14. *Lelah M. D., Lambrecht L. K., Young B. R., Cooper S. L.* J. Biomed. Mater. Res., 1983, v. 17, № 1, p. 1.
15. *Kochwa S., Litwak R. S., Rosenfield R. E., Leonard E. F.* Ann. N. Y. Acad. Sci., 1977, v. 283, № 1, p. 37.
16. *Lemm M., Unger V.* In: Advances in Biomaterials,/Ed. by Wiley J. N. Y., 1980, v. 1, p. 504.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3.VIII.1984

RATIO OF REVERSIBLE AND IRREVERSIBLE PROTEIN ADSORPTIONAL LAYERS ON THE SURFACE OF SEGMENTED POLYESTERURETHANE

Polishchuk A.Ya., Vladimirov L.V., Iordanskii A.L., Zaikov G.Ye., Fortunatov O.G., Trezvova A.V., Il'yakov Ye.V.

Summary

The adsorption of human serum albumin on the surface of polyesterurethane has been studied as a function of content of the soft segment in the polymer by ATR Fourier IR-spectroscopy. The conformational set of adsorbed protein macromolecules is shown to differ from the conformational set of dry and soluted forms of protein. The kinetics of desorption of the reversible layer of albumin from the surface has been studied. The physico-chemical parameters of the polymer – protein systems calculated with the aid of the diffusion-kinetic model permit to evaluate the thromboresistant properties of materials under study.

УДК 541(64+183.2):539.199

ОРИЕНТАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ПОЛИМЕРА С НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Саркисян В. А., Асратян М. Г., Мхитарян А. А., Катрджян К. Х., Дадиванян А. К.

Предложен метод определения фактора ориентационной упорядоченности и толщины ориентированного слоя на поверхности раздела полимера с другой фазой по исследованию радиальной зависимости двойного лучепреломления, возникающего на поверхности раздела полимера со сферическими или цилиндрическими частицами наполнителя.

В граничных слоях стеклообразных полимеров на плоской поверхности раздела с другими фазами возникает спонтанное двойное лучепреломление [1–6], величина которого пропорциональна оптической анизотропии макромолекулы. Толщина ориентированного слоя и степень ориентации макромолекул в нем определяются из исследования полимерных пленок различной толщины [6]. Ориентация полимера наблюдается также относительно поверхности наполнителя [7].

Не останавливаясь на механизме образования ориентированного слоя, рассмотренном в ряде работ [8–16], покажем, что толщину ориентированного слоя и степень ориентации макромолекул можно определить изучая зависимость спонтанного двойного лучепреломления (ДЛП) от расстояния между данной точкой и центром сферической или цилиндрической поверхности.

Разность двух главных показателей преломления Δn образца для лучей, поляризованных соответственно по осям ox и oy, связана с разностью средних поляризуемостей макромолекулы для тех же направлений ($\bar{a}_{xx}-\bar{a}_{yy}$) соотношением [17]

$$\Delta n = \frac{2\pi N}{n}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 (\bar{a}_{xx}-\bar{a}_{yy}),$$

где N – число молекул в единице объема, n – средний показатель преломления образца.

Для того чтобы найти поляризуемость макромолекулы в лабораторной системе координат xyz, выразим ее в системе $x_1y_1z_1$, связанной с цилиндрической или сферической поверхностью. Обозначим главные поляризуемости макромолекулы с аксиально симметричным эллипсоидом поляризуемости в собственной системе координат через α_1 и α_2. Тогда для компонент тензора поляризуемости в системе коор-

динат $x_1y_1z_1$ после усреднения по углам Эйлера (полярный угол θ и азимутальный угол φ) и считая распределение по φ равновероятным, можно получить

$$\bar{a}_{x_1x_1}=\bar{a}_{y_1y_1}=\frac{1}{2}(\alpha_1-\alpha_2)\overline{\sin^2\theta}+\alpha_2$$

$$\bar{a}_{z_1z_1}=(\alpha_1-\alpha_2)\overline{\cos^2\theta}+\alpha_2 \qquad (1)$$

$$\bar{a}_{x_1z_1}=\bar{a}_{z_1x_1}=\bar{a}_{y_1z_1}=\bar{a}_{z_1y_1}=\bar{a}_{x_1y_1}=\bar{a}_{y_1x_1}=0.$$

Поскольку эллипсоид поляризуемости аксиально симметричен, третий из углов Эйлера можно взять любым. Мы взяли его равным 0.

Поляризуемости в лабораторной системе координат в случае цилиндрической поверхности выражаются в виде

$$a_{xx}=(\alpha_1-\alpha_2)\left(\frac{1}{2}\overline{\sin^2\theta}\cos^2\beta+\overline{\cos^2\theta}\sin^2\beta\right)+\alpha_2$$

$$a_{yy}=\frac{1}{2}(\alpha_1-\alpha_2)\overline{\sin^2\theta}+\alpha_2$$

$$a_{zz}=(\alpha_1-\alpha_2)\left(\frac{1}{2}\overline{\sin^2\theta}\sin^2\beta+\overline{\cos^2\theta}\cos^2\beta\right)+\alpha_2,$$

где β – угол поворота системы $x_1y_1z_1$ вокруг оси y_1 до ее совпадения с системой xyz (ось y_1 направлена по y).

В случае сферической поверхности

$$a_{xx}=(\alpha_1-\alpha_2)\left(\frac{1}{2}\overline{\sin^2\theta}\cos^2\beta\cos^2\psi+\frac{1}{2}\overline{\sin^2\theta}\sin^2\psi+\overline{\cos^2\theta}\sin^2\beta\cos^2\psi\right)+\alpha_2$$

$$a_{yy}=(\alpha_1-\alpha_2)\left(\frac{1}{2}\overline{\sin^2\theta}\cos^2\beta\sin^2\psi+\frac{1}{2}\overline{\sin^2\theta}\cos^2\psi+\overline{\cos^2\theta}\sin^2\beta\sin^2\psi\right)+\alpha_2$$

$$a_{zz}=(\alpha_1-\alpha_2)\left(\frac{1}{2}\overline{\sin^2\theta}\sin^2\beta+\overline{\cos^2\theta}\cos^2\beta\right)+\alpha_2,$$

где β и ψ – углы Эйлера системы $x_1y_1z_1$ в системе xyz (полярный угол и азимут соответственно). Третий из углов Эйлера, как и в соотношениях (1), был принят равным 0.

Для выражения $(a_{xx}-a_{yy})$ получаем

$$a_{xx}-a_{yy}=(\alpha_1-\alpha_2)\sin^2\beta\frac{3\overline{\cos^2\theta}-1}{2}$$

в случае цилиндрической поверхности и

$$a_{xx}-a_{yy}=(\alpha_1-\alpha_2)\sin^2\beta\cos 2\chi\frac{3\overline{\cos^2\theta}-1}{2}$$

в случае сферической поверхности.

Для того чтобы найти ДЛП, создаваемое ориентированным слоем полимера, необходимо провести усреднение величины β в пределах $-\beta_0-\beta_0$ (рис. 1). Здесь r_0 – радиус кривизны внешней поверхности сферического или цилиндрического ориентированного слоя; r – расстояние исследуемого луча до центра поверхности; d – расстояние, проходимое лучом света в ориентированном слое.

В связи с тем что рассматривается ДЛП света, распространяющегося перпендикулярно поверхности пленки, на рисунке не выделены плоскостно-ориентированные слои на поверхности раздела с другими фазами, так как луч, распространяющийся перпендикулярно им, не подвергается в них ДЛП.

После усреднения по β величина $(\bar{a}_{xx}-\bar{a}_{yy})$ в случае сферической поверхности

$$(\bar{a}_{xx}-\bar{a}_{yy})=\frac{1}{2}(\alpha_1-\alpha_2)\cos 2\chi\left(\frac{3\overline{\cos^2\theta}-1}{2}\right)\left(1-\frac{\frac{r}{r_0}\sqrt{1-\left(\frac{r}{r_0}\right)^2}}{\arccos\frac{r}{r_0}}\right), \qquad (2)$$

а в случае цилиндрической поверхности в выражении (2) $\cos 2\chi=1$. Подставляя в соотношение (1) значение $(\bar{a}_{xx}-\bar{a}_{yy})$ из уравнения (2), в случае сферической поверх-

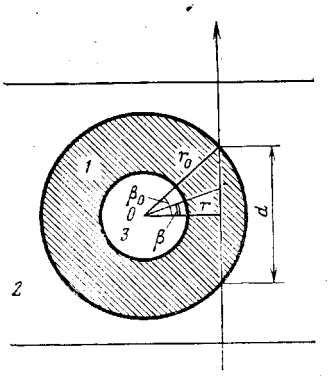

Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Модель ориентированного слоя полимера вокруг сферической или цилиндрической частицы наполнителя: *1* – ориентированный полимер, *2* – неориентированный полимер, *3* – наполнитель. Стрелка указывает направление луча света

Рис. 2. Микрофотография образца ПВБ с наполнителем в поляризованном свете (× 200)

ности получим для значения Δn

$$\Delta n = \frac{\pi N}{n}(\alpha_1-\alpha_2)\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2\left(\frac{3\overline{\cos^2\theta}-1}{2}\right)\cos 2\chi\left(1-\frac{\frac{r}{r_0}\sqrt{1-\left(\frac{r}{r_0}\right)^2}}{\arccos\frac{r}{r_0}}\right). \qquad (3)$$

Учитывая связь между ДЛП и обусловленной им разностью фаз δ

$$\Delta n = \frac{\lambda\delta}{2\pi d},$$

получим для значения разности фаз

$$\delta = \frac{4\pi^2 N}{n\lambda} S(\alpha_1-\alpha_2)\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \cos 2\chi r_0\sqrt{1-\rho^2}\left(1-\frac{\rho\sqrt{1-\rho^2}}{\arccos\rho}\right), \qquad (4)$$

где $S=\dfrac{3\overline{\cos^2\theta}-1}{2}$ – фактор ориентации, а $\rho=r/r_0$.

В выражениях (3) и (4) для цилиндрической поверхности $\cos 2\chi=1$.

Были исследованы системы ПС – кератин, ПС – графит, поливинилбутираль (**ПВБ**) – кератин, ПВБ – графит, диацетилцеллюлоза (**ДАЦ**) – кератин. Образцы были получены выпариванием на поверхности стекла растворов ПВБ и ПС в хлороформе и ДАЦ в ацетоне. Были исследованы образцы ПС, ПВБ и ДАЦ с $M=1{,}1\cdot10^5$, $1{,}2\cdot10^5$ и $8{,}7\cdot10^4$ соответственно.

Для снятия внутренних напряжений, возникающих на границе раздела полимера с другой фазой, образцы выдерживали при температуре стеклования (100° для ПС, 80° для ПВБ, 115° для ДАЦ) в течение 20 ч и далее охлаждали в течение 15 ч до комнатной температуры. Опыт показал, что после такой обработки напряжения снимались, при дальнейшем увеличении длительности нагревания или уменьшении скорости охлаждения образцов ДЛП не изменялось.

Исследования проводили на поляризационном микроскопе МИН-8 и микрокиносъемочной установке МКУ-1, модифицированных нами. Между поляризатором и анализатором был установлен на лимбе поворотный эллиптический компенсатор с максимальной разностью фаз $\delta_0=0{,}24$. Величину разности фаз определяли по соотношению

$$\delta=\delta_0 \sin 2\Delta\varphi.$$

где $\Delta\varphi$ – угол между азимутами компенсатора в отсутствии образца и при гашении двойного лучепреломления.

На рис. 2 представлен образец ПВБ в поляризованном свете, содержащий цилиндрическую частицу наполнителя, вокруг которой имеется слой ориентированного полимера, в результате чего происходит ДЛП света. В случае сферической частицы наполнителя наблюдается крестообразное просветление образца.

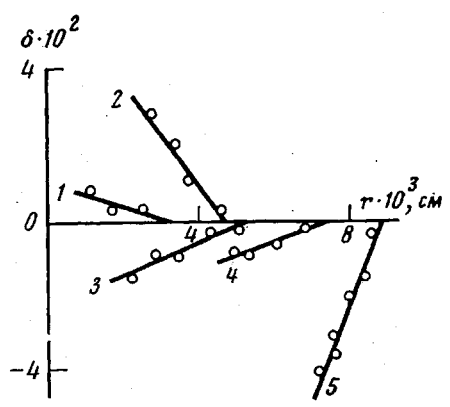

Рис. 3

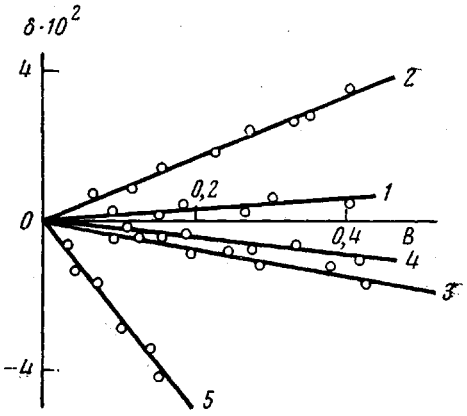

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость разности фаз δ от расстояния до центра сферической или цилиндрической поверхности для систем ПС – графит (*1*), ПС – кератин (*2*), ПВБ – графит (*3*), ПВБ – кератин (*4*), ДАЦ – кератин (*5*)

Рис. 4. Зависимость разности фаз δ от B для систем ПС – графит (*1*), ПС – кератин (*2*), ПВБ – графит (*3*), ПВБ – кератин (*4*), ДАЦ – кератин (*5*)

На рис. 3 приведены зависимости разности фаз δ от r для ряда исследованных систем. Как видно, с увеличением r величина δ убывает. Значение r, при котором δ=0, определяет толщину ориентированного слоя Δr.

Для определения фактора ориентации S построили зависимости разности фаз δ от величины $B = \sqrt{1-\rho^2}\left(1 - \frac{\rho\sqrt{1-\rho^2}}{\arccos\rho}\right)$, которые приведены на рис. 4. Эти зависимости представляют собой прямые, проходящие через начало координат. Наклон прямых, согласно соотношению (4), определяется $K = \frac{4\pi^2 N}{n\lambda} S(\alpha_1-\alpha_2)\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 r_0$.

Зная входящие в это выражение величины, можно определить значение фактора ориентации S. Значения толщины ориентированного слоя Δr и других величин, с помощью которых определяется фактор ориентации S, приведены в таблице. Там же приведены полученные значения S и $\overline{\cos^2\theta}$.

Эти полученные результаты находятся в хорошем согласии со значениями, полученными при исследовании полимерных пленок различной толщины [6]. В то же время по сравнению с указанным предложенный метод имеет два преимущества: можно измерить величины S и r_0 из исследования одного образца, и размеры исследуемого образца могут быть значительно меньше размеров при исследовании другим методом.

Толщина ориентированного слоя полимера и степень ориентации макромолекул относительно поверхности наполнителя

Система	$\Delta z\cdot10^3$, см	$r_0\cdot10^3$, см	K	$N\cdot10^{-18}$	$(\alpha_1-\alpha_2)\cdot10^{25}$, см³	S	$\overline{\cos^2\theta}$
ПС – графит	2,2	3,2	0,02	5,7	–100	–0,06	0,29
ПС – кератин	1,9	4,7	0,08	5,7	–100	–0,35	0,1
ДАЦ – кератин	1,8	8,8	0,25	7,2	270	–0,16	0,23
ПВБ – графит	2,5	5,3	0,03	5,2	60	–0,18	0,21
ПВБ – кератин	2,8	7,4	0,02	5,2	60	–0,09	0,27

ЛИТЕРАТУРА

1. *Matsuo M., Nomura S., Kowai H.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 10, p. 2057.
2. *Малинский Ю. М.* Успехи химии, 1970, т. 39, № 8, с. 1511.
3. *Sudduth R. D., Rogers C. E.* Polymer Letters, 1973, v. 11, № 10, p. 603.
4. *Drechsel P., Haard J. L., Long F. A.* J. Polymer Sci., 1953, v. 10, № 2, p. 241.
5. *Далецкий Г. Ф.* Докл. АН СССР, 1946, т. 54, № 4, с. 313; 1950, т. 74, № 4, с. 685.

6. *Черкасов А. Н., Витовская М. Г., Бушин С. В.* Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1628.
7. *Гуль В. Е., Туркова Н. Н., Голубева М. Г.* Докл. АН СССР, 1971, т. 199, № 1, с. 135.
8. *Каргин В. А., Штединг М. Н.* Журн. физ. химии, 1946, т. 20, № 7, с. 727.
9. *Козлов П. В., Коростылев Б. Н.* Журн. физ. химии, 1948, т. 22, № 3, с. 652.
10. *Козлов П. В., Зуева Р. В., Бажутина И. В.* Журн. физ. химии, 1951, т. 25, № 9, с. 928.
11. *Козлов П. В., Коростылев Б. Н.* Журн. физ. химии, 1957, т. 31, № 3, с. 653.
12. *Козлов П. В.* Физикохимия эфирцеллюлозных пленок. М.: Госкиноиздат, 1948, с. 479.
13. *Липатов Ю. С.* Физикохимия наполненных полимеров. Киев: Наук. думка, 1967.
14. *Липатов Ю. С.* В кн.: Синтез и модификация полимеров. М.: Наука, 1976, с. 175.
15. *Бирштейн Т. М., Скворцов А. М., Сарибан А. А.* Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2558.
16. *Скворцов А. М., Горбунов А. А., Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 816.
17. *Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.

Кироваканский педагогический институт

Поступила в редакцию 17.VIII.1984

ORIENTATION OF MACROMOLECULES ON INTERFACE OF POLYMER AND FILLERS

Sarkisyan V. A., Asratyan M. G., Mkhitaryan A. A., Katrdzhyan K. Kh., Dadivanyan A. K.

Summary

The method of determination of the factor of orientational ordering and of the thickness of the oriented layer on interface of a polymer with another phase is proposed based on the study of the radial dependence of birefringence appearing on interface of a polymer with spherical or cylinder filler particles.