

УДК 541(64+24):539.2

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ БИОПОЛИМЕРА НА КРИТИЧЕСКУЮ КОНЦЕНТРАЦИЮ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ

© 2005 г. Ю. И. Матвеев

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28**Поступила в редакцию 27.04.2004 г.
Принята в печать 18.11.2004 г.*

Рассмотрен переход от уравнения для критической концентрации гелеобразования, полученного в решеточном приближении (модель Танаки–Штокмайера), к уравнению для критической концентрации, выведенному из модифицированного уравнения Гордона–Тейлора. Оценка параметров уравнений на основании аддитивных схем показывает, что кратность связывания в модели Танаки–Штокмайера порядка единицы. Последнее означает, что при переходе золь–гель в водных растворах биополимеров не происходит образования кристаллитов в узлах, а имеет место переход воды в “льдоподобное” состояние под действием гидрофобного взаимодействия, возникающего при растворении в ней полимера. Образующаяся редкая сетка макромолекул влияет лишь на сохранение формы геля. Показано, что существует максимальная степень полимеризации, при которой возможно гелеобразование. Из-за этого ряд природных биополимеров (например, амилопектин) не образуют гелей. Рассмотрено влияние солей на процесс гелеобразования в растворах анионных полисахаридов.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует два подхода к оценке параметров гелеобразования [1, 2], базирующихся на разных физических моделях. Согласно решеточной модели Танаки–Штокмайера [1], критическая концентрация гелеобразования может быть найдена из уравнения

$$\phi^* = nf's' / (\lambda(T)f(f's' - 1)^{s/s'}), \quad (1)$$

где ϕ^* – объемного доля полимера, $n = M/m_0$, M – ММ полимера, m_0 – ММ статистической единицы цепи, $f' = f - 1$, $s' = s - 1$,

$$\lambda(T) = \exp(-\beta\Delta g_0), \quad (2)$$

$\beta \equiv 1/k_B T$, Δg_0 – изменение свободной энергии, приходящееся на функциональную группу [1], f – число функциональных групп, находящихся в каждой первичной цепи (здесь под функциональной группой подразумевается число повторяющихся звеньев цепи, образующих узел за счет физического взаимодействия, а не за счет химической реакции), s – кратность связывания, т.е. число полимерных цепей, входящих в узел сетки геля. Температура плавления термообратимого геля

соответствует температуре плавления узлов (областей кристалличности).

С другой стороны, в работе [2] путем обобщения уравнения Гордона–Тейлора было предложено выражение для определения критической концентрации гелеобразования P_{gel} :

$$P_{gel} = A_0(-A_1y^2 + A_2y - 1) \quad (3)$$

Здесь $A_0 = 0.166d_w$, $A_1 = 0.42T_{pr}/T_{mw}$, $A_2 = -1.376T_{pr}/T_{mw}$, $y = T_g/T_{pr}$; T_g , T_{pr} , T_{mw} – температуры стеклования, приготовления геля и плавления льда соответственно, d_w – плотность воды.

В работе [2] показано, что температура плавления геля имеет смысл температуры плавления воды, находящейся в “льдоподобном” состоянии, а увеличение температуры плавления геля с ростом концентрации полимера в растворе связано с влиянием последней на температуру плавления “льдоподобного” состояния, т.е. такого состояния, когда вода еще сохраняет текучесть, но уже характеризуется некоторым порядком.

Ниже будет показано, что уравнение (3) может быть выведено из уравнения (1) работы [1]. Это позволит, с одной стороны, конкретизировать ряд параметров уравнения (1), а с другой – рас-

E-mail: igm@fromru.com (Матвеев Юрий Игнатьевич).

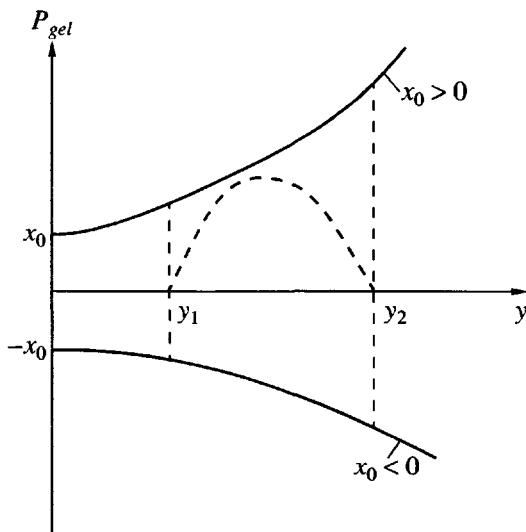


Рис. 1. Зависимость P_{gel} от y (сплошные линии соответствуют зависимостям, полученной в работе [1]) при разных x_0 . Реальная зависимость изображена штриховой линией. y_1 и y_2 – характеристические точки, где $P_{gel} = 0$.

крыть смысл численных коэффициенты уравнения (3), установить их связь с ММ полимера.

Оценка используемых в формулах параметров для гидрогелей биополимеров на основании аддитивных схем показывает, что кратность связывания в узле $s \sim 1$, т.е. в узлах не происходит образования кристаллитов. Здесь мы встречаемся с использованием аддитивных схем в новом качестве. Если раньше они применялись, в частности, для прогнозирования свойств полимеров, то в данном случае – для корректного анализа аналитических выражений, полученных теоретическим путем.

ПЕРЕХОД ОТ УРАВНЕНИЯ (1) К УРАВНЕНИЮ (3)

Для перехода от уравнения (1) к выражению (3) выразим концентрации в одной и той же системе единиц:

$$\phi^* = \frac{V_p}{V_p + V_w} = \frac{P_{gel}/d_p}{P_{gel}/d_p + 1}$$

(V_p , V_w – объем полимера и воды соответственно, d_p – плотность полимера, $P_{gel} = d_p V_p / V_w$).

Обозначим правую часть выражения (1) через x :

$$x = \frac{n \exp(\beta \Delta g_0)}{f(1 - 1/(f's'))(f's' - 1)^{1/s}} \quad (4)$$

Тогда уравнение (1) можно преобразовать следующим образом:

$$P_{gel} = d_p / (x^{-1} - 1) \quad (5)$$

В работе [3] было показано, что энергия связей атомов в цепи может быть выражена через температуру стеклования полимера T_g . Учитывая последнее, запишем Δg_0 как $\Delta g_0 = \alpha k_B T_g$, где α – некоторая константа, которая будет определена дальше. Тогда при температуре приготовления геля T_{pr} выражение (2) можно записать как $\exp(\beta \Delta g_0) = \exp(\alpha y)$.

Преобразуем уравнение (4) к виду

$$x = x_0 \exp(\alpha y)$$

Здесь

$$x_0 = \frac{n}{f(1 - 1/(f's'))(f's' - 1)^{1/s}}. \quad (6)$$

Величина x_0 , определяемая выражением (6), может быть как положительной, так и отрицательной. Однако если критическую концентрацию гелеобразования определять из уравнения (1), то физический смысл имеет $x_0 > 0$. Но, как показывает полуэмпирическое соотношение (3), критическая концентрация гелеобразования как функция температуры приготовления геля (или приведенной температуры y) имеет в общем случае две температуры, при которых критическая концентрация гелеобразования обращается в нуль (рис. 1). Поэтому для описания реальных эмпирических зависимостей функцию ϕ^* или P_{gel} можно представить так:

$$\phi^*(x_0, y) = a_1 \phi^*(x_0 > 0, y) + a_2 \phi^*(x_0 < 0, y)$$

или

$$P_{gel}(x_0, y) = a P_{gel}(x_0 > 0, y) + b P_{gel}(x_0 < 0, y),$$

т.е. в данном случае используются оба решения, коэффициенты a_1 , a_2 , a , b при соответствующих функциях (ϕ^* и P_{gel}) в общем случае могут зависеть от y . В связи с этим при переходе от выражения Танаки–Штокмайера к полуэмпирическому соотношению путем разложения выражения Танаки–Штокмайера в ряд значения численных коэффициентов эмпирического соотношения могут зависеть как от $x_0 > 0$, так и от $x_0 < 0$. Более того, в точках $P_{gel}(x_0, y) = 0$ значения $x_0 > 0$ могут быть выражены через значения $x_0 < 0$. Формально это

означает, что аппроксимация решения Танаки–Штокмайера полиномом, описывающим характеристические точки, может происходить при $x_0 < 0$.

Разлагая правую часть уравнения (5) в ряд по $z = \alpha y$ относительно z_0 и ограничиваясь членами второго порядка малости по $z - z_0$, получим уравнение такого же вида, как выражение (3):

$$\begin{aligned} P_{gel}/d_p &= f(z_0) \left[1 - (1 + f(z_0))z_0 + \right. \\ &\quad + \frac{1}{2}(1 + f(z_0))(1 + 2f(z_0))z_0^2 + \\ &\quad \left. + (1 + f(z_0))(1 - (1 + 2f(z_0))z_0)\alpha y + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2}(1 + f(z_0))(1 + 2f(z_0))(\alpha y)^2 \right], \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$f(z_0) = (x_0 \exp(z_0) - 1)^{-1} \quad (8)$$

Приравнивая коэффициенты при соответствующих степенях y , найдем систему уравнений для определения $\alpha, f(z_0)$ и z_0 :

$$\begin{aligned} \bar{d}_p f(z_0) \left[1 - (1 + f(z_0))z_0 + \right. \\ \left. + \frac{1}{2}(1 + f(z_0))(1 + 2f(z_0))z_0^2 \right] = -1 \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \bar{d}_p f(z_0)(1 + f(z_0))(1 - (1 + 2f(z_0))z_0)\alpha &= \\ &= 1.376 T_{pr}/T_{mw} \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \bar{d}_p f(z_0) \frac{\alpha^2}{2} (1 + f(z_0))(1 + 2f(z_0)) &= \\ &= -0.42 T_{pr}/T_{mw} \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь $\bar{d}_p = d_p/(0.166 d_w)$.

Чтобы при найденном значении $f(z_0)$ левая часть уравнения (9) имела такой же знак, как и правая, выражение в квадратных скобках левой части должно иметь корни по z_0 , т.е.

$$\begin{aligned} \left[1 - (1 + f(z_0))z_0 + \frac{1}{2}(1 + f(z_0))(1 + 2f(z_0))z_0^2 \right] &= \\ &= \frac{1}{2}(1 + f(z_0))(1 + 2f(z_0))(z_0 - z_{01})(z_0 - z_{02}) \end{aligned} \quad (12)$$

$$\left(z_{01,2} = \frac{1}{1 + 2f(z_0)} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{2(1 + 2f(z_0))}{1 + f(z_0)}} \right) \right) \quad (13)$$

и дискриминант выражения (13) должен удовлетворять требованию

$$1 - \frac{2(1 + 2f(z_0))}{1 + f(z_0)} \geq 0 \text{ или } f(z_0) \leq -1/3 \quad (14)$$

Для поиска $f(z_0)$ и z_0 преобразуем систему уравнений (10) и (11). Из уравнения (11) следует, что

$$f(z_0)_{1,2} = 0.25(-3 \pm W), \quad (15)$$

где

$$W = \sqrt{1 - \frac{6.72 T_{pr}/T_{mw}}{\bar{d}_p f(z_0) \alpha^2}} \quad (16)$$

Область изменения W определим из условия (14). При знаке плюс в выражении (15) получим $W \leq 5/3$.

Из уравнений (10) и (11) с учетом выражений (15) и (16) найдем z_0 :

$$z_0 = \pm 8.492 \sqrt{\frac{T_{pr}/T_{mw}}{\bar{d}_p(1 - W^2)(-3 \pm W)}} - 2 \frac{(1 \pm W)}{1 - W^2} \quad (17)$$

Величину W , соответствующую решению системы уравнений (9)–(11) при знаке плюс в выражении (15), определим из уравнений (9) и (16) с учетом выражения (12): $W = 1.63, f(z_0) = -0.3425$ и $z_0 = 5.12$ при знаке плюс в выражении (16), т.е. физический смысл имеет решение при $\alpha > 0$. Тогда

$$\begin{aligned} z_0 &= 5.63 \sqrt{T_{pr}/T_{mw}/\bar{d}_p} + 3.17 \\ \alpha &= 3.44 \sqrt{T_{pr}/T_{mw}/\bar{d}_p}, \end{aligned} \quad (18)$$

и при $T_{pr}/T_{mw} = 1, d_p = 1.4, x_0 = -0.012, \alpha = 1.18$. Таким образом, переход от уравнения (1) к выражению (3) имеет место при отрицательных значениях x_0 .

Если в решении (15) взять знак минус, тогда $W \geq -5/9$. Но в этом случае выражение (16) будет иметь действительное значение только при $|W| > 1$, что приводит к нарушению условия (14). Поэтому физический смысл имеет только решение $f(z_0) = 0.25(-3 + W), 1 < W < 1.67, z_0 =$

$$= 8.492 \sqrt{\frac{T_{pr}/T_{mw}}{\bar{d}_p(1 - W^2)(-3 + W)}} + \frac{2}{W - 1}.$$

Из уравнений (9)–(11) найдем коэффициенты A_0, A_1, A_2 уравнения (3). В рамках реальных границ изменения T_{pr}/T_{mw} зависимость коэффициентов A_1, A_2 от T_{pr}/T_{mw} осталась прежней. Теория Танаки–Штокмайера позволила только скорректировать коэффициент A_0 , который приобретает следующий вид:

$$A_0 = (0.166 + 0.186(T_{pr}/T_{mw} - 0.89))d_w \quad (19)$$

Последнее означает, что критическая концентрация гелеобразования P_{gel} увеличивается более резко с ростом температуры приготовления геля T_{pr} , чем это следует из уравнения (3).

На основании полученного решения из уравнений (8), (18) найдем зависимость x_0 от температуры приготовления геля:

$$x_0 = -0.0806 \exp(-5.63 \sqrt{(T_{pr}/T_{mw})/\bar{d}_p}) \quad (20)$$

С помощью формулы (20) оценим в выражении (6) число функциональных групп f , находящихся в каждой первичной цепи, и число полимерных цепей s , образующих узел сетки, а также проанализируем влияние ММ цепи (степени полимеризации) на критическую концентрацию гелеобразования.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА КРИТИЧЕСКУЮ КОНЦЕНТРАЦИЮ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ

Уточним влияние ММ полимера на параметры уравнения (6). Если в качестве статистической единицы взять элемент цепи, образованный N_{cr} повторяющимися звеньями, где N_{cr} – критическая степень полимеризации, начиная с которой температура стеклования полимера перестает зависеть от степени полимеризации цепи N , тогда число статистических единиц цепи $n = N/N_{cr}$ а ее функциональность $f = n/\zeta$, где ζ – число повторяющихся единиц цепи, образующих физический узел.

Пусть $\zeta = \xi N_{cr}$. Тогда $f = N/(\xi N_{cr}^2)$. Определим величину ξ . В случае ПВС $\zeta = 16.3$, согласно работе [4], величину N_{cr} найдем из выражения, предложенного в работе [5], согласно которому $N_{cr} = 220$, и ξ в этом случае будет равно $\xi = 0.074$, а $f = N/3582$. При степени полимеризации $N < 3582$ у ПВС значение $f < 1$. Многие биополимеры (например, большинство белков) имеют $N \sim N_{cr}$. По-

этому $f = 1/(\xi N_{cr})$. В общем случае f может изменяться в пределах 0–1.

Рассмотрим выражение для x_0 при $f \ll 1$. Тогда $f' = f - 1 = -1$, $s' = s - 1$, согласно работе [4], и

$$x_0 = \frac{\xi N_{cr}}{(s/(s-1))(-s)^{1/(s-1)}} \quad (21)$$

Чтобы выполнялось условие $x_0 < 0$, показатель степени в выражении (21) должен удовлетворять требованию $1/(s-1) = 2k+1$.

Пусть $T_{mw}/T_{pr} = 1$ и $d_p = 1.4$. Тогда из выражения (20) найдем $x_0 = -0.0116$. Для ПВС величина $\xi N_{cr} = 16.28$, а из формулы (21) следует, что $(s/(s-1))(-s)^{1/(s-1)} = -1403.45$. Решение имеет место при $s = 1 + \Delta$, где $\Delta \ll 1$. В этом случае $s^{1/(s-1)} = (1 + \Delta)^{1/\Delta} = e$, где e – основание натурального логарифма, величина $s/(s-1) \sim 516.3$, $s \sim 1$, т.е. узлы в геле отсутствуют, а взаимодействие внутри или между макромолекулами сводится к взаимодействию между статистическими единицами цепи со степенью полимеризации N_{cr} и $\xi = 1$. С учетом сказанного выше x_0 будет равно

$$x_0 = -\frac{N_{cr}s'}{e}.$$

Рассмотрим теперь случай, когда $0 \leq f \leq 1$, т.е. когда степень полимеризации макромолекулы N влияет на критическую концентрацию гелеобразования. С учетом того, что $\xi = 1$, f можно записать как $f = N/N_{cr}^2$. В рассматриваемой области изменения f выражение (6) имеет вид

$$x_0 = \frac{N_{cr}}{[1 - \delta^{-1}] [\delta - 1]^{f/\delta}}, \quad (22)$$

где $\delta = f's'$.

Так как $s' \ll 1$, $|f'| < 1$, то δ будет удовлетворять условию $|\delta| \ll 1$ и $\delta < 0$. Но если, как это было показано выше, $(1 + \Delta)^{1/\Delta} = e$ при $\Delta \ll 1$, то при $(1 - \delta)^{1/\delta} = e^{-1}$ при $\delta \ll 1$. Поэтому выражение (22) можно записать как

$$x_0 = \frac{N_{cr}e^f}{[1 - \delta^{-1}] (-1)^{f/\delta}} \quad (23)$$

При $f \ll 1$, $f' = -1$, $x_0 = -N_{cr}s'/e$.

Поскольку $|\delta| \ll 1$, выражение (23) выглядит следующим образом:

$$x_0 = -N_{cr} f' s' e^f (-1)^{1/s'} \quad (24)$$

Обозначим через x_{00} решение, которое соответствует x_0 при $f \ll 1$ (когда P_{gel} от степени полимеризации не зависит). Тогда выражение (24) будет иметь вид

$$x_0 = x_{00}(1 - N/N_{cr}^2) \exp(N/N_{cr}^2), \quad (25)$$

где $x_{00} = N_{cr} s' / (e(-1)^{1/s'})$.

Значение x_{00} в выражении (25) можно уточнить, воспользовавшись выражением (20). Тогда

$$x_0 = -0.0806(1 - N/N_{cr}^2) \times \\ \times \exp(N/N_{cr}^2 - 5.63 \sqrt{T_{pr}/T_{mw}} \bar{d}_p) \quad (26)$$

и

$$f(z_0) = -[1 + 1.92(1 - N/N_{cr}^2) \exp(N/N_{cr}^2)]^{-1} \quad (27)$$

Зная зависимость $f(z_0)$ от степени полимеризации цепи, уточним влияние ее на критическую концентрацию гелеобразования. Выполненные оценки показывают, что степень полимеризации не влияет на коэффициенты A_1 и A_2 . Степень полимеризации цепи влияет только на коэффициент A_0 . Уточним эту зависимость.

Из выражения (17) с учетом выражений (11), (15) и (16) найдем z_0 как функцию от $f(z_0)$:

$$z_0 = 8.492 \sqrt{\frac{T_{pr}/T_{mw}}{32\bar{d}_p(1+f(z_0))(1+2f(z_0))f(z_0)}} + \\ + \frac{1}{1+2f(z_0)}$$

Тогда

$$(1+f(z_0))z_0 = \\ = 8.492 \sqrt{\frac{T_{pr}/T_{mw}(1+f(z_0))}{32\bar{d}_p(1+2f(z_0))f(z_0)}} + \frac{1+f(z_0)}{1+2f(z_0)} \quad (28)$$

$$\frac{1}{2}(1+f(z_0))(1+2f(z_0))z_0^2 = \\ = \frac{1}{2} \left(8.492 \sqrt{\frac{T_{pr}/T_{mw}}{32\bar{d}_p f(z_0)}} + \sqrt{\frac{1+f(z_0)}{1+2f(z_0)}} \right)^2 \quad (29)$$

Если подставить выражения (28) и (29) в левую часть уравнения (9), то ее можно преобразовать к виду

$$\bar{d}_p f(z_0) \left[1 - (1 + f(z_0))z_0 + \right. \\ \left. + \frac{1}{2}(1 + f(z_0))(1 + 2f(z_0))z_0^2 \right] = \\ = \bar{d}_p f(z_0) \frac{1 + 3f(z_0)}{2(1 + 2f(z_0))} - 1.127 \frac{T_{pr}}{T_{mw}} \quad (30)$$

Из выражения (30) можно получить коэффициент A_0 уравнения (3), который, с учетом выражения (27), можно записать так:

$$A_0 = d_p \frac{2-y}{2(1-y^2)} + 0.187 d_w (T_{pr}/T_{mw}), \quad (31)$$

где $y = 1.92(1 - N/N_{cr}^2) \exp(N/N_{cr}^2)$.

Таким образом, переход от уравнения Танаки–Штокмайера к уравнению (3) позволил, с одной стороны, учесть влияние степени полимеризации макромолекулы и температуры приготовления геля через уточнение коэффициента A_0 . С другой стороны, выполненные выше оценки показали, что кратность связывания цепей s , соответствующая реальным параметрам гелей, близка единице, т.е. образование гелей происходит в основном не за счет образования сетки, а за счет перехода воды в “льдоподобное” состояние при определенной концентрации макромолекул.

Из выражения (31) можно найти условие, при котором $A_0 = 0.166 d_w$. Это будет происходить при $y = 2 - \frac{5.373 d_w}{d_p} [0.187(T_{pr}/T_{mw}) - 0.166]$, который соответствует реальным значениям T_{pr}/T_{mw} и степеням полимеризации. В данном случае $y = 1.92$ и $T_{pr}/T_{mw} = 1.037$.

Уточненное выражение для P_{gel} позволяет проанализировать экспериментальные данные по влиянию степени полимеризации макромолекул на P_{gel} . В работе [6] были проведены такие исследования на ПВС. Поскольку влияние степени полимеризации цепи на P_{gel} учитывается через коэффициент A_0 , рассмотрим его вклад в P_{gel} через некоторую относительную концентрацию $\tilde{P}_{gel} = A_0$. В табл. 1 приведены результаты расчетов \tilde{P}_{gel} по данным работы [6].

Таблица 1. Влияние степени полимеризации N молекул ПВС на относительную критическую концентрацию гелеобразования \tilde{P}_{gel} при $T_{pr}/T_{mw} = 0.887$

N	y	A_0	$\ln \tilde{P}_{gel}$
470	1.92	0.145	-1.93
1700	1.92	0.145	-1.93
4800	1.91	0.142	-1.95
8000	1.891	0.136	-1.995
12600	1.843	0.12	-2.12
17900	1.751	0.0816	-2.506

Как видно из табл. 1, изменение $\ln \tilde{P}_{gel}$ для рассмотренных значений N составляет всего 0.576 единиц, что соответствует экспериментальным данным [6] при температуре плавления геля 356–364 К. Имеющиеся расхождения в области малых значений N , где согласно расчетным данным $\ln \tilde{P}_{gel}$ практически не меняется с изменением N , возможно, связаны с погрешностями измерений. С ростом T_{pr}/T_{mw} зависимость $\ln \tilde{P}_{gel}$ от степени полимеризации ПВС будет еще меньше. Существенное изменение $\ln \tilde{P}_{gel}$ происходит при $A_0 \rightarrow 0$ или $N \rightarrow 23958$ (табл. 2).

СЛЕДСТВИЯ ИЗ ПРЕДЛОЖЕННОГО ПОДХОДА

Полученное выражение для критической концентрации гелеобразования, зависящее от степени полимеризации макромолекул, позволяет проанализировать ряд экспериментальных фактов, связанных с влиянием малых добавок солей и некоторых полисахаридов на свойства гелей, объяснить причину того, почему некоторые биополимеры или их смеси (например, крахмал) не образуют гелий.

Таблица 2. Зависимость предельной степени полимеризации N_0 , до которой еще происходит гелеобразование, от химического строения полимера

Полимеры	N_{cr}	N_0 при $z_0 = 0.495 \pm 0.015$	N	T_g , К
ПВС	220	23958 ± 726	17900	362
Амилопектин	512	129761 ± 3932	2×10^6	567
Нейтральный к-каррагинан	649	208494 ± 6318	1600	557
Анионный к-каррагинан	748	276954 ± 8392	1600	642

Примечание: $z_0 = N_0/N_{cr}^2$, $z_0 = 0.495 \pm 0.015$, $+0.015$ соответствует $T_{pr}/T_{mw} = 1.113$, -0.015 соответствует $T_{pr}/T_{mw} = 0.887$.

Переходы золь-гель в растворах полимеров с высокой степенью полимеризации

Выполним ряд оценок, связанных с влиянием ММ (степени полимеризации) различных биополимеров на их гелеобразующие свойства. Для этого определим, при каких значениях N и T_{pr} коэффициент $A_0 = 0$. Из уравнения (31) найдем

$$y = -1.872(T_{mw}/T_{pr}) + \frac{3.744(T_{mw}/T_{pr})}{\sqrt{1 + \frac{3.744(T_{mw}/T_{pr})}{(1 + 1.872T_{mw}/T_{pr})^2}}}$$

Реально T_{pr}/T_{mw} меняется от 0.887 до 1.113, а y – от 1.617 до 1.567. Соответствующее значение N_0/N_{cr}^2 (N_0 – степень полимеризации макромолекулы, при которой $P_{gel} = 0$) будет меняться от 0.48 ($y = 1.617$) до 0.51 ($y = 1.567$). Расчеты N_0 для полимеров различного химического строения (табл. 2) показывают, что у амилопектина $N > N_0$. Известно, что обычные крахмалы, содержащие ~75% амилопектина, гели не образуют.

В рамках полученного выше выражения для P_{gel} становится понятна причина этого результата – слишком высокая степень полимеризации амилопектина. Для образования гелей из крахмалов необходимо понизить степень полимеризации амилопектина до N_0 . Последнего можно достичь путем воздействия ферментов, ультразвука или экструзией. В этом случае P_{gel} будет соответствовать данным работы [2] при $N/N_{cr}^2 \ll 1$.

Знание N_0 очень важно при подборе степени полимеризации полисахарида с целью получения гелей, обладающих максимальным модулем упругости. Имеется большое количество работ по определению влияния степени полимеризации полисахарида на модуль упругости геля. Обычно отмечается тенденция, что с увеличением степени полимеризации полисахарида модуль упругости геля растет [7]. Найденное выражение для N_0 позволяет определить границу этого роста.

*Специфика гелеобразования
в водных растворах анионных полисахаридов*

Следует отметить, что область, в которой P_{gel} зависит от степени полимеризации макромолекул, может представлять чисто практический интерес, так как позволяет получить гель при весьма малых концентрациях полимера (с высокой водо связывающей способностью). Управлять степенью полимеризации макромолекул можно либо путем уменьшения ее, как в случае полимеров, имеющих $N > N_{cr}^2$, либо путем сшивания коротких молекул. Типичный пример, характеризующий последний случай, – к-каррагинан, гели которого при добавлении солей калия резко улучшают свои свойства.

Коротко остановимся на физике этого явления. Исходный к-каррагинан является, как правило, солью какого-нибудь металла (Na или K), которая хорошо растворяется в воде. Рассмотрим его как сополимер, состоящий из повторяющихся солевых звеньев и определенной доли нейтральных звеньев. Тогда добавление KCl переводит часть звеньев к-каррагинана в заряженное состояние (с отрицательным зарядом). В результате при некоторой концентрации KCl отдельные части молекул к-каррагинана претерпевают переход клубок–спираль вследствие образования сильных (ионных) H-связей типа O⁻...H-O, энергия которых по величине значительно больше средних H-связей O...H-O [8], возникающих в нейтральных к-каррагинанах. Если энергия средней H-связи (с которой обычно имеют дело в синтетических полимерах) $\Delta E = 21\text{--}63 \text{ кДж/моль}$, то энергия сильной H-связи $\Delta E = 84\text{--}251 \text{ кДж/моль}$, а энергия химической связи $\Delta E = 335\text{--}419 \text{ кДж/моль}$ [8]. Соответствующая к-каррагинанам с сильными H-связями температура стеклования будет выше, чем у нейтрального к-каррагинана. Так как сильные H-связи более стабильны во времени, чем средние, будем считать, что в присутствии KCl к-каррагинан превращается в сополимер, часть повторяющихся звеньев которого будет иметь T_{g1} , а часть – T_{g2} (в зависимости от концентрации KCl), при этом $T_{g1} < T_{g2}$. Температуру стеклования сополимера T_g можно записать, согласно работе [9], как

$$1/T_g = (1 - c)/T_{g1} + c/T_{g2},$$

где T_{g1} – температура стеклования нейтрального к-каррагинана со средними H-связями, T_{g2} – тем-

пература стеклования к-каррагинана с сильными H-связями, которая определяется из следующих соображений. Так как энергия O⁻...H-O H-связи $\Delta E \sim 134 \text{ кДж/моль}$ [8], то энергия межмолекулярного взаимодействия D в к-каррагинане изменится и станет 505 кДж/моль. Соответствующая ей температура стеклования $T_{g2} = 642 \text{ К}$.

Концентрация к-каррагинана с сильными H-связями зависит от концентрации KCl в растворе. Поэтому $c = Ac_{KCl}$, где A – некоторая константа, c_{KCl} выражается в моль/л. Константу A можно определить по данным измерений силы геля при разных концентрациях KCl, которые дают $A = 4.2 \text{ л/моль}$. Соответствующее значение $T_g = 626 \text{ К}$ при $c_{KCl} = 0.2 \text{ моль/л}$.

Температура стеклования сополимера T_g будет расти с увеличением c_{KCl} , что приводит к снижению критической концентрации гелеобразования согласно уравнению (3). Подбирая c_{KCl} можно добиться образования хороших гелей, обладающих необходимой силой и водо связывающей способностью.

Имея концентрационную зависимость температуры стеклования, найдем P_{gel} геля к-каррагинана при данной концентрации KCl. Расчеты при $T_{pr} = 25^\circ\text{C}$ и $c_{KCl} = 0.0068 \text{ моль/л}$ дают значения $T_g = 559 \text{ К}$ и $P_{gel} = 34 \text{ мг/мл}$, т.е. больше $P_{gel} = 8.6 \text{ мг/мл}$, найденного в работе [10]. Последнее означает, что наряду с повышением температуры стеклования, в к-каррагинане с сильными H-связями происходит увеличение степени полимеризации цепей за счет сшивания исходных молекул к-каррагинана сильными H-связями (сшивание в смысле образования долгоживущих водородных связей). Подобное происходит при добавлении к раствору к-каррагинана нейтральных полисахаридов с большей степенью полимеризации (например, коньяк глюкоманнана) в присутствии солей. При этом данный эффект будет тем сильнее (при меньших количествах добавляемого полисахарида), чем больше его степень полимеризации. В результате, как было показано выше, произойдет дополнительное уменьшение P_{gel} за счет увеличения степени полимеризации цепи N .

Величина N зависит от концентрации KCl и степени полимеризации к-каррагинана N_k . В первом приближении ее можно записать в виде билинейной функции $N = BN_k c_{KCl}$, где B – некоторая константа, которая может быть определена экспериментально. По данным работы [8] можно найти $N = 1.26 \times 10^5$. При $c_{KCl} = 0.0068 \text{ моль/л}$, $N_k = 1600$, $B = 1.16 \times 10^4 \text{ л/моль}$.

Следует заметить, что зависимость P_{gel} от концентрации KCl может носить разный характер. Все определяется температурой стеклования полисаха-

рида. P_{gel} как функция от T_g имеет максимум при T_{g0} . Если температура стеклования полимера меньше T_{g0} , то P_{gel} с ростом концентрации соли будет увеличиваться, как для альгинатов [10]. Если T_g полимера больше T_{g0} , как для к-каррагинана, P_{gel} будет уменьшаться с ростом концентрации KCl.

Аналогичное влияние (как и в случае каррагинанов) на гелеобразующие свойства белков могут оказывать соли, поскольку ряд аминокислот (аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота и тирозин) входят в белки в виде анионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные расчеты показывают, что кратность узла s в гелях порядка единицы. Последнее означает, что образование термообратимого геля, его плавление происходят не за счет узлов, включающих s макромолекул, а за счет перехода воды в “льдоподобное” состояние под действием гидрофобного взаимодействия. Соответственно меняется смысл константы связывания в уравнении (1): она характеризует связь между молекулами воды и полимера, переводящих воду в “льдоподобное” состояние при определенной температуре приготовления геля и температуре стеклования полимера.

Уточненная зависимость критической концентрации гелеобразования от степени полимеризации макромолекул позволяет объяснить, почему крахмал (точнее амилопектин) не образует гелей, влияние солей на гелеобразующие свойства анионных полисахаридов.

Таким образом, процесс образования термообратимого геля включает растворение биополимера в воде, приводящее к искажению структуры по-

следней и возникновению гидрофобного взаимодействия, благодаря которому вода переходит в “льдоподобное” состояние. Оба этих процесса протекают достаточно медленно (~5–6 дней) [11]. Поэтому для сравнения свойств гелей по каким-то параметрам, необходимо выдержать их в пределах указанного выше времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka F., Stockmayer W.H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 14. P. 3943.
2. Матвеев Ю.И. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 5. С. 841.
3. Аскадский А.А., Слонимский Г.Л., Матвеев Ю.И., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. № 3. С. 612.
4. Tanaka F., Nishinari K. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 10. P. 3625.
5. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 63.
6. Nishinari K., Watase M., Tanaka F. // J. Chim. phys. 1996. V. 93. № 5. P. 880.
7. Matsudomi N., Nakano K., Soma A., Ochi A. // J. Agric. Food Chem. 2002. V. 50. P. 4113.
8. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982.
9. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
10. Юрьев В.П. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1985.
11. Lobyshev V.I., Shikhinskaya R.E., Ryzhikov B.D. // J. Molec. Liq. 1999. V. 82. P. 73.

Effect of the Molecular Mass of a Biopolymer on the Critical Gelation Concentration

Yu. I. Matveev

Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The transition from the equation for the critical gelation concentration derived in the lattice approximation (the Tanaka–Stockmayer model) to the equation for the critical concentration derived from the modified Gordon–Taylor equation was considered. Estimation of the equation parameters on the basis of additive schemes showed that the junction multiplicity in the Tanaka–Stockmayer model was of the order of unity. This implies that crystallites are not formed in junctions during the sol–gel transition in aqueous solutions of biopolymers; instead, water passes into the icelike state due to the hydrophobic interaction that emerges as a result of polymer dissolution in it. The resultant loose network of macromolecules affected only the preservation of the gel shape. A maximum degree of polymerization at which gelation is possible was shown to exist. For this reason, some natural polymers (e.g., amylopectin) do not form gels. The effect of salts on the gelation process in solutions of anionic polysaccharides was analyzed.