

УДК 620.183:678.675

**О НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ
КАПРОНОВЫХ ВОЛОКОН ПОСЛЕ ИМПЛАНТАЦИИ**

***O. С. Воронкова, Т. Т. Даурова, М. В. Шаблыгин,
Л. П. Милькова, Н. М. Михайлов***

Для широкого и эффективного внедрения полимеров в качестве заменителей живой ткани при хирургических восстановительных операциях на различных органах и тканях должна быть решена проблема взаимосвязи синтетических полимеров с естественными (белками, нуклеиновыми кислотами и др.). Особенно остро эта проблема возникает при использовании быстро разрушающихся материалов, поскольку продукты их распада могут оказывать влияние на различные процессы, протекающие в живом организме, в частности на процессы регенерации тканей в области протеза [1].

В связи с этим большой интерес представляет изучение физико-химических свойств полиамидных материалов, так как они получили широкое признание в восстановительной хирургии и применяются до сих пор [2].

В статье представлены данные, полученные при изучении структуры имплантированных капроновых волокон методами ИК-спектроскопии, рентгенографии и светодиодной микроскопии.

Экспериментальная часть

Исследованы капроновые волокна, извлеченные из сетчатой ткани (А 22202), находившейся в подкожной клетчатке кролика от 17 до 240 дней. Для ИК-спектров поглощения применяли методику твердофазной иммерсии при запрессовке образцов в КBr. Рентгенографические исследования проводили методом порошка (CuK_{α} -излучение). Величину двойного лучепреломления по длине волокна измеряли компенсационным способом. Морфология волокон, процессы набухания и растворения в H_2SO_4 были изучены с помощью световой микроскопии по методике Бобета и Швертассека [3].

Полученный нами ИК-спектр исходного поликапроамида (ПКА) соответствует данным других авторов (рис. 1). Так, в области 6 мк наблюдается общее для всех типов амидов поглощение, обусловленное валентными колебаниями связи CO. В области 1550 см^{-1} имеет место поглощение, которое вызвано плоскостными деформационными колебаниями группы NH при изменениях угла CNH [4]. Как известно, в ИК-спектрах поглощения полиамидов хорошо проявляется водородная связь — NH...O — характеризуется полосами поглощения, расположеннымими в области частот 3000—3300 cm^{-1} .

Работами некоторых авторов было показано, что в ИК-спектрах полиамидов имеются отдельные полосы поглощения, обусловленные взаимодействием колебаний в аморфных или кристаллических частях полимера [4].

Так, для ПКА в области 700—1500 cm^{-1} имеется целый набор «структурно-чувствительных полос» поглощения. К их числу относятся полосы

поглощения с частотами $935, 965 \text{ см}^{-1}$, отвечающие колебаниям амидной группировки в кристаллической модификации, полоса поглощения 1200 см^{-1} , связанная с конформацией А амидной группировки (также определяющая α -кристаллическую модификацию); полоса поглощения 1175 , связанная с конформацией В («аморфные» — неупорядоченные области) [5]. Кроме описанных выше полос поглощения, в спектре ПКА наблюдаются полосы поглощения с частотами 2870 и 2940 см^{-1} , вызванные валентными колебаниями групп углерод — водород [4].

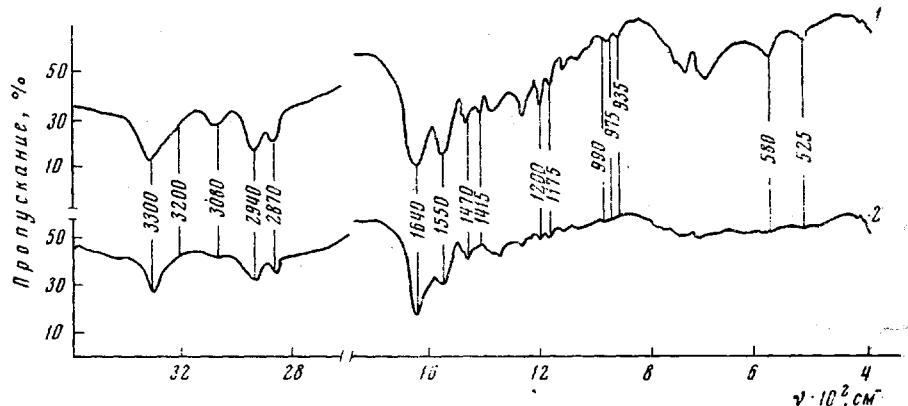


Рис. 1. ИК-спектры поглощения исходного (а) имплантированного (б) ПКА

При сопоставлении ИК-спектров исходных и имплантированных капроновых волокон (рис. 1) можно отметить существенное различие. Обращает на себя внимание факт практически полного исчезновения полос поглощения с частотами $525, 580, 935, 975, 1415 \text{ см}^{-1}$ и уменьшение полосы с частотой 1200 см^{-1} , а также усиление полос поглощения с частотами $1470, 990 \text{ см}^{-1}$.

Первая группа полос, уменьшающая интенсивность, обычно определяется взаимодействием колебаний в наиболее упорядоченных областях полимера и характеризуется перпендикулярным расположением Н-связей относительно оси макромолекул. Такое расположение, названное в литературе конформацией А, является необходимым условием для существования кристаллической модификации ПКА. Вторая группа полос обычно появляется в аморфных областях полимера или при его кристаллизации в γ -форму, при которой расположение водородных связей не перпендикулярно оси макромолекул. Обращает на себя внимание еще один интересный факт уменьшения относительной интенсивности полосы поглощения с частотой 1550 см^{-1} , которую обычно связывают с плоскостными деформационными колебаниями NH-связи, расположенной в плоскости амидной группировки

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{N}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

Выход из копланарности приводит к исчезновению данного колебания.

Таким образом, анализ полученных спектральных данных свидетельствует об уменьшении доли макромолекул с конформацией А в имплантированном ПКА, а также о выходе из копланарности связей амидной группировки.

На рис. 2, а приведена типичная текстуррентгенограмма капронового волокна с кристаллической упорядоченностью макромолекул. Так, наличие довольно четких рефлексов на меридиане свидетельствует об упорядоченности цепей вдоль оси текстуры; экваториальные рефлексы (степень их размытости невелика), незначительно вытянутые по дебаевским

кольцам, показывают, что в плоскости, перпендикулярной оси волокна, сечения цепей образуют правильную двумерную решетку [5] (рис. 2 и 3 см. вклейку к стр. 605).

Сравнение рентгенограмм исходного и имплантированного ПКА дает основание полагать, что в имплантированном на длительный срок капроновом волокне сохраняется трехмерная упорядоченность и ориентация макромолекул. На рентгенограмме имплантированного волокна остались без видимых изменений число интерференций, ширина рефлексов и степень их размытости.

Определения величины двойного лучепреломления волокон до и после имплантации показали, что средняя степень ориентации макромолекул в исследуемых образцах не меняется с увеличением сроков пребывания их в живом организме (табл. 1), что находится в соответствии с данными рентгенографического анализа.

Таблица 1

**Результаты определения двойного лучепреломления
капроновых волокон до и после имплантации**

Срок имплантации, сутки	Число опытов	Среднее двойное лучепреломление, \bar{x}	Среднее квадратическое отклонение, σ	Стандартная ошибка среднего σ/\sqrt{n}
До имплантации	30	0,0559	0,0067	0,0012
201	60	0,0562	0,0111	0,0014

Морфология волокон, процессы набухания и растворения в H_2SO_4 были изучены с помощью световой микроскопии. Наблюдения за промежуточными стадиями набухания и растворения показали, что имплантированные и исходные волокна ведут себя по-разному. Имплантированные волокна до набухания более неоднородны по диаметру по сравнению с контрольными, их поверхность часто покрыта трещинами. Отмечены случаи частичного вытекания внутренних слоев волокна через дефекты поверхностных слоев до исчезновения внутренней полости. Нередко поверхностные слои были растворены раньше внутренних, содержащих слабые места в виде пустот и микротрещин и растворяющихся поэтому, как правило, быстрее поверхностных.

Скорости растворения исходных и имплантированных волокон в 27%-ном водном растворе H_2SO_4 также различны. В табл. 2 представлены данные по скорости набухания и растворения внутренних и поверхностных слоев имплантированных волокон. Из табл. 2 видно, что с увеличением времени имплантации уменьшается время растворения как внутренних, так и поверхностных слоев имплантированных волокон. Поскольку

Таблица 2

**Различия в продолжительности растворения исходных и имплантированных
капроновых волокон в 27%-ной H_2SO_4**

Срок имплантации, сутки	Число опытов	Время, необходимое для появления полости, мин.			Продолжительность растворения слоев, мин.					
					внутренних			поверхностных		
		\bar{x}	σ	σ/\sqrt{n}	\bar{x}	σ	σ/\sqrt{n}	\bar{x}	σ	σ/\sqrt{n}
Исходные волокна	43	64,7	22,75	3,35	84,36	22,48	3,03	108,5	33,94	5,18
	40	43,8	17,05	3,79	54,3	20,63	4,58	62,6	30,35	8,65

в структуре волокна произошли изменения (что подтверждается данными ИК-спектроскопии), можно предположить, что уменьшение времени растворения имплантированных волокон по сравнению с исходными связано с увеличением скорости диффузии молекул серной кислоты.

Применяя методы световой микроскопии, мы неоднократно наблюдали наличие дефектов (поперечные трещины, отдельные фрагменты разных размеров и формы) и их постепенное разрастание по мере увеличения времени имплантации. В литературе есть сообщения о подобных наблюдениях. Однако некоторые авторы, рассматривая «осколки» волокна, остающиеся после его разрушения в живом организме, делают, на наш взгляд, ошибочный вывод «о ламеллярной» структуре капронового волокна в отличие от фибрillлярной [6].

Сопоставив полученные нами данные с данными по потере прочности имплантированных капроновых волокон [7], можно прийти к выводу о том, что развитие дефектов в объеме волокна также играет немаловажную роль в процессе его разрушения. Это вытекает из известных сведений о механизме разрушения статически и динамически утомленных волокон путем развития в них макродефектов.

Обсуждение результатов

Полученные результаты находятся в полном соответствии с установленным ранее явлением гидролиза ПКА в живом организме [1].

По-видимому, процесс гидролиза приводит к возникновению зародышевых трещин и дефектов в имплантированном капроновом волокне. Можно полагать, что любая разрушенная в результате гидролиза полiamидная связь является зародышевым дефектом в волокне, способным разрастаться в период имплантации за счет различных факторов (напряжения внутри надмолекулярных образований, проникновение тканевой жидкости, элементов соединительной ткани и т. п.). Это, в свою очередь, может вызвать изменение формы и размеров вторичных надмолекулярных образований. В результате этих явлений (увеличение дефектности, а также изменение формы и размеров надмолекулярных образований) возможно наблюдаемое увеличение скорости проникновения молекул серной кислоты в имплантированные волокна.

Как показали данные ИК-спектроскопии, реакция гидролиза может сопровождаться нарушением системы водородных связей между макромолекулами в зоне реакции, что способно привести как к ослаблению сил межмолекулярного взаимодействия, так и к заметным изменениям надмолекулярных структур.

Судя по результатам рентгенографического анализа, процесс гидролиза идет не во всем объеме волокна, а, возможно, на поверхностях кристаллических надмолекулярных образований, что подтверждается постоянством фазового состояния ПКА во время имплантации. По-видимому, этот факт, а именно, отсутствие изменений в трехмерной упорядоченности и ориентации макромолекул, способен объяснить сохранение волокнистого состояния и определенную прочность ПКА после длительного пребывания в живом организме.

Выводы

1. Исследована структура имплантированных капроновых волокон методами ИК-спектроскопии, рентгенографии и световой микроскопии.
2. На основании данных ИК-спектроскопии и учитывая неизменность фазового состояния поликапропамида во время имплантации, следует предположить, что изменения структуры происходят на поверхности кристаллических надмолекулярных образований.
3. Высказано предположение, что изменения в структуре поликапропамида обусловлены гидролизом амидной связи полимера.
4. Показано, что развитие дефектов в имплантированных волокнах может играть значительную роль при его биологическом разрушении.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. С. Воронкова, Т. Т. Даурова, Н. В. Михайлов, Т. А. Шарай, Высокомолек. соед., **Б12**, 472, 1970.
2. Н. З. Монахов, В. С. Костин, Материалы I Всесоюзного симпозиума по проблеме «Отдаленные результаты применения полимерных материалов в эндопротезировании», Москва, 1969, стр. 47.
3. K. Schwertassek, Faserforsch. und Textiltechn., **8**, 448, 1957.
4. Р. Збиден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, изд-во «Мир», 1966, стр. 7.
5. А. И. Китайгородский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **6**, 370, 1961.
6. K. Schwertassek, Faserforsch. und Textiltechn., **11**, 125, 1960.
7. I. H. Harrison, R. H. Adler, Surg., Ginecol. and Obstetr., **103**, 613, 1956.

CONCERNING SEVERAL STRUCTURAL CHANGES IN CAPRON FIBER AFTER IMPLANTATION

*O. S. Voronkova, T. T. Daurova, M. V. Shabluigin,
L. P. Mil'kova, N. V. Mikhailov*

Summary

The structure of capron fiber after implanting it under skin cellular tissue of a rabbit was studied by IR spectroscopy, rögen structure analysis and under a microscope. Numerous defects in the fiber were discovered which grew larger when the period of implantation was increased. A connection between changes in structure of the investigated fiber, the formation of defects in them and the hydrolysis of poly-caproamide during implantation in a living organism is suggested.