

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТУДНЯ АГАРА

1. ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

В. А. Евтушенко, Г. В. Варфоломеева

Несмотря на большое практическое значение студней агара, их структура исследовалась в основном косвенными путями [1—5]. Целью настоящего исследования является выяснение возможности использования методов электронной микроскопии для изучения структуры студня агара.

Экспериментальная часть

В работе использованы образцы агара, полученного из анфельции, и агароида — из филлофоры. Масла из агара экстрагировали эфиром, соли — водой, механические примеси удаляли отстойным центрифугированием 1%-ного раствора агара. Исследования проведены с препаратами студня, высушенными над CaCl_2 без нагревания. Нагревание исключено с целью сохранения исходной структуры студня. Препараты приготовлены нанесением на сеточки капли раствора или среза студня без подложек. На рис. 1 и 2 приведена часть полученных фотографий наблюдавшихся структур.

В оптическом микроскопе раствор агара прозрачен, но имеет очень слабо выраженную оптическую неоднородность в виде чередования темноватых и светлых пятен размером $\sim 0,02 \text{ мкм}$ (рис. 1, а). Кроме этого, в растворе наблюдались редкие ясно выраженные структурные образования, вероятно, остатки не разрушенной при плавлении структуры студня. В студне агара, полученном из такого раствора, появлялось большое число ясно выраженных структурных образований (рис. 1, б). После высушивания студня в сухой пленке агара характер структурных элементов не менялся (рис. 1, в). Это послужило основанием для изучения структуры студня на высушенных пленках агара. Внесение различных веществ в раствор агара перед застудневанием изменяет характер структурных образований (рис. 1, г). Детали структуры в оптическом микроскопе не различимы.

В электронном микроскопе структура студня агара видна достаточно подробно. Просмотр большого числа препаратов показывает, что все наблюдаемые структуры развиваются на фоне сплошной, не имеющей видимой при данном увеличении структуры, пленки (рис. 2, а). Наблюдалось развитие трех первичных структур: «серой» (войлокной), «молекулярных пачек» и «глобул» (рис. 2, б), а также ряда вторичных структур: «укрупненных пачек и глобул», «сетчатой структуры», «кристаллов» агара, «мозаики» (рис. 2, а—м) и различных вариантов их сочетания.

Каждый препарат, как правило, содержал ряд структур, но одна из них преобладала. Быстро охлаждение раствора агара приводило к образованию неструктурированной или слабоструктурированной пленки, медленное — к образованию пленки с развитой структурой. Структура студня оказалась чувствительной к различным добавкам; добавки КОН исключали развитие сетчатой структуры и содействовали развитию монокристаллов, KCl и сульфаниловокислые соли развивали «мозаику» и глобулы, цитрат калия — «облачную», этиловый спирт — укрупненные пачки (хлопья) и сотовидную сетку. Агар кальциевой варки характеризовался развитием глобул. Структуры студня в процессе промывки водой разрушались (рис. 2, ж и к).

Обсуждение результатов работы

В электронном микроскопе на препаратах наблюдали темные выпуклые образования (рис. 2, е). Так как поверхность студня до высушивания была ровная, то эти образования могли возникнуть только при высушивании микрогетерогенного студня. Следует отметить, что при перенесении структур, наблюдавшихся в электронном микроскопе, к студню необхо-

димо представлять их объемными, «набухшими». Учитывая это, приходим к выводу, что неструктуренный студень образует среду, в которую вмонтированы молекулярные пачки или глобулы, состоящие из небольшого числа макромолекул, или более крупные вторичные, разнообразные по внешнему виду структурные образования. Развитие структуры студня можно представить в виде схемы: макромолекулы → (пачки, глобулы) + макромолекулы → (вторичные структуры + твердый раствор).

Результаты исследования позволяют описать качественную сторону процесса застудневания растворов агара и процесса плавления студней.

В процессе охлаждения раствора агара макромолекулы наиболее высокомолекулярных фракций первыми становятся не растворимыми в воде. Аналогичное явление описано для полистирола [6]. Так появляется молекулярно диспергированная твердая фаза, играющая роль весьма активного наполнителя. В зависимости от концентрации и состояния ионогенных групп макромолекулы объединяются в пачки или глобулы. Ядро их составляется из макромолекул наиболее высокомолекулярных фракций. Затем ядро «обрастает» макромолекулами все менее и менее высокомолекулярных фракций по мере выхода их из раствора при его охлаждении. В связи с этим, центр структурных элементов наиболее сильно рассеивает электроны. В процессе студнеобразования частично вытесняются из структурных элементов растворитель и растворенные макромолекулы, раствор обогащается менее высокомолекулярными фракциями, а структурные элементы — более высокомолекулярными фракциями, студень становится ультрамикрогетерогенным по концентрации и электронной «плотности». При дальнейшем охлаждении возникает структура второго порядка или простым ростом первичных структур (хлопья, глобулы) или их сгущением (рис. 2, г—л). Так создается каркас структуры студня. Этот процесс можно рассматривать как самоармирование.

Формирование структуры студня связано с миграцией макромолекул или структурных элементов, поэтому возрастающая при охлаждении раствора вязкость задерживает рост структуры. При медленном охлаждении большее число фракций агара примет участие в построении структуры и структура будет более развитой, чем при быстром. При «глубоком» охлаждении раствора агара ($30-40^\circ$) миграция макромолекул становится невозможной. При этих условиях твердая фаза остается молекулярно диспергированной, т. е. создается мономолекулярная структура, которую можно рассматривать как твердый раствор [7]. Образование твердого раствора закрепляет каркас, и студень приобретает свойства твердого тела. Температура, соответствующая образованию твердого раствора, и будет температурой застудневания. В процессе застудневания вязкость играет большую роль, поэтому температура застудневания зависит от концентрации раствора агара. В дальнейшем каркас структуры студня может развиваться только за счет прослоек твердого раствора, непосредственно соприкасающихся с каркасом. Это и наблюдается при «созревании» студня (рис. 2, д).

Добавки электролитов влияют на степень диссоциации ионогенных групп макромолекул агара, в связи с этим изменяется характер структуры студня. Добавки нерастворителей, например спирта, влияют на состояние гидратной оболочки макромолекул, которые становятся нерастворимыми при более высоких температурах раствора, чем в случае чистой воды. В построение каркаса вовлекаются макромолекулы таких фракций, которые не участвуют в условиях водного раствора. Как и следовало ожидать, более низкомолекулярные фракции создают и более правильные и регулярные виды структур, например сетку, похожую на соты.

В процессе экстракции студня водой вымываются наименее высокомолекулярные фракции агара, в результате этого нарушаются прослойки твердого раствора и разрушается вся структура студня. Повышение температуры экстракции ускоряет этот процесс (рис. 2, з).

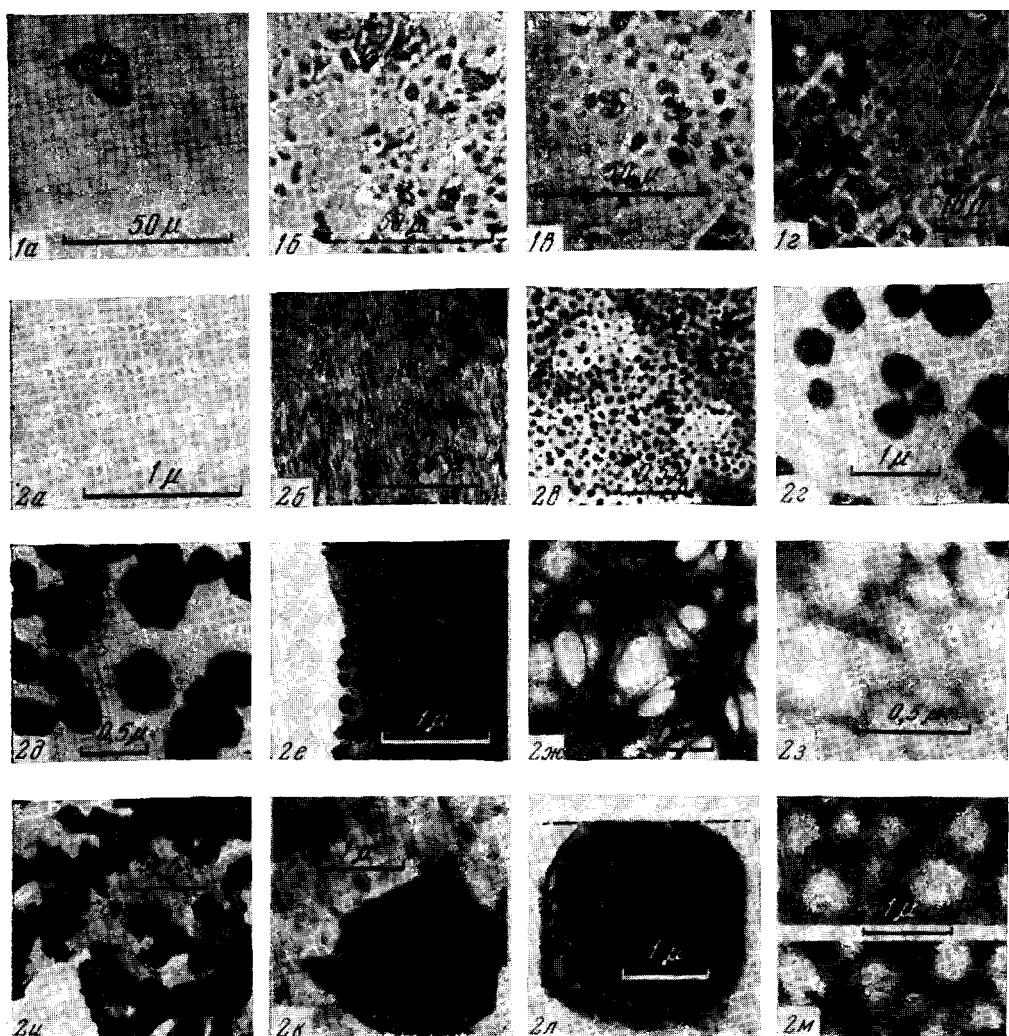


Рис. 1. Микрофотографии:

а — раствор агара, б — студень, в — высушеннная пленка, г — студень желейной варки ($\times 448$)

Рис. 2. Электронные микрофотографии:

а — слабо рассеивающая пленка агара, б — молекулярные пачки, в — глобулы, г — укрупненные пачки, д — укрупненные глобулы, е — глобулы, (снимок под углом), ж—сетчатая структура, з—то же после промывки, и — мозаика, к — кристалл, л — то же после промывки водой, м — образование вторичных структур

Неоднородность студня задерживает диффузию в нем. В связи с этим для очистки агара путем промывки студня необходимо получать студни с наименее развитым каркасом, т. е. при быстром охлаждении растворов агара.

В процессе нагревания студня происходит развитие структуры студня за счет снятия перенапряжений. Затем тепловое движение молекул приводит к ослаблению каркаса и его растворению. Температура, соответствующая разрушению каркаса, и будет температурой плавления. В связи с высокой температурой вязкость раствора при этом не имеет большого значения и температура плавления студня агара, как известно, почти не зависит от концентрации раствора при малых концентрациях.

Проведенные исследования показали, что студень агара является сложной системой, состоящей из все усложняющихся структур, от наиболее простой (неструктурированного студня) через первичные структурные образования (пачки, глобулы) до весьма сложной и разнообразной вторичной структуры с «очень крупными» структурными элементами. Сопоставление полученных данных с известными прежними представлениями о строении студней показывает, что, с точки зрения этих представлений, возможно объяснить лишь частные случаи возникновения наблюдаемых структур студней агара. Наиболее полно строение студня агара можно объяснить при помощи недавно выдвинутых представлений о глобулярно-пачечной структуре полимеров [8], если принять в качестве исходных элементов структуры пачки и глобулы с последующим сочетанием в более крупные надмолекулярные структуры в процессе застудневания раствора агара.

Выводы

1. Высушивание студня агара без нагревания не изменяет характера структуры, видимой в проходящем свете в оптическом микроскопе.

2. Затвердевший агаровый раствор является основным элементом структуры студня агара. В зависимости от условий в процессе застудневания возникают первичные структурные элементы: пачки и глобулы с последующим образованием различных вторичных надмолекулярных структур.

В процессе промывки водой структура студня разрушается. Неоднородность студня задерживает диффузию ионов и молекул в студне. Для ускорения промывки студня необходимо получать его при быстром охлаждении.

Северный научно-исследовательский
институт промышленности

Поступила в редакцию
3 VI 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Гликман, И. Г. Шубцова, Коллоидн. ж., **21**, 25, 1959.
2. С. М. Липатов, С. И. Мерсон, Труды московского текстильного института, **13**, 74, 1954.
3. А. В. Думанский, О. Д. Курilenko, Ю. Ф. Дайнега, Коллоидн. ж., **17**, 180, 1955.
4. Р. Э. Нейман, Коллоидн. ж., **16**, 201, 1954.
5. А. А. Морозов, С. Н. Ставров, Коллоидн., **20**, 194, 1958.
6. В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., **2**, 1049, 1960.
7. П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., **20**, 527, 1958.
8. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский
Колloidн. ж., **19**, 131, 1957.

STRUCTURAL STUDIES OF AGAR GELS. I. ELECTRON MICROSCOPIC STUDIES.

V. A. Evtuchenko, G. V. Varfolomeeva

S n m s a g y

The investigation of the structure of agar gels in the electron microscope has been undertaken. The gel is composed of a solid solution in which are embedded the primary structural element, and bundles, globules and various secondary supermolecular structures. The gel structure depends upon the gelation conditions, and undergoes breakdown on washing with water.