҚАБИЛІЙҒӘТІ АРАСИНДА ҚАРШИЛИҚЛИ ӨЛАҚӨ

Мәлүмдүр ки, ақар ва ақароза, һәтта кичик консентрасияларда белә геләмәләгәтәрән полимерләрдир. Чоһ гүман ки, полимерләрин геләмәләгәтәрмә қабилійғәти илә онларнн сүлу мәһлүлларннн структур арасинда өләқә мөвсүддүр. Ахиринци ишә өз нөвбәсиндә мәһлүл структур температур илә характеризә олунур. Она гөрә дә ақар вә ақарозаннн кичик консентрасияли сүлу мәһлүлларннн структур температурунун тә'йин едилмәси мүәййән марақ кәшб едир.

Алынмиш нәтицәләр гөстәрир ки, сүя ақар вә я ақарозаннн дахил едилмәсилә мәһлүл структур температур 147 К-дән (тәмиз су үчүн олән қиймәт) ~270 К-ә қәдәр артир, структур яранма просеси геләмәләгәлмәннн критик консентрасиясиндән хейли өввәл башлайир. Бу нәтицә һәм дә, өзлү ахннн термодинамик параметрләриннн (ΔH вә ΔG) дәйишмәси илә тәсдиқ олунур.

Тәқдим олунмуш ишдә сүдә ақар вә ақарозаннн структурлашма қабилійғәтинә 5М/л консентрасияли карбамиднн тә'сирі өйрәнилмишдир. Алынмиш нәтицәләр гидrogen өләқәләри һесабинә яранмиш структурун вә мәһлүл структур температур арасинда фәрз олунмуш қаршилиқли өләқәни тәсдиқ едир.

Е.А.Мәсимов, А.А.Гәсанов, R.N.İsmailova

RELATION BETWEEN STRUCTURE TEMPERATURE AND GELFORMATION ABILITY OF WATER SOLUTIONS OF AGAR AND AGAROSE

As it is known, agar and agarose are gellforming polymers even at very low concentrations. Gellforming ability of polymers and degree of structuredness of their water solutions, must be interconnected. The last of these parameters is characterized by the structure temperature of solutions. Therefore, the determination of structure temperature of low concentrated water solutions of agar and agarose is the certain interest.

Obtained results show that with the addition of agar or agarose into water, the structure temperature of solutions rise from 147 K (value for clean water) to ~270 K i.e., process of structurization begins before critical concentrations of gellformation. This conclusion is confirmed by changing of thermodynamic parameters (ΔH and ΔG) of viscous current.

Influence of urea with the concentration 5M/l in the system on structurization ability of agar and agarose in water has also been studied in this work. Obtained results confirm a supposed interconnection between the structure temperature of the solution and the structure, which is created due to hydrogen bonds.