

например, в пленках ПС, полученных из хлористого метиlena, $K=12$, а из циклогексана еще больше, и из-за низкой интенсивности флуоресценции эксимерной полосы не может быть измерено. Более низкое экспериментальное значение можно объяснить тем, что переход к трехмерной миг-

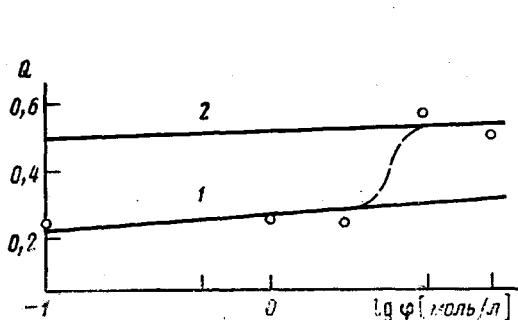


Рис. 3

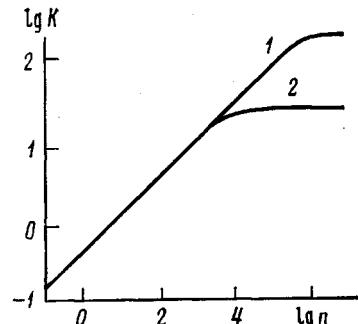


Рис. 4

Рис. 3. Влияние концентрации φ ПС на тип миграции. Показаны рассчитанные значения Q для внутри- (1) и межмолекулярной (2) миграции. Точки – экспериментальные значения

Рис. 4. Влияние типа миграции на захват возбуждения в поли-(2,4-диметилстироле) (1) и ПС (2)

рации происходит не полностью. Интересно отметить, что структура полимерной пленки, полученной из разных растворителей, сказывается на миграции возбуждения, но не изменяет концентрацию эксимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Битеман В. Б., Гундер О. А., Петрова И. Б., Сенчишин В. Г. Ж. прикл. спектроскопии, 1980, т. 33, № 4, с. 724.
2. Heisel F., Laustriat G. J. chim. phys. et phis.-chim. biol., 1969, № 11–12, p. 1881.
3. Takaguki N., Satoshi I., Susumi I., Kumihara K. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1980, v. 1, № 7, p. 437.
4. Rosenstok H. B. J. Chem. Phys., 1978, v. 48, № 1, p. 437.
5. Rosenstok H. B. J. Soc. Ind. Appl. Math., 1961, v. 9, № 2, p. 169.
6. Powell R. C. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 4, p. 1872.

Научно-производственное объединение
«Монокристалл—реактив»

Поступила в редакцию
18.IX.1982

УДК 541.64:668.317

О СТРОЕНИИ АДСОРБИОННОГО СЛОЯ ЖЕЛАТИНЫ НА СТЕКЛЕ

Малиновская Л. М., Горюнов Ю. В., Измайлова В. Н.,
Сумм Б. Д.

Строение и свойства адсорбционных слоев биополимеров на поверхности твердых тел играют значительную роль во многих природных и технических процессах, например в производстве кино- и фотоматериалов.

К числу важных характеристик адсорбционных белковых слоев следует отнести их поверхностные свойства. Особый интерес представляет оцен-

ка соотношения между числами полярных (гидрофильных) и неполярных (гидрофобных) групп на поверхности слоя белка, адсорбированного на твердых телах различной природы.

Возможность этой оценки следует из теории смачивания гетерогенных поверхностей. Краевой угол смачивания поверхности, содержащей участки двух типов 1 и 2, определяется уравнением [1]

$$\cos \theta = x_1 \cos \theta_1 + x_2 \cos \theta_2, \quad (1)$$

где θ_1 и θ_2 – краевые углы одной и той же жидкости на однородных поверхностях 1 и 2, x_1 и x_2 – доли поверхности, занятые участками 1 и 2 [1]. В состав макромолекулы желатины входят различные по своему химическому составу полярные и неполярные группы. Поэтому при анализе смачиваемости адсорбционного слоя белка его поверхность можно рассматривать в первом приближении как состоящую из участков только двух сортов – гидрофильных и гидрофобных. При этом допускается, что независимо от конкретной химической природы все полярные участки смачиваются одинаково; аналогичное допущение применимо и к гидрофобным участкам. Тогда при известных реперных точках (краевых углах θ_1 и θ_2 на гидрофильных и гидрофобных поверхностях) и экспериментально найденном краевом угле θ можно из уравнения (1) найти доли площадей полярных x и неполярных 1– x участков на поверхности полярного или неполярного адсорбента при наличии адсорбционного слоя белка (желатины). В свою очередь на основе этого соотношения удается, как показано ниже, сделать определенные заключения о структуре адсорбционного слоя белка на твердой поверхности, а именно о степени заполнения адсорбционного слоя и о расположении макромолекул.

В качестве объекта исследования была выбрана желатина, поскольку поведение ее макромолекул в объеме и на подвижных границах раздела фаз изучено весьма детально [2, 3].

В опытах использовали препарат желатины марки «Фото» Казанского завода, который дополнительные очищали по методу Леба [4] ($M=74\,000$). У растворов очищенной желатины pH 4,8–5,0, что соответствует изоэлектрической точке. Растворы желатины готовили стандартным методом на дистиллированной воде (концентрация в интервале $(2\text{--}14) \cdot 10^{-3}$ моль/л). Адсорбцию изучали при 5° (желатина в конформации коллагеноподобной спиралы) и при 40–50° (желатина в конформации клубка с характерным размером ~30 нм). Образцы (пластины предметного стекла) предварительно очищали кипячением в хромовой смеси с последующим промыванием дистиллированной водой и кипячением в воде; другой способ очистки – прокаливание в пламени газовой горелки. Подготовленные пластиинки помещали горизонтально в водный раствор белка и выдерживали в нем различное время – от 2 с до 20 мин. Далее их промывали в дистиллированной воде. Применили два способа: троекратное опускание в воду и промывание под струей воды. После этого пластины сушили на воздухе 1 сут. Контрольные образцы выдерживали в дистиллированной воде и далее обрабатывали аналогичным образом.

На двух-трех пластинах методом сидящей капли (по 10 капель на образце) определяли краевые углы натекания капель дистиллированной воды объемом 1 мм³, наносившихся микрощипцем. Краевые углы измеряли с помощью горизонтального микроскопа. Среднеквадратичная ошибка $\Delta\theta=\pm 2^\circ$. Во время измерений пластины находились в закрытой камере.

Полученные результаты показывают (рис. 1), что уже при минимальной продолжительности процесса (2 с) достигается постоянная для данных условий смачиваемость стекла, модифицированного адсорбционным слоем желатины. Во всех случаях краевые углы на образцах, модифицированных желатиной, были больше, чем на контрольных пластинах, выдерживавшихся в дистиллированной воде ($\theta=25^\circ$). Увеличение краевого угла до 25° с $\theta=2\text{--}5^\circ$ на свежеочищенных пластинах стекла (пламенем горелки) указывает на адсорбцию примесей, содержащихся в дистиллированной воде.

При модификации поверхности стекла желатиной в конформации клубков (~40° С) существенную роль играет способ отмычки образцов после адсорбции белка. После промывания пластин в потоке воды $\theta=40^\circ$.

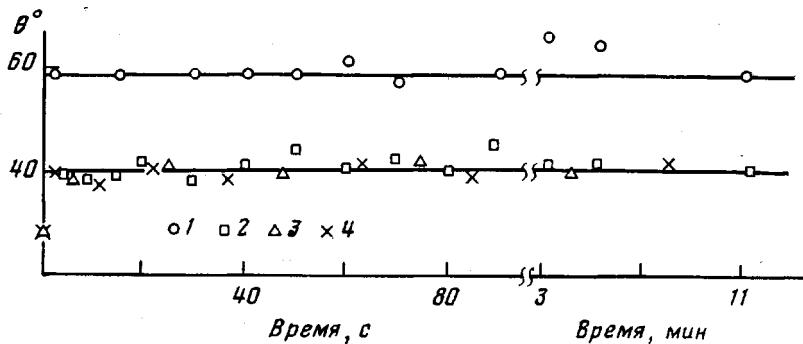


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания водой стекла, модифицированного желатиной ($\text{pH } 4.9$) при 40° (1–3) и 5° (4). Концентрация раствора желатины $1.43 \cdot 10^{-4}$ (1–3) и $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (4). Отмывание проводили статически (1, 2, 4) и под струей (3)

При промывании в неподвижной воде («статическое отмывание») краевые углы меняются от 40 до 60° . На основе большого числа измерений (на 80 пластинах) были построены соответствующие гистограммы, характеризующие распределение образцов по их смачиваемости (рис. 2). Гистограммы выявляют два пика (около 40 и 60°). Модифицирование стекла желатиной при 5° не зависит от способа отмывки ($\theta=40^{\circ}$).

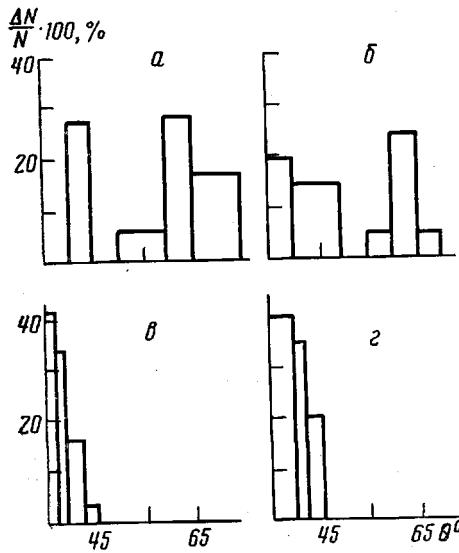
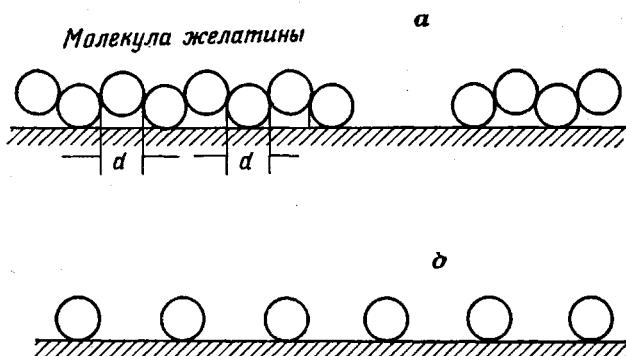


Рис. 2. Гистограммы распределения измерений краевых углов воды на стекле, модифицированном адсорбционным слоем желатины ($\text{pH } 4.9$) при 40° (a–c) и 5° (d) в течение 5 мин (a–c) и 46 ч (d). $\Delta N/N$ – отношение числа капель с краевым углом в интервале $\Delta\theta$ к общему числу измерений; a, b, c – статическое отмывание, d – отмывание под струей

слой удерживается взаимодействием между молекулами желатины; скорее всего это слабые гидрофобные взаимодействия. Следовательно, второй слой может быть удален при отмывке струей. Можно также допустить, что среднее расстояние между адсорбированными молекулами равно их диаметру. Тогда доля покрытия, соответствующая первому слою, состав-

С помощью уравнения (1) рассчитаем доли x и $(1-x)$ гидрофильных и гидрофобных участков на модифицированных желатиной стеклянных пластинах. Примем, что на полярных участках $\cos \theta \approx 1$, а на гидрофобных участках $\theta = 105-108^{\circ}$ (как на парафине). При $\theta = 40^{\circ}$ $x = 0.8$, $1-x = 0.2$; при $\theta = 60^{\circ}$ $x = 0.6$, $1-x = 0.4$. Таким образом, при $\theta = 60^{\circ}$ доля гидрофобной поверхности в 2 раза больше, чем при $\theta = 40^{\circ}$. Поскольку в макромолекуле желатины число боковых гидрофобных цепей примерно равно числу гидрофильных цепей [5], при $\theta = 40^{\circ}$ адсорбционный слой желатины покрывает 40% поверхности стекла, а при 60° доля покрытия возрастает до 80% .

Полученные результаты и оценки позволяют предположить, что при 40° (в конформации клубка) модифицирующий слой желатины является бислоем. В согласии с выводами Пчелина [5] о необратимом характере адсорбции желатины на стекле, в первом слое находятся хемосорбированные макромолекулы. Второй



ляет $(\pi d^2/4d^2) \cdot 0,5 \approx 0,4$, что совпадает с приведенной выше экспериментальной оценкой (40%). Бислой макромолекул желатины соответствует степени покрытия 80%, что также отвечает данным метода смачивания. Ниже представлена схема строения адсорбционных слоев желатины на стекле при 40 (a) и 5° (b); d – диаметр макромолекулы желатины.

Различия в свойствах адсорбционных слоев желатины, соответствующих разным конформациям макромолекул, можно объяснить следующим образом. Макромолекула в более жесткой конформации спирали при адсорбции на твердой подложке должна претерпевать меньшую дифференциацию сегментов на поверхности, чем в сравнительно гибкой конформации клубка. Поэтому возможность удерживания второго слоя макромолекулами первого хемосорбированного слоя уменьшается. В результате и при отмытке струей воды и в статических условиях второй слой смыывается. В обоих случаях краевой угол воды на модифицированном стекле один и тот же, а именно $\theta = 40^\circ$, что соответствует степени заполнения 40%.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод об информативности метода смачивания для определения строения адсорбционных слоев желатины на поверхности твердых тел.

ЛИТЕРАТУРА

- Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976, с. 65.
- Измайлова В. Н., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах. М.: Наука, 1974, с. 85.
- Вэйс А. Макромолекулярная химия желатина. М.: Пищевая промышленность, 1971, с. 132.
- Путылова И. Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1961, с. 286.
- Пчелин В. А. Поверхностные свойства белковых веществ. М.: Гизлэгпром, 1951, с. 99.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
29.IX.1982