

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ И РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ АГРЕГАТОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

А. А. ШАГИНЯН, М. Х. МИНАСЯНЦ, А. Г. САРКИСЯН,
Л. А. ХАНАМИРЯН

Методами рентгенографического анализа и пикнометрии исследован амфифильно-полимерный жидкий кристалл (АПЖК), состоящий из молекул поверхностно-активного вещества (ПАВ) — пентадецилсульфоната натрия (ПДСН) $C_{15}H_{31}SO_3Na$ - и водорастворимых полимеров: поливинилпирролидона и поливинилспирта. Установлено, что полимер можно вводить в структуру анизотропного кристалла; при этом плотность и толщина ламеллы АПЖК будут зависеть от концентрации и типа полимера.

Одна из определяющих ролей в структуре и функциях клеточных мембран принадлежит структурным белкам, погруженным в мембраны и удерживающимся гидрофобными взаимодействиями с углеводородными цепями молекул фосфолипида. Следовательно, при изучении структуры мембран важным является вопрос о конформации макромолекулы и месте локализации ее в мембране.

Для решения задачи о роли конформации белка в структуре комплекса липид+белок и определения места локализации белка в комплексе, а также с целью создания моделей клеточных мембран на основе синтетических дифильных веществ и макромолекул нами исследовано влияние типа водорастворимого полимера (неполиэлектролит) разной конформации макромолекулы на структуру гидрофобного комплекса смешанного агрегата, состоящего из молекул мицеллообразующего дифильного вещества и полимера в воде. Это было достигнуто путем использования поливинилпирролидона (ПВП), молекула которого в воде имеет конформацию регулярной спирали [1], и поливинилового спирта (ПВС), молекула которого имеет глобулярную структуру [2]. В качестве дифильного вещества был использован пентадецилсульфонат натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ марки Е-30. Основные характеристики применяемых веществ, а также описание методов исследования вязкости и плотности водномицеллярного раствора приводятся в [3].

Полиэлектролитный эффект, присущий комплексу дифиль+полимер в воде, подавлен электролитом, присутствующим в исходном образце Е-30 с концентрацией 3%. Рентгеновские снимки образцов получены в камере типа РК ОП с медным K_{α} -излучением и Ni-фильтром. Время экспозиции составляло три часа. На рис. 1 и 2 приведены кривые зависимости характеристической вязкости смешанных агрегатов и плотности растворов от состава смеси Е-30+полимер. Как видно из рис. 1, на кривой зависи-

мости $[\eta]$ от C (Е-30+полимер) имеется излом в области изменения C от 15 до 20%. На основе соображений, приведенных в [3], можно полагать, что а) при изменении C в интервале от 0 до 15% в растворе имеются свободные мицеллы Е-30 и смешанные агрегаты, максимально насыщенные молекулами Е-30; б) при изменении C в интервале от 15 до 20% имеются только смешанные агрегаты, максимально насыщенные молекулами Е-30; в) при значениях C выше 20% имеются свободные молекулы полимера и смешанные агрегаты, полидисперсные по содержанию Е-30.

Данные, приведенные на рис. 2, дают возможность судить о компактности смешанных агрегатов. Как видно из рисунка, на кривых ρ (плотность раствора)- C имеются экстремумы, совпадающие по месту расположения на оси абсцисс с изломом на кривых $[\eta]$ - C . В случае ПВП экстремум является максимумом, а в случае ПВС — минимумом. На основании данных рис. 1 и 2 можно полагать, что полимер с регулярной конформа-

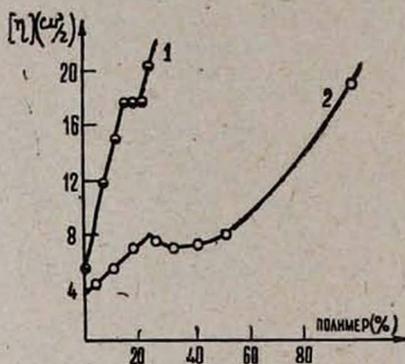


Рис. 1.

Рис. 1. Кривые изменения характеристической вязкости раствора с концентрацией полимера в смеси Е-30+полимер (1—*N*-поливинилпирролидон, 2—поливиниловый спирт) при 22°C.

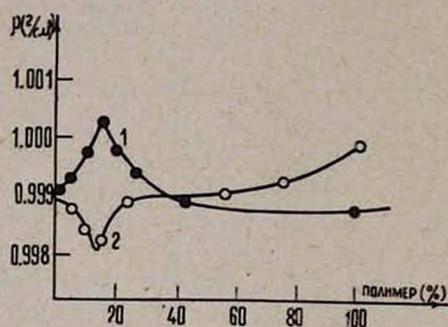


Рис. 2.

Рис. 2. Кривые изменения растворов с концентрацией полимера в смеси Е-30+полимер (1—*N*-поливинилпирролидон, 2—поливиниловый спирт); $[E-30] + \text{полимер} = 1$ вес %, $t = 22^\circ\text{C}$.

цией макромолекул (ПВП) приводит к компактизации, а с глобулярной конформацией (ПВС) — декомпактизации смешанных агрегатов.

Рентгенограммы, необходимые для выяснения места локализации ПВП и ПВС в смешанных агрегатах, были получены для образцов состава $C = 18\%$, соответствующего месторасположению экстремума кривых ρ - C . Концентрация воды в системе (10%) соответствует ламеллярной «гель»-структуре системы дифиль+вода. На рис. 3 приведены рентгенограммы образцов: в отсутствии полимера (а), в присутствии ПВП (б) и ПВС (в). Межплоскостное расстояние $\sim 27,5 \text{ \AA}$, получаемое из рефлекса формы однородной окружности, наблюдаемого при малых углах рассеяния, соответствует толщине плоских ламелл, состоящих из молекул Е-30, вместе с толщиной межламеллярной водной прослойки. Помимо указанного рефлекса на рентгенограммах имеются также гало, обусловленное на-

личием в системе участков с неориентированными молекулами Е-30, и рефлексы формы однородной окружности, которым соответствуют межплоскостные расстояния 4,74; 3,98; 2,83 и 2,00 Å, свидетельствующие о том, что в образце имеются хаотически расположенные домены, состоящие из ламелл, в которых молекулы Е-30 расположены упорядоченно.

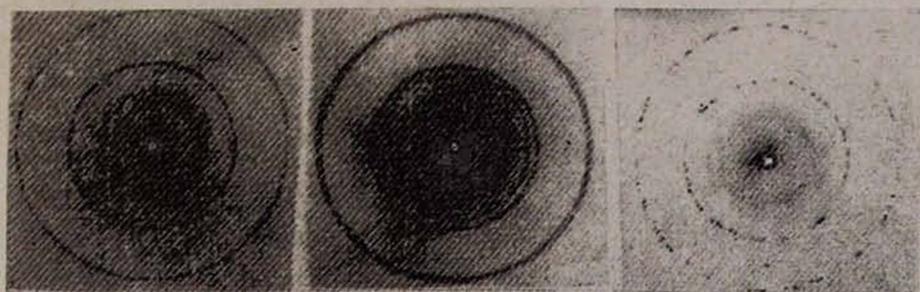


Рис. 3. Рентгенограммы образцов, содержащих: а) Е-30 и воду; б) Е-30 + ПВП + воду; в) Е-30 + ПВС + воду; концентрация воды 10 вес %, $t = 22^{\circ}\text{C}$.

Из сравнения рентгенограмм, полученных для образцов в присутствии ПВС и ПВП, с рентгенограммой без полимера следует, что а) наличие полимеров в смешанных агрегатах существенно не влияет на рефлекс ламеллы, б) на рентгенограммах отсутствуют рефлексы, присущие кристаллам полимеров, в) в присутствии ПВС происходит укрупнение (рефлексы формы сплошных окружностей переходят в рефлексы со штрихами) до размеров $\sim 10^{-3}$ см, а в присутствии ПВП — уменьшение размеров доменов, г) на рентгенограммах сохраняются все рефлексы, присущие системе Е-30+вода.

Данные, полученные из рентгенограмм, дают основание полагать, что в смешанных агрегатах, состоящих из молекул Е-30+ПВП и ПВС, реализуется мозаичная структура, т. е. смешанные агрегаты состоят из молекул Е-30, прикрепленных друг к другу молекулами ПВП и ПВС, погруженными в гидрофобную часть агрегата. При этом факт укрупнения доменов в присутствии ПВС свидетельствует о наличии растворенных в воде молекул ПВС, локализованных в разных ламеллах, и обусловлен существованием взаимодействия между ними. Уменьшение размеров доменов в присутствии ПВП свидетельствует о том, что молекулы ПВП полностью погружены в гидрофобную часть агрегата. Мозаичность структуры смешанных агрегатов хорошо согласуется с имеющимися представлениями о локализации гидрофобных белков в клеточных мембранах [4].

1. L. M. Klotz, V. H. Stryher. J. Amer. Chem. Soc., 82, 19 (1960).
2. M. M. Zurik. J. Appl. Polymer Sci., 9, 2393 (1965).
3. А. А. Шагинян, Л. Н. Ханамирян, О. М. Айвазян. ДАН АрмССР, 43, 113 (1976).
4. J. Lenard, S. J. Singer. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 56, 1223 (1966).
S. J. Singer, G. N. Nicolson. Science, 175, 16 (1972).

ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹԵՐԻՑ ԵՎ ԶՐՈՒՄ ԼՈՒՄՎՈՂ
ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻՑ ԿԱԶՄՎԱԾ ԱԳՐԵԳԱՏՆԵՐԻ ՌԵՆՏԳԵՆԱԳՐԱՑԻԿԱԿԱՆ
ԵՎ ՌԵՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Ա. ՇԱՀԻՅԱՆ, Մ. Խ. ՄԻՆԱՍԻԱՆՑ, Ա. Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ,
Լ. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՅԱՆ

Ռենտգենագրաֆիկ անալիզի և պիկնոմետրիկ մեթոդներով ուսումնասիրված է ամֆիֆիլ պոլիմերային հեղուկ բյուրեղը (ԱՊՀՐ), որը կազմված է մակերևութաակտիվ նյութից՝ պենտադեցիլսուլֆոնատ-նատրիումից- $C_{15}H_{31}SO_3Na$ և ջրում լուծելի պոլիմերներից՝ պոլիվինիլպիրոլիդոնից և պոլիվինիլսպիրտից: Հաստատված է, որ պոլիմերը կարելի է մտցնել լիոտրոպ հեղուկ բյուրեղի կառուցվածքի մեջ, որի ժամանակ ԱՊՀՐ-ի լամելի հաստությունն ու խտությունը կրիտիկ են կախված պոլիմերի տեսակից և կոնցենտրացիայից:

ROENTGENOGRAPHIC AND RHEOLOGICAL INVESTIGATION
OF MIXED AGREGATES COMPOSED OF SURFACE-ACTIVE
AND WATER-SOLUBLE POLYMERS

A. A. SHAHINIAN, M. Kh. MINASIAN, A. Gh. SARKISIAN,
L. A. KHANAMIRIAN

The amphiphyl polymer liquid crystals (APLC) consisting of sodium pentadecyl sulphate $C_{15}H_{31}SO_3Na$ and water soluble polymers—polyvinyl pyrrolidone and polyvinyl alcohol—were investigated by means of the method of X-ray structural analysis and pycnometry. It has been established that the polymer can be inserted into the structure of lyotropic liquid crystal, the density and thickness of APLC lamellae in lamellar phase being dependent on the concentration and the type of the polymer.