

SKALIRANJE REOLOŠKIH PARAMETARA BIOPOLIMERA I NJIHOVA KATALITIČKA SVOJSTVA

M. B. Plavšić, I. Pajić-Lijaković, B. Bugarški, *Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.*
P. Putanov, *SANU, Beograd*

Sadržaj – U radu je razvijen model za analizu reološkog ponašanja biopolimera povezanih u klastere savremenim metodama imobilizacije. Ove metode olakšavaju korišćenje biopolimera a posebno enzima u raznim bio-medicinskim i tehničkim postupcima što otvara ogromne potencijale za razvoj novih tehnologija, npr. organske sinteze katalizovane na potpuno nov način. Ali ovi postupci često su praćeni i promena ponašanja enzima pod dejstvom nove sredine koje je uslovljeno upravo reološkim razlozima. Model je usmeren na povezivanje ovih efekata sa strukturom što bi olakšalo kako tumačenje eksperimentalnih podataka tako i povezivanje ovih postupaka sa baznim principima.

1. UVOD

Dinamika biopolimera, velikih lančastih molekula koji učestvuju u svim funkcijama vitalnog značaja, privlači pažnju još od prvih saznanja o njima [1,2]. Jedan od osnovnih pristupa u ovoj problematici je praćenje reoloških svojstava, odnosno ponašanja biopolimera pri tečenju i deformisanju. Ovo je od posebnog značaja u tehnici i bio-medicinskoj primeni jer su to istovremeno i osnovni načini manipulacije polimernim sistemima, da bi se oni iskoristili u praktične svrhe. Međutim, van svoje prirodne sredine i u novim ulogama biopolimeri menjaju mnoga svoja svojstva. Stoga je od posebne važnosti razumevanje sprege između strukture biopolimernih sistema (iz koje proizilaze željena svojstva) i njihovog reološkog ponašanja.

Sve navedene teze dobro ilustruju primeri iz ponašanja enzima, klase biopolimera sa katalitičkim funkcijama. Već ranih 1960tih uočen je veliki značaj kretanja koja menjaju prostorne odnose hemijskih veza u enzimu (ali bez raskidanja tih veza) odnosno značaj konformacione dinamike [3]. Zahvaljujući interakcijama koje nastaju u toku tih kretanja, enzimi ubrzavaju neke biohemijske reakcije 10^6 do 10^{12} puta, u odnosu na nekatalizovane procese [4]. Oni omogućavaju vođenje industrijskih procesa u uslovima životne sredine, na sobnoj temperaturi sa praktično neutralnim pH i pod atmosferskim pritiskom. Sve ovo daleko ispod zahteva odgovarajućih industrijskih procesa baziranih na sintetskim katalizatorima a pogotovo bez odgovarajućih katalizatora. Povrh toga reakcione komponente su u enzimskim procesima neuporedivo više specificirane (posebno u hirlnom smislu) i to kako reaktanti tako i produkti, što daje daleko kvalitetniju proizvodnju. Šire gledano, biološki procesi koji se odvijaju pod kontrolom prirodnih kodova, posebno informacija sadržanih u DNK za svoj prenos odnosno formiranje nove DNK opet zahtevaju učešće enzima.

U industriji međutim enzimi se često nalaze u uslovima koji su daleko od njihove prirodne sredine upravo reološki gledano. Tako efikasno mešanje i transport potrebnih materija u bioreaktorima stvara polje smicanja u fluidima koje može dovesti do denaturacije enzima kao i primena nekih komponenata u rastvoru i promena pH. Odvajanje enzima od reakcionih produkata, fenomeni prenosa u industrijskim uređajima i recikliranje biokatalizatora stvaraju čitav niz novih problema. Danas se rešenja traže u imobilizaciji molekula enzima (ili sistema u čiji sastav oni

ulaze) što je u svojoj biti opet reološki problem. Konačno, imobilizacija inkapsulacijom ovakvih biosistema u medicinske svrhe npr. pri stvaranju veštačkog pankreasa nosi u sebi u osnovi iste reološke i transferne probleme kao pri industrijskoj imobilizaciji i njihove mogućnosti rešavanja, kvantifikacija parametara i modelovanje biće predmet ovog rada [5].

2. SKALIRANJE SVOJSTAVA

Mikroreološka svojstva polimera uobičajeno je tumačiti njihovom prostornom konfiguracijom. Sa druge strane odavno je poznato da struktura makromolekula nije adekvatno opisana statičnom arhitekturom njihovih atoma i veza, mada se takvi modeli mogu sasvim zadovoljavajuće upotrebiti kod malih (krutih) molekula. Pored prostorne organizacije i dinamika lanaca bitno utiče na svojstva. Ipak analiza koja kreće sa ovog aspekta nailazi na čitav niz teškoća obzirom na složenost nivoa strukture makromolekula i mnogobrojne interakcije između elemenata dugih lanaca koje se pri ovoj dinamici menjaju. Jedan od načina za preovladavanje ovih problema je analiza prema principima teorije skaliranja. Skaliranje karakterističnih parametara strukture sa promenom količine osnovnih gradivnih elemenata lanca nam omogućuje, uprošćeno rečeno, da uključimo i dinamičke efekte interakcija u analizu modela.

Prva eksplicitna formulacija zakona skaliranja kod makromolekula (prema rečima P. J. de Genna koji je kasnije razvio teoriju skaliranja u svojoj čuvenoj knjizi [5]) data je u Flory-jevoj teoriji isključene zapremine formulisanom sredinom dvadesetog veka koja se danas smatra jednim od stubova savremene nauke o makromolekulima. Formulacija ove teorije u varijanti koja vodi skaliranju naizgled je vrlo jednostavna: prema Flory-u prostor koji zauzimaju makromolekula opisani preko srednjeg radijusa rotiranja lanca R skalira sa brojem veza koje čine lanac N po eksponentu $\nu = 3/5$:

$$R = aN^\nu \quad (1)$$

Drugim rečima, sa povećanjem broja karika u lancu klupko makromolekula se širi u prostoru definisanom ekvivalentnim prečnikom R po nekoj zakonitosti opisanom eksponentom ν . Ovaj eksponent odnosno svi eksponenti skaliranja ukazuju na neku zakonitost koja univerzalno važi za sva fizička tela koja odgovarajuća disciplina proučava. To je opšta, "globalna" zakonitost prema terminologiji koju je uveo de Genna. Razlike u karakteristikama pojedinih molekula kompenzovane su prefaktorom a , da bi se dobila opšta zavisnost opisana eksponentom ν . Tako se razlike u interakcijama između grupa i segmenata lanca koje utiču na ovako opisanu ekspanziju osnovnog lanca raznih vrsta makromolekula u prostoru mogu opisati prefaktorom a , koji opisuje specifičnost njihove strukture to jest lokalna svojstva lanaca različite gradje. Razumljivo je da ove razlike mogu da budu mnogobrojne i složene i često je teško matematički formulirati. Ali ako umesto jednačine (1) napišemo proporciju $R \sim N^\nu$ i pratimo samo dati par "svojstvo-strukturalna

karakteristika" za lance različite dužine ali istoga tipa (ili opšte gledano za istu strukturnu karakteristiku koja se varira) odnosno isti fizički sistem na raznim skalama možemo utvrditi traženi eksponent globalnog karaktera. Dalje je mnogo lakše fitovati lokalna svojstva iz obilja fenomenoloških podataka kad znamo globalne trendova koji opisuju srž strukture sistema koji ispitujemo.

U ovom radu nas posebno interesuje skaliranje reoloških svojstava sa promenom strukture. Karakterističan primer ovakve veze je skaliranje parametara sistema pri umrežavanju makromolekula. Ako kritičan stepen polimerizacije pri kome se postiže kontinuitet hemijskih veza sa kraja na kraj sistema, označimo p_c , tada viskoznost u okolini tačke želiranja skalira po

$$\eta \sim |p - p_c|^{-l} \quad (2)$$

Modul elastičnosti ovakvog prostorno umreženog sistema, opet u okolini tačke želiranja skalira po:

$$E \sim |p - p_c|^s \quad (3)$$

Verovatno da ovde nije potrebno naglašavati da ovako definisani eksponenti kriju u sebi čitav niz efekata i da za ekstrakciju iz prikazanih formula parametara globalnog karaktera zahteva pažljivo definisanje eksperimenata odnosno graničnih uslova modela za analizu i tumačenje ovakvih rezultata. Ipak zadržaćemo se ovde na modelu koji je de Gennes predložio za tumačenje modula elastičnosti polimernih mreža. Modul elastičnosti elastomera pri ugušćavanju mreže skalira po istoj zakonitosti kao i provodljivost statistički povezani u mrežu električnih provodnika i otpornika. Sa druge strane još je Einstein pokazao da provodnost \sum ovakve mreže može povezati

sa koeficijentom difuzije D zavisnošću $\sum = \rho_c D$ gde je ρ_c gustina provodnika. Haotično povezana mreža provodnika i otpornika iz prvog modela umanjeno provodi struju zbog mnogo slepih puteva na kojim se isprečio otpornik. Put struje kroz takvu mrežu, stoga se može uporediti sa haotičnim kretanjem čestica fluida koje se sudaraju sa drugim česticama odnosno Braunovskim kretanjem. Prema de Gennes to se dalje može uporediti i sa haotično povezanom mrežom elastomernih lanaca od kojih mnogi nisu učvršćeni na oba kraja ili iz sličnih razloga ne prenose dejstvo sile. Skaliranje provodljivosti i modula, koji opisuju ukupne efekte po istom globalnom zakonu ukazuje samo na isti stepen povezanosti elemenata u modelima kontinuuma kojima odgovaraju ovi parametri. Prema tome modul elastičnosti daje globalnu sliku fizičke povezanosti elemenata kontinuuma koji prenose dejstvo sile. Predmet od posebnog interesa za nas u ovom radu je promena prirode reoloških parametara odnosno promena skaliranja reoloških parametara biopolimera pri imobilizaciji. Iz ove promene mogu se naslutiti i dublji razlozi novih svojstava koje biopolimeri (npr. enzimi) ispoljavaju ovakvim modifikacijama sistema o čemu je već govoreno.

3. IMOBILIZACIJA U BIOMEDICINSKOJ I TEHNIČKOJ PRIMENI BIOPOLIMERA

Savremeni pristupi poboljšanju upotrebe biopolimera van svoje prirodne okoline bazirani su na imobilizaciji shvaćeno u vrlo generalnom smislu. Imobilisani biopolimeri igraju važnu ulogu u različitim tehnološkim postupcima u hemijskoj i farmaceutskoj industriji, biotehnologiji, medicini, agronomiji i industriji hrane. Tako je razvijen i čitav niz različitih strategija i postupaka za imobilizaciju. Neki od njih

danas pogodni za imobilizaciju na laboratorijskoj skali gde se niski prinosi i spori tokovi ne smatraju kao veliki nedostatak ali ne i za imobilizaciju na industrijskoj skali. Ovde se sa druge strane koriste nekad velike količine biopolimera i mora obezbediti visoka produkcija, i mnoge biotehnoški prihvatljiva imobilizacija se smatraju neekonomičnim.

Povrh toga, nemože se svaka imobilizacija, pogodna za upotrebu u laboratoriji, preneti "scaling up" metodama u razvoju procesa, na industrijske dimenzije. Jedan od osnovnih faktora u svim ovim problemima primene imobilizacije jeste reološki karakter procesa i ponašanje biopolimera.

Da bi se postiglo uspešna imobilizacija brojni parametri iz toka procesa treba da se uzmu u razmatranje polazeći od strukture biopolimera, prirode matičnog materijala, imobilizacionih metoda u strukturnom i reološkom smislu, sve do tehnologija pogodnih za proizvodnju željenih imobilizacionih formi. Medjutim različiti koraci u ovom procesu teško se tretiraju odvojeno obzirom na međuzavisnost svih ovih faktora. Analiza imobilizacionog procesa počinje od sastava biosistema čiju jediničnu strukturu predstavlja biopolimer npr. molekul enzima, ali to može biti i živa ćelija obinom na njen biopolimerni sadržaj koji se stavlja pod kontrolu imobilizacijom ćelije.

Pri najjednostavnijem metodu imobilizacije a to je adsorpcija na čvrstom nosaču, biopolimer se imobilizuje van der Waals interakcijama ili elektrostatičkim interakcijama na matricama iz širokog opsega po sastavu. Bez obzira na to što je ovo direktan i jednostavan postupak on se često ne koristi obzirom da su ovako adsorbovani biopolimeri lako podložni kontaminaciji i gubitku aktivnosti. Da bi se ovo izbeglo koriste se složeniji metodi imobilizacije, kao što je kovalentno vezivanje hemijskim vezama za površinu, formiranje različitih tipova mrežastih struktura, inkapsulacija u polimernu matricu i inkapsulacija u različite vrste zrna (čaura).

Opšte uzevši ovako čvrste čestice (čaura) mogu se stvarati na više načina: U svim navedenim slučajevima, reološki faktori su od velikog značaja. Nas medjutim posebno ovde interesuje promena reologije pri povezivanju većeg broja biopolimernih molekula imobilizacijom na nosaču. Tako se stvaraju veće strukturne ciline rastesitog karaktera bilo da se radi o adsorpciji na čvrsoj podlozi, vezivanju preko dužih ili kracih nizova veza (kao u vidu stabljika) za čvrste nosače ili ugradnji u mreže krz koje može da prolazi fluid. U jednom generalnom pristupu svi ovi sistemi mogu se analizirati modelovanjem reološkog ponašanja.

4. MODELOVANJE REOLOŠKOG PONAŠANJA

Generalni reološki model za sisteme opisane u prethodnom odeljku može se opisati jednačinom

$$T + bD_t^{(\beta)}(T) = G_s \gamma + \sum_{i=1}^n \lambda_i D_t^{(\alpha_i)}(\gamma) \quad (4)$$

gde je T tenzor napona smicanja, a γ odgovarajuća deformacija smicanja. Parametri b i λ_i su konstantee, G_s je modul pri statičkom opterećenju dok su β i α predstavljaju red frakcionih izvoda definisanih u Liouville-Riemann formi:

$$D_t^{(\alpha)}(f) \equiv \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{f(\tau)}{(t-\tau)^\alpha} d\tau \quad (5)$$

gde je t vreme, Γ gama funkcija. U slučaju $n=1$ i $\alpha_1 = \beta = 1$ jednačina (4) opisuje standardno linearno čvrsto telo. Najčešće korišćen model za fluidne viskoelastične sisteme je Zener-ov model koji se dobija iz jednačine (4) za uslov $n=1$. Uz to treba imati u vidu da iz termodinamičkih razloga sledeća dodatna ograničenja moraju da se primene na parametre $\alpha_1 = \beta$, $G_s \geq h$, $\lambda_1 > 0$, $\beta > 0$ i $\lambda_1 / \beta > G_s$ čime se broj nezavisnih parametara znatno smanjuje. Medjutim više autora ispitivalo je veze između različitih oblika "analogih" (reoloških) modela i matematičke forme sa frakcionim izvodima opisane u jednačini (4) za red od 0 do 1. Tako su dobijene dugo- vremenske asimptotske aproksimacije koje opisuju hierarhijski raspored opruga i posuda sa klipom u duhu klasičnih reoloških modela sa viskoelastičnim "sebi sličnim" odgovorom u raznim vremenskim skalama. Istovremeno ustanovljena je kompletna ekvivalentnost između modela sa oprugom i posudom sa klipom opisanih pozitivnim konstantama i termodinamički definisani kernela za linearne viskoelastične integralne modele kakve su npr. formulisali Berris i Edwards. U tom duhu formulisani Zenerov model može se modifikovati zamenom viskoznog elementa elementom novog tipa tzv. "springpot" što je u osnovi viskoelastični klizač. Kompleksni modul je Cole-Cole funkcija sa četiri parametra. Treba primetiti da se ove "mehaničke reprezentacije" viskoelastičnih modela sa istim formalizmom mogu opisivati i električnim kolima koje sadrže kapacitivne elemente (C) i otpornike (R) uz korespondenciju $E \Leftrightarrow I/C$, $\eta \Leftrightarrow R$, $\gamma \Leftrightarrow Q$ i $T \Leftrightarrow V$

Naša pažnja je medjutim usmerena u ovom modelovanju više na izolovanje fenomena iz molekulske dinamike odgovornih za skaliranje u opisanim reološkim zavisnostima, nego na nalaženje *formalno* najadekvatnijeg reološkog modela Soga polazimo od sledeće formulacije Maxwellovog modela, uvažavajući sva gore data ograničenja..

$$\lambda_\alpha D_t^\alpha T + T = G \lambda_\alpha D_t^\alpha \gamma \quad (6)$$

Fourier transformacijama prelazimo iz vremenskog u frekventni domen i dobijamo dinamički modul elastičnosti u kompleksnom obliku G^* :

$$G^*(\omega) = \frac{\left(G \lambda_\alpha \omega^\alpha \cos \frac{\pi}{2} \alpha \right) + i \left(G \lambda_\alpha \omega^\alpha \sin \frac{\pi}{2} \alpha \right)}{\left(1 + \lambda_\alpha \omega^\alpha \cos \frac{\pi}{2} \alpha \right) + i \left(\lambda_\alpha \omega^\alpha \sin \frac{\pi}{2} \alpha \right)} \quad (7)$$

Sredjivanjem dobijamo za realnu komponentu kompleksnog modula izraz:

$$G' = \frac{G \lambda_\alpha \omega^\alpha \cos \frac{\pi}{2} \alpha + G \lambda_\alpha^2 \omega^{2\alpha}}{1 + 2 \lambda_\alpha \omega^\alpha \cos \frac{\pi}{2} \alpha + \lambda_\alpha^2 \omega^{2\alpha}} \quad (8)$$

Prema istom postupku za modul gubitaka dobija se:

$$G'' = \frac{G \lambda_\alpha \omega^\alpha \sin \frac{\pi}{2} \alpha}{1 + 2 \lambda_\alpha \omega^\alpha \cos \frac{\pi}{2} \alpha + \lambda_\alpha^2 \omega^{2\alpha}} \quad (9)$$

Uzimajući $\alpha = 1$ jednačine (8) i (9) svode se na klasične oblike zavisnosti modula akumulacije i modula gubitaka u kojima oni skaliraju tipično ponašanje tečnosti. Medjutim u našem slučaju se dobija skaliranje po znatno složernijem zakonu, za čije preciznije formulisanje je potrebna poredjenje sa eksperimentima što će biti urađeno u radu koji sledi [5].

5. DISKUSIJA

Rezultati dobijeni u prethodnom odeljku sadrže tri karakteristična parametra α , λ i G . Smisao ovih parametara treba tražiti u strukturi sistema na koji se model primenjuje, odnosno u povezivanju sa odgovarajućim molekulskim modelima. Medjutim, već sami principi u kojima je Maxwell-ov model definisan ukazuju da je parametar G merilo sila interakcije odnosno stepena povezanosti u sistemu, od koga zavisi kao što smo videli elastični odgovor sistema. U slučajevima koji se ovde razmatraju te interakcije se menjaju sa koncentracijom biopolimera, pa odmah sledi da bi za aplikaciju modela trebalo ispitati koncentracionu zavisnost ovog ali i ostalih parametara. Kao što je već prethodno naglašeno u ovim sistemima biopolimeri su imobilizacijom povezani u klustere. Ali sami klusteri imaju još mnogo stepeni slobode kretanja. To mogu biti translaciona i rotaciona difuzija u reakcionom sistemu, ali i interni difuzioni modovi u klasterima. U ovakvoj analizi mora se dalje voditi računa o povezanosti elemenata koji čine klaster u hemijskom smislu, kao i efektima isključene zapremine u skladu sa Flory teorijom (videti jednačinu 1) u sklopčanim lancima, kao i hidrodinamičkim efektima protoka fluida kroz klaster. Sve ovo čini analizu veoma komplikovanom. Ipak ona je olakšana u onim slučajevima kad ovakvi sistemi ispoljavaju dinamičku sličnost sebi u svom ponašanju na različitim skalama.

Kao karakteristično vreme u ovoj dinamici može se uzeti $\tau_R = R^2/D_{sd}$, gde je R radijus klastera, a D_{sd} koeficijent samodifuzije. Smisao ovog parametra je u opisivanju vremena potrebno klasteru da difuzijom predje rastojanje jednako sopstvenom radijusu. Obzirom da su veliki klusteri teže pokretljivi pod istim dinamičkim uslovima u sistemu dalje se može očekivati da koeficijent samodifuzije skalira po

$$D_{sd} \sim R^{-b} \quad (10)$$

Povrh toga u sistemima koji su ovde od interesa mnogi biopolimeri mogu se tretirati kao klusteri kovalentno povezanih manjih strukturnih jedinica odnosno segmenata dok se i ceo skup biopolimera vezan u imobilizacioni sistem može shvatiti kao klaster. U jednom apstraktnijem pristupu sve navedene slučajeve možemo shvatiti kao normalne modove u dinamici najvećeg perkolacionog klastera. Naravno da će njihova relaksaciona vremena pratiti odgovarajuće radijuse pojedinih dinamičkih celina. Najkraća vremena imaće segmenti unutar makromolekulskog klupka a najveće je relaksaciono vreme perkolacionog klastera čiji će se odgovor javiti pri najmanjim frekvencijama u toku određivanja Tako dobijamo spektar relaksacionih vremena kao reološki odgovor ovako imobiliziranih biopolimera. Fourier transformacijama jednačina (8) i (9) možemo peći iz frekvencionih domena u vremenski i dobiti relaksacioni modul sistema $G(t)$. Pri tome, vremenski parametar λ može se shvatiti kao neko terminalno (relaksaciono) vreme τ_z .

U prilog prihvatljivosti ovakvih tumačenja mogu se navesti, realni reakcioni sistemi formiranja polimernih gelova, koji takodje predstavljaju vid imobilisanih makro molekularnih sistema, gledano u jednom opštem smislu. U blizini tačke želiranja u ovakvim sistemima nastaju klasteri makromolekula, koji difunduju kroz reakcioni sistem i povezuju se u veće celine čija dinamika skalira prema opisanim zakonitostima. Medjutim, to je samo deo dinamike, sadržan u ukupnom reološkom odgovoru sistema. Za proveru modela treba sagledati i moguće dinamičke odgovore mogućih kinetičkih celina unutar pojedinačnih lanaca.

Detaljni proračuni dinamike lineranih polimera ostvareni su na osnovu teorija Kirkwooda i Riseman-a, Rouse-a i Zimm-a preko normalnih modova [5]. Za razumevanje odnosa navedenih strukturnih faktora i reološkog skaliranja posebno su interesantni modeli Rouse i Zimm-a. Teorija Rouse je zasnovana na analizi promene slobodne energije sistema uzrokovane smanjenjem entropije usled uredjivanja lanca istezanjem pod dejstvom spoljne sile i tendencije sistema da difunduje ponovo u stanje statističkog rasporeda segmenata. Ove promene opisuju se preko modela u kome su segmenti lanca predstavljeni sistemom kugli povezanih oprugama. Disipacija energije odvija se preko kugli njihovim trenjem sa okolinom a akumulacija istezanjem opruga. To omogućava opis sinusoidalnih deformacija sistema iz čega se u modelu izračunava kompleksni modul. Sličan model koristi se u teoriji Zimm-a gde se sile koje deluju na svaku kuglu izračunavaju kao zbir hidrodinamičkih sila kojima rastvarač kao okolni fluid povlači kuglu i sila usled termičkog kretanja Braunovskog tipa, kao i elastičnih Hukovskih sila usled dejstva dve opruge kojim je kugla povezana sa susedima. Inercione sile su zanemarene. Doprinos ovih segmenata ukupnom naponu smicanja izazvanog oscilatornim deformisanjem sistema se izračunava iz modela odakle direktno sledi relaksacioni napon.

Ako su hidrodinamičke interakcije jake, difuzija segmenata se može opisati Einstein -Stokes formulom:

$$D_{sd} \sim kT / \eta_0 R^{d-2} \quad (11)$$

gde je k Boltzmann konstanta, T apsolutna temperatura, η_0 viskoznost rastvarača, d dimenzija euklidovskog prostora u kome se sistem posmatra, a ostale oznake kao prethodne. Iz jednačina (10) i (11) dalje se može dobiti za lanac u teta rastvaraču (kod koga se poništava efekat isključene zapremine u lancu prema Flory teoriji - videti jednačinu (1)) izraz za modul:

$$G(t) \sim m / t^{2/3} \quad (12)$$

Sa druge strane ako su hidrodinamičke interakcije zanemarljive (što odgovara Rouse modelu) frikcija između lanca i rastvarača jednaka je prostom zbiru frikcija segmenata ζ_0 pa je njihov koeficijent difuzije:

$$D_{sd} \sim kT / \zeta_0 m \quad (13)$$

U prethodnim jednačinama m opisuje veličinu klastera. Na analog način dobija se za Rouse model kod koga se kompenzuju oba efekta i hidrodinamičke interakcije i

isključene zapremine dobija se za modul pod teta uslovima skaliranje:

$$G(t) \sim m / t^{1/2} \quad (14)$$

Medjutim, ako se cela analiza ponovi za sisteme sa dobrim rastvaračima umesto karakterističnih eksponenata skaliranja $2/3$ i $1/2$ dobijaju se vrednosti $5/9$ i $5/11$ po istom redosledu. Parametar α u našem modelu nosi sličan karakter kao opisani parametri skaliranja i interesantno je ispitati efekte različitih rastvarača i dinamičkih režima na njegovu vrednosti. Neki od eksperimentalnih rezultata dobijeni za sva tri parametra biće prikazani u našem drugom radu na ovoj konferenciji.

6. ZAKLJUČAK

Reološko ponašanje biopolimera povezanih u veće sisteme imobilizacijom, koja se primenjuje u savremenim biomedicinskim i industrijskim postupcima kao i reološko ponašanje tih klastera u celini, veoma je složen proces koji zavisi od niza faktora. Polazeci od modifikovanog Maxwell modela u radu su izolovani parametri kojima se mogu kvantifikovati neki od tih faktora, kao što je stepen povezanosti strukturnih elemenata u klasteru, variranjem reoloških parametara. Rezultati su u skladu sa baznim zakonitostima skaliranja reoloških svojstava ali model treba proveriti i kroz niz odgovarajućih eksperimenata.

LITERATURA

- [1] M. B. Plavšić, *Polimerni materijali*, Naučna knjiga, Beograd, 1996.
- [2] M. Volkenshtein, *Biophysics*, Mir, Moscow, 1983.
- [3] B. Bugarski, M. Plavšić, "Semipermeable Alginate-PLO Microcapsules as a Bioartificial Pancreas" in *Animal Cell Technology: Basic & Applied Aspects*, K. Funatsu, Y. Shira Eds, Kluwer, London 1997, pp479-98
- [4] M.B. Plavšić, I. Paić-Lijaković, P. Putanov, "Chain Conformational Statistics and Mechanical Properties of Elastomer Blends" in *New Polymeric Materials*, W.McKnight, E. Marucelli, Lj. Karasz, Eds, American Chem Soc. Books, in press.
- [5] I. Pajić-Lijaković, M.B. Plavšić, B. Bugarski, P. Putanov, "Reološka svojstva alginata i značaj za biomedicinsku primenu" ETRAN 2005, sledeći rad na ovoj istoj konferenciji i literatura tamo citirana

Abstract – A new model describing rheological behavior of immobilized biopolymers. for bio-medical and technical application is presented. Scaling relations between rheological parameters and structure are analyzed in function of bio polymer catalytic activity.

SCALING RELATIONS IN BIOPOLYMER RHEOLOGY IMPORTANT FOR CATALYTIC ACTIVITY

M.B. Plavšić, I.Pajić-Lijaković, B. Bugarski, P. Putanov