

самого решения осуществляется студентами самостоятельно. Программированное обучение не противопоставляется классическим и другим инновационным методам, а включается в поисках лучшего варианта в различных формах обучения. Это способствует усвоению информации, развитию нового проблемного видения, освоению исследовательских процедур, развитию рефлексивного мышления, активизации всех составляющих процессов саморазвития личности студента.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИВИНИЛСУЛЬФИДА

Поляков А.Д., Колесников Г.И., Зайцев Г.И.
КемГСХИ, КузГТУ
Кемерово, Россия

Дивинилсульфид (ДВС) находит широкое применение в синтезе ионообменных смол. Его высокая реакционная способность обеспечивает получение сополимеров. Иониты и сорбенты, полученные на основе таких сополимеров, обладают хорошими емкостными и кинетическими показателями, высокой механической прочностью, и предназначены для селективного извлечения и разделения металлов, крупных органических молекул и объектов биологического происхождения [1]. В связи с этим изучение физических свойств ДВС и, в частности, межмолекуляр-

ного взаимодействия в самом мономере и в растворах с органическими жидкостями, является важной задачей.

В работе приводятся экспериментальные результаты определения молярной массы ДВС в процессе полимеризации по спектрам рассеянного света в растворе дивинилсульфид-бензол. Низкочастотная часть спектра рассеянного света представляет собой триплет, состоящий из несмещенной линии и двух компонент Манделштама-Бриллюэна (КМБ). Несмещенная линия в растворе возникает за счет рассеяния света на изобарических флуктуациях плотности и флуктуациях концентрации. КМБ вызваны рассеянием света на адиабатических флуктуациях плотности, распространяющихся в среде в виде дебаевских тепловых волн. [2]

Исследование КМБ позволяет по их смещению и ширине определить скорость и поглощение гиперзвуковых волн в области частот 3-7 ГГц, а по отношению интегральных интенсивностей несмещенной компоненты I_c и обеих КМБ в растворе $2 I_{мб}$ – вычислить молярную массу растворенного вещества. В самом деле, в растворе $I_c/2I_{мб}$ представляет собой отношение суммы интенсивностей света, рассеянного на изобарических флуктуациях плотности $I_{из}$ и флуктуациях концентрации $I_{кон}$ к интенсивности света, рассеянного на адиабатических флуктуациях плотности $I_{ад}$:

$$I_c / 2 I_{мб} = \frac{I_{из} + I_{кон}}{I_{ад}} \quad (1)$$

Как показывает термодинамический расчет [2]:

$$I_{ад} = G \left(\rho \frac{\delta \varepsilon}{\delta \rho} \right)_s^2 \beta_s \kappa T, \quad (2)$$

где G – параметр, не зависящий от среды и определяемый только условиями эксперимента; ρ – плотность; ε – диэлектрическая проницаемость; β_s – адиабатическая сжимаемость; κ – постоянная Больцмана; T – температура.

Интенсивность рассеянного света на изобарических флуктуациях плотности определяется соотношением:

$$I_{из} = G \left(\frac{1}{\sigma} \frac{\delta \varepsilon}{\delta T} \right)_\rho^2 \frac{\kappa T^2 \sigma^2}{C_p \rho} \quad (3)$$

Здесь σ – коэффициент объемного расширения; C_p – барическая теплоемкость. Концентрационное рассеяние описывается формулой:

$$I_{кон} = G \left(\frac{\delta \varepsilon}{\delta c} \right)_{\rho, T}^2 C \kappa T \left(\frac{\delta \rho}{\delta C} \right)^{-1}, \quad (4)$$

где C – объемная концентрация растворенного вещества; ρ – давление.

Для слабых растворов производная $\delta \rho / \delta c$ в выражении (4) легко находится из формулы Вант –

Гоффа $P = \frac{CN_a \kappa T}{\mu}$, μ – молярная масса, N_a – постоянная Авогадро. Тогда

$$I_{\text{кон}} = G \left(\frac{\delta \varepsilon}{\delta C} \right)_{\rho, \tau}^2 \frac{C \mu}{N_a}$$

Подставляя (2), (3) и (5) в формулу (1), найдем для идеальных растворов отношение интегральных интенсивностей компонент триплета:

$$\frac{I_c}{2I_{\text{мб}}} = L + B \frac{C \mu}{\beta_s RT \rho}$$

$$L = \frac{\frac{1}{\sigma} \left(\frac{\delta \varepsilon}{\delta \Gamma} \right)_P \frac{\sigma^2 T}{\rho C_P \beta_s}}{\left(\rho \frac{\delta \varepsilon}{\delta \rho} \right)_S} \quad B = \frac{\left(\frac{\delta \varepsilon}{\delta c} \right)_{\rho, T}^2}{\left(\rho \frac{\delta \varepsilon}{\delta \rho} \right)_S^2}$$

Величина L практически не зависит от концентрации, а значение B для многих растворов можно точно выразить полуэмпирической формулой, связывающей показатели преломления раствора n и его компонентов n_1 и n_2 [2]:

$$B = \left(\frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \right)^2 \left(\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} - \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \right)^2$$

Вместо адиабатической сжимаемости β_s в (6) можно ввести скорость гиперзвука из известного соотношения $v = (\rho \beta_s)^{-1/2}$.

С учетом этого, выражение (6) преобразуется к виду:

$$\frac{I_c}{2I_{\text{мб}}} = L + B \frac{C \mu v^2}{RT} \quad (8)$$

Скорость v экспериментально определяется из смещения Δv КМБ, угла рассеяния θ , показателя преломления среды и длины волны возбуждающего света λ по формуле:

$$V = C_0 \frac{\Delta v \lambda}{2n \sin \theta / 2}$$

(C_0 – скорость света)

Таким образом, исследование Мандельштам – бриллюэновского рассеяния света в слабых растворах позволяет определить отношение $I_c/2I_{\text{мб}}$ и найти скорость гиперзвука V.

Из выражения (8) следует, что если представить результаты эксперимента графически в координатах $I_c/2I_{\text{мб}}$ и C, то эта зависимость должна быть линейной. Тогда по наклону прямой, можно вычислить молярную массу растворенного вещества μ .

Для определения изменения молярной массы ДВС в процессе полимеризации были составлены 5 его растворов в бензоле с объемной концентрацией $C = (0,1 \div 1)\%$.

Спектры рассеянного света во всех растворах регистрировались на интерференционной установке [4] при температуре 25°С. Источником возбуждающего света служил гелий-неоновый лазер ЛГ-38, работающий на длине волны $\lambda=633\text{нм}$. Спектральным прибором являлся интерферометр Фабри – Перо с областью дисперсии $0,5 \text{ см}^{-1}$. Регистрация спектров в каждом растворе производилась с интервалом в 24 часа в течение 8 суток.

Интегральные интенсивности центральной компоненты и КМБ рассчитывались как произведение видимой ширины δv_c и $I_{\text{мб}}$ и высоты соответствующего пика интенсивности $I_{\text{мб}}^{(\text{max})}$, и тогда

$$\frac{I_c}{2I_{\text{мб}}} = \frac{I_c^{(\text{max})} \cdot \delta v_c}{2I_{\text{мб}}^{(\text{max})} \delta v_{\text{мб}}}$$

Чтобы определить численное значение скорости гиперзвука V и параметра B, входящих в формулу (8), необходимо знать показатели преломления раствора n и чистых компонентов n_1 и

n_2 на длине волны излучения лазера. Они измерялись с помощью рефрактометра ИРФ-23. При 25°С показатели преломления чистого ДВС $n_1=1.552$, а бензола $n_2=1.515$.

Отношение интегральных интенсивностей $I_c/2I_{m0}$ определялось с точностью до 5%, а значение V не хуже 1% погрешность концентрации раствора составляла $\approx 2\%$.

Температура при регистрации спектров поддерживалась с точностью $\pm 0,05\%$. Таким образом, молярная масса находилась с точностью $\approx 10\%$.

Строились графики зависимости $I_c/2I_{m0}$ от концентрации ДВС, для разной выдержки раствора. Во всех случаях эта зависимость была линейной. При увеличении времени выдержки на-

клон прямых возрастал, что означало, согласно формуле (8), увеличение коэффициента $VV^2\mu/(RT)$ при C . Наши результаты показали, что величина $V=3,9 \cdot 10^{-3}$ и за 8 суток осталась неизменной (с точностью в 3%). Скорость гиперзвука тоже не изменялась и составила 1507 м/с. Следовательно, увеличение угла наклона графиков означает, что растет, именно, молярная масса μ полимеризующегося ДВС. Ее численные значения, определенные из графиков и формулы (8) при разных временах выдержки приведены в таблице.

Таблица 1. Изменение молярной массы ДВС при полимеризации

t, ч	24	48	72	96	120	144	168	192
μ , кг/моль	0,34	1,5	2,5	3,3	4,3	6,07	7,2	10,4

Зависимость μ от t является не линейной и выражается эмпирической формулой $\mu \approx t^2$. Считая, что молярная масса мономера ДВС равна 86,15 г/моль, нетрудно определить, что в молекуле полидивинилсульфида через 8 суток содержится порядка 120 молекул мономера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах.- Л.: изд. ЛГУ, 1977.- 320с.
2. Колесников Г.И. //Труды ФИАН.- Т.118. 1980 – С. 58-108.
3. Трофимов Б.А., Амосова С.В. Дивинилсульфид и его производные – Н.: Наука, 1983.- 264с.
4. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света - М.: Наука, 1965.- 512с.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИММУНОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В МЕДИЦИНСКОМ ОБРАЗОВАНИИ

Сухарев А.Е., Ермолаева Т.Н., Беда Н.А.
Астраханское региональное общественное учреждение гуманитарных проблем «ГРАНТ»
Астрахань, Россия

Изучение роли белков и ферментов в организме человека в норме и при патологии возможно при их идентификации иммунохимическими методами в тканях и биологических жидкостях в таких модельных системах, как «мать-плод», «воспаление-ремиссия», «травма-регенерация», «организм-опухоль», «гемостаз-фибринолиз», культура клеток и др.

Работы в этом направлении нами проводились в последние десятилетия в соответствии с договорами о научно-практическом сотрудничестве с АГМА (Астрахань), РГМУ и МНИОИ им. П.А. Герцена (г. Москва).

Получены следующие результаты:

1) обнаружено свойство повышения термостабильности и изменения изоферментного состава межорганной тканевой эстеразы при раке легкого и других органов, что может быть следствием изменений в геноме клетки при малигнизации;

2) обнаружена паранеопластическая продукция плацентарной щелочной фосфатазы (ПЩФ) не только в опухолевой, но и в морфологически неизменной легочной ткани при бронхогенном раке, а также – в коже, что согласуется с концепцией системного воздействия опухоли на организм и феноменом паранеопластических синдромов;

3) обнаружена продукция ПЩФ эндотелием новообразующихся сосудов в эмбриогенезе и при малигнизации, а также – способность ПЩФ стимулировать ангиогенез и регенерацию трофических язв конечностей в клинике;

4) обнаружена способность у ПЩФ к интермолекулярному взаимодействию с салицилатами, АТФ, альбумином и другими макромолекулами *in vitro*, её вероятному участию, наряду с другими острофазовыми белками, в регуляции системы гемостаза;

5) обнаружена стимуляция продукции острофазовых белков и ПЩФ при раке легкого бактериальным липополисахаридом, что имеет патогенетическое и диагностическое значение;

6) обнаружены неизвестные ранее закономерности динамики продукции ПЩФ, лактоферрина и С-реактивного протеина в системе «мать-плод» в процессе беременности, родов и послеродового периода;

7) обнаружена неизвестная изоформа щелочной фосфатазы в смешанной слюне больных гепатобилиарной патологией и у беременных с гестозами;

8) обнаружены изменения антигенного спектра смешанной слюны при ряде заболеваний органов пищеварения и диабете, что перспективно в качестве неинвазивного скринингового теста;