

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ВОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ ДЕКСТРАН-ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ И ДЕКСТРАН-ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН

Масимов Э.А., Багирова С.Р., Багиров Т.О.
Бакинский государственный университет
ул. Аккад. Захида Халилова 23, г. Баку, Азербайджан
e-mail: masimovspektr@rambler.ru, baghirov-t@mail.ru

Аннотация. С целью выяснения механизма влияния различных внешних факторов на совместимость полимеров в общем растворителе, изучено влияние температуры, карбамида и KCl на фазовое расслоение в двухфазных системах декстран-ПЭГ-вода и декстран-ПВП-вода. Вычислены термодинамические параметры взаимодействия χ между компонентами систем и определены разницы этих параметров ($\Delta\chi = \chi_{П_1-H_2O} - \chi_{П_2-H_2O}$) и исследованы зависимость $\Delta\chi$ эффекта от температуры, концентрации добавок. С увеличением температуры, концентрации карбамида и KCl, уменьшается $\Delta\chi$ эффект и одновременно улучшается совместимость полимеров в водном растворе.

Ключевые слова: несовместимость полимеров, водно-полимерные двухфазные системы, фазовое расслоение.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE PHASE DIAGRAMS OF AQUEOUS POLYMER TWO-PHASE SYSTEM OF DEXTRAN - POLYETHYLENE GLYCOL AND DEXTRAN - POLYVINYLPIRROLIDONE

Masimov E.A., Bagirova S.R., Bagirov T.O.
Baku State University
2Academician Zahid Khalilov str., 3, Baku, Azerbaijan
e-mail: masimovspektr@rambler.ru, baghirov-t@mail.ru

Abstract. With the purpose to clarify the mechanism of the influence of different external factors on the compatibility of polymers in a solvent studied the effect of temperature, carbamide and KCl on the phase separation in two-phase systems dextran-PEG-water and dextran-PVP-water. The thermodynamic parameters of the cooperation χ between the components of the systems and the difference of these parameters ($\Delta\chi = \chi_{P_1-H_2O} - \chi_{P_2-H_2O}$) was calculated and dependence $\Delta\chi$ effect from temperature, dependence from concentration of additions was investigated. With increasing temperature and the concentration of carbamide and KCl $\Delta\chi$ effect decreases, simultaneously improving compatibility of polymers in aqueous solution.

Keywords: incompatibility of polymer, two-phase systems water-polymer, phase separation.

В литературе рассматривается ограничение препятствующие использование классической теории Флори-Хаггинса для термодинамического описания фазового расслоения в трехкомпонентных системах, растворителем в которых является вода. Тем не менее, с учетом особенностей воды как растворителя попытка применения этой теории к анализу фазового расслоения в водных полимерных системах кажется оправданной. Такая попытка в настоящее время тем более необходима, что в нескольких последних работах [1] теория Флори-Хаггинса служит основной для создания теоретических представлений не только о механизме фазового расслоения в водных полимерных системах [2], но и о механизме процессов распределения биологических макромолекул между равновесными сосуществующими фазами таких систем.

В предлагаемое работе рассматриваются результаты, полученные при анализе бинодалей фазовых диаграмм водных полимерных систем декстран-полиэтиленгликоль (ПЭГ)-вода и декстран-поливинилпирролидон (ПВП)-вода согласно теории Флори-Хаггинса, а кроме того, результаты анализа тех же фазовых диаграмм с помощью нового подхода, недавно предложенного в литературе для термодинамического описания водных полимерных двухфазных систем.

Первая теория растворов полимеров была дана в начале 40-х годов, независимо друг от друга Флори [3] и Хаггинсом [4] для атермических растворов. Эта теория основана на модели квази-кристаллической решетки растворов и, несмотря на то, что предназначена для неполярных растворителей, как показано, ее можно применить и к полярным, т.е. к водным растворам полимеров. Как известно, вода посредством водородных связей между молекулами имеет некие структуры, называемые кластерами, и обладает полимерными свойствами. С увеличением размеров кластеров, когда размеры кластеров приближаются к размеру молекулы полимеров, полярность воды в целом уменьшается. Таким образом, условия принятые в теории Флори Хаггинса (неполярность растворителя и совпадение размеров полимера и молекулы растворителя) удовлетворяются.

В литературе [5] описаны известные способы оценки параметров термодинамического взаимодействия. Для настоящей работы наибольшую важность представляет так называемый метод Аллена, согласно которому параметр термодинамического взаимодействия полимеров полимер P_1 -полимер P_2 определяется из полимерного состава сосуществующих фаз в расслоившихся трехкомпонентных системах полимер P_1 -полимер P_2 -растворитель.

Скотт [6] впервые используя теорию Флори-Хаггинса для водных смесей двух полимеров в общем растворителе, рассчитал эффективные параметры взаимодействия ($\chi_{12}^{\text{эфф.}}$) полимеров. Были приняты следующие упрощенные подходы: отношение молярных объемов полимеров на молярный объем растворителя (x_1, x_2) и молекулярные массы полимеров одинаковы. В этом случае:

$$\chi_{12}^{\text{эфф.}} = \chi_{12}(1 - \varphi_0) \quad (1)$$

где χ_{12} - параметр взаимодействия между полимерами без растворителя, φ_0 объемная доля растворителя. Как видно из уравнения (1), при $\varphi_0 \rightarrow 1$, эффективной параметр взаимодействия полимеров приближается к нулю $\chi_{12}^{\text{эфф.}} \rightarrow 0$, и система становится однофазной. Согласно этой теории, с увеличением молекулярных масс фазообразующих полимеров, критические значения объемной доли растворителя- $\varphi^{\text{кр}}$ и эффективного параметра взаимодействия полимеров - $\chi_{12}^{\text{кр}}$ уменьшается, т.е. несовместимость полимеров (фазовое расслоение) происходит при более низких значениях параметра взаимодействия полимеров χ_{12} . Общий растворитель системы снижает контактов молекул полимеров друг с другом и параметр $\chi_{12}^{\text{эфф.}}$ уменьшается. Этот результат, полученный теорией подтверждается в работах ряда авторов [3, 7]. В работах [8, 9] показано что, с увеличением молекулярных масс полимеров растет несовместимость пар полимера в общем растворителе (в воде). Этот факт можно объяснить тем, что ряд функциональных групп (ионогенные группы, карбоксильные группы и т.д.) содержащиеся в полимерах, облегчают взаимодействие полимерных макромолекул с водой, и в результате число свободных молекулы воды в системе уменьшается, фазовое расслоение происходит при более низких концентрациях фазообразующих компонентов. В таких случаях, происходит экзотермическое смешивание ($\Delta H_{\text{смеш}} < 0$), и это приводит к несовместимости полимеров в воде.

Экспериментально было определено [5], что совместимость полимеров в общем растворителе в основном происходит в смеси полимеров отличающихся по химической природе полимеров. Однако, это противоречит принципу «подобное растворяется в подобном». Для того чтобы уточнить механизм процессов совместимости и несовместимости полимеров в общем растворителе, необходимо исследовать специфические взаимодействия между молекулами полимеров, а также взаимодействия полимеров с молекулами растворителя.

Добри [9] исследовал большое количество систем полимер-полимер-растворитель и показал, что если пара полимеров несовместимый в одном растворителе, то этот пара не будут совместимы и в любых других растворителях. Он, подтвердил предположения о роли растворителя в сокращении контактов между молекулами фазообразующих компонентов. В [5] было справедливо отмечено, что эксперименты, проведенные в работе [10] затормозили правильное понимание механизма разделения фаз в двухфазных системах. Позже, результаты исследования показали, что существуют много пар полимеров, которые несовместимы только в одном растворителе. Итак, еще раз следует отметить, что для того, чтобы понять механизм процесса фазового разделения системы, необходимо учитывать все виды взаимодействия между молекулами фазообразующих компонентов системы (χ_{12} ; χ_{10} ; χ_{20}). Индексы 0, 1, 2 указывают растворитель и полимеры 1 и 2 соответственно). Вышесказанное наиболее часто проявляется для систем, в которых общим растворителем является вода.

Многие авторы [5, 11-14] особо отмечают ключевую роль растворителя в процессе фазового разделения раствора и ее термодинамику. Термодинамические свойства данной полимерной пары в разных растворителях впервые были исследованы в [15]. В [15] показано, что даже для небольших положительных значения параметров взаимодействия χ_{12} и при сильно отличающихся χ_{10} ; χ_{20} , происходит несовместимость полимеров в системе. В [4] показано, что критические концентрации фазовое расслоение в системе полистирол-полиметилметакрилат и поливинилпирролидон-ПММА в различных растворителях непосредственно связаны с разницей в параметрах α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка ($|\alpha_1 - \alpha_2|$). Как известно параметр α в уравнение Марка-Куна-Хаувинка характеризует взаимодействие полимер-растворитель и связан с характеристической вязкостью $[\eta]$ раствора полимеров следующим уравнением:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (2)$$

где M – молекулярный вес полимера.

Как было показано, критические концентрации фазового расслоения полимеров обратно пропорциональны разности параметров α ($|\alpha_1 - \alpha_2|$). Поскольку параметр α , как и параметры χ_{10} и χ_{20} характеризует взаимодействие полимер-растворитель, то авторы [1, 4] пришли к выводу о том, что критические концентрации фазового расслоения полимеров в растворителе связано с разницей $|\chi_{10} - \chi_{20}|$ и несовместимость полимеров уменьшается с увеличением этой разницы. Теоретически показано [15], что если взаимодействия полимеров с растворителем отличаются $\Delta\chi = |\chi_{10} - \chi_{20}| \neq 0$, даже совместимые полимеры без растворителей ($\chi_{12} < 0$) в данном растворителе становятся несовместимыми.

Зависимость χ_{10} и χ_{20} для каждого полимера от изменении внешних факторов (например от температуры), определяет основную роль взаимодействия полимер-растворитель. Следует отметить, что значение $\Delta\chi$ и характер растворителя также влияет на параметр χ_{12} . При постоянной $\Delta\chi$ даже для малых значений χ_{12} $\Delta\chi$ -эффект имеет большее влияние на χ_{12} . В [1] было экспериментально подтверждена роль $\Delta\chi$ -эффекта как основного параметра характеризующего несовместимость полимера в общем растворителе.

Таким образом, анализ классической теории Флори-Хаггинс, а также экспериментальные результаты, показывают, что совместимость полимеров в общем растворителе, в основном определяется параметром

$\Delta\chi = |\chi_{10} - \chi_{20}|$. А температурная зависимость $\Delta\chi$ -эффекта связана с температурными зависимостями параметров χ_{10} и χ_{20} в отдельности.

На рисунке 1 приведена температурная зависимость $\Delta\chi$ для двухфазной системы декстран-ПЭГ-воды. Как видно из рисунка 1 при повышении температуры, $\Delta\chi$ -эффект уменьшается и совместимость пар полимеров в воде увеличивается. Тот факт, что экспериментально найденная значения параметр взаимодействия между полимерами ($\chi_{\text{декстран-ПЭГ}} \approx 0,05$) в 10 раз меньше параметра взаимодействия полимер-растворитель ($\chi_{\text{пол.-раст.}} \approx 0,5$), еще раз подтверждает зависимость совместимости полимеров в общем растворителе от $\Delta\chi = \chi_{\text{декстран-вода}} - \chi_{\text{ПЭГ-вода}}$.

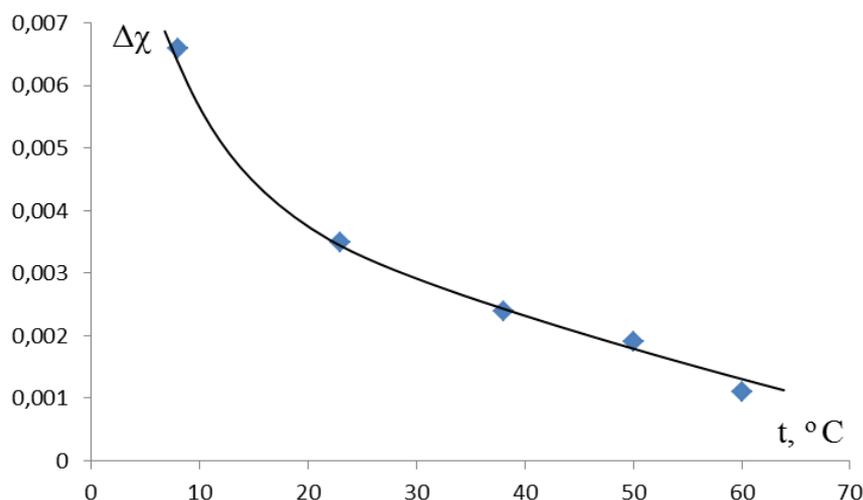


Рисунок 1 – Температурная зависимость $\Delta\chi$ для двухфазной системы декстран-ПЭГ-воды

Следует отметить, что взаимодействие полимера с водой в свою очередь, тесно связано со структурой воды. С увеличением температуры роль $\Delta\chi$ -эффекта, определенная экспериментальным путем уменьшается, что связано с разрушением структура воды который приводит сближению значению параметров χ_{10} , χ_{20} [8, 16].

Вычисленные значения параметров $\Delta\chi$ для разных температур в двухфазной системе декстран-ПВП-вода представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка при повышении температуры $\Delta\chi$ -эффект уменьшается и совместимость пар полимеров в воде увеличивается.

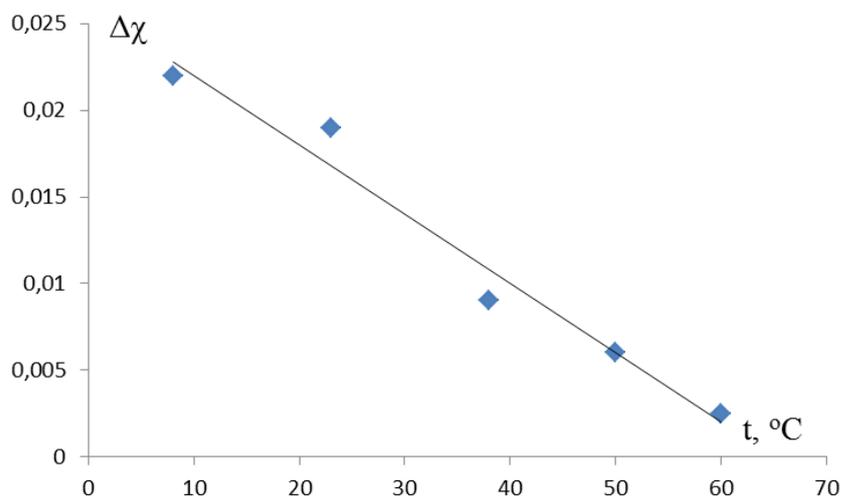


Рисунок 2 – Температурная зависимость $\Delta\chi$ для двухфазной системы декстран-ПВП-воды

В предлагаемой работе исследовано также влияние различных добавок на совместимость полимеров в общем растворителе. С этой целью изучено влияние карбамида и KCl на фазовое расслоение в двухфазной системе декстран-PEQ-вода. Вычислены термодинамические параметры Хаггинса между фазообразующими компонентами в присутствии добавок. Зависимости параметра $\Delta\chi$ от концентрации карбамида и KCl приведены на рисунках 3 и 4, соответственно.

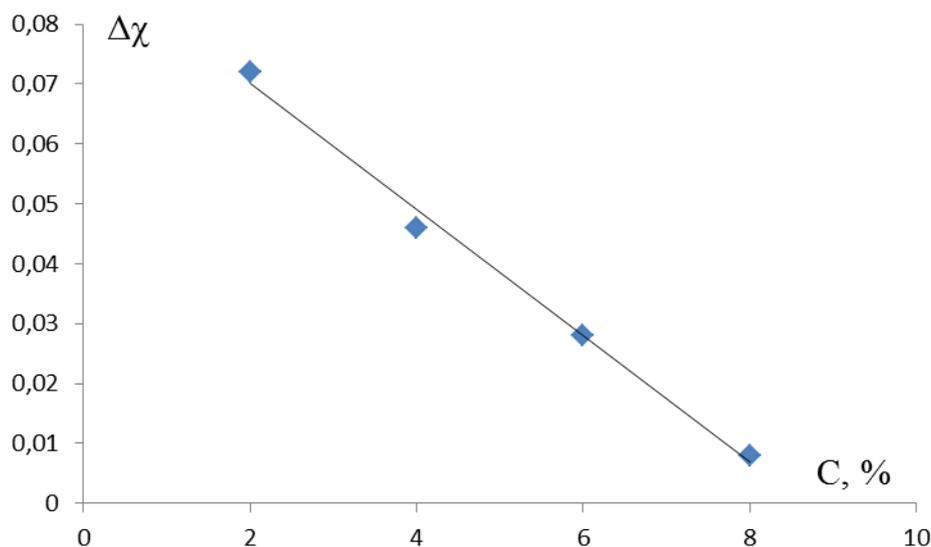


Рисунок 3 – Зависимость $\Delta\chi$ -эффектов от концентрации карбамида в двухфазной системы декстран-ПЭГ-воды ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

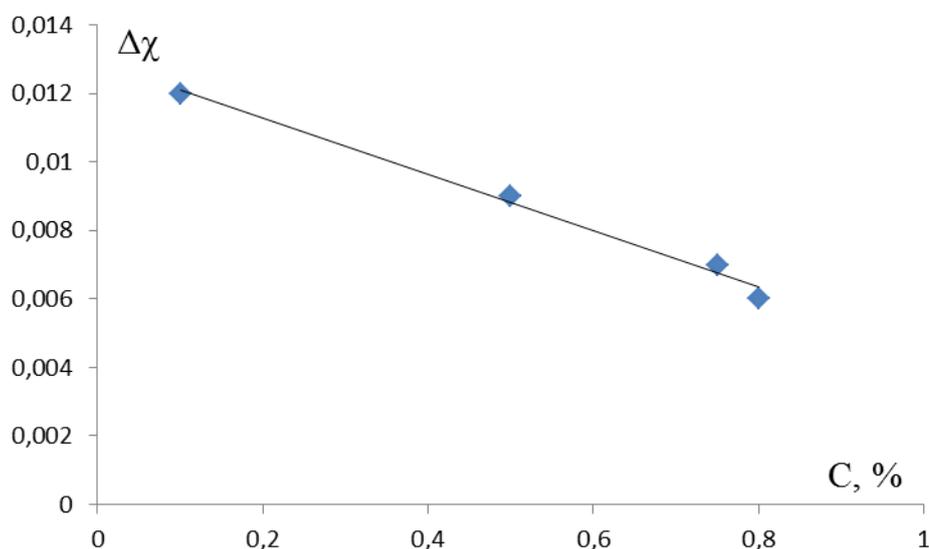


Рисунок 4 – Зависимость $\Delta\chi$ -эффектов от концентрации KCl в двухфазной системы декстран-ПЭГ-воды ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Как следует из рисунков 3 и 4 в обоих случаях, параметр $\Delta\chi$ с увеличением концентрации добавок уменьшается, что свидетельствует о том, что добавки, аналогично повышению температуры, разрушают структуру воды, тем самым улучшая совместимость фазообразующих компонентов.

Таким образом, применяя теорию Флори-Хаггинса в водных растворах полимеров, можно вычислять термодинамический параметр взаимодействий полимер-полимер и полимер-растворитель и анализируя значение $\Delta\chi$ -эффекта можно определить направление фазового расслоения в двухфазных системах полимер-полимер-вода. Возможность применения теории Флори-Хаггинса для водных растворов полимеров как было отмечено выше объясняется тем, что за счет водородных связей в виде образующиеся кластеров больших размеров типа $(-\text{H}_2\text{O})_n$. При этом с увеличением степени полимеризации n уменьшается усредненную значения суммарного дипольного момента и уменьшается полярность растворителя и размеры кластеров и макромолекулы становится соизмеримы.

Вышеизложенные по нашему мнению делает возможным применению теории Флори-Хаггинса для водных растворов полимеров.

Список литературы / References:

1. Zaslavsky B. Aqueous Two-Phase Partitioning: Physical Chemistry and Bioanalytical Applications. *Marcel Dekker, New York*, 1994, pp. 212.
2. Brooks D.E., Sharp K.A., Fisher D. *Theoretical aspects of partitioning in Aqueous Two-Phase Systems* (eds. H. Walter, D.E. Brooks, D. Fisher) Academic Press, New York, 1985, 84 p.

3. Flory P.J. Prediction of thermodynamic properties of polymer solutions. *J. of Chemical Physics*, 1941, vol. 9, pp. 660-667.
4. Hugelin Ch., Dondos A. *Macromol. Chem.*, 1989, vol. 126, pp. 206-216.
5. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. *Киев, Наукова Думка*, 1984, 300 с. [Nesterov A.E., Lipatov Yu.S. Thermodynamics of solutions and mixtures of polymers. *Kiev, Naukova Dumka*, 1984, pp. 300. (In Russ.)]
6. Scott R. Prediction of thermodynamic properties of polymer solutions. *J. of Chemical Physics*, 1949, vol. 17, pp. 279-285.
7. *Полимерные смеси*, под редакцией Д. Пола и С. Ньютен. М.: Мир, 1981, т. 1, 549 с. [*The Polymeric mixtures*, ed. D. Pola and S. Nyuten. М.: Mir, 1981, vol. 1, 549 p. (In Russ.)]
8. Масимов Э.А., Багиров Т.О., Саламова У.Р., СалехАзерпур. *Вестник Бакинского университета, серия физико-математических наук*, 1998, № 2, с. 82-85. [Masimov E.A., Bagirov T.O., Salamova Y.R., Saleh Azerpur. *News of Baku University, A series of physical and mathematical sciences*, 1998, no. 2, pp. 82-85. (In Russ.)]
9. DobryA., Boyer-Kawencki F. Phase separation in polymer solution. *Polymer Sci.* 1947.
10. Albertsson P.A. Partition of cell particles and macromolecules. *3rd Ed., Willey Press: New York*, 1986, vol. 2, no. 1, pp. 90-100.
11. Кулезнев В.Н., Крохина Л.С., Оганесов Ю.Г., Злауск А.М. *Коллоидный журнал*, 1971, т. 33, № 1, с. 98-105. [Kuleznev V.N., Krokhhina L.S., Oganessov Yu.Q., Zlausk A.M. *Colloid Journal*, 1971, vol. 33, no. 1, pp. 98-105. (In Russ.)]
12. Роговина Л.З., Слонимский Г.Л. *Успехи химии*, 1977, т. 46, № 10, с. 1871-1899. [Rogovina L.Z., Slonimskiy G.L. *Successes of Chemistry*, 1977, vol. 46, no. 10, pp.1871-1899. (In Russ.)]
13. Robara A., Patterson B. *Macromolecules*, 1977, vol. 10, no. 5, pp. 1021-1033.
14. Vandana G., Sunil N., Subhash C. *J.Polymer*, 2002, vol. 43, no. 11, pp. 3387-3390.
15. Zeman L., Patterson B. *Macromolecules*, 1972, vol. 3, no. 4, pp. 513-516.
16. Масимов Э.А., Багиров Т.О., Гасанова Х.Т. *Журнал изв. вузов «Химия и химическая технология»*, 2008, т. 51, вып. 2, с. 123-126. [Masimov E.A., Bagirov T.O., Hasanov H.T. *Journal of News of universities "Chemistry and Chemical technology"*, 2008, vol. 51, no. 2, pp.123-126. (In Russ.)]

СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ И ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ МИКРОСКОПИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ АНТИМИКРОБНЫХ ПЕПТИДОВ РАСТЕНИЙ НА КЛЕТОЧНОМ УРОВНЕ

Рогожин Е.А.¹, Васильченко А.С.²

¹ФГБУН Институт биоорганической химии им. ак. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН
ул. Миклухо-Маклая, 16/10, г. Москва, 117997, РФ
e-mail: rea21@list.ru

²ФГБУН Институт клеточного и внутриклеточного симбиоза Уральского отделения РАН
Ул. Пионерская, 11, г. Оренбург, 460000, РФ
e-mail: avasilchenko@gmail.com

Аннотация. Применение методов сканирующей зондовой (атомно-силовой) и флуоресцентной микроскопии для детального изучения способов реализации биологической активности антимикробных пептидов (АМП) растительного происхождения на клеточном уровне организации может являться так называемой «отправной точкой» для их целенаправленного скрининга и последующего выбора для возможного прикладного использования в медицине, ветеринарии и сельском хозяйстве, в том числе для дизайна «антимикробных композиций», сочетающих несколько АМП с разным механизмом действия.

Ключевые слова: антимикробные пептиды растений, сканирующая зондовая (атомно-силовая) микроскопия, флуоресцентная микроскопия, механизм действия, клеточный уровень организации.

ATOMIC FORCE AND FLUORESCENT MICROSCOPY SUCH AS AN INVESTIGATION TOOL OF MODE OF PLANT ANTIMICROBIAL PEPTIDES ACTION AT THE CELLULAR LEVEL

Rogozhin E.A.¹, Vasilchenko A.S.²

Shemyakin and Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry Russian Academy of Sciences
ul. Miklukho-Maklaya, 16/10, Moscow, 117997, Russia
e-mail: rea21@list.ru

Institute of Cellular and Intracellular Symbiosis, Russian Academy of Sciences
Pionerskaya str., 11, Orenburg, 460000, Russia
e-mail: avasilchenko@gmail.com

Abstract. An application of atomic force microscopy (AFM) and fluorescent microscopy to study in detail some approaches of biological activity realization of plant antimicrobial peptides (AMPs) at the cellular level could be appeared like mean “starting point” for their goal seeking followed selection to be practical used in medicine, veterinary and agriculture, further to design of “antimicrobial compositions” involving several AMPs with different modes.

Kew words: plant antimicrobial peptides, atomic force microscopy, fluorescent microscopy, mode of action, cellular level of arrangement.