

УДК 577.1:543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ L-ЦИСТЕИНА И НИТРАТА СЕРЕБРА ПРИ ВВЕДЕНИИ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Я.В. Андрианова, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов

Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

Синтезированы гели на основе низкоконцентрированных водных растворов L-цистеина, нитрата серебра с использованием различных биоактивных электролитов – инициаторов гелеобразования. Методами динамического светорассеяния (ДСР) и вибрационной вискозиметрии исследован процесс самоорганизации в рассматриваемых системах при различном соотношении компонентов и под действием дополнительно вводимых в систему цистеин – серебряный раствор (ЦСР) электролитов. Исследование реологических свойств подтвердило, что на процесс самоорганизации существенное влияние оказывает изменение соотношения концентраций исходных компонентов.

Ключевые слова: *низкоконцентрированные водные растворы, L-цистеин, нитрат серебра, электролиты, процесс самоорганизации, тиксотропные гидрогели.*

В настоящее время проявляется повышенный интерес к исследованию процесса самосборки супрамолекулярных структур в растворах, приводящих к образованию гелей. Особый интерес среди указанных объектов занимают низкоконцентрированные гели. Одной из таких систем является изучаемый нами гидрогель на основе L-цистеина и нитрата серебра [1], который обладает супрамолекулярным строением. Гидрогель представляет уникальную модельную систему для изучения процессов самоорганизации в разбавленном водном растворе (концентрация 0,1 % и ниже), а наличие в составе системы серебра делает возможным ее применение в медицинской практике. В результате ранних исследований был сделан вывод, что после смешения компонентов в растворе запускаются процессы, приводящие к формированию супрамолекулярного ансамбля [2]. Экспериментально было показано [3], что на процесс гелеобразования сильное влияние могут оказывать определенные вещества, например кислоты, некоторые электролиты, неэлектролиты, полимеры и др. Кроме того, введение в ЦСР солей некоторых металлов может повысить его лечебные свойства.

Поэтому целью настоящей работы является изучение методами вискозиметрии и динамического светорассеяния процесса созревания (структурообразования) ЦСР и его гелеобразования под действием солей некоторых металлов (хлориды, сульфаты, вольфрамат и молибдат).

В работе использовали нитрат серебра марки «чда» и L-цистеин марки «ч» «Acros», хлориды и сульфаты металлов, молибдат и вольфрамат натрия. Для получения ЦСР готовили водные растворы нитрата серебра и L-цистеина в определенном молярном соотношении от 1,0/1,0 до 1,4/1,0 соответственно. Затем в установленной последовательности при определенной концентрации (0,03 М) смешивали полученные растворы. После чего раствор приобретал мутно-голубую окраску. Далее раствор оставляли при комнатной температуре в темном месте на некоторое время (примерно 4-8 часа). В результате раствор приобретал слабо желтоватую окраску и становился прозрачным, что свидетельствует о созревании ЦСР. Только после этого вводили в ЦСР электролит – инициатора гелеобразования. Для получения геля использовали водные растворы солей металлов с концентрацией 0,02 М. Вязкость раствора со временем возрастала, и он превращался в прозрачный гель, обладающий тиксотропными свойствами.

Исследование процесса самоорганизации ЦСР и гидрогелей при разных мольных соотношениях от 1:1,0 до 1:1,4 ($C_{\text{cys}} / C_{\text{AgNO}_3}$) и концентрации раствора 0,03 М в кювете с толщиной слоя 1 см проводили методом динамического светорассеяния (ДСР) на приборе «Zetasizer Nano Series» фирмы Malvern.

Измерение вязкости ЦСР и гелей в различных мольных соотношениях цистеина и нитрата серебра при их суммарной концентрации 0,03 М и содержании MeCl_n или Me_nSO_4 0,02 М проводили в кювете объемом 35 мл с помощью вибровязкозиметра «SV-10» фирмы AND, Япония. В исследуемый раствор опускали сенсорные пластины из нержавеющей стали. Через заданные по программе промежутки времени (10 мин) записывали показания прибора. При этом изучали зависимость вязкости от времени стояния раствора, а также определяли, как быстро образец разрушается под действием вибрации.

При изучении структурообразования гелеобразующих систем особое внимание уделяется механическим свойствам, так как они обусловлены наличием и строением пространственной сетки, образованной частицами дисперсной фазы. Именно непрерывный каркас слабо связанных частиц дисперсной фазы придает прочностные свойства гелю. О наличии и свойствах пространственной сетки в данной системе можно судить по изменению вязкости. Безусловно, более полная информация о реологических свойствах ЦСР и геля на его основе может быть получена из кривой течения, однако построение этих кривых для тиксотропных систем с низким содержанием дисперсной фазы является непростой экспериментальной задачей.

В ходе проведенных исследований были получены зависимости относительной вязкости ЦСР от времени стояния раствора при температуре 25° С (рис. 1 а). Из приведенных зависимостей видно, что оптимальное соотношение концентраций исходных компонентов (L-цистеина и нитрата серебра) для образования гидрогеля достигается при

1,00:1,25 и 1,00:1,28, так как при этих значениях ЦСР имеет наивысшую вязкость (рис. 1б). При дальнейшем увеличении избытка нитрата серебра по отношению к цистеину в ЦСР до 1,40 наблюдается снижение вязкости системы. Это, возможно, объясняется тем, что при увеличении концентрации ионов серебра в системе происходит образование более коротких олигомерных цепочек [4], что и приводит к снижению показателей вязкости системы.

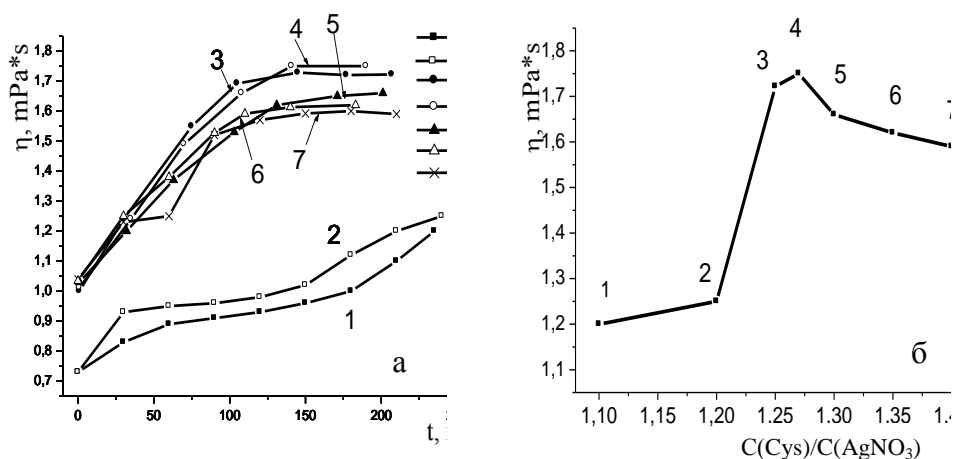


Рис. 1: а – зависимость относительной вязкости ЦСР от времени стояния при 25 °С и соотношении концентраций компонентов $C_{\text{Cys}}/C_{\text{AgNO}_3}$: 1,0:1,0 (1); 1,0:1,2 (2); 1,00:1,25 (3); 1,00:1,27 (4); 1,0:1,3 (5); 1,00:1,35 (6); 1,0:1,4 (7); б – зависимость относительной вязкости ЦСР от соотношения концентраций компонентов при $T = 24$ °С и $t = 180$ мин

Ранее было установлено [5], что гидрогели на основе ЦСР чувствительны к свету, окружающей температуре и соотношению концентраций исходных компонентов. Также было доказано [6], что на характер и прочность пространственной сетки получаемых гидрогелей влияет тип вводимого электролита. В связи с этим представляет интерес то, как изменяется вязкость гидрогелей при введении разных солей одного и того же металла (катион один, а меняется тип аниона). Рис. 2 демонстрирует влияние различных солей Na на относительную вязкость формирующихся гидрогелей на основе ЦСР. Из полученных данных видно, что при введении в систему в качестве электролита вольфрамата натрия (кривая 3) максимальное значение вязкости гидрогеля наблюдается

через 10 мин, после чего происходит ее резкое падение. На протяжении последующих 100 мин гидрогель имеет практически минимальные значения вязкости, на основании чего можно судить, что данная соль является плохим гелеобразователем. Наоборот, значения вязкости для хлорида (кривая 1) и сульфата натрия (кривая 2) достигают наивысших показателей в течение продолжительного времени (2 часа), что свидетельствует об образовании более прочной гелевой сетки.

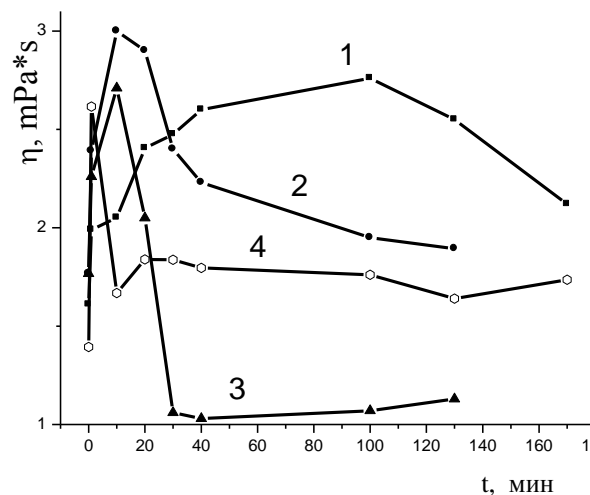


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости гидрогеля ($C_{\text{cys}}=0,03 \text{ M}$, $C_{\text{AgNO}_3}=0,0375 \text{ M}$) от времени при добавлении: 1-NaCl, 2- Na_2SO_4 , 3- Na_2WO_4 , 4- Na_2MoO_4 , $T=25^\circ \text{C}$.

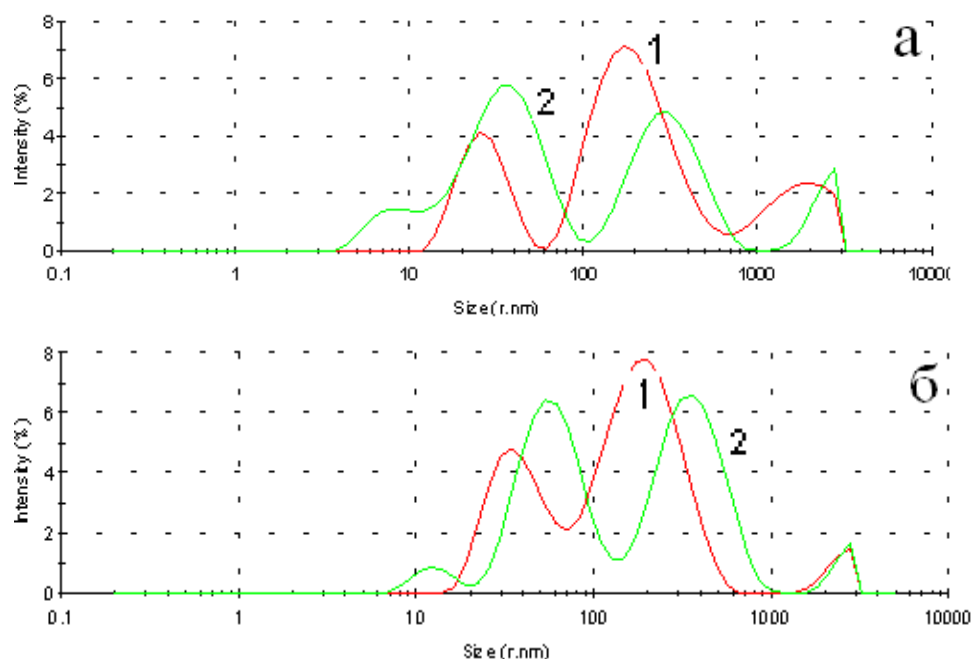
Необходимо отметить, что природа вводимого электролита оказывает различное влияние на строение и свойства получаемых гелей.

Уменьшение относительной вязкости системы при увеличении концентрации ионов серебра хорошо коррелирует с данными, полученными методом динамического светорассеяния [6]. Исследование гидрогелей на основе ЦСР, содержащих соли биологически активных металлов, показало, что размер кластеров в гидрогеле по сравнению с ЦСР увеличивается в несколько раз. По данным метода ДСР (рис. 3) наибольшие размеры кластеров наблюдаются при взаимодействии ЦСР с сульфатом меди, кобальта и цинка, т.е. для этих металлов происходит образование более устойчивых прочных гелей, что подтверждается данными, полученными на вибрационном вискозиметре.

О том, что размер частиц в системе увеличивается, свидетельствует сдвиг пиков, отвечающих за размер образующихся кластеров, в область больших значений. Так, на рис.3а, видно, что размер пиков для ЦСР ~20 и 120 нм, а при добавлении сульфата кобальта он смещается на 40 и 120 нм. Такой сдвиг происходит и с сульфатом цинка: 20, 110 нм – ЦСР; и 50, 130 нм – ZnSO_4 .

Таким образом, на данном этапе исследований подтверждено оптимальное соотношение концентраций исходных компонентов L-цистеина и нитрата серебра 1,00/1,25 – 1,00/1,27, необходимое для образования наиболее прочных гелей. Методом вибрационной вискозиметрии доказано, что добавление в качестве инициатора гелеобразования в ЦСР сульфата и хлорида натрия оказывает наиболее сильное влияние на

прочность образующейся сетки.



Р и с. 3. Зависимость изменения размера частиц от интенсивности во времени (10 мин) для гидрогелей с комплексообразующими солями металлов: а) CoSO_4 ; б) ZnSO_4 ; 1- ЦСР, 2- электролит

Эти данные подтверждены данными динамического светорассеяния. Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что при введении в качестве электролита в ЦСР молибдата натрия показатели вязкости стабильны с течением времени, хотя и на начальном этапе (первые 20 мин) значительно хуже сульфата и хлорида натрия. Исходя из результатов вискозиметрии, полученных для вольфрамата натрия, можно сделать вывод о невозможности применения этого электролита в качестве гелеобразователя, т.к. показатели вязкости низкие и колеблются около $\sim 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, что говорит об образовании нестабильного гидрогеля.

Список литературы

1. Лавриенко М.В., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2003. Вып. 9. С.125.
2. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь: Твер.гос.ун-т. 2011.
3. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2008. Вып. 14. С. 186.
4. Пахомов П.М. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Лавриенко М.В., Nierling W., Lechner M.D. // Коллоидный журн. 2004. Т.66, № 1. С.73–79.

5. Егорова Е.В., Спиридонова В.М., Савельева В.С. и др. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2008. Вып. 14. С. 195.
6. Андрианова Я.В., Золотухина С.Ю., Пахомов П.М., Хижняк С.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2013. Вып. 16, № 30. Ст. 137.

STUDY OF RHEOLOGICAL PROPERTIES IN WATER SOLUTION OF L-CYSTEINE AND SILVER NITRATE AT INTRODUCTION CERTAIN ELECTROLYTES

Y.V. Andrianova, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov

Tver State University
Department of physical chemistry

Currently, a greater interest in the study of the process of self-assembly of supramolecular structures in solution, leading to the formation of gels. The particular interest among these objects occupy the low-concentration gels. One of these systems is under study hydrogel based on L-cysteine and silver nitrate [1], which has a supramolecular structure. The hydrogel provides a unique model system for the study of self-organization in a dilute aqueous solution (concentration of 0.1% and below), secondly, the presence of silver in the system makes it possible to use in medical practice. As a result of earlier studies, it was concluded that after mixing the components in the solution run the processes leading to the formation of supramolecular assemblies [2]. Experimentally it has been shown [3] that the gelation process can have a strong influence certain substances, such as acids, some electrolytes, non-electrolytes, polymers and etc. In addition, the introduction in CSS of salts of some metals may enhance its medical properties.

Therefore, the aim of this work is to study the methods of dynamic light scattering and viscometer maturation process (structuring) CSS and its gelation under the influence of some metal salts (chlorides, sulfates, tungstate and molybdate).

Keywords: *low-concentration aqueous solution, L-cysteine, silver nitrate, electrolytes, self-organization process, thixotropic hydrogels*

Об авторах:

АНДРИАНОВА Яна Вячеславовна – аспирант химико-технологического факультета, кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: nuri-chan-87@mail.ru

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, зав. лабораторией спектроскопии, e-mail: sveta_khizhnyak@mail.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru