

УДК 541.64:536.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Θ-ТЕМПЕРАТУР РАСТВОРОВ БИОПОЛИМЕРОВ РАСЧЕТНЫМ ПУТЕМ

© 2000 г. Ю. И. Матвеев

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 23.12.1999 г.
Принята в печать 07.02.2000 г.

Предложено выражение для расчета θ -температур растворов биополимеров в зависимости от их температуры стеклования. Установлена зависимость θ -температуры от концентрации полимера в растворе, его степени полимеризации и структуры. Рассчитаны θ -температуры белков, исследована их совместимость в растворе. Получено хорошее согласие между вычисленными и экспериментальными значениями θ -температур.

ВВЕДЕНИЕ

Во многих вопросах, связанных с оценкой физико-химического состояния полимерных растворов, знание θ -температур растворов играет решающую роль. В общем случае системы полимер–растворитель, обладающие ВКТР и НКТР, имеют две θ -температуры (θ_u и θ_l , соответственно) [1]. Температуру θ_l называют также температурой Роулинсона. Обычно θ -температуры определяют эмпирическим путем методами светорассеяния, осмометрии, вискозиметрии, измерения фазового или седиментационного равновесия и т.д. [2]. Однако этот путь связан с трудоемкими измерениями при разных температурах раствора.

Цель настоящей работы заключается в поиске полуэмпирических соотношений, устанавливающих связь между θ -температурой и температурой стеклования T_g исходя из выражения для второго вириального коэффициента. Найденное соотношение позволяет определить обе θ -температуры раствора полимера (θ_u , θ_l) и идентифицировать их; найти зависимость θ -температуры от степени полимеризации молекулы, а также проанализировать совместимость двух разных полимеров в общем растворителе; оценить влияние концентрации полимера на θ -температуру раствора полимера и определить θ -температуры биополимеров, имеющих сложные структуры (типа амилопектина).

Выполненные оценки применительно к водным растворам синтетических полимеров и биополимеров (в основном белков) дают неплохое

совпадение с найденными экспериментальными значениями.

ВЫВОД ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ Θ-ТЕМПЕРАТУР

Для описания взаимодействия химически несвязанных атомов в полимерах широко используется потенциал “6–12”:

$$V(r) = D_0[(r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6], \quad (1)$$

где D_0 – минимум потенциальной кривой, r_0 – “радиус” атома (равновесное расстояние между парой химически невзаимодействующих атомов).

Рассмотрим полимерную молекулу как газ атомов, образующих повторяющееся звено, которые взаимодействуют между собой через потенциал (1). Входящие в потенциал (1) параметры (D_0 и r_0) будем рассматривать как эффективные, так как взаимодействие между атомами повторяющегося звена полимера происходит в среде растворителя. Вириальный коэффициент $B(T)$ такого газа, согласно работе [3], равен

$$B(T) = 0.5 \int (1 - \exp(-V(r)/RT)) dv, \quad (2)$$

где $V(r)$ определяется выражением (1). Переходя в сферическую систему координат ($dv = 4\pi r^2 dr$), а

также вычисляя интеграл (2) "по частям", $B(T)$ запишем как

$$B(T) = \frac{2\pi r_0^3}{3} \int_0^\infty \frac{\exp(-x) dx}{[1 + (1 + bx)^{0.5}]^{0.5}}, \quad (3)$$

где $x = (\alpha_1 r^{12} - \alpha_2 r^6)(RT)^{-1}$, $\alpha_1 = D_0 r_0^{12}$, $\alpha_2 = 2\alpha_1 r_0^{-6}$, $b = RT/D_0$.

Разложим функцию $\phi(bx) = (1 + (1 + bx)^{0.5})^{-0.5}$ в ряд

$$\phi(bx) = 1/2 - bx/11.2 + (bx)^2/25.6 - \dots \quad (4)$$

и вычислим интеграл (3). В результате получим выражение для второго вироильного коэффициента в виде разложения по температуре

$$\bar{B}(T) = 1/2 - K(b)b/2 \quad (5)$$

Здесь $\bar{B}(T) = B(T)/(2\pi r_0^3/3)$, $K(b) = 1/5.6 - b/6.4 + b^2/2.65 - \dots$, или в виде

$$\bar{B}(T) = 1/2 - \chi_1(b), \quad (6)$$

где параметр Флори–Хаггинса

$$\chi_1(b) = K(b)b/2 \quad (7)$$

Из формулы (6) и условия $\bar{B}(\theta) = 0$ найдем θ . Полученное соотношение для θ нормируем на температуру стеклования полимера T_g . Тогда уравнение для определения θ -температуры запишем так:

$$\theta/T_g = \frac{D_0/R}{K(R\theta/D_0)T_g} \quad (8)$$

Заметим, что в выражении (8) T_g имеет смысл температуры перехода в стеклообразное состояние (переход клубок–глобула) при концентрации растворителя в глобуле $c \rightarrow 0$, т.е. $T_g = T_{g0}$.

Полагая $\alpha D_0 = RT_g$, где α – некоторая константа (в случае потенциала "6–12" $\alpha = 0.455$, согласно работе [4]), уравнение (8) можно записать как

$$\alpha\theta/T_g = \frac{1}{K(\alpha\theta/T_g)} \quad (9)$$

Разложим функцию $K^{-1}(\alpha\theta/T_g)$ в ряд относительно $\alpha\theta^*/T_g$, ограничившись членами, пропорциональными $(\alpha\theta/T_g - \alpha\theta^*/T_g)^2$. Физически такое приближение позволяет учесть тот факт, что большинство растворов полимеров имеют две

θ -температуры. Тогда выражение (9) примет следующий вид:

$$\begin{aligned} \alpha\theta/T_g = & a + b(\alpha\theta/T_g - \alpha\theta^*/T_g) + \\ & + c(\alpha\theta/T_g - \alpha\theta^*/T_g)^2 \end{aligned} \quad (10)$$

При выборе температуры разложения функции K^{-1} будем ориентироваться на температуру плавления раствора T_m (т.е. $\theta^* = T_m$), так как влияние спиртов и солей на эту температуру отражает экспериментально наблюдаемые изменения θ -температур. Формально это соответствует закону Рауля. Обозначим $x = (\theta - T_m)/T_g$. Тогда уравнение (10) можно выразить как

$$c'x^2 + (b - 1)x + a' - T_m/T_g = 0, \quad (11)$$

где $a' = a/\alpha$, $c' = \alpha c$, $a = K^{-1}(\alpha T_m/T_g)$. В случае биополимеров эта величина слабо зависит от T_g , так как биополимеры имеют большие и близкие по величине значения. Поэтому a можно рассматривать как константу. В общем случае коэффициенты a , b и c зависят от T_m/T_g . Отсюда становится ясным, почему нельзя считать константы a , b и c универсальными.

Из уравнения (11) можно найти θ :

$$\theta_i = T_m + T_{g0}x_i \quad (12)$$

Здесь x_i – корни уравнения (11). Влияние природы полимера проявляется через T_{g0} . Для дистиллированной воды $\theta_i = T_{g0}x_i$ °С. Коэффициенты a , b и c существенно зависят от T_m/T_g и должны быть корректируемы для каждой системы полимер–растворитель путем пересчетов.

Выражение (12) для θ -температуры не позволяет предсказывать θ для любых систем полимер–растворитель, для которых известны температуры стеклования полимера T_{g0} и плавления растворителя T_m . Выражение (12) применимо тогда, когда растворитель задан и его значения коэффициентов a' , b' и c' определены с высокой точностью. К числу таких систем можно отнести водные растворы синтетических полимеров и биополимеров. Для них можно получить уравнение, которое учитывает влияние таких важных факторов на их свойства, как модификация растворителя (путем добавления солей, кислот или спиртов) или самого полимера (из-за варьирования химического строения повторяющегося звена, степени полимеризации, содержания различных повторяющихся звеньев в сополимерах). Поскольку таких систем достаточно много, предлагаемый подход может представлять практический интерес.

Таблица 1. Значение θ и T_g для водных растворов полимеров

Полимер	T_g , К	Растворитель	T_m , °C	θ_{exp} , °C	θ_{cal} , °C
Поли-N-изопропилакриламид	409.74	Вода	0	30.6	$\theta_u = 99.3$ $\theta_l = 30.6$
Поливиниловый спирт	365.48	Этанол : вода (41.5/58.5)	-30.8	25	$\theta_u = 56.1$ $\theta_l = -3.1$
		NaCl : вода (2 моль/л)	-7	25	$\theta_u = 87.9$ $\theta_l = 13.6$
		Вода	0	97	$\theta_u = 96.7$ $\theta_l = 18.8$
Полиоксиэтилен	206	NaCl : вода (2 моль/л)	-7	60; 61	$\theta_u = 67.2$ $\theta_l = -16.1$
		Вода	0	5.1; 96; 117	$\theta_u = 75.4$ $\theta_l = -10$
		Вода	0	100	$\theta_u = 99.2$ $\theta_l = 37.3$
Поли-L-пролин	432	Вода	0		
Поли-N-винилпиролидон	434.3	Ацетон : вода (66.8/33.2)	-40	25	$\theta_u = 28.6$ $\theta_l = 28.6$
Полиакриламид	438	Метанол : вода (40/60)	-37.8	20	$\theta_u = 31.4$ $\theta_l = 31.4$
Поли-2-гидроксиэтилметакрилат	350.35	Вода	0	15.3	$\theta_u = 95.5$ $\theta_l = 15.2$
Аморфная вода	134	Обычная вода	0		$\theta_u = 59.4$ $\theta_l = -17.0$
Полиметакриловая кислота	417.1	NaCl : вода (0.5 моль/л)	-1.8	43	$\theta_u = 98.6$ $\theta_l = 31.4$
		(0.05 моль/л)	-0.18	68	$\theta_u = 98.9$ $\theta_l = 32.5$

Примечание. Значения θ взяты из работы [2], T_g – из работы [4].

В табл. 1 приведены вычисленные и экспериментальные значения θ . Значения коэффициентов a' , b и c' были определены по экспериментальным данным. В качестве эталонных систем взяли растворы поли-N-изопропилакриламида, ПВС, поли-2-гидроксиэтилметакрилата. Найденные величины a' , b и c' соответственно равны (с точностью до 7 знака, что обеспечивает совпадение расчетных значений с экспериментальными):

$$a' = 0.9980649, \quad b = -4.8118768, \quad c' = 18.3334024$$

В дальнейшем ограничимся только тремя значащими цифрами (при этом обеспечивается погрешность вычисления θ -температуры порядка 0.1%) и соответственно

$$x_{1,2} = 0.158(1 \pm 1.473(T_m/T_{g0} - 0.537)^{0.5}) \quad (13)$$

С помощью формул (12) и (13) можно найти две θ -температуры, а с помощью выражения (7) – идентифицировать их (определить, какая из най-

денных Θ -температур соответствует Θ_l и Θ_u). Параметр Флори–Хаггинаса в случае водных растворов полимеров в рассматриваемом приближении примет следующий вид:

$$\chi_i(\bar{T}) = \frac{1}{2} \frac{\bar{T} 0.2074 - (\bar{\theta} - \bar{T}_m) + 3.81(\bar{\theta} - \bar{T}_m)^2}{\bar{\theta} 0.2074 - (\bar{T} - \bar{T}_m) + 3.81(\bar{T} - \bar{T}_m)^2}, \quad (14)$$

где $\bar{\theta} = \theta/T_{g0}$, $\bar{T}_m = T_m/T_{g0}$.

Функция $\chi_i(\bar{T})$ имеет максимум при $\bar{T}_{ext} = (\bar{T}_m^2 + 0.262\bar{T}_m + 0.0544)^{0.5}$, который отвечает $\bar{T}_{ext} \sim (\bar{\theta}_l + \bar{\theta}_u)/2$. Значению Θ_l соответствует θ , найденной при x_- (корень (13), вычисленный со знаком минус), так как $\chi_i(\bar{T}) > 1/2$ при $T > \Theta_l$. Значению Θ_u соответствует θ , найденной при x_+ . Для рассматриваемых растворов $\Theta_l < \Theta_u$.

Влияние спиртов (этанола и метанола), ацетона, соли (NaCl) оценивали с помощью выражений [5]

$$T_m = 273 + Ap - Bp^2$$

$$T_m = 273 + A_1 c_m,$$

где p – массовая доля спирта или ацетона, c_m – мольная концентрация соли. В случае этанола $A = -35.1$, $B = 94.1$, метанола $A = -51$, $B = 108.7$, ацетона $A = -24.7$, $B = 52.6$, поваренной соли $A_1 = -3.574$ (при ≤ 2 моль/л). Расчетные значения Θ_{cal} неплохо описывают экспериментальные данные (погрешность определения θ составляет $\leq 10\%$). Большие погрешности ($\sim 10\%$) при вычислении Θ -температур (особенно Θ_u) имеют место в основном у ПЭО и аморфной воды¹ (части воды, которая не замерзает при $T < 0^\circ\text{C}$ и переходит в стеклообразное состояние при $T_g = 134\text{ K}$). Последнее связано с тем, что у этих веществ T_m/T_{g0} значительно отличается от T_m/T_{g0} эталонных полимеров. Поэтому для a' , b и c' будут иными. Кроме того, содержание аморфной воды в обычной воде (воде, которая замерзает при $T < 0^\circ\text{C}$) слишком велико, чтобы говорить о ней как о разбавленном растворе.

НЕКОТОРЫЕ СЛЕДСТВИЯ ИЗ РАССМАТРИВАЕМОГО ПОДХОДА (АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО Θ-ТЕМПЕРАТУРАМ)

Θ-температуры белков

С помощью выражений (12) были рассчитаны Θ -температуры разбавленных водных растворов ряда белков (табл. 2). Значения Θ_l -температур со-

ответствуют температурам начала мицеллообразования. Величины Θ -температур зависят от химического строения белков, при этом Θ_l меняется сильнее (в пределах 21°), чем Θ_u (в пределах 7°).

Влияние степени полимеризации молекул биополимеров на их Θ-температуры

Как показывают расчеты [6, 7], степень полимеризации многих молекул биополимеров $N < N_c$ (N_c критическая степень полимеризации, выше которой температура стеклования T_{g0} не зависит от N). Поэтому их температуры стеклования T_g зависят от N . В работе [8] были получены выражения для T_g в зависимости от N , которые могут быть записаны следующим образом:

$$T_{g0}/T_g = 1 + 0.0385 \ln \frac{B}{x^{1.5} \{ [(Ax)^{0.5} - 1]^3 + 1/3 \}},$$

где $B = 0.5$, $A = 2.4$, $x = N/N_c$, $N_c = 0.21 T_{g0} (N_A \Sigma \Delta V_i)^{1/3}$, $\Sigma \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена полимера. Так как $T_g = f(N)$ при $N < N_c$, то Θ -температура тоже зависит от N . С помощью выражения (12) проанализируем эти зависимости.

Преобразуем выражение (12), представив его в виде функции $\Theta/T_m = f(y)$, где $y = T_m/T_g$, $T_g = f$ (химическое строение, N), T_m – температура плавления растворителя. Функция Θ/T_m имеет две экстремальные точки: $y_u^* = 0.64$ (соответствующую максимуму функции Θ_u/T_m) и $y_l^* = 3.354$ (соответствующую минимуму функции Θ_l/T_m). На рис. 1 схематически изображены зависимости $\Theta_{u,l}/T_m$ от y . Заштрихованная область графика соответствует реальной области изменения y и $\Theta_{u,l}/T_m$ для рассматриваемых биополимеров, т.е. $y \ll y_l^*$. В этой области при уменьшении степени полимеризации (чему соответствует уменьшение T_g и рост y соответственно) Θ_l уменьшается (табл. 2), а Θ_u увеличивается при $y \leq y_u^*$ и падает при $y > y_u^*$. Оценим температуру стеклования белка T_{gu}^* , соответствующую y_u^* . В водных растворах белков $T_m = 273\text{ K}$, $T_{gu}^* = 426.56\text{ K} = 153.56^\circ\text{C}$. Поэтому для белков, имеющих $T_g > T_{gu}^*$, с уменьшением степени полимеризации наблюдается рост Θ_u , а для белков, имеющих $T_g < T_{gu}^*$, наблюдается уменьшение Θ_u с уменьшением степени полимеризации. Отмеченная выше зависимость особенно наглядно проявляется на примере белков зерен и семян. Аналогичные закономерности были обнаружены для растворов синтетических полимеров [9].

¹ Water: A Comprehensive Treatise / Ed. by Franks F. New York: Plenum Press, 1982. V. 7.

Таблица 2. Значения T_g и θ некоторых видов белков

Биополимеры	T_{g0} , °C	T_f , °C	θ_u , °C	θ_l , °C
Белки молока и яиц				
α-Казеин	152	132	99.3(98.9)	35(29.1)
β-Казеин	148	130	99.2(98.3)	33.8(28.4)
κ-Казеин	156	132	99.3(98.3)	36.3(33.4)
α-Лактальбумин	159	128	99.2(98.7)	37.3(28)
β-Лактоглобулин	146	122	99.2(98.5)	33.2(26.3)
Овальбумин	157	161	99.3	36.6
Белки мяса и соединительных тканей				
L-Меромиозин	134	185	98.9	29.7
T-Меромиозин	150	283	99.2	34.4
Актин	157	158	99.3	36.6
Миоглобин	149	122	99.2(98.5)	34.1(26.3)
Желатин	207	311	96	56.3
Белки зерен и семян				
Глютенин	189	152	98(92.3)	48(35)
Глиадин	179	164	98.6(99.2)	44.2(38.9)
2S-глобулин сои	173	168	98.9(99.1)	42(40.3)
7S-глобулин сои	151	148	99.3(99.2)	34.7(32.9)
7S-глобулин кормовых бобов	146	142	99.2(99.1)	33.2(32)
11S-глобулин сои	187	179	98.1(95.6)	47.2(44.2)
11S-глобулин кормовых бобов	171	164	99(99.2)	41.3(38.9)
Белки крови				
БСА*	152	180	92.3	35
Фибриноген	169	178	99	40.6

Примечание. Значения T_{g0} белков взяты из работы [6]. В скобках указаны значения θ_u и θ_l , вычисленные значения при T_f , когда $T_f < T_{g0}$.

* Бычий сывороточный альбумин.

Совместимость белков

Вычисленные значения θ -температур белков (табл. 2) позволяют проанализировать экспериментальные данные по исследованию совместимости белков в водных системах [10]. Приведенные в табл. 2 значения θ белков, как правило, выше ком-

натной температуры. Поэтому при определении совместимости белков необходимо повысить температуру исследуемых растворов, как это было сделано в работе [10] в случае растворов овальбумина и БСА, фибриногена и смеси глобулиновых фракций сои, БСА – глиадина и т.д. до 25°C, желатина – БСА до 40°C. Можно также понизить

θ_l -температуру белковых компонентов путем добавления соли (NaCl) в раствор или увеличить концентрацию биополимера в растворе. Возможно также комбинирование перечисленных выше методов. Исходя из вышесказанных соображений, становится ясной полная совместимость овальбумина и БСА, так как их θ_l -температуры в пределах погрешности вычисления близки (у овальбумина $\theta_l = 36.6^\circ\text{C}$, у БСА $\theta_l = 35^\circ\text{C}$).

С помощью выражения (13) можно найти аналитическое выражение для бинодали. Пусть имеются два полимера с температурами стеклования T_{g1} и T_{g2} и пусть удалось подобрать растворитель таким образом, что оба полимера растворяются в нем. Чтобы полимеры были совместимы, необходимо связывание макромолекул разных полимеров. Для этого при соударении макромолекул в растворе за промежуток времени Δt должен происходить захват звеньев одной молекулы звеньями другой молекулы. Это возможно только в том случае, если θ -температура образующегося комплекса больше или равна температуре раствора T , т.е.

$$\theta > T \quad (15)$$

Бинодали соответствует условие $\theta = T$. Так как при использовании биополимеров в различных прикладных целях основной интерес предсталяет θ_l -температура, в дальнейшем в качестве θ будем рассматривать θ_l .

Выведем уравнение для бинодали, воспользовавшись формулой (13) для θ_l . В случае водных растворов биополимеров уравнение (13) можно записать следующим образом:

$$x^2 - 2a(t)x + b(t) = 0, \quad (16)$$

где $x = 1/T_g$, T_g – температура стеклования комплекса, образующегося при связывании двух полимеров, $a(t) = 0.027(5.85t + 273)t^{-2}$, $b(t) = 0.054t^{-2}$, t – температура раствора в $^\circ\text{C}$. Физический смысл имеет решение

$$x^* = a(t) - (a^2(t) - b(t))^{1/2} \quad (17)$$

Температуру стеклования комплекса T_g можно записать как

$$\frac{1}{T_g} = \frac{c_1^*}{T_{g1}} + \frac{(1 - c_1^* - c_2^*)}{(T_g)_b} + \frac{c_2^*}{T_{g2}}, \quad (18)$$

где T_{g1} , T_{g2} – температуры стеклования биополимеров 1 и 2 соответственно, c_1^* , c_2^* – концентрации биополимеров 1 и 2, не входящих в связанную область, $(T_g)_b$ – температура стеклования области, образованной связанными звеньями биополимеров 1 и 2.

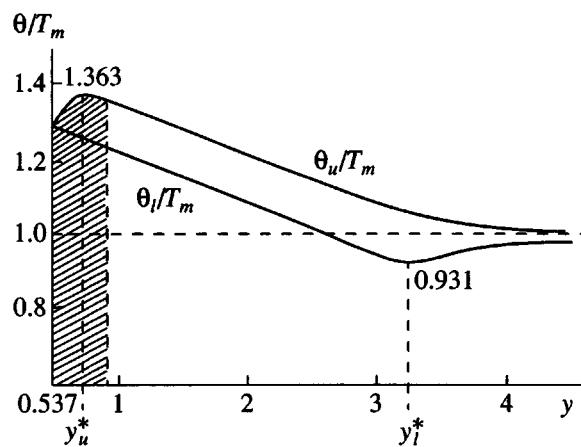


Рис. 1. Зависимость θ/T_m от y . Заштрихована область реальных изменений θ/T_m у биополимеров.

Пусть при связывании звеньев полимеров 1 и 2 их концентрации в связанной области будут в z раз больше соответствующих концентраций полимеров c_1 и c_2 в исходном растворе (в момент слияния растворов исходных компонентов). Тогда после образования комплексов

$$\frac{1}{(T_g)_b} = z \left(\frac{c_1}{T_{g1}} + \frac{c_2}{T_{g2}} \right), \quad (19)$$

а концентрация биополимеров 1 и 2, не входящих в связанную область, равна

$$c_1^* = c_1/z, \quad c_2^* = c_2/z \quad (20)$$

Кроме того, следует иметь в виду, что в разбавленных растворах область перекрывания макромолекул биополимеров 1 и 2 (связанная область) образует клубок (более рыхлую структуру), подвержен пластифицирующему действию воды и поэтому

$$(T_{g1})_b = (T_{g2})_b = T_{gw} = 134 \text{ K}, \quad (21)$$

где T_{gw} – температура стеклования аморфной воды. Учитывая сказанное, а также выражения (17)–(21), уравнение для бинодали можно записать следующим образом:

$$\frac{zT_{g1}x^*}{c_1 + \alpha c_2} = 1 + \frac{z^2(1 - (c_1 + c_2)/z)T_{g1}}{T_{gw}} \frac{c_1 + c_2}{c_1 + \alpha c_2}, \quad (22)$$

где $\alpha = T_{g1}/T_{g2}$. Из уравнения (22) можно найти $c_1 = f(c_2)$. Влияние химического строения конкретных пар полимеров выражается через T_{g1} и α .

Оценим параметр a , входящий в уравнение (22) для системы желатин–легумин (11S-глобулин кор-

мовых бобов) по данным работы [10]. Вычисления с помощью уравнения (22) дают: $z = 1.94$ при $c_1 = 16.1\%$ (концентрация желатина) и $c_2 = 0$ (концентрации легумина); $z = 3$ при $c_1 = 3.6\%$ и $c_2 = 6.7\%$; $z = 1.36$ при $c_1 = 0.8\%$ и $c_2 = 22\%$, т.е. z в зависимости от c_2 меняется в ~2.2 раза, достигая максимума при $c_2 = 6.7\%$. Столь большие изменения z при малых и больших c_2 может быть связано либо с погрешностью измерений при этих значениях c_2 , либо с зависимостью z от c_2 .

Влияние концентрации полимера на θ -температуры растворов полимеров

Соотношения (6) и (10) позволяют проанализировать влияние концентрации полимера на θ -температуру растворов полимеров. Известно [11], что при повышении концентрации полярных полимеров в полярных растворителях наблюдается изменение константы взаимодействия Флори–Хаггинса как в сторону ее увеличения, так и уменьшения. Соответственно при этом θ -температуры тоже должны измениться. Последнее можно учесть в рамках развитого выше подхода.

Пусть $\chi_1 = (1 + \eta P)\chi_{10}$, где P – концентрация белка, χ_{10} – параметр Флори–Хаггинса при $\eta = 0$, когда концентрация белка не влияет на параметр Флори–Хаггинса, $\eta = \pm\eta_0$ (плюс соответствует увеличению χ_1 при повышении концентрации полимера, минус – уменьшению). Тогда уравнение (11) можно записать так:

$$c'x^2 + (b - 1 - \eta P)x + a' - (1 + \eta P)T_m/T_g = 0, \quad (23)$$

а

$$x_{1,2} = 0.158(f_1(P) \pm \sqrt{1.473(f_1(P)T_m/T_{g0} - 0.998 + 0.461f_1(P)^2)^{0.5}}), \quad (24)$$

где $f_1(P) = 1 \pm 0.172\eta_0 P$.

Оценки, выполненные для водных растворов полимеров, показывают, что при увеличении параметра Флори–Хаггинса θ_l уменьшается, а θ_u увеличивается. При этом температурный интервал $\theta_u - \theta_l$, внутри которого молекулы полимера притягиваются, возрастает. При уменьшении параметра Флори–Хаггинса θ_l повышается, а θ_u уменьшается.

Как показывают экспериментальные исследования, выполненные на β -казеине [12], температура мицеллообразования с увеличением концентрации белка падает. При $P \rightarrow 0$ температура мицеллообразования стремится к θ_l -температуре. Уменьшение θ_l с ростом P соответствует увеличению параметра взаимодействия Флори–Хаггинса.

Последнее свидетельствует о том, что при образовании мицелл растворитель полностью вытесняется из мицеллы. По данным работы [12], с помощью уравнений (23) и (24) можно определить параметр η_0 , который равен $\eta_0 = 0.035 \text{ мл/мг}$. Вычисленная с помощью выражения (24) зависимость $\theta_l = f(P)$ при найденном значении η_0 хорошо описывает наблюданную экспериментальную концентрационную зависимость температуры мицеллообразования [12].

С помощью выражения (24) можно уточнить θ_u и θ_l водного раствора аморфной воды, приведенные в табл. 1. Согласно работе [13], вода представляет собой концентрированный раствор аморфной воды с $P = 975 \text{ мг/мл}$. Соответственно вычисленные значения θ_l и θ_u равны: $\theta_l = -38.5^\circ\text{C}$, $\theta_u = 330^\circ\text{C}$, т.е. $\theta_u \sim T_c$ (критическая температура воды), θ_l соответствует верхней границе плавления (расстекловывания) кластера воды [14].

θ -температуры биополимеров со сложной структурой

Из найденного выражения для x_i (13) следует, что для полимеров существует предельная температура стеклования ($T_g = 508 \text{ K}$), при которой их разбавленные водные растворы еще имеют θ -температуру. У разбавленных растворов биополимеров с более высокими T_g не должны быть θ -температуры. Если рассматривать белки, то у них $T_g < 508 \text{ K}$ и они всегда имеют две θ -температуры. В случае полисахаридов ситуация оказывается более сложной. Как показывают экспериментальные исследования амилозы и амилопектина [15], их температуры стеклования значительно больше 508 K: у амилозы $T_g = 605 \text{ K}$, а у амилопектина $T_g = 578 \text{ K}$ (T_g амилопектина получена путем соответствующего вычитания из T_g крахмала T_g амилозы). Поэтому разбавленные растворы амилозы и амилопектина (иногда их называют водными дисперсиями), у которых отсутствует нативная структура, не должны обладать θ -температурами. Однако ситуация существенно меняется, если для расчета воспользоваться выражением (24). При концентрациях полисахарида $P = 5–10 \text{ мг/мл}$, которые обычно используют при исследовании растворов амилозы и амилопектина, получим для амилопектина $\theta_l = 76^\circ\text{C}$, $\theta_u = 117^\circ\text{C}$ при $P = 10 \text{ мг/мл}$. Значение T_g амилопектина в выражении (24) было определено на основании аддитивной схемы и равно $T_g = 567 \text{ K}$ [16], т.е. близка к эксперимен-

тальной, полученной в работе [15]. Вычисленные величины θ_l и θ_u близки к экспериментальным и свидетельствуют о том, что в растворах амилозы и амилопектина, у которых отсутствуют нативные структуры, уже при $P > 7.3$ мг/мл начинается процесс мицеллообразования и θ_l можно рассматривать как температуру начала мицеллообразования, а θ_u как температуру распада мицелл.

Природа амилопектина, однако, оказалась значительно сложнее. Как показывают исследования [17], разбавленные растворы амилопектина имеют $\theta_l = 25^\circ\text{C}$. Чтобы разобраться с тем, какие элементы цепи отвечают за эту температуру, воспользуемся выражением (13) и найдем T_g , соответствующее $\theta_l = 25^\circ\text{C}$. Расчеты дают $T_g = 390$ К. По данным работы [16] определим размер элементов цепи амилопектина (число входящих в них звеньев n), отвечающих полученному значению температуры стеклования. Оказалось, что $n \sim 9-10$, что по порядку величины соответствует числу звеньев B -цепей, образующих аморфную зону амилопектина [18]. При $T > \theta_l$ эти зоны могут взаимодействовать (притягиваться) между собой как внутри молекулы амилопектина, так и между молекулами. И так происходит вплоть до плавления двойных спиралей нативной структуры. Если температура плавления меньше температуры мицеллообразования, то при температурах выше температуры плавления двойных спиралей аморфные участки молекулы начнут опять отталкиваться между собой. В случае, если температура плавления двойных спиралей выше температуры мицеллообразования, после плавления двойных спиралей сразу же начнется процесс мицеллообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный выше подход может быть использован для определения θ -температур полимеров в любых растворителях. Для этого необходимо найти разложение функции $K(x)$ (уравнения (6)) с требуемой для расчетов θ -температурой точностью и вычислить коэффициенты a , b и c уравнения (10) при $x = \alpha T_m/T_g$, где T_m – температура плавления раствора, T_g – температура стеклования полимера.

Полученные выражения для θ -температур (13) и (24) могут найти применение не только для предсказания θ -температур водных растворов биополимеров и оценки влияния различных факторов на них, но и для анализа экспериментальных данных, например, по температуре мицеллообразования разбавленных растворов полимера, для определения температуры стеклования биополимера и т.д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tager A.A. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
2. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1989.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1965.
4. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
5. Менделеев Д.И. Растворы. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
6. Матвеев Ю.И. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 690.
7. Matveev Yu.I., Grinberg V.Ya., Sochava I.V., Tolstoguzov V.B. // Food Hydrocolloids. 1997. V. 11. № 2. P. 125.
8. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 63.
9. Abe F., Einaga Y., Yamakawa H. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 3. P. 694.
10. Polyakov V.I., Grinberg V.Ya., Tolstoguzov V.B. // Food Hydrocolloids. 1997. V. 11. № 2. P. 171.
11. Tager A.A., Цилипогтина М.В., Решетъко Д.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2566.
12. Mikheeva L.M., Grinberg N.V., Leont'ev A.L., Grinberg V.Ya., de Kruif C.G. // Poster at the Second Int. Symp. on Industrial Proteins: Problems and Potential of Denaturation of Proteins for Industrial Use. Noorwijkerhout, the Netherlands, 1999.
13. Матвеев Ю.И. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 84.
14. Saito S., Ohmine I. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 7. P. 6063.
15. Bizot H., Le Bail P., Leroux B., Davy J., Roger P., Buleon A. // Carbohydr. Polym. 1997. V. 32. № 1. P. 33.
16. Matveev Yu.I., Slade L., Levine H. // Food Hydrocolloids. 1999. V. 13. № 5. P. 381.
17. Stacy C.J., Foster J.F. // J. Polym. Sci. 1956. V. 20. № 93. P. 56.
18. Manners D.J. // Carbohydr. Polym. 1989. V. 11. № 1. P. 87.

Calculation of the θ Temperatures of Biopolymer Solutions

Yu. I. Matveev

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract—An expression for the θ temperatures of a biopolymer solutions as function of the glass transition temperature is proposed. Dependence of the θ temperature on the polymer concentration in solution, degree of polymerization, and polymer structure is established. The θ temperatures of proteins were calculated. The compatibility of proteins in solution was studied. The calculated and experimental values of the θ temperatures agree well with each other.