

УДК 541(64+183.12)

**ГИДРОФИЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ
СИНТЕТИЧЕСКИМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ
И КОМПЛЕКСАМИ НА ИХ ОСНОВЕ**

Шлатэ Н. А., Алиева Е. Д., Калачев А. А.

Разработаны методы гидрофилизации поверхности гидрофобных полимеров – полиолефинов, полизифиров, кремнийсодержащих полимеров – с помощью синтетических полиэлектролитов и комплексов на их основе. Химическую модификацию поверхности полимеров осуществляли путем радиационно-химической прививки ионогенных полимеров (полиакриловой и полиметакриловой кислот, поли-4-винилпиридина) с последующим формированием на поверхности полимерных изделий покрытий типа полиэлектролитных комплексов либо комплексов полиэлектролитов с ионогенными поверхностно-активными веществами. Изучены особенности образования связанных с поверхностью полимерных комплексов. Разработанные методы количественного контроля связывания полиэлектролитов или поверхностно-активных веществ привитыми полиэлектролитными слоями дают возможность получения поверхностей с регулируемой гидрофильностью и зарядом.

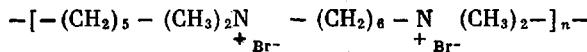
В последнее время внимание исследователей привлечено к поиску биосовместимых полимерных материалов, не вызывающих тромбоза при контакте их поверхности с кровью в течение длительного времени [1, 2]. Одним из перспективных путей получения гемосовместимых материалов является гидрофилизация инертных полимерных подложек синтетическими гидрогелями [2]. Считают, что тромборезистентность гидрогелей определяется в первую очередь такими параметрами, как их поверхностный заряд и гидрофильность, однако в настоящее время не существует единого мнения о том, каким зарядом должна обладать контактирующая с кровью поверхность. Значительная часть исследователей склонна считать оптимальным отрицательный заряд [3, 4], вместе с тем имеются данные о повышенной тромборезистентности и положительно заряженных поверхностей [5, 6]. Неясным остается также вопрос об оптимальной плотности поверхностного заряда. Вторым важным параметром является гидрофильность полимерной поверхности, которая тесно связана с зарядом и определяет во многом свойства границы раздела полимер – кровь [7].

В связи с этим целью настоящей работы являлось получение на поверхности прочных химически инертных гидрофобных полимеров привитых гидрофильных слоев с регулируемой гидрофильностью и зарядом. С этой точки зрения значительный интерес представляют полиэлектролитные комплексы (ПЭК) и комплексы полиэлектролитов с ионогенными поверхностно-активными веществами (ПАВ), поскольку в этих системах вышеуказанные параметры легко варьируются изменением соотношения компонентов и их химической природы. Известно [8], что взаимодействие противоположно заряженных полиэлектролитов приводит к образованию нерастворимых, но хорошо набухающих в воде ПЭК, в которых компоненты прочно связаны между собой ионными связями, и представляющих интерес как материалы медицинского назначения [9, 10].

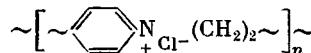
В настоящей работе формирование ПЭК на поверхности полимеров осуществляли прививкой одного из компонентов на гидрофобную полимерную подложку с последующим связыванием второго компонента с привитым полизелектролитным слоем. Вопрос о закономерностях протекания реакции образования ПЭК в подобных гетерогенных условиях оставался до сих пор малоизученным. Большинство выбранных полизелектролитов являются сильными, заряд которых в существенной степени не зависит от pH и ионной силы среды, что являлось гарантией прочности связанного с поверхностью ПЭК в условиях локальных изменений pH и ионной силы потока крови. В работе использовали также органические поликислоты, которые в средних физиологических условиях крови (pH 7,4, ионная сила 0,14 M) также являются достаточно сильными полизелектролитами. Известно [11], что поликатионы и катионные ПАВ, связываясь с анионными поверхностями, эффективно предотвращают контактную стадию свертывания крови (активацию пускового фермента свертывания), что придает дополнительный интерес к изучению подобных систем. При взаимодействии полизелектролитов с противоположно заряженными ионогенными ПАВ также происходит образование комплексов, стабилизированных гидрофобными взаимодействиями между молекулами ПАВ [12–14]. Следует отметить, что введение ПАВ в привитые на поверхность полизелектролитные слои может приводить не только к изменению суммарного заряда и гидрофильности поверхности, но и к получению покрытий, селективно связывающих различные белки крови, в частности сывороточный альбумин, который, являясь белком-переносчиком, образует прочные комплексы с ПАВ [15]. Поверхность, связывающая альбумин из плазмы крови, также может обладать заметной гемосовместимостью [16].

Полиакриловую кислоту (ПАК) получали радикальной полимеризацией дважды перегнанной в вакууме акриловой кислоты в диоксане (30 об. ч. кислоты) с перекисью бензоила в качестве инициатора при 343 K в течение 40 час. ПАК переосаждали толуолом и лиофильно высушивали из раствора в диоксане. Молекулярная масса ПАК была определена вискозиметрически из раствора в диоксане по формуле $[\eta] = 8,5 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$ [17] и составляла $9 \cdot 10^4$.

5,6-ионен бромид (5,6-ионен) следующей формулы:



синтезировали по реакции Меништукина между 1,5-дibромпентаном и тетраметилгексаметилендиамином в метиловом спирте (концентрация каждого компонента ~30%). Молекулярная масса 5,6-ионена была определена методом светорассеяния и равна $1,4 \cdot 10^4$. Поли-4-винилциридинийэтанбромид (П-4-ВПЭБ) молекулярные массы $3 \cdot 10^4$ получали спонтанной полимеризацией 4-винилциридина (4-ВИ) в среде абсолютированного толуола и бромистого этила по ранее описанному методу [18]. Полистиролсульфонат $\text{Na}(\text{PCCNa})$ синтезировали согласно [19], его молекулярная масса была определена методом светорассеяния и составляла 10^6 . Ароматический ионен хлорид (арионен) следующей формулы



получали полимеризацией 4-ВИ в растворе HCl при pH 1,3 [20].

В работе использовали следующие ионогенные ПАВ: гексадецилтритметиламмонийбромид (ГАБ) производства фирмы (Schuchardt) (ФРГ) и додецилсульфонат натрия (ДСНа) фирмы «Light» (Англия). ПАВ очищали от примесей неорганических солей перекристаллизацией из метилового спирта. В качестве полимерных подложек использовали пленки из ПЭ толщиной $6 \cdot 10^{-5}$ м (ГОСТ 10354-73), ПП толщиной 10^{-5} м, поли-4-метилпентена-1 (ПМП) толщиной $13 \cdot 10^{-5}$ м (толщина 0,028%, пленка получена из ОНПО «Пластполимер», Ленинград). Пленка из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) получена методом полива на цellofan из 5%-ного раствора полимера в CCl_4 . (исходный ПВТМС молекулярной массы $1,25 \cdot 10^6$ синтезирован в группе молекулярно-массовых и механических характеристик полимеров ИНХС АН СССР). Использовали также стандартные плетеные протезы кровеносных сосудов из лавсана и фторлонлавсана (ТУ-17-1327-75).

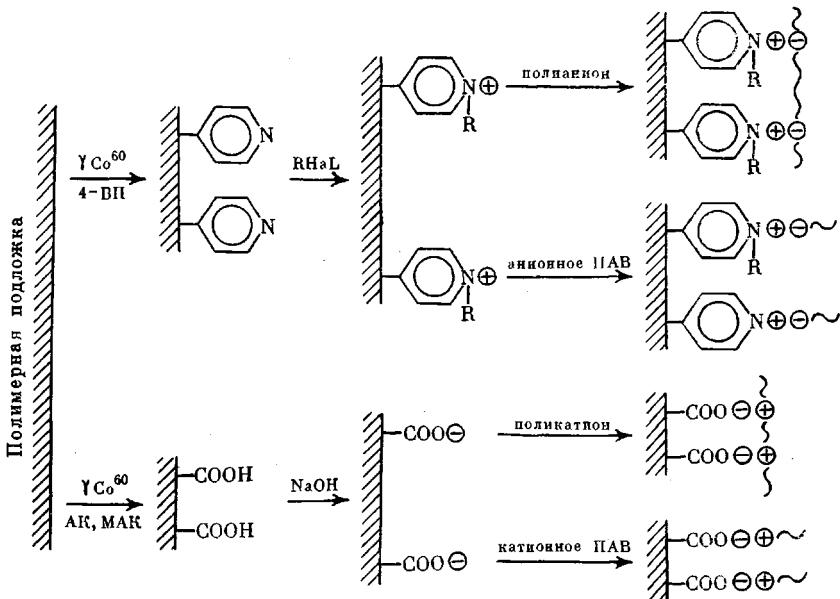
Прививку полизелектролитов на вышеуказанные полимерные подложки проводили радиационно-химическим методом из газовой фазы мономеров с одновременным облучением на источнике γ -излучения ^{60}Co в интервале доз облучения 0,01–

2,2 *Мрад* и мощностей дозы 0,05–3,0 *Мрад/час**. Облучение проводили в вакуумированной ампуле, представляющей собой две сообщающиеся камеры, в одной из которых находился жидкий мономер, в другой – пары мономера и полимерная подложка. После облучения образцы отмывали в течение 24 час в дистиллированной воде (в случае прививки поликислот) или в метиловом спирте (для поли-4-винилпиридина (**П-4-ВП**) затем высушивали под вакуумом при 323 К в течение 6 час. Степень прививки определяли гравиметрически.

Модификацию привитых полиэлектролитных слоев осуществляли водными растворами противоположно заряженных ПАВ и полиэлектролитов следующих концентраций: DCNa, PCCNa, ПАК 5–12·10⁻⁷ моль/м³ или осново-моль/м³ (для PCCNa и ПАК) – количество молей мономера в 1 м³ раствора; П-4-ВПЭБ, 5,6-ионен, арионен, ГАБ 1–6·10⁻⁷ осново-моль/м³ или моль/м³ (для ГАБ). Концентрации П-4-ВПЭБ, арионена измеряли УФ-спектроскопически при 258 и 265·10⁻⁸ м. При определении концентрации ГАБ использовался эффект гипохромного сдвига поглощения метилоранжа в видимой области, наблюдающийся в присутствии катионных ПАВ [21]. Концентрацию DCNa определяли по методу [22]. Спектры растворов в УФ- и видимой областях снимали в кюветах толщиной 10⁻² м на спектрофотометре «Ray Unicam» (Англия), модель SP-8-100. ИК-спектры поглощения модифицированных пленок полимеров снимали на спектрофотометре UR-20 (ГДР), спектры многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) – на ИК-спектрофотометре «Perkin – Elmer» (Швеция), модель 599.

Тромбоэластографическое исследование модифицированных пробирок из ПЭ (внутренний диаметр 1,2·10⁻² м, высота 5,5·10⁻² м) проводили в лаборатории тромбозистентных материалов НИИ трансплантологии и искусственных органов Минздрава СССР **. Электронно-микроскопическое изучение привитых образцов осуществляли на сканирующем электронном микроскопе фирмы «Jeol» (Япония), модель JSM-25. Изменения разрывного напряжения и относительного удлинения модифицированных образцов изучали на приборе «Instron» (Англия), модель 1122.

Ниже схематически представлены стадии химической модификации поверхности полимерных образцов (RHaL: CH₃I, C₂H₅Br; полианионы: ПАК, PCCNa; поликатионы: П-4-ВПЭБ, 5,6-ионен, арионен; ПАВ: DCNa, ГАБ).



Первая стадия модификации заключалась в прививке ионогенных полимеров на образцы из полиолефинов и полиэфиров, в результате чего на поверхности полимерных подложек были получены привитые полиэлектролитные слои ПАК, полиметакриловой ПМАК и П-4-ВП. В случае 4-ВП

* Для облучения был использован источник γ -излучения ^{60}Co НИФХИ им. Л. Я. Карпова, и авторы выражают благодарность Б. В. Маслову за помощь в проведении опытов по прививочной сополимеризации.

** Авторы выражают благодарность А. К. Чепуркову за снятие и интерпретацию тромбоэластограмм.

степень привитой сополимеризации регулируется изменением количества мономера в жидкой фазе, так как процесс прививки продолжается до полного исчерпания жидкой фазы мономера. Таким способом были достигнуты степени прививки П-4-ВП ($\alpha_{\text{П-4-ВП}}$) до $4 \cdot 10^{-2} \text{ кг}/\text{м}^2$ (кг полимера, привитого на 1 м^2 поверхности подложки). Для АК и МАК процесс привитой сополимеризации осложняется быстрой гомополимеризацией мономера в жидкой фазе под действием γ -излучения, при этом прекращается поступление мономера в газовую fazу и процесс останавливается. Для достижения более высоких степеней прививки поликислот ($\alpha_{\text{ПАК}}, \alpha_{\text{МАК}}$) были исследованы возможности введения в жидкую fazу мономеров ингибиторов

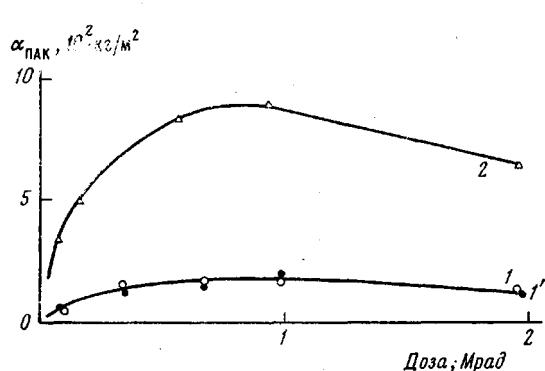


Рис. 1. Зависимость степени прививки ($\alpha_{\text{ПАК}}$) от дозы облучения на ПЭ (1), ПМП (1'), ПВТМС (2) (мощность дозы $0,1 \text{ Мрад/час}$)

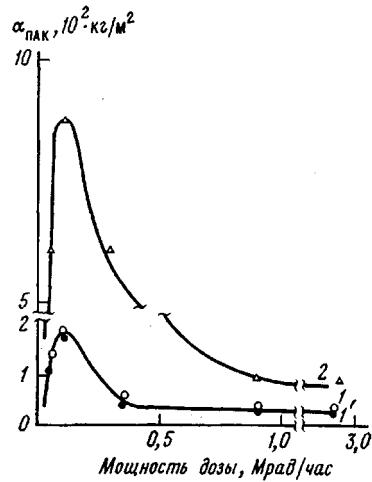


Рис. 2. Зависимость степени прививки ПАК от мощности дозы облучения на ПЭ (1), ПМП (1'), ПВТМС (2) (доза облучения 1 Мрад)

радикальной полимеризации с целью предотвращения гомополимеризации АК и МАК. Было установлено (табл. 1), что наиболее эффективным ингибитором является CuCl , что позволило значительно повысить максимально достижимые степени прививки поликислот на исследуемые полимерные подложки.

Была исследована зависимость степени прививки поликислот на различные полимерные подложки от дозы и мощности дозы облучения (при использовании CuCl в качестве ингибитора гомополимеризации). Как видно из рис. 1, 2, максимальная степень прививки ПАК на пленки из полиолефинов и ПВТМС достигается при использовании дозы облучения 1 Мрад и мощности дозы $0,1 \text{ Мрад/час}$. При дальнейшем увеличении дозы облучения наблюдается уменьшение степени прививки, что, вероятно, связано с радиационным разрушением привитых слоев поликислот после момента полной гомополимеризации неизрасходованного мономера и прекращения в результате этого процесса привитой сополимеризации. Контрольные эксперименты по облучению используемых полимерных материалов без контакта с парами мономера показали, что в выбранных интервалах доз и мощностей доз облучения не происходит разрушения исходных полимерных подложек.

Как видно из хода полученных зависимостей, процесс прививки ПАК на образцы из ПЭ и ПМП протекает практически одинаково, $\alpha_{\text{ПАК}}^{\text{макс}}$ для обоих полимеров равна $2 \cdot 10^{-2} \text{ кг}/\text{м}^2$, в то время как при прививке на ПВТМС $\alpha_{\text{ПАК}}$ достигает $9 \cdot 10^{-2} \text{ кг}/\text{м}^2$. Методом радиационно-химической прививки были модифицированы также плетеные протезы кровеносных со-

судов из лавсана и фторлонлавсана. Протекание процесса в этом случае также зависит от химической природы полимерной подложки, так, например, $\alpha_{\text{ПАК}}^{\text{макс}}$ значительно выше для протеза из фторлонлавсана (11 вес. %), чем для лавсанового протеза (1,5 вес. %, в данном случае $\alpha_{\text{ПАК}}$ выражено в виде процента веса привитой ПАК от веса исходного полимерного образца).

Прививка П-4-ВП и поликислот на полимерные подложки сопровождается соответствующими изменениями в ИК-спектрах, в которых наряду с полосами поглощения исходной полимерной пленки (рис. 3, а, б, кривая 1) появляются полосы поглощения, характерные для П-4-ВП и $-\text{COOH}$, соответственно: 1000, 1220, 1415, 1560, 1600 cm^{-1} [23] и 1720 cm^{-1} (рис. 3, а, кривая 2 и рис. 3, б, кривая 2).

Таблица 1

**Зависимость максимально достижимой степени прививки
поликислот на ПЭ от состава жидкой фазы мономера**

Мономер	$\alpha_{\text{ПАК}}^{\text{макс}}, \text{ПМАК} \cdot 10^2, \text{кг}/\text{м}^2$		
	чистый мономер	мономер, насыщенный гидрохиноном	мономер, насыщенный CuCl
АК	0,24±0,01	0,50±0,02	1,90±0,02
МАК	0,20±0,02	0,29±0,02	0,51±0,04

Было изучено влияние степени прививки поликислот на механические свойства полимерных подложек (изучено на сухих пленках из ПЭ). Как видно из рис. 4, с увеличением степени прививки растет разрывное напряжение и уменьшается относительное удлинение привитых образцов, однако существенных изменений механических свойств полимеров при небольших степенях прививки не происходит. Эти результаты согласуются с данными, полученными при изучении поперечных сколов привитых образцов (со степенью прививки до $0,2 \cdot 10^{-2} \text{ кг}/\text{м}^2$) в сканирующем электронном микроскопе, где удается наблюдать четко разграниченные слои исходного полимера и привитого полизелектролита. Это свидетельствует о том, что рост цепи прививаемого полизелектролита происходит в основном с поверхности, не затрагивая глубоких слоев исходной полимерной подложки, ответственных за механическую прочность.

Следующей стадией модификации являлось введение заряда в привитые полизелектролитные слои либо путем нейтрализации карбоксильных групп щелочью (в случае привитых поликислот), при этом в ИК-спектрах продуктов наблюдается уменьшение (но не исчезновение) пика поглощения при 1710–1720 cm^{-1} и появление полосы поглощения карбоксилатного иона (1580 cm^{-1}) [24] (рис. 3б, кривая 3), либо реакцией N-алкилирования привитого П-4-ВП в среде чистых галоидалкилов при 303К. Степень алкилирования (θ , равная проценту проалкилированных звеньев полимера от общего количества звеньев) контролировали по изменению соотношения интенсивностей пиков поглощения при 1600 cm^{-1} (П-4-ВП) и 1640 cm^{-1} (алкилированный П-4-ВП) [25]. Как видно из рис. 5, через 100 час достигается практически полное превращение привитого П-4-ВП в привитой П-4-ВПЭБ. Уменьшение скорости реакции после достижения степеней алкилирования порядка 40–50% связано, по-видимому, с нерастворимостью частично заряженного привитого слоя в гидрофобной среде алкилирующего агента.

Заключительной стадией модификации являлось связывание с привитыми ионизированными полизелектролитными слоями противоположно заряженных компонентов — полianiонов, поликатионов или ионогенных ПАВ, которое осуществлялось путем взаимодействия привитых на полимерные образцы полизелектролитов с водными растворами противоположно

заряженных полимерных компонентов или ПАВ, что сопровождается соответствующими изменениями в ИК-спектрах поглощения и МНПВО модифицированных образцов. Так, после связывания ДСНа привитым П-4-ВПЭБ появляется полоса поглощения при 1250 см^{-1} , ответственная за поглощение сульфогруппы (рис. 3, а, кривая 4), а в результате связывания П-4-ВПЭБ привитым слоем ПАК наблюдаются новые полосы поглощения в области 850 и 1180 см^{-1} (поглощение кватернизированного П-4-ВП) (рис. 3, б, кривая 4). После модификации привитой ПАК 5,6-ионеном и ГАБ в спектрах МНПВО образцов появляются полосы поглощения при 900 , 910 , 965 , 3020 см^{-1} .

Формирование на поверхности полимера ПЭК и комплексов полиэлектролитов с ПАВ приводит также к изменению механических свойств

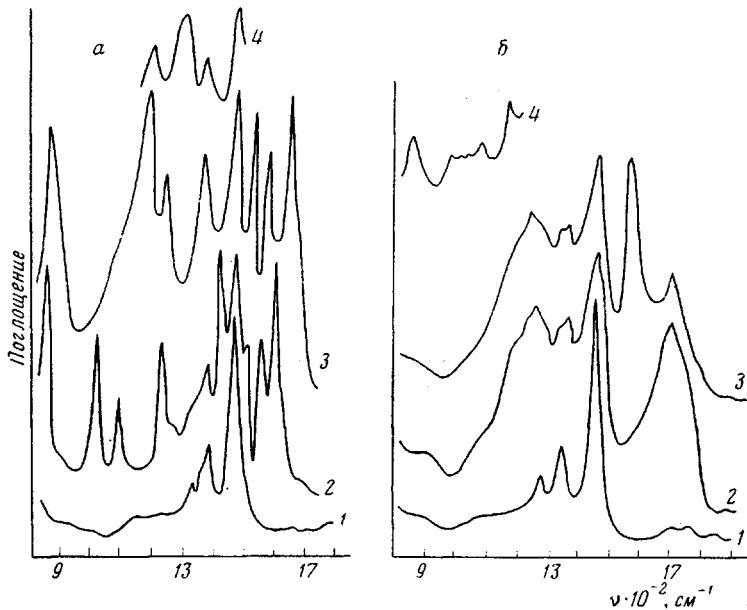


Рис. 3. ИК-спектры модифицированных образцов. а: 1 – исходная ПЭ-пленка и ПЭ-пленка с привитым П-4-ВП (2), П-4-ВПЭБ (3), а также пленка с привитым П-4-ВПЭБ после модификации раствором ДСНа (4); б: 1 – исходная ПЭ-пленка и ПЭ-пленка с привитой ПАК (2), та же пленка, обработанная NaOH, (3) и ПЭ-пленка с привитой ПАК после обработки щелочью и модификации раствором П-4-ВПЭБ (4)

привитых образцов. Общей тенденцией при связывании противоположно заряженных полионов привитыми полиэлектролитами является увеличение разрывного напряжения и уменьшение относительного удлинения. Это свидетельствует о том, что в результате образования связанного с поверхностью ПЭК привитой слой меняет свою структуру, становится более жестким. Связывание привитыми слоями ионогенных ПАВ приводит к противоположным результатам, т. е. к уменьшению разрывного напряжения и к увеличению относительного удлинения исходных привитых образцов. Возможно, что молекулы ПАВ, вступая во взаимодействие с цепями привитых полиэлектролитов, приводят как бы к пластификации привитых образцов. Изменение механических свойств привитых образцов, происходящее в результате связывания ПАВ и полиэлектролитов привитым слоем, показывает, что, по-видимому, происходит не просто их сорбция на привитую поверхность, а взаимодействие с привитыми слоями, приводящее к изменению их структуры и свойств.

Степень связывания ($\beta, \%$) выражали в процентах осново-молей полиэлектролита или в процентах молей ПАВ, связывающихся из раствора,

от количества осново-молей привитого полимера. Соответственно исходное (до начала реакции связывания) соотношение реагентов обозначали β_0 , %. Как видно из рис. 6, связывание П-4-ВПЭБ с привитой ПАК практически прекращается через 70–80 час, поэтому в дальнейших экспериментах время проведения реакции связывания ограничивали 70 час. Было установлено, что при постоянном времени реакции степень связывания существенно зависит от заряда привитой поликислоты. Как видно из табл. 2, одинаковое значение β_0 и $\alpha_{\text{ПАК}}$ при заряжении привитой поликислоты приводят к увеличению β_1 , степень связывания слабо зависит как от степени привив-

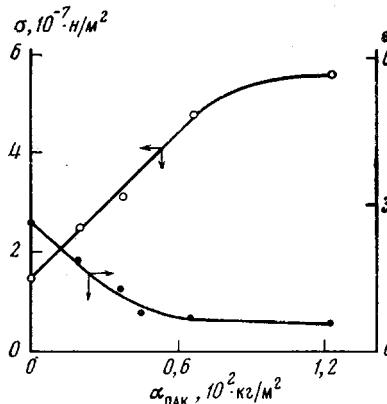


Рис. 4. Зависимость разрывного напряжения σ и относительного удлинения ϵ ПЭ-пленки от степени прививки ПАК

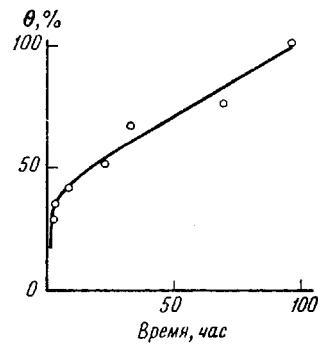


Рис. 5. Зависимость степени алкилирования θ привитого П-4-ВП бромистым этилом от времени проведения реакции, $\alpha_{\text{П-4-ВП}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ кг}/\text{м}^2$

ки, так и от природы поликислоты (50–53% для привитой ПАК и 58% для привитой ПМАК). Тот факт, что лишь 50% карбоксильных групп привитой поликислоты вступает в реакцию образования ПЭК, может объясняться недоступностью глубоких областей привитого слоя для модифицирующих агентов, наличием в нем сшивок, а также неполной компенсацией зарядов в ПЭК, так как реакция протекает не в растворе, а в среде трехмерной полимерной сетки.

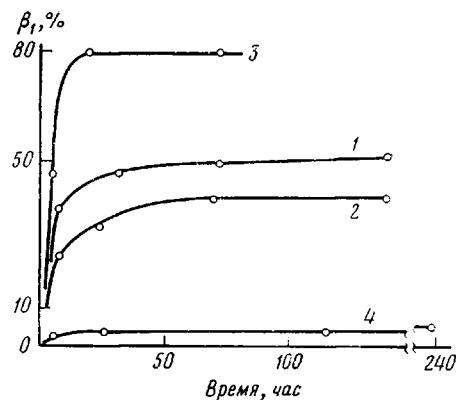
Несколько иная картина наблюдается при взаимодействии с привитой поликислотой катионного ПАВ–ГАБ. При этом достигается степень связывания 100%, т. е. можно в принципе получить электрически нейтральный привитой слой. Более высокая степень связывания ГАБ по сравнению с П-4-ВПЭБ и арионеном может быть связана как с лучшей проникаемостью привитого слоя для низкомолекулярных катионов ПАВ, так и с избыточным (выше эквимольного) связыванием ПАВ в ближайших к поверхности слоям за счет гидрофобного взаимодействия между углеводородными частями ПАВ. Как видно из табл. 2, ПЭК на основе привитой поликислоты и связанного с ней поликатиона достаточно устойчив. За три недели выдерживания в фосфатном солевом буфере при постоянном перемешивании (буфер имеет pH и ионную силу, соответствующие физиологическим условиям) происходит лишь незначительная отмыка связанный поликатиона.

Было исследовано связывание поликатионов и анионного ПАВ с привитым П-4-ВПЭБ. Связывание DCNa с привитым П-4-ВПЭБ протекает сравнительно быстро, и в исследованном интервале β_0 (до 80%) практически заканчивается на несколько часов, в то время как связывание PCCNa протекает в течение длительного времени и в исследованном интервале (более 240 час) полностью не завершается (рис. 6, кривые 3, 4). Как видно из табл. 3, максимальная степень связывания PCCNa, достига-

мая за 240 час равна 5 %. Причины более низкой β_1^{\max} для ПССНа при связывании с привитым П-4-ВПЭБ по сравнению с максимальным связыванием поликатионов с привитыми поликислотами (табл. 2 и 3) могут объясняться как более высокой степенью прививки П-4-ВПЭБ по сравнению с исследованными образцами привитых поликислот, так и с более высокой молекулярной массой ПССНа (10^6) по сравнению с молекулярными массами использованных поликатионов (10^4 – $3 \cdot 10^4$).

Как и в случае взаимодействия катионного ПАВ с привитыми поликислотами (табл. 2), в случае связывания ДСНа с привитым П-4-ВПЭБ

Рис. 6. Зависимость степени связывания β_1 полиэлектролитов и ПАВ из водных растворов с полиэлектролитами, привитыми на ПЭ-пленку, от времени. Связывание П-4-ВПЭБ с привитой ПАК: $\beta_0=500\%$, $\alpha_{\text{ПАК}}=0,5 \cdot 10^{-2} \text{ кг}/\text{м}^2$ (1); $\beta_0=50\%$, $\alpha_{\text{ПАК}}=0,5 \cdot 10^{-2} \text{ кг}/\text{м}^2$ (2). Связывание ДСНа с привитым П-4-ВПЭБ: $\beta_0=80\%$, $\alpha_{\text{П-4-ВПЭБ}}=1,82 \cdot 10^{-2} \text{ кг}/\text{м}^2$ (3). Связывание ПССНа с привитым П-4-ВПЭБ: $\beta_0=80\%$, $\alpha_{\text{П-4-ВПЭБ}}=1,8 \cdot 10^{-2} \text{ кг}/\text{м}^2$ (4)



достигается полное связывание ДСНа во всем исследованном интервале β_0 (табл. 3). Следовательно, связывание противоположно заряженных полимерных ионов обоими типами привитых гидрофильных слоев (как привитым полианионом, так и привитым поликатионом) протекает не полностью, а связывание ионогенных ПАВ — полностью во всем исследованном интервале исходных соотношений реагентов (при достаточном времени реакции). Таким образом, существуют специфические закономерности формирования ПЭК в условиях привитой трехмерной сетки одного из компонентов по сравнению с образованием ПЭК при взаимодействии растворов компонентов. Так, например, на степень связывания резкое влияние оказывает степень ионизации привитого полиэлектролита. Кроме того, полное эквимольное связывание вообще не достигается, и степень связывания зависит от времени реакции (которое гораздо больше времени образования ПЭК из растворов), структуры и химической природы привитого слоя и компонента, связывающегося из раствора. Несмотря на то что при образовании ковалентно-связанного с поверхностью ПЭК не происходит полной компенсации зарядов привитого полиэлектролита, однако внешние, ответственные за поверхностные свойства слои могут содержать эквимольные ПЭК и даже ПЭК, содержащие избыток связываемого из раствора компонента. Реальная структура получающихся покрытий, вероятно, представляет собой взаимопроникающие слои от глубоких, содержащих только чистый привитый полиэлектролит, до внешних, представляющих собой ПЭК различного состава. Меняя степень связывания ограничением времени взаимодействия или изменением исходного соотношения реагентов, можно изменять не только свойства поверхности, но, вероятно, и структуру гидрофильного привитого слоя в целом. Более сложная картина формирования привитых ПЭК по сравнению с образованием ПЭК из растворов компонентов доказывает необходимость детального изучения подобных реакций для каждого конкретного способа получения привитых слоев, для каждой выбранной пары полиэлектролитов. Связывание ПАВ привитыми на поверхность полиэлектролитами также отличается от образования комплексов полиэлектролитов с ПАВ в растворе. Связывание ПАВ хотя и протекает быстрее, чем связывание полионов, однако представляет собой также достаточно

Таблица 2

**Связывание поликатионов и катинного ПАВ поликислотами
(ПАК, ПМАК), привитыми на ПЭ-пленку
(Продолжительность реакции связывания 72 час)**

Связываемый компонент	Форма привитой поликислоты	β_0 , %	$\alpha_{\text{ПАК, ПМАК}} \cdot 10^2$, кг/м ²	β_1 , %	γ^{**} , %
П-4-ВПЭБ	-COOH	13	0,5 0,5 *	1 1	—
	-COO-	13	0,5 1,0	10 10	— 5,0
		20	0,4	17	—
		50	0,5	40	4,0
			1,1	40	4,0
		200	1,1	53	3,5
		500	0,5 0,5 *	50 58	4,5 4,0
Арионен	-COO-	100	1,0	35	—
ГАБ	-COO-	50 100	0,7 1,0	50 100	—

* Привитая ПМАК.

** Отношение количества осново-молей поликатиона, отмытого за 500 час в фосфатном буфер, к количеству осново-молей связавшегося поликатиона.

Таблица 3

**Связывание ПССNa и ДСНа с П-4-ВПЭБ, привитым
на ПЭ-пленку
(Продолжительность реакции связывания для
ПССNa – 200 час, для ДСНа – 24 час)**

Связываемый компонент	$\alpha_{\text{П-4-ВПЭБ}} \cdot 10^2$, кг/м ²	β_0 , %	β_1 , %
ПССNa	1,44	32,0	4,8
	1,76	80,0	5,0
ДСНа	1,60	34,0	34,0
	1,80	80,0	80,0

длительный процесс (рис. 6). При этом в отличие от образования связанного с поверхностью ПЭК при исследованных условиях реакции не наблюдалось ограничения степени связывания вплоть до 100 %. Однако и в этом случае трудно себе представить равномерное распределение ПАВ по всей глубине привитого слоя. Связанные в начале процесса молекулы ПАВ должны препятствовать проникновению в глубь привитого слоя следующих молекул ПАВ за счет мицеллообразования, которое играет существенную роль и при связывании ПАВ с полизэлектролитами в растворах [14]. Таким образом, после достижения определенной степени связывания ПАВ определяющую роль должно играть поверхностное мицеллообразование и возможное перезаряжение поверхности.

Предварительное исследование полученных модифицированных материалов на гемосовместимость было проведено методом тромбоэластографии.

Как было установлено, прививка полиэлектролитов на гидрофобные полимерные поверхности уже приводит к замедлению свертывания крови в 2—3 раза, а их дальнейшая модификация позволяет еще более замедлить процесс тромбообразования, в ряде случаев более чем в 10 раз.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
14 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Смуррова Е. В., Доброва Н. Б. Создание полимерных материалов с тромборезистентными свойствами.— В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 10. М.: ВИНИТИ, 1976, с. 30.
2. Hoffman A. S. Hydrogels — a broad class of biomaterials.— In: Polymers in medicine and surgery. N. Y.—L.: Plenum Press, 1975, p. 33.
3. Sawyer P. N., Srinivasan S. New approaches in the selection of materials compatible with blood.— In: Artificial heart program conference, proceedings. Washington: U. S. Government Printing Office, 1969, p. 243.
4. Leonard F. A. A rational for preparation of non-thrombogenic materials.— Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs, 1969, v. 15, p. 15.
5. Halpern B. D., Cheng H., Kuo S., Greenberg H. Hydrogels as non-thrombogenic surfaces.— In: Artificial heart program conference, proceedings, Washington: U. S. Government Printing Office, 1969, p. 87.
6. Курбанов Ш. А., Смуррова Е. В., Мусаев У. Н., Новикова С. П., Хайдаров К., Карпинская В. М., Хакимджанов Б. Ш. Модификация свойств полимерных катетеров и сосудистых протезов прививкой азотсодержащих мономеров.— В кн.: Синтетические полимеры медицинского назначения. Ташкент: Фан, 1973, с. 12.
7. Andrade J. D., Lee H. B., Jhon M. S., Kim S. W., Hibbs J. B. Water as biomaterials.— Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs, 1973, v. 19, p. 1.
8. Зезин А. Б. Кооперативные реакции между полиэлектролитами и полиэлектролитные комплексы: Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1976.
9. Bixler H. J., Michaels A. S. Polyelectrolyte complexes.— In: Encyclopedia of polymer science and technology. V. 10. N. Y.: John Wiley and Sons, Inc., 1969, p. 765.
10. Зезин А. Б., Эльцефон Б. С. Полимерные мембранны для гемодиализа и оксигениации крови. В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 10. М.: ВИНИТИ, 1976, с. 96.
11. Nossel H. L., Rubin H., Drillings M., Hsieh R. Ingibition of Hageman factor activation.— J. Clin. Inv., 1968, v. 47, № 5, p. 1172.
12. Зезин А. Б., Бакеев Н. Ф., Фельдштейн М. М. Действие ионогенных поверхностно-активных веществ на поли-L-глутаминовую кислоту в водном растворе.— Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 4, с. 279.
13. Фельдштейн М. М., Зезин А. Б., Грагерова И. И. Конформационные превращения поли-L-лизина в водных растворах додецилсульфата натрия.— Биохимия, 1972, т. 37, вып. 2, с. 305.
14. Фельдштейн М. М., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Конформации синтетических полипептидов в комплексах с ионогенными поверхностно-активными веществами.— Мол. биол., 1974, вып. 2, с. 218.
15. Forster J. F. Plasma albumin.— In: Plasma proteins. V. 1. N. Y.—L.: Acad. Press, 1960, p. 179.
16. Kim S. M., Lee R. G., Oster H., Coleman D., Andrade J. D., Lentz D. J., Olsen D. Platelet adhesion to polymer surfaces.— Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs, 1974, v. 22-B, p. 449.
17. Полиакриловая кислота.— В кн.: Энциклопедия полимеров. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1972, с. 39.
18. Кабанов В. А., Алиев К. В., Каргин В. А. Специфическая полимеризация солей 4-винилпиридинина.— Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1618.
19. Наркевич Л. Д., Каргина О. В., Мишустина Л. А., Свергун В. И., Кабанов В. А. Структурные и кинетические матричные эффекты при полимеризации 4-винилпиридинина в водных растворах полистиролсульфоната натрия и додецилсульфата натрия.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2353.
20. Наркевич Л. Д., Каргина О. В., Мишустина Л. А., Свергун В. И., Кабанов В. А. Исследование структурного матричного эффекта при полимеризации 4-винилпиридинина в области $pH > 6.0$.— Высокомолек. соед. А, 1976, 18, № 7, с. 1578.
21. Hiskey C. F., Downey T. A. The colloid error of indicators.— J. Phys. Chem., 1954, v. 58, № 10, p. 835.
22. Критч菲尔д Ф. Анализ основных функциональных групп в органических соединениях. М.: Мир, 1965, с. 201.
23. Панов В. П., Казарин Л. А., Дубровин В. И., Гусев В. В., Кириш Ю. Э. Инфракрасные спектры атактического поли-4-винилпиридинина.— Ж. прикл. спектроскопии, 1974, т. 21, вып. 5, с. 862.

24. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с. 54.
25. Панов В. П., Воронцов Е. Д., Евдаков В. П. Определение степени протонирования и алкилирования производных поли-4-винилпиридина спектроскопическими методами.— Ж. прикл. спектроскопии, 1975, т. 23, с. 111.

HYDROPHILIZATION OF POLYMER SURFACE BY SYNTHETIC POLYELECTROLYTES AND BY COMPLEXES ON THEIR BASIS

Plate N. A., Alieva Ye. D., Kalachev A. A.

Summary

The methods of the hydrophilization of the surface of hydrophobic polymers: polyolefines, polyesters, silicon-containing polymers by synthetic polyelectrolytes and complexes on their basis have been developed. The chemical modification of the polymer surface was accomplished by radiation grafting of ionogenic polymers (polyacrylic and polymethacrylic acids, poly-4-vinylpyridine) with following formation on polymer surface of coatings of polyelectrolyte complexes type or complexes of polyelectrolytes with surface-active substances. The features of the formation of polymer complexes binded with the surface were studied. The proposed methods of the quantitative control of binding of polyelectrolytes or surface-active substances by grafted polyelectrolyte layers permit to obtain the surfaces with regulated hydrophilicity and charge.
