

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XVIII

1976

№ 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64 : 536.4

НЕСОВМЕСТИМОСТЬ БЕЛКОВ И ПОЛИСАХАРИДОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

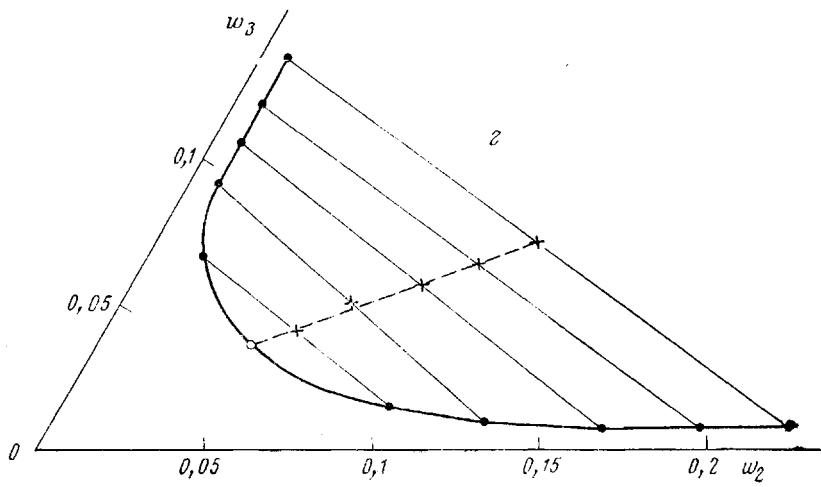
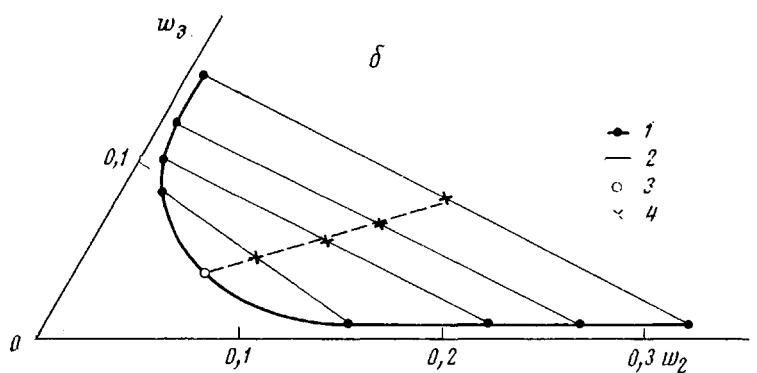
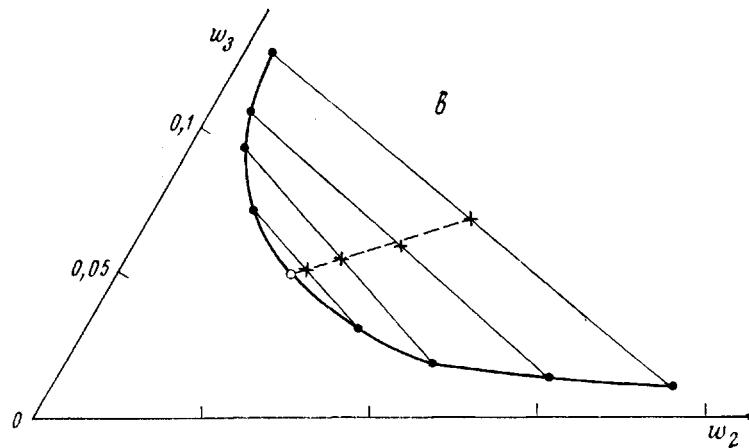
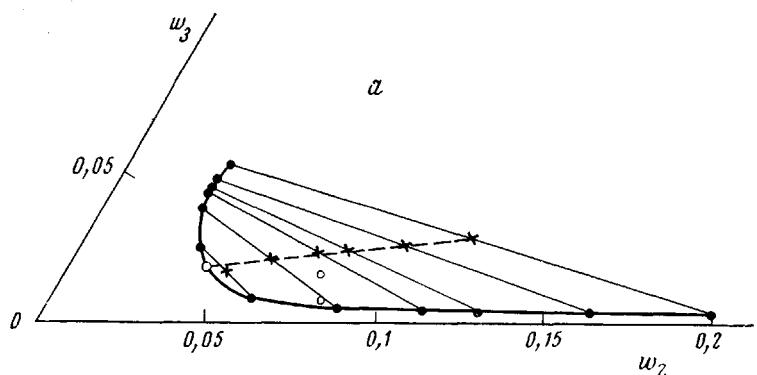
Ю. А. Антонов, В. Я. Гринберг, В. Б. Толстогузов

Известно, что термодинамическая несовместимость является характерным состоянием для систем, содержащих два полимера в общем растворителе. Как правило, полимеры могут быть сорастворимы в растворителе только при очень низких концентрациях, порядка одного процента и меньше [1—3]. Большинство работ, посвященных несовместимости полимеров, выполнены на синтетических полимерах. Растущее применение смесей белков и полисахаридов в промышленности и медицине требует систематического исследования их совместимости [4]. В работах [5, 6] исследована совместимость в системах вода — сывороточный альбумин человека — D-глюкан и вода — желатина — D-глюкан. Было показано, что эти системы двухфазны в изоионных условиях.

В данной работе мы исследовали фазовое состояние большого числа систем вода — белок — полисахарид. Объектами исследования служили основные типы белков (по классификации Осборна), а также различные нейтральные и кислые полисахариды.

Материалы: казеин по Гаммерстену (зольность — 2,3%, липиды — 1,35, углеводы — 0,97, N — 13,5, P — 0,72%) (Олайский завод химреактивов); альгинат натрия ($M_w = 1,5 \cdot 10^5$) производства фирмы «БДХ» (Англия); натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы ($[\eta] = 2,67 \text{ д}l/g$ в 0,2 M NaCl, $M_w = 1,35 \cdot 10^5$, степень замещения по данным потенциометрического титрования — 0,2 моль/моль) «Кох Лайт» (Англия); гуммиарабик ($[\eta] = 0,155 \text{ д}l/g$ в 0,2 M NaCl, $M_w = (2—3) \cdot 10^6$) «Мерк» (ФРГ); амилопектин ($[\eta] = 0,305 \text{ д}l/g$, $M_w = 38 \cdot 10^6$) «Шухарт» (ФРГ); пектин «Флюка» (Швейцария); глиадин «Серва» (ФРГ); гликоген печени кролика «Биомед» (Польша); декстраны ($M_w = 4 \cdot 10^4 — 2 \cdot 10^6$) «Фармация» (Швеция); декстронсульфат «Серва» (ФРГ); зеин «Шухарт» (ФРГ); фотожелатина; изолят белка сои «ВНИИЖ»; сывороточный альбумин быка (Олайский завод химреактивов), фиккол ($M_w = 4 \cdot 10^6$) «Фармация» (Швеция); зедстин (Олайский завод химреактивов).

Методы. Для оценки фазового состояния систем использовали оптическую микроскопию и ультраконцентрифугирование. Микроскопическое исследование проводили на микроскопе НУ-2 (ГДР) фазово-контрастным методом при увеличении 320—800. После обнаружения гетерогенности под микроскопом системы подвергали центрифугированию на ультраконцентрифуге УПР-8 (Биофизприбор, СССР) при 165 000 g в течение 1 часа. При этом, как правило, системы расслаивались на две жидкые фазы. Применение менее скоростного центрифугирования для разделения фаз в большинстве исследованных случаев не эффективно из-за их больших вязкостей. Концентрацию белка в существующих фазах определяли по поглощению при 280 nm на спектрофотометре СФД-2. Присутствие в фазе полисахарида не оказывало существенного влияния на результаты анализа. Погрешность определения концентрации белка не превышала 2—3%. Концентрацию полисахаридов в фазах определяли фенолсернокислотным методом [7]. Для построения фазовых диаграмм вода — казеин — полисахарид навеску полисахарида растворяли в 0,1 M растворе NaOH при 20°. Раствор центрифугировали (165 000 g, 15 мин. при 20°) для удаления нерастворимых примесей, и затем определяли его концентрацию по сухому остатку с учетом содержания в нем NaOH (0,4%).



Изобарно-изотермические фазовые диаграммы систем вода — казеин и карбоксиметилцеллюлоза (а), гуммиарабик (б), амилопектин (в), декстран с $M_w = 2 \cdot 10^6$ (г) при 25° (w_2 — весовые доли белка; w_3 — полисахарида); $c_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ M}$ (а, б); $c_{\text{NaCl}} = 0,15 \text{ M}$, рН 6,5 (в, г)
 1 — бинодаль; 2 — линии связи; 3 — критические точки; 4 — середины линий связи; пунктир — прямолинейный диаметр

Таблица 1

Фазовое состояние систем вода – белок – полисахарид *

Белки	Полисахариды								
	нейтральные				кислые				
	амило- пектин	глико- ген	декстр- ран	фикалл	альги-нат	гумми- арабик	карбо- ксиметил- целлю- лоза	сульфат- декстраг- на	пектин
Желатина	I	I	I	III	III	I	III	III	III
Сывороточный альбумин быка	I	III	III	III	I	I	I	II	I
Казеин	I	III	I	I	I	III	I	III	I
Эдестин	I	III	I	I	I	I	I	III	III
Зеин	I	III	III	III	I	I	I	I	III
Глиадин пшеницы	III	III	III	III	I	III	I	III	III
Изолят белка сои	I	III	I	I	I	I	I	I	I

* I — система двухфазна; II — система однофазна; III — система не исследована.

Таблица 2

Условия несовместимости в системах вода – белок – полисахарид

Тип системы	Условия несовместимости
Вода – белок, растворимый в ИЭТ * – нейтральный полисахарид	ИЭТ, низкая ионная сила
Вода – белок, растворимый в ИЭТ – кислый полисахарид	ИЭТ, высокая ионная сила
Вода – белок, нерастворимый в ИЭТ – нейтральный полисахарид	pH по возможности близкий к pH ИЭТ, высокая ионная сила
Вода – белок, нерастворимый в ИЭТ – кислый полисахарид	pH несколько выше pH ИЭТ, высокая ионная сила

* Изоэлектрическая точка белка.

В этот раствор вводили навеску казеина. Смесь перемешивали до полного растворения казеина при 50° в течение 40 мин. После охлаждения до 20°, повторного центрифугирования для удаления нерастворимых примесей (165 000 g, 15 мин. при 20°) и тщательного перемешивания определяли концентрацию казеина в конечной смеси по сухому остатку. Для полного завершения процессов массообмена между сосуществующими фазами системы выдерживали при 20° в течение 1 часа. Более длительная выдержка (до 24 час.) не эффективна, так как при этом составы фаз меняются незначительно. Системы расслаивали центрифугированием при 165 000 g в течение 1 часа. Затем фазы разделяли и анализировали на содержание белка и полисахарида вышеуказанными методами. В каждом случае результаты анализа контролировали по закону сохранения массы в закрытой системе. Для определения критических точек фазовых диаграмм было использовано правило «прямолинейного диаметра», согласно которому критическая точка есть точка пересечения бинодали и линии, в частном случае прямой, проходящей через середины всех линий связи [9].

В табл. 1 приведены результаты исследования фазового состояния систем вода – белок – полисахарид. Из 38 исследованных систем 36 были двухфазными в условиях, исключающих образование белково-полисахаридных комплексов. Этим условиям соответствует одноименность суммарных зарядов белка и полисахарида и высокая ионная сила [8]. В табл. 2 приведены условия несовместимости, сгруппированные по типам исследованных систем. На рисунке представлены изотермические фазовые диаграммы ряда изученных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967, стр. 185.
3. П. О. Альбертсон, Разделение клеточных частиц и макромолекул, «Мир», 1974, гл. II.
4. V. B. Tolstoguzov, Nahrung, 18, 523, 1974.
5. V. Ya. Grinberg, V. B. Tolstoguzov, Carbohydrate Res., 25, 313, 1972.
6. V. B. Tolstoguzov, V. P. Belkina, V. Ya. Gulov, V. Ya. Grinberg, E. F. Titova, E. M. Belevzeva, Stärke, 26, 130, 1974.
7. M. Dubois, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. P. Revers, T. Smith, Analyt. Chem., 28, 350, 1956.
8. E. S. Wajnerman, W. Ja. Grinberg, B. Tolstogusov, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 250, 945, 1972.
9. R. Koningsveld, A. J. Staverman, J. Polymer Sci., 6, A-2, 325, 1968.

УДК 541.64 : 539.(2 + 55)

ПЛОТНОСТЬ ЭНЕРГИИ КОГЕЗИИ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРДОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

А. А. Тагер, Л. Е. Колмакова, Г. Я. Шемякина,
Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин

В ряде работ делается попытка связать параметры, отражающие качество растворителя по отношению к полимеру, с их плотностью энергий когезии (ПЭК), которая представляет собою отношение внутренней энергии испарения жидкости ΔE_i^0 к ее мольному объему v_i ($\text{ПЭК} = \Delta E_i^0/v_i$). Величину $(\Delta E_i^0/v_i)^{1/2}$ принято называть параметром растворимости Гильдебранда δ .

Истоком этих работ является работа Джи, в которой он пытался связать степень набухания слегка спищих полимеров с δ_1 жидкостей, примененных для их набухания [1]. В последние годы пытаются связать с δ_1 растворителей характеристическую вязкость $[\eta]$, которая, как правило, тем больше, чем лучше в термодинамическом смысле растворитель [2, 3]. Наблюдая для некоторых полимеров экстремальную зависимость $[\eta] = f(\delta_1)$, авторы полагают, что значение δ_1 , отвечающее максимальному значению $[\eta]$, т. е. наиболее хорошему растворителю, равно значению δ_2 полимера. Следовательно, метод изучения $[\eta]$ растворов полимеров в различных жидкостях используют для оценки δ_2 полимера. Это было сделано для натурального каучука, полибутадиена, полистирола [4] и других. Представляло интерес провести такие исследования для растворов более сложных полимеров — ароматических кардовых полиарилатов и полимиидов.

Для этой цели было взято одиннадцать кардовых полимеров, формулы которых приведены в табл. 1 вместе со значениями $[\eta]$, измеренной в растворах в тетрахлорэтане (ТХЭ) и ДМФ. Для некоторых полимеров рассчитывали средневязкостную молекулярную массу по уравнению Марка—Хаувинка — Куна с использованием констант K и α из работы [5].

Исследованные полимеры не растворяются в жидкостях с $\delta_1 < 9$ и $\delta_2 > 13$. Поэтому растворители эмпирически подбирали среди жидкостей с δ , лежащими в этом диапазоне, руководствуясь [6]. Перечень использованных растворителей приведен в табл. 2.

Все растворители очищали по известным методикам [7]. Вязкость измеряли в вискозиметре с висячим уровнем [8]. Из графика зависимости $\eta_{ud}/c = f(c)$, который во всех случаях был прямолинеен, рассчитывали