

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СТРУКТУРЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПЭГ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ

Э.А. МАСИМОВ, В.В. ПРУДЬКО, Т.О. БАГИРОВ, А.А. БАГИРОВ

Бакинский Государственный Университет
Баку/АЗЕРБАЙДЖАН

PEQ-in SULU MƏHLULLARININ STRUKTURUNUN POLİMERİN KONSENTRASIYASINDAN VƏ MOLEKULAR KÜTLƏSİNDƏN ASILILIĞININ TƏDQIQI

XÜLASƏ

Müəyyən olunmuşdur ki, polietilenqlikolun sulu məhlullarında mövcud olan fluktuasiya xarakterli fəza quruluşu polimerin molekulyar kütləsinin, konsentrasiyasının və temperaturun qiymətlərinin müəyyən verilmiş münasibətlərində daha stabil olur.

Müxtəlif molekulyar kütləli ($6 \cdot 10^2 \div 4 \cdot 10^4$) polietilenqlikolun sulu məhlullarında polimerin konsentrasiyasının müəyyən kritik qiymətindən aşağı konsentrasiyasında fəza quruluşunun yaranması müşahidə olunmamışdır. Hər bir molekulyar kütlə üçün bu kritik konsentrasiyanın qiyməti təyin olunmuşdur.

Açar sözlər: polietilenqlikol, özlülük, quruluş

THE STUDY OF DEPENDENCE OF PEG WATER SOLUTIONS STRUCTURE ON MOLECULAR MASS AND CONCENTRATION

ABSTRACT

It is established that the fluctuation spatial structure in PEG water solutions becomes more stable under certain combination of concentration, molecular mass and temperature.

Concentrations below that is impossible to form space network in the system PEG-water under none of PEG molecular masses (within $6 \cdot 10^2 \div 4 \cdot 10^4$ range) have been determined.

Key words: polyethylenglycol, viscosity, structure

Полимеры – это особый класс веществ, обладающих очень ценными и своеобразными свойствами, обусловленными наличием в них молекул-гигантов (макромолекул). Интерес к полимерам, не ослабевающий уже много десятилетий, связан с многообразием их химических структур, процессов их образования и широким применением в быту и промышленности.

Полимеры растворяются в разных низкомолекулярных жидкостях, образуя термодинамически равновесные системы (растворы) с молекулярной дисперсностью компонентов [1]. По своим свойствам растворы полимеров существенно

отличаются от растворов низкомолекулярных соединений, что обусловлено большими размерами макромолекул и их цепным строением. Свойства растворов полимеров зависят от молекулярной массы (M) полимера, геометрических характеристик макромолекул, концентрации раствора, температуры, качества растворителя.

В данной работе исследованы водные растворы широко известных полимеров – полиэтиленгликолей (ПЭГ). Полиэтиленгликоль – нейтральный водорастворимый полимер, строение молекулы которого имеет следующий вид: $\text{H} - [\text{OCH}_2\text{CH}_2]_n - \text{OH}$. Полиэтиленгликоли

относятся к полимерам широко применяемых в молекулярной биологии, биохимии, медицине, фармацевтической и текстильной промышленности, косметике и многих других отраслях промышленности [2]. Кроме того, имеется ряд исследований по влиянию ПЭГ на некоторые процессы, протекающие в живых объектах.

ПЭГ обладает свойством скрывать эпитопы антигенов мембраны клеток от соответствующих паратопов антител без существенного нанесения ущерба функции данного антигена, в связи с чем его использовали в опытах по получению группы крови О из А, В и АВ однако исследования показывают что обработанные таким образом эритроциты обладают иммуногенностью и, соответственно, низкой выживаемостью в организме реципиента при трансфузии [3].

Полиэтиленгликоль обладает способностью механически восстанавливать поврежденные клеточные мембраны и подавлять вторичную атрофию аксонов при травматических повреждениях головного и спинного мозга [4]. Это достигается благодаря спонтанному восстановлению структуры мембраны за счет гидрофильных полимеров, которые сначала «склеивают» фрагменты поврежденной мембраны, после чего позволяют их липидной основе слиться воедино.

Эндрю Куб и Ричард Боргенс провели серию экспериментов на крысах, в рамках которых животным наносили травмы падающим тяжелым предметом [4]. Спустя 2, 4 и 6 часов после нанесения травмы животным однократно вводили подкожную инъекцию полиэтиленгликоля. Проведенные впоследствии поведенческие тесты показали, что введение полимера в течение 2 часов после травмы значительно улучшает поведенческие

показатели животных по сравнению с нелечеными крысами группы контроля. Задержка введения полимера до 4 часов после нанесения травмы снижало выраженность эффекта, однако также оказывало достоверно положительное влияние на состояние животных. Задержка же введения полиэтиленгликоля до 6 часов полностью лишало процедуру ее благотворных эффектов.

Авторы считают, что раствор полиэтиленгликоля можно использовать в качестве средства неотложной помощи при различных травмах головного мозга. Возможно, в скором времени он станет обязательным компонентом аптечек первой помощи [4].

Для исследования растворов ПЭГ избран вискозиметрический метод. Вязкость – это одно из тех физических свойств жидкостей и растворов, которое позволяет судить о процессах, происходящих в них, и наблюдаемых в этих системах изменениях под действием разных факторов. Вязкость растворов полимеров зависит прежде всего от факторов, определяющих объем, занимаемый макромолекулой в растворе, от величины молекулярной массы, от концентрации раствора, от строения полимера, характера взаимодействия растворителя с полимером и температуры.

В работе использовали метод падающего шарика (вискозиметр Гепплера). Измерения проводили в пределах от 20°C до 70°C. Для регулирования температуры вискозиметр подсоединяли к термостату с контактным термометром, с помощью которого устанавливалась и поддерживалась постоянной нужная температура в вискозиметре. В самом вискозиметре имеется контрольный термометр, по которому определяли температуру в вискозиметре с точностью 0,1°C.

Все измерения проводили после установления равновесного состояния в растворе полимера.

Зная время падения шарика, определяли вязкость полимерных растворов по формуле

$$\eta = K(\rho_1 - \rho_2)\tau,$$

где η - вязкость, выраженная в Пз, ρ_1 - плотность материала, из которого сделан шарик, ρ_2 - плотность раствора при температуре измерения, которую определяли с помощью пикнометра, K - константа шарика, τ - время падения шарика. Значения K и ρ_1 шарика даются в описании прибора. При исследовании растворов использовали шарик с параметрами

$$\rho_1 = 2,402 \frac{г}{см^3}, \quad K = 0,009056 \frac{сПз \cdot см^3}{г \cdot сек}.$$

Ошибка в измерении вязкости не превышала 1%.

В работе исследовала водные растворы полиэтиленгликолей со следующими молекулярными массами: 600, 3000, 4000, 15000, 20000, 40000. При приготовлении растворов использовали бидистиллированную воду. Концентрации ПЭГ меняли от 0,3 до 6 вес. %.

На основе полученных экспериментальных данных построены зависимости $lg\eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для всех растворов разных концентраций, для ПЭГ с разными молекулярными массами.

Полученные экспериментальные данные показали, что повышение температуры приводит к снижению вязкости. Это связано с возрастанием теплового движения молекул и ослаблением связей, существующих между молекулами. Поскольку в любом растворе существует некоторая структура, то можно говорить о её разрушении под действием температуры.

Повышение температуры уменьшает размеры макромолекул, так как наблюдается дегидратация молекул ПЭГ, когда ассоциация молекул воды с кислородными атомами цепей ПЭГ ослабляется, структура воды нарушается и вероятно возникают Н-связи между концевыми группами и атомами кислорода одной и той же цепи, что и приводит к уменьшению размеров молекул ПЭГ и к снижению вязкости.

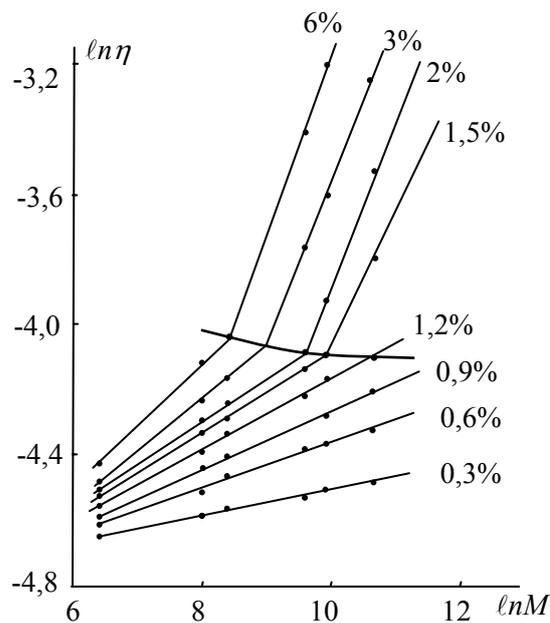


Рис.1. Зависимости $ln\eta$ от lnM для водных растворов ПЭГ при разных концентрациях полимера ($t=25^\circ C$)

Полученные зависимости $lg\eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в определенной области температур носят линейный характер, что позволило определить теплоты активации вязкого течения по формуле $\Delta H = \frac{d(lg\eta)}{Rd\left(\frac{1}{T}\right)}$, где T -

абсолютная температура, R - универсальная газовая постоянная [5]. Это дает возможность судить об изменениях, происходящих в растворах. Результаты, приводимые в таблице, показывают, что с увеличением концентрации и молекулярной массы ΔH растет, что свидетельствует о стабилизации состояния системы.

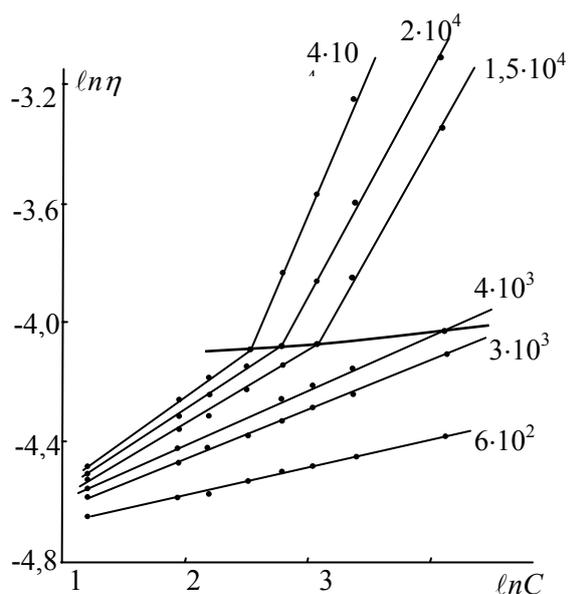


Рис.2. Зависимости $\ln \eta$ от $\ln C$ для водных растворов полиэтиленгликолей с разными молекулярными массами ($t=25^\circ\text{C}$)

На графике 1 представлены зависимости вязкости от молекулярной массы при постоянной концентрации, а на графике 2 - зависимости вязкости от концентрации при постоянной молекулярной массе, построенные по данным, полученными при температуре 25°C .

Как видно из графиков 1 и 2, с увеличением молекулярной массы и концентрации ПЭГ вязкость растворов увеличивается. Это, согласно литературным данным [6], объясняется уменьшением подвижности молекул воды, когда всё большее количество молекул воды оказывается связанным с молекулами ПЭГ. В [7] исследование водных растворов ПЭГ с молекулярными массами до 600 методом ЯМР высокого разрешения показало, что у полиэтиленгликоля связывается по две молекулы воды с кислородом эфирной группы и по одной – с концевыми гидроксильными группами. Это следует как из анализа зависимости химического сдвига от концентрации, так и из зависимости интенсивности сигнала воды от температуры ниже 0°C . В [8] приводятся литературные данные о

том, что ПЭГ оказывает стабилизирующее действие на несколько молекулярных слоев воды. Следовательно, чем выше молекулярная масса и концентрация ПЭГ, тем более стабилизирующее воздействие на структуру воды оказывает ПЭГ. Значения ΔH , приводимые в таблице, и рост вязкости с увеличением молекулярной массы и концентрации подтверждают вышесказанное.

Из графиков 1 и 2 видно, что в результате изменения молекулярной массы при фиксированной концентрации, или в результате изменения концентрации при фиксированной молекулярной массе состояние системы ПЭГ – вода меняется. Это можно рассматривать как переход от менее структурированной системы к более структурированной, или как превращение некоторой флуктуационной пространственной сетки в более постоянную. Надо отметить, что это наблюдается для растворов ПЭГ с молекулярной массой больше 3000 и концентрациях выше 0,9%. Концентрацию ПЭГ, соответствующую переходу из одной области в другую, обозначим C_p . В переходной области, соответствующей определенным сочетаниям концентраций и молекулярных масс ПЭГ, молекулы ПЭГ образуют специфическую пространственную сетку. На рис.3 приводится зависимость C_p от молекулярных масс ПЭГ. Как видно из графика чем выше молекулярная масса, тем ниже C_p ; для молекулярных масс от

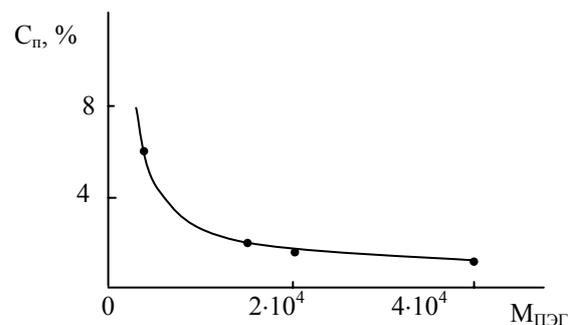


Рис 3. Зависимости C_p от молекулярной массы ПЭГ

$2 \cdot 10^4$ до $4 \cdot 10^4$ $C_{п}$ мало отличаются друг от друга, а для молекулярных масс меньше $2 \cdot 10^4$ наблюдается более сильное изменение $C_{п}$ с изменением молекулярной массы ПЭГ.

Полученные данные подтверждаются и зависимостью характеристической вязкости $[\eta]$ от молекулярной массы ($\ln M$), приводимой на рис.4. Величины $[\eta]$ получены ранее [9,10] при исследовании растворов ПЭГ с концентрациями от 1,5% до 5% при 25°C, с использованием капиллярного вискозиметра. Эта зависимость по характеру аналогична зависимости $\ln \eta$ от $\ln M$ (рис.1). При молекулярной массе 3000 наблюдается некоторый переход из одного состояния в другое, или, как говорилось выше, переход флуктуационной пространственной сетки в более стабильную.

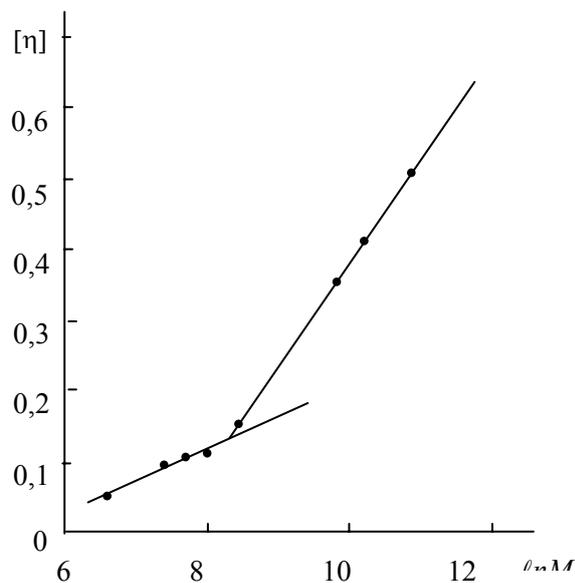


Рис.4. Зависимость характеристической вязкости от $\ln M$ ($t=25^\circ C$)

Таким образом, путем увеличения молекулярной массы при постоянном значении концентрации или концентрации ПЭГ при постоянной молекулярной массе, при определенном их сочетании, можно добиться перехода системы ПЭГ-вода в более структурированное состоя-

ние, которому соответствует образование специфической пространственной сетки. $C_{п}$ – это концентрации, ниже которых ни при каких молекулярных массах (в пределах рассматриваемых от $6 \cdot 10^4$ до $4 \cdot 10^4$) образование пространственной сетки в системе ПЭГ-вода невозможно.

Таблица. Значения теплот активации вязкого течения $\left(\frac{kcal}{mоль}\right)$ для водных растворов ПЭГ.

$M_{пэг}$ / $C_{пэг}, \%$	600	3000	4000	15000	20000	40000
0,3	3,3	3,4	3,5	3,7	4,1	4,6
0,6	3,3	3,5	-	3,8	4,1	4,7
0,9	3,4	3,5	3,7	-	4,2	4,7
1,2	3,5	3,6	-	4,0	4,2	4,9
1,5	3,5	3,7	3,9	4,1	4,3	5,0
2,0	-	3,7	-	4,2	4,5	5,3
3,0	3,5	3,8	4,0	4,3	4,6	5,6
6,0	3,6	4,0	4,3	4,7	4,8	-

ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энц., 1977, т.III, 1152 с.
2. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энц., 1974, т.II, 1032 с.
3. G.Garratty. Proqress in modulating the RBC membrane to produce transfusable universal /stealth donor RBC s. // Transfusion Medicine Reviews, 2004, v.18, N4, p.245-256.
4. А.О.Кооб, J.M.Colby and R.B.Borgens Behavioral recovery from traumatic brain injury after membrane reconstruction using polyethylene glycol// Journal of Biological Engineering, 2008, 2:9 doi: 10.1186/1754-1611-2-9
5. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, 544 с.
6. Сапьянов В.И., Погребняк В.Г., Скуридин С.Г., Лордкипанидзе Г.Б., Чиджавадзе З.Г., Торяник И.А., Евдокимов Ю.М. О связи между молекулярным строением водных растворов полиэтиленгликоля и компактизации двухцепочечных молекул ДНК. Молекулярная биология, 1978, т.12, вып.3, с.485-495.
7. Зинченко В.Д., Манк В.В., Моисеев В.А., Овчаренко Ф.Д. Исследование межмолекулярных взаимодействий в системе вода – полиэтиленгликоль. Колл.ж., 1976, т.XXXVIII, N 1 , с.44-49.

8. Топчиева И.Н. Применение полиэтиленгликоля в биохимии. Успехи химии. 1980, XLIX, выпуск 3, 1980, с.494-517.
9. Масимов Э.А., Прудько В.В., Гасанов А.А., Багиров А.А. Влияние неорганических солей на реологические свойства водных растворов полиэтиленгликолей. В сб.: «Физика элементарных частиц, атомов и молекул», Баку, 1988, с.52-55.
10. Масимов Э.А., Прудько В.В., Мамедов М.Ш., Турабова Г.А. Вискозиметрическое исследование системы ПЭГ-вода-CuSO₄·5H₂O. Bakı Universitetinin Xəbərləri, 2007, №4, с.113-117.