

Р. А. КУЛЬМАН

## РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ПОСЛЕ ДВУХМЕРНОГО СЖАТИЯ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ МАКРОМОЛЕКУЛ

*(Представлено академиком П. А. Ребиндером 18 II 1970)*

При контактировании с границей раздела фаз макромолекулы оказываются в неравновесном состоянии, и понижение поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) растворов во времени главным образом обусловлено установлением равновесной конформации адсорбированных молекул (<sup>1</sup>). Двухмерное сжатие адсорбционных слоев, приводящее к появлению новых неравновесных конформаций макромолекул, очевидно, должно оказывать влияние на процессы формирования адсорбционного слоя и в соответствии с этим проявляться на характере понижения  $\sigma$ , давая, таким образом, новую информацию о свойствах макромолекул в адсорбционном слое.

В отличие от прежних исследований, мы изучали изменение  $\sigma$  не в процессе самого двухмерного сжатия адсорбционных слоев, а эффекты изменения  $\sigma$  после такого необратимого сжатия. В работе использовался метод лежащего пузыря (<sup>2</sup>). Экспериментально двухмерное сжатие производилось быстрым уменьшением объема пузыря (см. также (<sup>3</sup>)), предварительно на поверхности которого в течение заданного времени формировался адсорбционный слой. В наших опытах осуществлялись большие сжатия, и величина такого сжатия практически не влияла на наблюдаемую картину понижения  $\sigma$  при уменьшении пузыря до  $2/3 - 1/2$  первоначального объема, т. е. во всех случаях, по-видимому, имело место сжатие поверхностного слоя заведомо большее, чем необходимо для максимального заполнения поверхности макромолекулами.

Как показали полученные результаты, в случае поливинилового спирта (изучавшийся ранее образец (<sup>4</sup>)) после такого сжатия сразу устанавливается предельное  $\sigma$  (рис. 1), что подтверждает наше предположение (<sup>4</sup>) о понижении  $\sigma$  растворов гомополимеров во времени, обусловленном простым накоплением сегментов на границе раздела фаз.

Однако сжатие адсорбционных слоев гибких сополимеров (смешанный поливинилацеталь (<sup>4</sup>) и желатина, представляющая собой при повышенной температуре статистический клубок без каких-либо фиксированных структур) не способствует достижению предельных величин  $\sigma$  (рис. 2). Очевидно, это обусловлено тем, что макромолекулы в начале формирования адсорбционного слоя весьма далеки от своей равновесной конформации, и в первый момент после сжатия осуществляется лишь искусственное уплотнение сегментов на поверхности (резкое падение  $\sigma$ ), после чего макромолекулы в адсорбционном слое как «энтропийные пружины» вытесняют друг друга в объем и восстанавливают таким образом близкую к прежней конформацию (возрастание  $\sigma$ ), приходящую затем к равновесному состоянию на границе раздела фаз в самопроизвольном процессе дифференциации сегментов (<sup>4</sup>) (дальнейшее понижение  $\sigma$ ).

Такая картина, например, в случае желатины свидетельствует об отсутствии заметного структурирования адсорбционных слоев (см. также (<sup>5</sup>)) и, следовательно, о подвижности сегментов в поверхностном слое.



Кроме того, дальнейшее понижение  $\sigma$  после релаксации сжатия адсорбционных слоев желатины и смешанного поливинилацетата указывает на роль неравноценности поверхностной активности сегментов в формировании адсорбционных слоев макромолекул, что хорошо согласуется с развитыми ранее представлениями (1). При этом некоторое различие поведения желатины и смешанного поливинилацетата (неполная обратимость эффекта сжатия адсорбционных слоев последнего — см. рис. 2), по-видимому, связано со спецификой желатины, в частности квазиблочного строения (6) ее полипептидных цепей, однако рассмотрение этого вопроса выходит за рамки данной статьи.

В случае глобулярных белков (яичного и сывороточного альбуминов), как известно, различающихся характером внутримолекулярной структуры, наблюдаемая картина (рис. 2) свидетельствует о специфике свойств соответствующих адсорбционных слоев (см. также (4)). Так, после сжатия адсорбционных

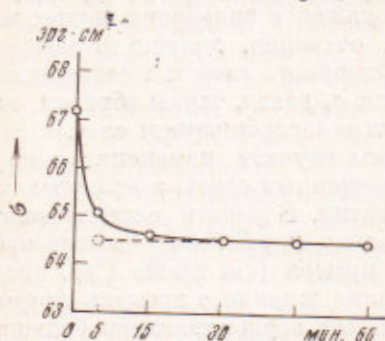


Рис. 1

Рис. 1. Влияние двухмерного сжатия адсорбционного слоя (показано пунктиром) на понижение  $\sigma$  0,1% раствора поливинилового спирта при 40° (аналогичная картина имеет место при 25°)

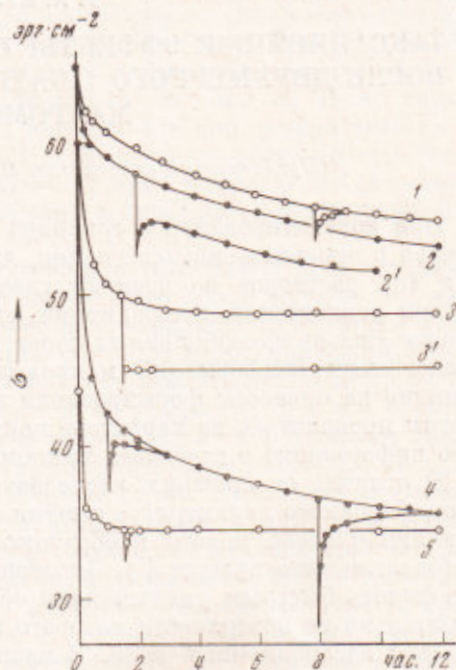


Рис. 2

Рис. 2. Изменение  $\sigma$  растворов макромолекул во времени после двухмерного сжатия: 1 — желатина фото (очищена по методу Леба, 0,01%, рН 4,8, 40°); 2, 2' — смешанный поливинилацетат (1,0%, 25°); 3, 3' — ЯА (получен из куриных яиц по методу Зеренсеа и Хойрупа, 0,5%, рН 1,4 + 0,2 М КСl, 20°); 4 — желатина фото (0,5% рН 4,8, 40°); 5 — СА быка (фирмы Кох-Лайт, 0,5%, рН 1,4 + 0,2 М КСl, 20°)

слоев спустя 90 мин. после образования свежей поверхности раствора яичного альбумина (ЯА), глобулы которого стабилизированы гидрофобными взаимодействиями (7),  $\sigma$  резко падает и затем быстро возрастает, но, в отличие от желатины, не достигает кривой понижения  $\sigma$  во времени, полученной в статических условиях (без сжатия), а в течение всего опыта сохраняет более низкое (чем предельное) постоянное значение. Это хорошо согласуется с аналогичными данными (8), полученными методом висящей капли. Следует отметить, что в наших опытах сжатие полностью сформированного адсорбционного слоя ЯА (спустя 13 час. после образования свежей поверхности) дало идентичный указанному результат. Такое поведение адсорбционных слоев ЯА, вероятно, обусловлено сильными когезионными взаимодействиями в поверхностных слоях этого белка, что, как известно, проявляется, например, в образовании нерастворимой пленки денатурированного и коагулированного на поверхности ЯА. С этим же связаны, по-видимому, весьма малая концентрационная зависимость  $\sigma$  растворов этого белка (9), сравнительно быстрое достижение предельных ве-



личи  $\sigma$  во времени (рис. 2), указывающее на существенные ограничения дифференциации сегментов адсорбированных молекул, а также большая двумерная прочность гелеобразных адсорбционных слоев ЯА<sup>(10)</sup>. При сильном сжатии таких адсорбционных слоев вытесненные в объем малополярные участки молекул упрочняют структуру этих слоев<sup>(11)</sup> и таким образом фиксируют искусственное уплотнение поверхностноактивных групп на границе раздела фаз, что препятствует полной релаксации деформированных конформаций макромолекул в адсорбционном слое.

Наоборот, после сжатия адсорбционных слоев сывороточного альбумина (СА) идет полное быстрое восстановление  $\sigma$ , что связано, очевидно, с особенностями строения этого белка. Молекулы СА, несмотря на сильно сшитую дисульфидными связями глобулярную структуру<sup>(1)</sup> и большую долю гидрофобных аминокислотных остатков, обладают существенной локальной подвижностью полипептидных цепей (см., например, <sup>(12)</sup>). Кроме того, по-видимому, благодаря специфике химической структуры СА, в пределах адсорбционного слоя не возникают сильные когезионные взаимодействия, и, в отличие от ЯА (и некоторых других белков, например, кональбумина и гемоглобина), СА не коагулирует на поверхности раствора<sup>(13)</sup>. При этом даже сжатие адсорбционных слоев СА, как можно видеть из рис. 2, не способствует возникновению фиксированных структур, уменьшающих подвижность полипептидных цепей адсорбированных молекул, что согласуется также с некоторыми характеристиками сжатия адсорбционных и нанесенных мономолекулярных слоев СА<sup>(14)</sup>.

Наблюдаемые различия адсорбционных слоев указанных белков согласуются не только с объемными свойствами этих белков и некоторыми свойствами их адсорбционных слоев, но и с данными, полученными для нанесенных монослоев. Так, монослой желатины не конденсированы<sup>(15)</sup> и не разрушаются (не коллапсируют), в отличие от ЯА, при достаточно сильном сжатии<sup>(16)</sup>. С другой стороны, увеличение в 27,5 раз так называемой гибкости молекул ЯА в монослой на границе жидкость — жидкость по сравнению с границей жидкость — газ, в отличие от СА (соответствующее увеличение гибкости лишь в 1,5 раза), свидетельствует о большой роли когезионных взаимодействий в поверхностных слоях ЯА<sup>(17)</sup>. Следовательно, полученная в данной работе картина эффектов сжатия адсорбционных слоев белков не вызвана какими-либо методическими артефактами или загрязнениями образцов, а является специфической для каждого типа макромолекул, и такие эффекты можно рассматривать как своеобразный тест структуры адсорбционных слоев.

Необходимо отметить, что в случае растворов низкомолекулярных поверхностноактивных веществ (например, цетилтриметиламмоний бромида<sup>(3)</sup>), длительно понижающих свое  $\sigma$ , также наблюдались эффекты, похожие на описанные выше для желатины, но величина этих эффектов существенно уменьшается при увеличении концентрации раствора. Авторы<sup>(3)</sup> не объясняли эти результаты, однако считают, что изучавшиеся ими адсорбционные слои были газообразного типа. Исходя из этого, длительность понижения  $\sigma$  трудно было бы приписать какому-либо упорядочению в адсорбционном слое, а полная обратимость эффекта сжатия не согласуется с предположением о затруднениях адсорбции как основной причины медленного понижения  $\sigma$ . Поэтому очень длительное понижение  $\sigma$  в таком случае следует, вероятно, объяснить присутствием в растворе третьего компонента (см. также <sup>(18)</sup>), тогда как релаксационные эффекты сжатия могут быть связаны с неравновесностью состояния (например, ориентации) молекул после сжатия или (и) их чрезмерным уплотнением (с потерей свободы двумерного вращения), как это предполагалось в случае релаксационных эффектов сжатия монослоев стеариновой кислоты<sup>(19)</sup>.

В наших опытах  $\sigma$  растворов лаурилсульфата натрия (фирмы Шухардт,  $C = 0,001$  мол/л,  $t = 20^\circ C$ ) достигало предельных величин ( $26,6$  эрг/см<sup>2</sup>) приблизительно за 7 час. и сильное сжатие адсорбционного



слоя через 15 мин. после образования свежей поверхности раствора дало чрезвычайно малый эффект (падение  $\sigma$  приблизительно на 2 эрг/см<sup>2</sup> с сохранением постоянной величины в течение 2 мин., после чего  $\sigma$  продолжало уменьшаться во времени по кривой, совпадающей в пределах ошибки опыта с соответствующей кривой без сжатия). Эту картину также можно объяснить медленной адсорбцией третьего компонента (в изученном образце было около 1% лаурилового спирта), для быстрого достижения предельной поверхностной концентрации которого, очевидно, необходимо очень большое сжатие поверхностного слоя, неосуществимое в условиях наших опытов.

Исходя из сказанного выше, формирование адсорбционных слоев гибких сополимеров аналогично случаю загрязненных низкомолекулярных поверхностноактивных веществ можно рассматривать как процесс селективной адсорбции более поверхностноактивного компонента смеси поверхностноактивных веществ, связанных, однако, друг с другом ковалентными связями.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
28 I 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. А. Кульман, ДАН, 187, 1092 (1969). <sup>2</sup> Р. А. Кульман, ДАН, 168, 149 (1966). <sup>3</sup> N. K. Adam, H. L. Schute, Trans. Farad. Soc., 34, 758 (1938). <sup>4</sup> Р. А. Кульман, В сборн. Поверхностные явления в полимерах, Киев, 1970. <sup>5</sup> J. Rougier, M. Abribat, Surface Chemistry, Research (London), 1949, p. 135. <sup>6</sup> A. Nordwig, K. Hanning, Leder, 14, 281 (1963). <sup>7</sup> С. Е. Бреслер, В. П. Кушнер, С. Я. Френкель, Биохимия, 24, 685 (1959). <sup>8</sup> L. K. James jr., J. N. Labows jr., J. Phys. Chem., 68, 1122 (1964). <sup>9</sup> H. Neurath, H. V. Bull, Chem. Rev., 23, 391 (1938); E. A. Hauser, L. E. Swearingen, J. Phys. Chem., 45, 644 (1941). <sup>10</sup> А. Ф. Эль-Шими, Диссертация, МГУ, 1967; В. А. Пчелин, Поверхностные свойства белковых веществ, М., 1951, стр. 64. <sup>11</sup> I. Langmuir, D. F. Waugh, J. Am. Chem. Soc., 62, 2771 (1940). <sup>12</sup> М. Жоли, Физическая химия денатурации белков, М., 1968, стр. 308. <sup>13</sup> H. Wu, S. M. Ling, Chinese J. Physiol., 1, 407 (1927). <sup>14</sup> S. Ghosh, H. V. Bull, Biochim. et biophys. acta, 66, 150 (1963). F. MacRitchie, J. Coll. Sci., 18, 555 (1963). <sup>15</sup> S. Ikeda, T. Isemura, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 137 (1960). <sup>16</sup> H. Kakijama, H. Kamei, Tokyo Kogyo Shikenshotokyo, 52, 17 (1957); Chem. Abstr., 10103h (1957). <sup>17</sup> D. F. Cheesman, J. T. Davies, Adv. Prot. Chem., 9, 440 (1954). <sup>18</sup> К. Шинода, Т. Накагава и др., Коллоидные поверхностно-активные вещества, М., 1966, стр. 203. <sup>19</sup> W. Rabinovitch, R. F. Robertson, S. G. Mason, Canad. J. Chem., 38, 1881 (1960).