

С целью получения анионообменных смол сополимеры ВБХ с ДВБ и *m*-ДИПБ подвергали процессу аминирования триметиламином, пиридином, диметилмоноэтаноламином и триэтиламином. Наиболее быстро протекает процесс аминирования при использовании в качестве аминирующего агента диметилмоноэтаноламина, триметиламина и пиридина (рисунок). Полученные аниониты обладают достаточно высокой обменной емкостью (табл. 3).

Ташкентский политехнический
институт

Поступила в редакцию
10 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, Г. Бабаханов, М. Набиев, Узб. химич. ж. 1971, № 4, 61.
2. Т. Цурата, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 68.
3. Т. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
4. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
5. F. Canda u, R. Rempp, Makromolek. Chem., 122, 3002, 1969.

УДК 541.64:547.1'128

СТАРЕНИЕ СИЛИКОНОВОГО КАУЧУКА В ЖИВОМ ОРГАНИЗМЕ

Н. И. Острецова, А. Н. Неверов

Одним из требований, предъявляемых хирургами к полимерным материалам для постоянных протезов, является необходимость длительного сохранения материалами своих первоначальных свойств в живом организме. В настоящее известно, что силиконовые каучуки, издавна зарекомендовавшие себя как биологически инертные материалы и применяющиеся для изготовления постоянных протезов различных органов и тканей человека, в живом организме претерпевают некоторые изменения. Например, были отмечены незначительное уменьшение прочности и увеличение удлинения силиконовых пленок после имплантации [1], обесцвечивание, набухание, растрескивание силиконовых шариков при имплантации искусственных клапанов сердца [2]. Предполагают, что в основе причин всех изменений силиконовых шариков лежит адсорбция материалом липидов крови [3], однако, механизмы биологического старения самих силиконовых алломатериалов пока не изучены.

В данной работе изучена кинетика старения силиконовых алломатериалов в среде живого организма на примере вулканизатов низкомолекулярного силиконового каучука СКТН, применяемых для исправления дефектов мягких тканей, не несущих в организме значительных нагрузок [4].

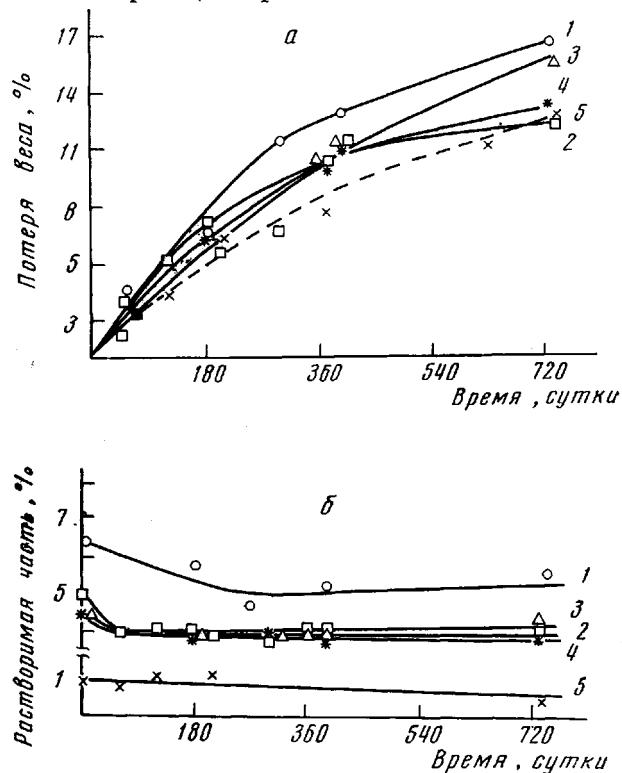
Так как условия биологического эксперимента не дают возможности анализировать выделяющиеся продукты, то об изменениях материала в живом организме мы судили по свойствам полимера, оставшегося после имплантации.

Исследовали изменения веса, физико-механических свойств, степени спшивки вулканизатов и содержания в них растворимой части в течение 2 лет пребывания алломатериалов в живом организме. Испытаниям подвергали вулканизаты СКТН, полученные с 1,5; 2; 3; 3,5 вес. ч. вулканизующей системы: тетраэтоксисилан – 2-этилгексацоат олова на 100 вес. ч. каучука в соотношении 1 : 1 (образцы 1–4 соответственно). Пластиинки размером 60×45×2 мм подсаживали в подкожную клетчатку кроликов, затем через определенные сроки иссекали из живого организма и подвергали испытаниям. Взвешивание исходных и имплантированных образцов осуществляли после

высушивания их до постоянного веса под вакуумом при комнатной температуре. Испытания на растяжение проводили на усовершенствованной разрывной машине типа «Поляни» с автоматической записью кривых деформаций на приборе КСП-4.

Испытания осуществляли на образцах типа «двуухсторонняя лопатка» с эффективной длиной рабочей части 18 мм. Густоту вулканизационной сетки оценивали двумя методами: по предельному набуханию (согласно ГОСТу 421-59) и по модулю упругости [5]. Содержание растворимой части в вулканизатах определяли экстрагированием образцов толуолом в аппарате Сокслета в течение 72 час.

Из внешних признаков, являющихся самыми первыми показателями изменений свойств материала, были отмечены: уменьшение гладкости поверхности образцов, незначительное помутнение некоторых образцов, местами, наличие на поверхности белого налета из отложившихся солей кальция. Причем замечено, что количество отлагающихся солей не зависит от степени сшивки каучука, а определяется, в основном, скоростью и величиной ответной реакции организма на введение имплантата.



Зависимость потери веса вулканизатами СКТН (а) и содержания в них растворимой части (б) от срока пребывания в живом организме. Цифры у кривых — номера образцов

Исследование изменений веса образцов после различных сроков пребывания в живом организме в течение 2 лет показало (рисунок), что все образцы, полученные с различными количествами вулканизующей системы, находясь в живом организме, теряют свой вес. К 2 годам потеря веса достигает 13–16% и в дальнейшем величина убыли веса стабилизируется. При этом оказалось, что скорость и величина потери веса у образцов, полученных с 2 вес.ч. вулканизующей системы, содержащих несшитые макромолекулы каучука (кривая 2), и у таких же образцов, до имплантации подвергнутых экстрагированию для удаления невулканизированного каучука (кривая 5), практически одинаковы. Это свидетельствует о том, что основным процессом, протекающим при биологическом

старении силиконового каучука, является процесс его деструкции, сопровождающийся вымыванием низкомолекулярных продуктов деструкции.

Наряду с этим в организме протекает процесс вымывания невулканизированного каучука, особенно заметный в первые сроки имплантации (рисунок, б). Причем, у менее спицких образцов, содержащих большее количество невулканизированного каучука, процессы его вымывания протекают более длительно. Характер кривых зависимости содержания растворимой части от срока имплантации свидетельствует о том, что в начальный период пребывания материалов в живом организме наблюдается довольно быстрое вымывание неспицких молекул каучука, а затем этот процесс тормозится, и содержание растворимой части в смеси стабилизируется на определенном уровне. По-видимому, процессы биологического разрушения спицкого каучука и вымывания продуктов деструкции

Физико-механические свойства вулканизатов СКТН до и после пребывания в живом организме

Образец, №	Срок пребывания в живом организме, сутки	$\sigma, \text{ кГ/см}^2$	$\epsilon, \%$	$E, \text{ кГ/см}^2$	Степень ** спицки	
					n_v	n_e
1	0	3,4	170	2,9	111	103
	180	5,5	226	2,1	80	144
	360	5,0	259	2,9	62	69
	740	4,5	230	3,2	69	73
2	0	4,5	135	4,5	80	68
	180	4,3	174	4,1	51	74
	360	4,2	174	5,0	47	60
	740	4,5	168	4,4	60	80
3	0	5,3	159	5,8	58	52
	180	3,5	120	3,7	66	82
	360	4,6	159	4,8	76	70
	740	7,1	225	5,4	69	56
4	0	5,4	157	5,6	48	54
	180	5,0	170	4,2	52	72
	360	4,4	156	4,3	76	70
	740	3,2	--	6,3	50	48
5 *	0	3,9	97	5,9	61	45
	180	--	--	--	69	57
	360	--	--	--	40	--
	740	4,0	158	4,9	--	65

* Вулканизаты образца 2 после экстрагирования толуолом.

** n_v , n_e — число элементарных звеньев между узлами вулканизационной сетки, рассчитанное по предельному набуханию и по модулю упругости соответственно.

протекают с одинаковыми скоростями. При сравнении кривых 2 и 5 (для образцов, содержащих невулканизированный каучук и образцов, предварительно подвергнутых экстрагированию толуолом) видно, что полного вымывания неспицкого каучука не происходит. Это подтверждает наше предположение о том, что процессы деструкции являются основными при старении силиконовых полимеров в живом организме.

Результаты испытаний физико-механических свойств исходных и бывших в живом организме образцов представлены в таблице. Все данные являются средними величинами результатов испытаний пяти-семи образцов, иссеченных из двух-трех животных. Результаты показывают, что прочность на разрыв σ и модуль упругости E материалов за 2 года пребывания в живом организме, практически, не изменяются, относительное удлинение ϵ возрастает, указывая на увеличение деформационных свойств материалов.

Исходя из данных по модулю упругости и результатов исследования набухания вулканизатов в толуоле, была рассчитана степень спивки каучука в исходных и бывших в организме образцах. Результаты расчетов свидетельствуют о неизменности величины степени спивки (таблица).

Это дает основание предположить, что процессы деструкции протекают, в основном, по боковым ответвлениям макромолекул, не затрагивая узлов спитого полимера и не изменяя структуру вулканизационной сетки.

Институт хирургии
им. А. В. Вишневского АМН СССР

Поступила в редакцию
11 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. R. I. Leininger, V. Mirkovitch, A. Peters, W. A. Hawks, Trans. Amer. Soc. Artificial Internal Organs., **10**, 320, 1964.
2. S. Braley, Ann. N. Y. Acad. Sci., **146**, 148, 1968.
3. W. R. Pierie, W. D. Hancock, S. Koogajian, A. Stagg, Ann. N. Y. Acad. Sci., **146**, 345, 1968.
4. Т. Т. Даурова, Ю. А. Дыхно, Н. И. Острецова, Материалы конференции хирургов Северного Кавказа, Ставрополь, 1968.
5. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 86.

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАЗОАМИДОВ

И. В. Жмаева, А. В. Токарев, Л. П. Милькова

В последние годы благодаря открытию реакции окислительного купелирования первичных ароматических диаминов был синтезирован целый класс азоароматических полимеров [1–4]. В процессе такой полимеризации образуются азогруппы, сопряженные с фенильными ядрами. На основе некоторых представителей этого класса получены волокна с удовлетворительными механическими и термическими свойствами [2, 4].

Мы синтезировали полиазоамиды низкотемпературной поликонденсацией дихлорангидридов, содержащих сопряженные с фенильными ядрами азогруппы, со следующим рядом диаминов: *n*-фенилендиамин (ФДА), 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАФЭ), 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДАФСН), 4,4'-диаминодифенилсульфид (ДАФСД), 4,4'-диаминоазобензол (ДААБ) и 4,4'-диамино-2-фенилбензимидазол (ДАФБИ).

Синтез проводили в амидных растворителях DMAA, N-метилпирролидоне (МП) и гексаметилфосфортриамиде (ГМФА). Для повышения растворимости получаемых полимеров в первые два растворителя добавляли 3–5% LiCl.

Полимеры на основе первых пяти диаминов и дихлорангидрида 4,4'-азобензолдикарбоновой кислоты выпадают в осадок в процессе поликонденсации в DMAA с 5% LiCl. С увеличением полярности растворителей в ряду DMAA < МП < ГМФА повышается растворимость и вязкость полимеров на основе этого дихлорангидрида (таблица).

Рентгенограммы выпавших из раствора полимеров на основе дихлорангидрида 4,4'-азобензолдикарбоновой кислоты и ДАФСД, ДАФСН и ДАФЭ показывают высокую кристалличность (рисунок, *a–e*). Периоды кристаллической решетки вдоль полимерной цепи соответственно равны 18,3, 19,0 и 19,0 Å. По-видимому, высокая скорость кристаллизации является основной причиной прекращения реакции роста цепи и образования полимеров со сравнительно низкой вязкостью [5].