

УДК 541.64:668.317

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖЕЛАТИНЫ И АЛЬГИНАТА НАТРИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Е. С. Вайнерман, В. Я. Гринберг, В. Б. Толстогузов

Турбидиметрическим методом исследовано взаимодействие желатины и альгината натрия при $pH < 4,90$ в области малых концентраций полимеров. Показано, что при $pH < pI$ желатины система желатина – альгинат натрия – H_2O расслаивается на две фазы: равновесную жидкость и комплексный коацерват. На основании сопоставления данных турбидиметрии и потенциометрии, а также изучения действия нейтральной соли и мочевины показано, что комплексная коацервация в исследуемой системе может быть рассмотрена как двухстадийный процесс. Первая стадия заключается в электростатическом взаимодействии противоположно заряженных макроионов желатины и альгината с образованием электронейтрального комплекса. Второй стадией процесса является агрегация электронейтральных комплексов с образованием новой фазы – комплексного коацервата.

В работах [1, 2] показана целесообразность применения смесей желатины и альгината натрия в определенных типах искусственных продуктов питания. На основе этих смесей можно готовить студни с резко отличными свойствами. Так, введение в систему желатина – альгинат натрия – H_2O солей кальция при pH выше изоэлектрической точки (pI) желатины приводит к образованию неплавких гидрофильных студней. В то же время показано, что при pH 3,5 эта система в присутствии солей кальция образует термообратимые студни при температурах ниже $40-50^\circ$. Эта аномалия может быть следствием взаимодействия противоположно заряженных макроионов желатины и альгината при $pH < pI$ желатины, известного как комплексная коацервация [3, 4].

В данной работе приводятся некоторые результаты исследования комплексной коацервации в системе желатина – альгинат натрия – H_2O в области малых концентраций полимеров. Можно ожидать, что выявленные закономерности сохранятся в общих чертах при переходе к более концентрированным системам.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали очищенную по Лебу [5] деионизованную желатину [6] с pI 4,9 и альгинат натрия фирмы «British Drug Houses». Молекулярный вес полимеров, определенный из коэффициента диффузии и характеристической вязкости по методу [7], составил для желатины $(3,0 \pm 0,5) \cdot 10^5$ (2 M раствор KSCN; 25°) и для альгината натрия $(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^5$ (фосфатный буфер, pH 7,45; 25°).

Растворы желатины и альгината натрия готовили по весу, исходя из концентрированных растворов, концентрация которых была определена методом высушивания до постоянного веса при $90-100^\circ$.

Методика эксперимента состояла в следующем. Растворы желатины и альгината натрия одинаковой концентрации ($\sim 10^{-2}-10^{-3}$ г/100 г) титровали до одинакового pH и смешивали непосредственно в оптической кювете. Наблюдавшееся при этом увеличение оптической плотности измеряли на спектрофотометре СФД-2 при 400 н.м.

Потенциометрическое титрование 0,5 н. раствором HCl производили на авто-

титраторе ТТТ-1 (Радиометр), откалиброванном по двум стандартным буферам с рН 6,52 и 14,01.

Из кривых титрования по методу [8] рассчитывали число связанных протонов. В случае желатины эта величина эквивалентна ее заряду. Заряд альгината натрия определяли как разность между максимально возможным числом связанных протонов (по числу карбоксильных групп в макромолекуле альгината) и числом фактически связанных по данным потенциометрического титрования.

В ряде экспериментов, спустя 20–30 мин. после смешения растворов полимеров, в систему вводили 3,5 н. раствор NaCl. Так как объем вводимой пробы был пренебрежимо мал по сравнению с объемом системы, эффектом разбавления пренебрегали.

При исследовании действия мочевины последнюю вводили в исходные растворы полимеров до титрования.

Все операции (титрование, смешение, турбидиметрические измерения) проводили при 40° для исключения эффекта самоассоциации желатины [9].

Результаты и их обсуждение

Достаточно концентрированная система желатина — альгинат натрия — H_2O (~ 1 г/100 г) при $pH > pI$ желатины расслаивается на две фазы, одна из которых (равновесная жидкость) обеднена, а другая (комплексный коацерват) обогащена каждым из полимеров. Смешение же растворов

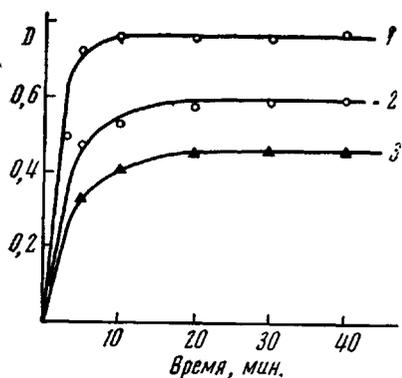


Рис. 1

Рис. 1. Изменение оптической плотности D во времени при $c_s \cdot 10^{-3} = 5,2$ (1); 4,0 (2); 3,2 г/100 г (3), рН 4,00, $c_{ж}/c_A = 6,14$

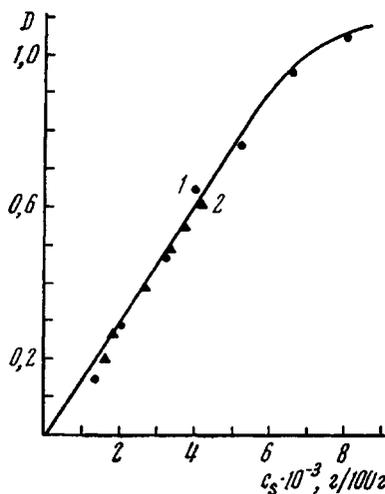


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость оптической плотности от суммарной концентрации полимеров:

1 — смешение с заданной c_s ; 2 — разбавление смеси желатина — альгинат натрия — H_2O с $c_s = 6,0 \cdot 10^{-3}$ г/100 г; рН 4,0; $c_A/c_{ж} = 6,14$

желатины и альгината натрия при суммарной концентрации $c_s^* < 8 \cdot 10^{-3}$ г/100 г сопровождается только помутнением системы без видимых признаков макрорасслоения. Оптическая плотность резко возрастает в первые 5–10 мин. и остается практически постоянной в течение длительного промежутка времени (рис. 1). Однако в ультрацентрифуге при 140 000 g за 10–15 мин. происходит разделение системы на прозрачную равновесную жидкость и осадок — комплексный коацерват.

Оптическая плотность при постоянных рН и соотношении концентраций полимеров линейно зависит от c_s до $c_s = 7 \cdot 10^{-3}$ г/100 г. В области линейной зависимости одни и те же значения оптической плотности были получены при смешении растворов желатины и альгината натрия с определенной c_s и при разбавлении более концентрированной смеси до этой

* $c_s = c_{ж} + c_A$, где $c_{ж}$ и c_A — концентрации желатины и альгината в смеси.

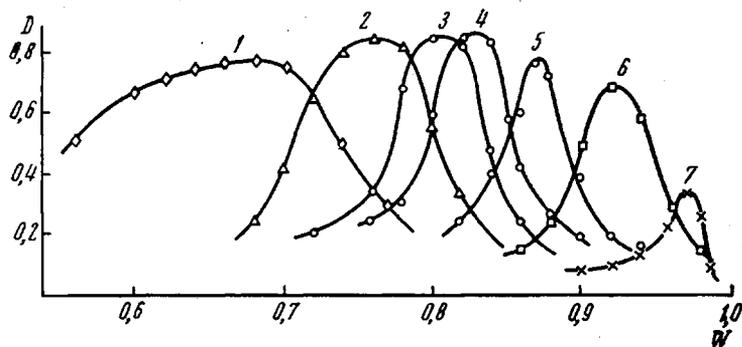


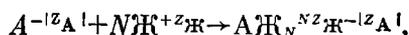
Рис. 3. Зависимость оптической плотности от условной весовой доли желатины $W=c_{\text{ж}}/c_s$ при нескольких значениях pH и $c_s=4,0 \cdot 10^{-3}$ г/100 г; pH=3,05 (1), 3,40 (2), 3,60 (3), 3,80 (4), 4,0 (5), 4,2С (6), 4,50 (7)

же концентрации (рис. 2). Кроме того, как было показано методом спектра мутности, размер рассеивающих частиц в указанных условиях равен 6000–8000 Å независимо от c_s в области $c_s \leq 6 \cdot 10^{-3}$ г/100 г [10].

Следовательно, при $c_s \leq 6 \cdot 10^{-3}$ г/100 г система желатина — альгинат натрия представляет собой коллоидный раствор с частицами комплексного коацервата в виде дисперсной фазы. Размер частиц при этом остается постоянным, и оптическая плотность пропорциональна только их концентрации в системе, что позволяет рассматривать оптическую плотность как эквивалент концентрации частиц комплексного коацервата в системе.

Согласно Вейсу [11–14], первой стадией комплексной коацервации является электростатическое взаимодействие между макрокатионом и макроанионом с образованием электронейтрального комплекса. Вторая стадия этого процесса заключается в агрегации электронейтральных комплексов с образованием коацерватной фазы.

Применительно к нашему случаю и учитывая, что при $\text{pH} > 2,6$ заряд альгината больше заряда желатины, процесс образования электронейтрального комплекса можно представить как реакцию



где $Z_{\text{ж}}$ и Z_A — заряды макроионов желатины и альгината натрия, соответственно, при данном pH и $N = |Z_A/Z_{\text{ж}}|$. Дальнейшая агрегация $A\text{Ж}_N$ приводит к образованию новой фазы — собственно комплексного коацервата. Отсюда вытекает возможность допустить эквивалентность между оптической плотностью и выходом электронейтрального комплекса.

На рис. 3 представлены зависимости оптической плотности системы от условной весовой доли желатины — $W=c_{\text{ж}}/c_s$, при нескольких значениях pH и $c_s=4,0 \cdot 10^{-3}$ г/100 г. Каждому значению pH соответствует определенная величина максимальной оптической плотности $D_{\text{макс}}$, соответствующая максимальному выходу комплексного коацервата.

Зависимость $D_{\text{макс}}$ от pH также экстремальна, при этом максимальная величина наблюдается при pH 3,8 (рис. 4).

Естественно допустить, что при данном pH максимальный выход электронейтрального комплекса (или комплексного коацервата) достигается при соотношении концентраций полимеров, соответствующем их эквивалентности, т. е. удовлетворяющему уравнению

$$Z_A c_A^k + Z_{\text{ж}} c_{\text{ж}}^k = 0, \quad (1)$$

где c_A^k и $c_{\text{ж}}^k$ — концентрации макроионов желатины и альгината в комплексном коацервате.

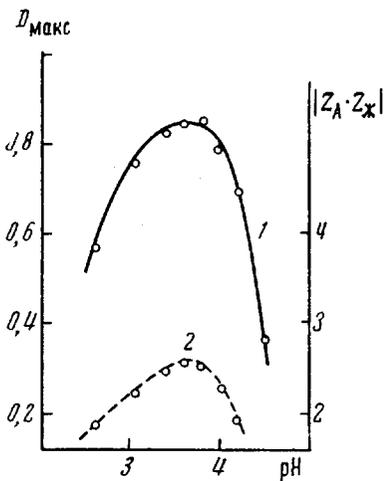


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость D_{\max} (1) и величины модуля произведения зарядов $|Z_A \cdot Z_X|$ в условных единицах (2) от pH

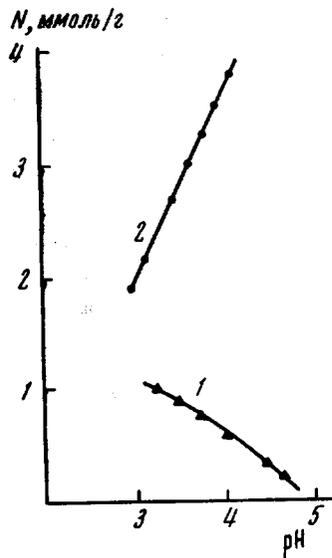


Рис. 5

Рис. 5. Кривые титрования:

1 — желатины (N — число связанных протонов); 2 — альгината натрия (N — разность между максимально возможным и фактическим числом связанных протонов)

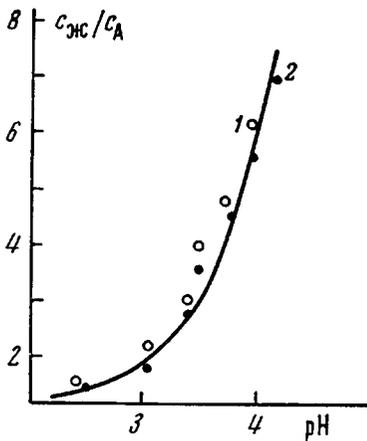


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость величины соотношения концентраций полимеров $c_{\text{ж}}/c_A$ по уравнению (1) (1) и значений $c_{\text{ж}}/c_A$, соответствующих D_{\max} (2) от pH

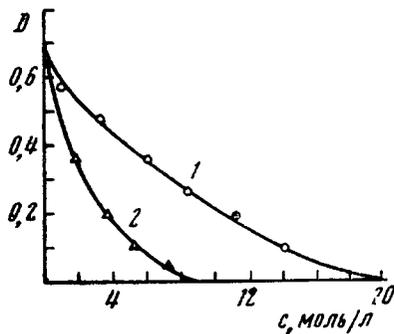


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость оптической плотности от концентрации NaCl ($c \cdot 10^2$) (1) и мочевины (2), $c_s = 4,0 \cdot 10^{-3}$ г/100 г при pH 4,0 и $c_{\text{ж}}/c_A = 6,15$

Сопоставление величин $c_{\text{ж}}^k/c_A^k$, рассчитанных по уравнению (1), где $Z_{\text{ж}}$ и Z_A взяты из кривых титрования, приведенных на рис. 5, и экспериментальных, соответствующих D_{\max} , показывает хорошую сходимость (рис. 6). Это подтверждает справедливость предположения об электронейтральности комплексов, образующих дисперсную фазу — комплексный коацерват.

Можно предположить, что константа образования электронейтрального комплекса является величиной, пропорциональной произведению зарядов

взаимодействующих макроионов [15]. Как видно из рис. 4, зависимость модуля произведения зарядов желатины и альгината от pH носит экстремальный характер, что соответствует симбатному изменению константы образования электронейтрального комплекса и объясняет вид зависимости $D_{\text{макс}} = f(\text{pH})$.

Введение NaCl или мочевины приводит к заметному уменьшению оптической плотности, обусловленному растворением комплексного коацервата (рис. 7).

По-видимому, присутствие в системе нейтральной соли приводит к экранированию зарядов макроионов и делает невозможным образование электронейтрального комплекса.

Влияние мочевины может свидетельствовать об участии в процессе образования комплексного коацервата водородных связей. Но так как при образовании электронейтрального комплекса последние вряд ли играют существенную роль, остается предположить их участие в процессе агрегации электронейтрального комплекса.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 VIII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Толстогозов, Л. Б. Изюмов, Высокомолек. соед., А12, 1872, 1970.
2. Г. Л. Слонимский, В. Б. Толстогозов, Д. Б. Изюмов, Высокомолек. соед., Б12, 160, 1970.
3. H. G. B. de Jong, Colloid. Sci., v. II, ed. by H. R. Kruyt, 1949, p. 335.
4. H. L. Voort, H. G. B. de Jong, Biocolloid and their interaction, 1956.
5. Ж. Леб, Белки и теория коллоидных явлений, Гизлегпром, 1932, стр. 52.
6. I. W. Janus, A. W. Kenchington, A. G. Ward, Research, 4, 247, 1951.
7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964, стр. 354.
8. А. Кенчингтон, Аналитические методы белковой химии, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 425.
9. H. Voedtke, P. Doty, J. Phys. Chem., 58, 968, 1954.
10. Е. С. Вайнерман, В. Я. Гринберг, В. Б. Толстогозов, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 198.
11. A. Veis, S. Aganyi, J. Phys. Chem., 64, 1203, 1960.
12. A. Veis, J. Phys. Chem., 65, 1798, 1961.
13. A. Veis, J. Phys. Chem. 67, 1960, 1963.
14. A. Veis, E. Bodor, Structure and function of connective and skeletal tissue, Proc. St. Andrews Scotland, 1964, p. 228.
15. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965, стр. 607.