

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 668.317:620.192.5

ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ НАБУХАНИЯ И СИНЕРЕЗИСА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БЕЛКОВЫХ СТУДНЕЙ

E. E. Браудо, B. B. Толстогузов

Проблема разработки простого и точного метода определения объемной степени набухания веществ с различными механическими свойствами остается актуальной до настоящего времени. Критический обзор ряда методов приведен в работах [1, 2]. Ермоленко и Мазель [1] разработали два метода определения объемной степени набухания. Недостатком первого, так же как и известных других методов [3—6], является искажение результатов измерений из-за задержки капель растворителя на образце. Кроме того, эти методы не пригодны для исследования набухания мягких, непрочных или, наоборот, достаточно твердых образцов. При определении степени набухания согласно второму методу, описанному в [1], набухающий образец находится под давлением столба ртути, что, разумеется, сказывается на результатах измерений. Этот недостаток свойственен другим методам, основанным на принципе измерений, предложенном Лоттермозером и Радештоком [7—10]. Указанных недостатков лишен метод Пржеборовского и Тиле [2], заключающийся во взвешивании образца до и после набухания в двух жидкостях, в которых этот образец не набухает. Для получения достаточно точных результатов необходимо, чтобы обе жидкости заметно различались по плотности и, следовательно, по химической природе. Однако, как будет показано ниже, последнее условие не всегда легко выполнимо.

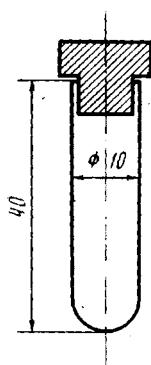


Рис. 1. Чашка. Стенки и дно чашки перфорированы (на рисунке не показано). Диаметр отверстий 1 мм.

Нами разработан простой метод определения степени набухания веществ с различными механическими свойствами, основанный на том, что объем образца до и после набухания определяют непосредственно, путем погружения в инертную по отношению к образцу жидкость. Испытуемый образец помещают в перфорированную чашку (рис. 1) с пробкой, выполненную из материала, не набухающего в используемых жидкостях*. Через отверстия в стенках чашки продета тонкая стальная проволока, образующая петлю. Размеры и форму образца выбирают с таким расчетом, чтобы в процессе набухания образец не упирался в стеки чашки. Для определения объема образцов применяют видоизмененный прибор, описанный в [5, 6] (рис. 2). На его центральную трубку объемом $3,5 \text{ см}^3$ на-несена шкала с ценой деления $0,05 \text{ см}^3$ (1). Размеры, указанные на рис. 1 и 2, соответствуют объему исходного образца $0,2\text{--}0,5 \text{ см}^3$ и степени набухания не более 10. Шлиф прибора уплотняют графитной смазкой. На время измерений прибор помешают в воздушный терmostat.

Предварительно определяют нулевое показание прибора, для чего его устанавливают вертикально, так чтобы пробка находилась в верхнем положении, дают жидкости стечь в большой резервуар, переворачивают прибор на 180° и через определенное время отмечают положение мениска. Время, достаточное для достижения постоянного уровня, определяют эмпирически для каждой жидкости. Так, для примененной нами фторуглеродной жидкости оно составляет 15 мин., для октана — 5 мин. Объем жидкости в приборе должен быть таким, чтобы при нулевом отсчете мениск находился в нижней части шкалы. При определении положения мениска проводят не менее двух измерений.

После установления нулевого отсчета в прибор помещают чашку с образцом, прикрепляя ее с помощью петли к крючку на пробке прибора, и снова производят измерения, как описано выше. Предварительно аналогичным образом определяют объем пустой чашки с крышкой и петлей.

* В случае фторуглеродных и фторхлоруглеродных жидкостей рекомендуется использовать оргстекло.

Набухание образца проводят в чашке, используемой для определения его объема, или отдельно, если образец достаточно прочен. По окончании набухания образец или чашку с образцом освобождают от остатков свободного растворителя при помощи фильтровальной бумаги или легким встряхиванием. Затем определяют объем набухшего образца, как описано выше.

При выборе инертной жидкости для определения объема образцов необходимо стремиться к оптимальному сочетанию летучести и вязкости. Применение сильно летучих жидкостей приводит к ошибкам при измерениях; в то же время в случае высоковязких жидкостей медленно достигается постоянное положение мениска. Если для измерения объема употребляется вода или другая жидкость с высоким поверхностным натяжением, то для облегчения перетекания из одного резервуара в другой рекомендуется добавлять к ней поверхностно-активные вещества.

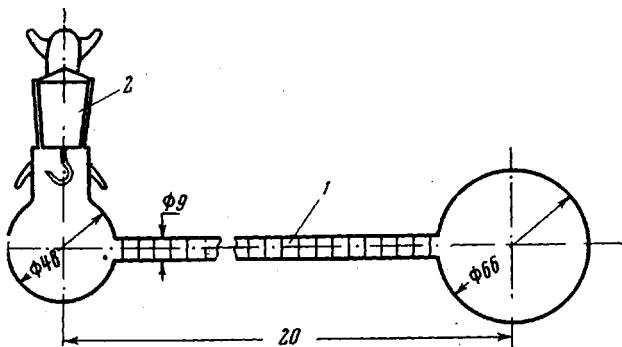


Рис. 2. Прибор для измерения объема образцов: 1—шкала (цена деления $0,05 \text{ см}^3$); 2 — НШ 14,5

При работе со студнями белков выбор инертной жидкости представляет определенные трудности, так как эти вещества обладают солюбилизирующей способностью по отношению к неполярным соединениям, включая парафиновые углеводороды [11]. Известно, что смеси фторуглеродов с углеводородами обнаруживают значительные положительные отклонения от закона Рауля [12, 13]; в то же время фторуглероды очень слабо растворимы в воде [12]. Исходя из этого, мы предположили, что фторуглероды и, возможно, фторхлоруглероды практически не солюбилизируются белками. Предположение было подтверждено экспериментально, по отсутствию изменения веса чашек с желатиновым студнем после выдерживания в течение недели во фторуглеродной жидкости, а также во фреоне-113. Поэтому для определения степени набухания белковых студней мы использовали фторуглеродную жидкость со следующими характеристиками: $v_{20} = 10,6 \text{ cct}$; $\rho_{4^{20}} = 1,98$; температура начала кипения при 10 мм рт. ст. выше 70° , температура застывания ниже -52° .

Заметим, что растворимость воды в таких жидкостях также очень мала: 0,004% для фреона-113 при 20° [14], порядка 0,001% для фторуглеродных жидкостей [12].

В качестве примера использования метода ниже приведены результаты определения степени набухания в воде студней фотожелатины, очищенной по Лебу. Перед определением образцы студней выдерживали при $10 \pm 1,5^\circ$ в течение 5 суток. Набухание в 200-кратном избытке воды проводили при той же температуре в течение 6 суток.

Исходная концентрация, %	2,5	5,0	7,5	10,0
Степень набухания	$0,57 \pm 0,03$	$0,86 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,02$	$1,11 \pm 0,01$

Описанный выше прибор может быть использован также для исследования кинетики синерезиса студней. Жидкость, в которой проводится синерезис, не должна растворять синеретическую жидкость и должна быть тяжелее ее. Объем образца определяют, как описано выше, в отдельном приборе или в приборе, в котором проводится синерезис, если содержащаяся в нем жидкость достаточна инертна по отношению к студню. Жидкость в приборе должна быть насыщена растворителем, входящим в состав студня. За ходом синерезиса наблюдают, измеряя объем выделившейся синеретической жидкости и (если жидкость, в которой проводится измерение, не летучая) объем студня. Необходимо лишь следить за тем, чтобы капли синеретической жидкости не прилипали к образцу, чашке или стенкам прибора.

Для исследования синерезиса белковых студней мы использовали фреон-113. Его преимущество перед фторуглеродной жидкостью заключается в более низкой вязкости, однако из-за повышенной летучести фреона (температура кипения 48°) результаты определения в нем объема образцов студней менее надежны.

Выходы

1. Разработан метод определения объемной степени набухания веществ с различными механическими свойствами.
2. Показано, что в качестве инертных жидкостей при исследовании белковых студней целесообразно использовать фторуглероды или фторхлоруглероды.
3. Предложен метод исследования синерезиса студней.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Ермоленко, М. И. Мазель, Коллоидн. ж., 14, 390, 1952.
2. Я. С. Пржеборовский, В. К. Тиле, Коллоидн. ж., 16, 304, 1954.
3. Б. Догадкин, К. Печковская, Л. Черникина, Коллоидн. ж., 8, 31, 1946.
4. Р. В. Узина, Каучук и резина, 1941, № 2, 8.
5. Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 21, 762, 1959.
6. О. Н. Григоров, И. Ф. Карпова, З. П. Козьмина, Д. А. Фридрихсберг, Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии, Изд-во ЛГУ, 1955, стр. 196.
7. A. Lottermoser, H. Radestock, Z. angew. Chem., 40, 1506, 1927.
8. И. И. Жуков, С. Л. Талмуд, В. А. Зильberman, Синтетический каучук, 1935, № 6, 21.
9. И. И. Жуков, Ф. М. Симхович, Коллоидн. ж., 1, 11, 1935.
10. Т. П. Тяжелова, Коллоидн. ж., 1, 90, 1935.
11. Г. П. Ямпольская, В. Н. Измайлова, В. А. Пчелин, А. В. Волынская, Высокомолек. соед., 7, 1956, 1965.
12. Фтор и его соединения, под ред. Дж. Саймонса, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1953 стр. 375.
13. Фтор и его соединения, под ред. Дж. Саймонса, т. 2, Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 328.
14. Г. А. Яковкин, Фреоны. Свойства и применение, Госхимиздат, 1956, стр. 25.

VOLUMETRIC TECHNIQUE FOR STUDIES OF SWELLING AND SYNERESIS AND ITS APPLICATION TO PROTEIN GELS

E. E. Braudo, V. B. Tolstoguzov

Summary

Volumetric technique has been developed for determination of volume degree of swelling of substances with different mechanical behavior by measurements of the sample volume before and after swelling submerging the sample into inert liquid (in case of protein gels fluorocarbons and fluorochlorocarbons can be used). The technique for study of gel syneresis has been proposed.
