

а затем и адгезия тромбоцитов. Поэтому при дальнейшей разработке методов тестирования *in vitro* необходимо учитывать более тонкие эффекты, а именно изменение конформации адсорбированного белка и различие в морфологии адгезированных тромбоцитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смуррова Е. В., Доброда Н. Б., В сб. Химия и технология высокомолекулярных соединений (итоги науки и техники), т. 10, 1976, стр. 30.
2. The Behavior of Blood and Its Components as Interfaces, ed. by L. Vroman, E. F. Leonard, N. Y., 1977.
3. Доброда Н. Б., Вестник Академии медицинских наук СССР, 1978, № 11, 53.
4. Севастьянов В. И., Дубович Т. И., Беломестная З. М., В сб. научных трудов НИИ Трансплантологии и искусственных органов МЗ СССР, 1979, стр. 140.
5. Recommended methods, Blood, 50, 1137, 1977.

Научно-исследовательский институт
трансплантологии и искусственных
органов

Поступила в редакцию
14.III.1980

ON THE PRELIMINARY EVALUATION OF THROMBORESISTENCE OF POLYMER MATERIALS

*Sevast'yanov V. I., Belomestnaya Z. M., Dubovitch T. I.,
Petrov M. V.*

Summary

The experimental analysis of three express-methods (determination of the blood coagulation time, of the amount of adsorbed thrombocytes and of albuminization degree) for preliminary selection *in vitro* of thromboresistant polymer materials has been performed. The limited possibility of using the blood coagulation method is shown.

УДК 541.64 : 536.58

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ ПО МУТНОСТИ СИСТЕМЫ

*Новлева М. М., Смирнова В. Н., Ханин З. С.,
Волохина А. В., Панков С. П.*

Определение мутности в системах поли-*n*-фенилентерефталамид (ПФТА) — серная кислота использовано для характеристики температуры плавления кристаллосольватов ПФТА · *n*H₂SO₄. Прослежены зависимости температуры плавления кристаллосольвата от характеристической вязкости ПФТА и концентрации полимера в системе ПФТА — серная кислота. Эти результаты сопоставлены с данными метода ДТА и показана удовлетворительная корреляция двух методов. Основываясь на характере зависимости температуры плавления кристаллосольвата ПФТА · *n*H₂SO₄ от концентрации полимера в системе ПФТА — серная кислота, высказано предположение об образовании двух несколько отличающихся по составу кристаллосольватов. Выявленна также зависимость температур плавления кристаллосольваторов от концентрации серной кислоты в интервале 98—100,5%.

Согласно сообщениям различных исследователей, ароматические полиамиды способны образовывать с растворителями кристаллосольваты. Такая способность, сравнительно редко наблюдавшаяся ранее для полимерных систем, обнаружена у поли-*m*-

фениленизофталамида [1], поли-*n*-дифениленсульфонтерефталамида [2], поли-*n*-бензамида [3, 4], поли-*n*-фенилентерефталамида [5–7]. Полимерные кристаллосольваты, представляющие теоретический и непосредственно практический интерес, почти не изучены. Изучение этих объектов, содержащих большие количества растворителя, нередко вызывает значительные методические трудности, поэтому круг методов, применяемых для исследования кристаллосольватов, весьма ограничен. В связи с этим изыскание методических подходов, позволяющих быстрым и простым способом получать основные характеристики кристаллосольватов, является актуальным.

Настоящая работа посвящена результатам использования метода мутности для определения одной из характеристик кристаллосольватов – их температуры плавления.

Исследовали концентрированные растворы поли-*n*-фенилентерефталамида (**ПФТА**) в концентрированной серной кислоте. При обычной (комнатной) температуре растворы ПФТА с характеристической вязкостью выше 4 дл/г при концентрации 14–20% в серной кислоте представляют собой затвердевшие системы, обладающие двулучепреломлением и светящиеся в поле оптического микроскопа при скрещенных поляризаторах. По фазовому состоянию такие системы являются смесью двух фаз – жидкокристаллической и кристаллосольватной [8, 9]. При нагревании твердая анизотропная система превращается вследствие плавления кристаллосольватов в жидкую, сохраняя двулучепреломление. Превращение кристаллосольват – жидкий кристалл является обратимым процессом. При переходе кристаллосольват в жидкый кристалл наблюдается визуально некоторое уменьшение мутности системы. Количественные данные о мутности растворов получали аналогично [10] на приборе ФЭК-56 с приогреваемыми кюветами при $\lambda=560$ нм, при которой поглощение света изучаемой системой не имеет места.

При исследовании изменения мутности при нагревании затвердевших растворов ПФТА в серной кислоте, т. е. при переходе кристаллосольват – жидкокристаллический раствор, происходящем вследствие полимерной природы системы в некотором температурном интервале, было обращено внимание на то, что зависимость интегральной мутности от температуры имеет отчетливую точку перегиба (рис. 1). Исходя из соображения, что уменьшение мутности должно быть связано главным образом с плавлением кристаллосольватов, резонно рассматривать точку перегиба как отвечающую температуре окончания плавления кристаллосольватов. С целью проверки этого предположения для нескольких 18%-ных растворов ПФТА различной характеристической вязкости в 99,3%-ной серной кислоте были получены температурные зависимости интегральной мутности и на этих кривых определены точки перегиба, т. е. предполагаемые температуры плавления кристаллосольватов. Эти данные приведены в таблице. Здесь же представлены температуры плавления, определенные ранее методом ДТА для аналогичных образцов [8].

Сравнение температур плавления кристаллосольвата ПФТА·*n*H₂SO₄, определенных двумя методами, показывает, что результаты удовлетворительно коррелируют, за исключением наиболее низкомолекулярного из исследованных образцов, когда содержание кристаллосольватной фазы также наиболее низкое. Рассматривая эти дан-

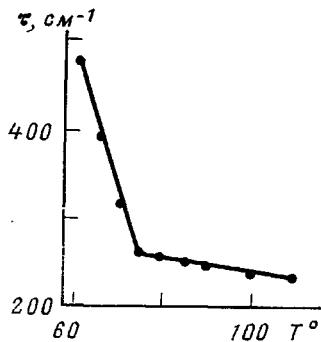


Рис. 1. Температурная зависимость интегральной мутности 18%-ного раствора ПФТА в 99,3%-ной серной кислоте

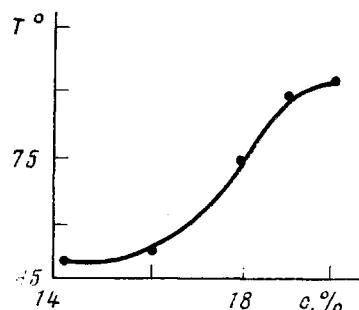


Рис. 2. Концентрационная зависимость температуры плавления затвердевших растворов ПФТА с $[\eta]=7$ дл/г

ные, необходимо заметить, что изменение температуры плавления кристаллосольвата с характеристической вязкостью может быть обусловлено различиями в кинетике кристаллизации и совершенстве возникающих кристаллосольватов. Это предположение было высказано ранее [8] и в настоящее время проверяется. Здесь же следует подчеркнуть лишь то, что имеет место отчетливая корреляция данных двух методов

определения температур плавления, и поэтому изучение мутности может быть использовано для достаточно быстрого и корректного определения температуры окончания плавления кристаллосольватов ПФТА в области средних и высоких ММ.

**Изменение температуры плавления кристаллосольвата
ПФТА· $n\text{H}_2\text{SO}_4$ в зависимости от $[\eta]$**

Образец, №	$[\eta]$ ПФТА в 96%-ной H_2SO_4 , дл/г	$T^\circ_{\text{пл}}$ по измене- нию мутности	$T^\circ_{\text{пл}}$ по ДТА
1	4,8	72	60
2	7,0	75	74
3	8,5	77	76
4	9,4	81	79

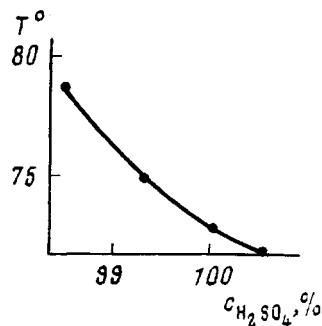
В соответствии с этим выводом способ определения $T_{\text{пл}}$ по мутности был применен для растворов ПФТА с $[\eta]=7$ дл/г при изменяющемся содержании полимера от 14 до 20%. Результаты приведены на рис. 2. Характер зависимости подобен ранее полученным методом ДТА концентрационным зависимостям для образцов с $[\eta]=6$ и 9,4 дл/г [8]. Причины концентрационной зависимости $T_{\text{пл}}$, связанные с изменением соотношения существующих в равновесии двух фаз — жидкокристаллической и кристаллосольватной, рассмотрены в основных чертах в работе [8]. Здесь необходимо подробнее остановиться на своеобразии концентрационной зависимости температур плавления.

Согласно рис. 2, температуры плавления практически не зависят от концентрации в области 19–20% (на что обращалось внимание в работе [8]) и в пределах 14–15%. В то же время температуры плавления существенно изменяются в интервале концентраций 15–19%. Такой характер зависимости дает основание предполагать, что растворы с концентрациями 14 и 20% соответствуют составам двух кристаллосольватов. В одном из них к фенильному кольцу с амидной группой ПФТА присоединяется 7 молекул серной кислоты, в другом 5 молекул серной кислоты.

Справедливость предположения о двух типах кристаллосольватов в системе ПФТА — серная кислота подтверждается и ранее полученными относительно состава кристаллосольвата ПФТА· $n\text{H}_2\text{SO}_4$ при весовом определении, когда был констатирован кристаллосольват с содержанием полимера порядка 14%, и данными ДТА [8], указывающими на образование кристаллосольвата из 20% ПФТА и 80% серной кислоты.

Помимо выяснения зависимости $T_{\text{пл}}$ кристаллосольвата ПФТА· $n\text{H}_2\text{SO}_4$ от характеристической вязкости и концентрации раствора изучено влияние концентрации серной кислоты, использованной в качестве растворителя, на температуру плавления, регистрируемую по изменению мутности (рис. 3). На рис. 3 видно заметное

Рис. 3. Зависимость температуры плавления 18%-ного раствора ПФТА ($[\eta]=7$) от концентрации серной кислоты



снижение $T_{\text{пл}}$ кристаллосольвата при увеличении концентрации серной кислоты. Такой характер влияния концентрации серной кислоты на температуру плавления кристаллосольвата, очевидно, следует связывать с изменением растворяющей способности серной кислоты. Чем выше концентрация серной кислоты в интервале 96–100,5%, тем сильнее она взаимодействует с полимером, вызывая, как показано в работах [11, 12], возрастание характеристической вязкости. В соответствии с этим понижение температуры плавления кристаллосольвата ПФТА· $n\text{H}_2\text{SO}_4$ оказывается в прямой зависимости от концентрации серной кислоты, использованной в качестве растворителя и входящей как в состав кристаллосольвата, так и в сосуществующую с ним жидкокристаллическую фазу. Жидкокристаллическая фаза способна в зависимости от концентрации содержащейся в ней серной кислоты понижать в различной степени температуру плавления кристаллосольвата. Здесь следует заметить, что плавление кристаллосольвата может происходить не только инконгруэнтно, но и конгру-

ентно. Этот вопрос для кристаллосольватов ПФТА пока остается невыясненным.

Другими словами, влияние серной кислоты, имеющей различную концентрацию, на температуру плавления кристаллосольвата резонно рассматривать подобно влиянию растворителей, отличающихся по природе, на температуру плавления кристаллических полимеров.

Совокупность данных, полученных по изменению мутности относительно температур плавления кристаллосольватов ПФТА- $n\text{H}_2\text{SO}_4$, и корреляция их с данными ДТА позволяют считать, что метод мутности может успешно применяться для определения температур плавления кристаллосольватов ПФТА и других полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Толкачев Ю. А., Фиалковский О. П., Краснов Е. П. Кристаллосольваты поли-*n*-фениленизофталамида с амидными растворителями. — Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 563.
2. Прозорова Г. Е., Дуброва А. К., Калашник А. Т., Милькова Л. П., Щетинин А. М., Иовлева М. М., Папков С. П. О растворимости полисульфонамида. — Химич. волокна, 1976, № 5, с. 38.
3. Папков С. П., Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Андреева И. Н., Калмыкова В. Д., Волохина А. В. Структурообразование в системе поли-*n*-бензамид — серная кислота. — Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 658.
4. Платонов В. А. Исследование жидкокристаллического состояния концентрированных растворов поли-*n*-бензамида и поли-*n*-фенилентерефталамида. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. химич. наук. М.: НПО «Химволокно», 1978, с. 27.
5. Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Платонов В. А., Милькова Л. П., Ханин З. С., Волохина А. В., Папков С. П. О сферолитах поли-*n*-фенилентерефталамида. — Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 351.
6. Takahashi T., Suzuki S., Tsujimoto I. Crystallized during the polymerization. — Kobunshi Ronbunshu, 1977, v. 34, p. 29.
7. Takahashi T., Iwamoto H., Inoue K., Tsujimoto I. Quiescent and Strain — Induced Crystallisation of Poly-(*p*-Phenylene Terephthalamide) from Sulfuric acid Solution. — J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, p. 115.
8. Андреева И. Н., Ханин З. С., Романко О. И., Калашник А. Т., Иовлева М. М., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Исследование кристаллосольватов поли-*n*-фенилентерефталамида. — Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 89.
9. Папков С. П. Диаграмма состояния системы поли-*n*-бензамид — серная кислота. — Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 10, с. 787.
10. Смирнова В. Н., Ханин З. С., Иовлева М. М., Волохина А. В., Прозорова Г. Е., Потемкина З. И., Папков С. П. О гетерогенности концентрированных растворов поли-*n*-фенилентерефталамида. — Химич. волокна, 1980, № 4, с. 28.
11. Соколова Т. С., Ефимова С. Г., Волохина А. В., Папков С. П., Кудрявцев Г. И. Исследование растворов поли-*n*-фенилентерефталамида в концентрированной серной кислоте. — Химич. волокна, 1974, № 1, с. 26.
12. Baird D. G., Smith J. K. Dilute solution properties of poly(1,4-phenyleneterephthalamide) in sulfuric acid. — J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 1, p. 61.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
14.IV.1980

ON THE DETERMINATION OF MELTING POINTS OF POLYMER
CRYSTALLOSOLVATES BY MEASURING THE TURBIDITY
OF THE SYSTEM

*Iovleva M. M., Smirnova V. N., Khanin Z. S.,
Volokhina A. V., Papkov S. P.*

Summary

The determination of turbidity in systems: poly-p-phenylene terephthalamide (PPTA) — sulfuric acid has been used for the characterization of the melting point of crystallosolvate $\text{PPTA}\cdot n\text{H}_2\text{SO}_4$. The dependences of the melting temperature on intrinsic viscosity of PPTA and polymer concentration in the system: PPTA — sulfuric acid were studied. These results were compared with DTA data, and the satisfactory correlation of two methods was shown. Basing on the type of the dependence of melting temperature of $\text{PPTA}\cdot n\text{H}_2\text{SO}_4$ on the concentration of a polymer the formation of two crystallosolvates with slightly different composition was proposed. The dependence of melting points of crystallosolvates on the H_2SO_4 concentration in the 98-100.5% range was also found.
