

УДК 541(64+15)

**РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИВОЧНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
БИНАРНОЙ СМЕСИ 4-ВИНИЛПИРИДИНА  
И ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА**

*Курбанов Ш. А., Хакимджанов Б. Ш., Мусаев У. Н.,  
Новикова С. П., Смурова Е. В., Навроцкая В. В.*

Методом парофазной радиационной прививочной сополимеризации получены сополимеры ПЭ низкой плотности с полиамфолитными свойствами, содержащие в боковых цепях чередующиеся звенья метакриловой кислоты и аминов. Изучен состав сополимеров в зависимости от содержания мономеров в исходной смеси, паровой фазе и сорбционном слое. Проведенная модификация повышает тромборезистентные свойства исходного полимера, которые зависят от степени прививки и состава привитого слоя.

Прививка некоторых мономеров с ионогенными группами позволяет изменять свойства полимеров медицинского назначения в нужном направлении, в том числе улучшать их тромборезистентность [1–7].

С этой целью в данной работе получены полимеры с полиамфолитными свойствами, а именно привитые сополимеры ПЭ, метакриловой кислоты и аминов. Разработаны условия прививочной сополимеризации 4-винилпирдины (ВП) и диэтиламиноэтилметакрилата (ДЭАЭМА) или метилметакрилата (ММА) из бинарной смеси под действием  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$ . Возможность проведения избирательного омыления аминоалкиловых групп позволяет получить привитые сополимеры полиэтилена, имеющие в боковой цепи карбоксильные и аминогруппы.

Парофазную прививочную сополимеризацию проводили из смеси ВП – MMA и ВП – ДЭАЭМА под действием  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  в насыщенных парах при 34°. Прививку осуществляли из пленки ПЭ низкой плотности (ПЭНП) толщиной 120–140 мкм. После прививки полученные образцы обрабатывали раствором щелочи. Для омыления навеску привитого сополимера нагревали при 80–85° в течение 5 ч в 5–10%-ном растворе едкого кали в смеси изопропиловый спирт – вода (9 : 1). Продукт омыления промывали водой и сушили в вакуумном шкафу при 35°. Состав продуктов реакции омыления определяли по содержанию азота.

Использовали следующие мономеры. MMA – т. кип. 100°,  $d_4^{20}$  0,9380 г/см<sup>3</sup>,  $n_D^{20}$  1,4130, ДЭАЭМА – т. кип. 88°/8 тор,  $d_4^{20}$  0,9220,  $n_D^{20}$  1,4435; ВП – т. кип. 54°/2 тор,  $d_4^{20}$  0,9691,  $n_D^{20}$  1,5452.

Как известно, прямая прививочная сополимеризация смеси винилпирдиных с метакриловой кислотой затруднена солеобразованием и протеканием самопроизвольной гомополимеризации. Поэтому для придания полиамфолитных свойств исходным ПЭ-материалам осуществляли парофазную прививочную сополимеризацию смеси ВП с MMA и ДЭАЭМА. Последующее омыление сложноэфирных групп превращало привитой сополимер в сополимер ВП с метакриловой кислотой.

Состав смеси мономеров в паровой фазе определяли изучением равновесия между жидкостью и паром по известному методу однократного испарения в вакууме [8], так как паровая смесь находилась в равновесии с жидкой смесью мономеров.

Результаты изучения зависимости состава смесей мономеров в паровой фазе от состава жидкой смеси показали, что в случае ММА – ВП система обогащена ММА, а в случае смеси ДЭАЭМА – ВП – 4-винилипирдином (рис. 1, кривая I). Такая зависимость обусловлена различием в упругости паров исследуемых мономеров.

Состав смеси мономеров в сорбционном слое в зависимости от состава паровой фазы определяли методом [9], основанным на предварительном установлении равновесия в системе жидккая смесь мономеров – паровая

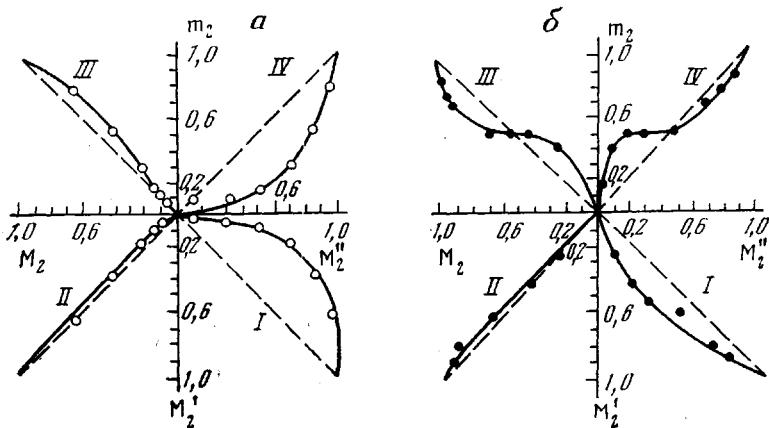


Рис. 1. Диаграмма фазовых равновесий жидкость – пар (I), пар – сорбционный слой (II), сорбционный слой – привитой сополимер (III) и жидкость – привитой сополимер (IV) для системы ММА – ВП – ПЭ (а) и ДЭАЭМА – ВП (б).  $M_2''$ ,  $M_2'$ ,  $M_2$  и  $m_2$  – относительное содержание (мол. доли) ВП в жидкости, паре, сорбционном слое и привитом сополимере соответственно

фаза – смесь, сорбированная подложкой с последующей десорбией ее. Результаты этих исследований представлены на рис. 1 (кривая II). Состав сорбционного слоя в обеих исследованных системах мало отличается от состава паровой фазы. Следовательно, характеризуя зависимость состава сополимера от состава сорбционного слоя, находящегося в равновесии с паром, можно оценить относительную реакционную способность мономеров в данной реакции прививочной сополимеризации. На основании полученных данных рис. 1 (кривая III) были рассчитаны величины относительных активностей мономеров:  $r_{1(\text{ММА})}=0,7\pm 0,2$  и  $r_{2(\text{ВП})}=1,0\pm 0,2$  для системы ПЭ – ММА – ВП и  $r_{1(\text{ДЭАЭМА})}=0,42\pm 0,2$  и  $r_{2(\text{ВП})}=0,02\pm 0,1$  для системы ПЭ – ДЭАЭМА – ВП. Полученные значения  $r_1$  и  $r_2$  близки к их относительным активностям, найденным для обычной сополимеризации исследуемых мономеров по радикальному механизму, что может свидетельствовать об инвертности подложки [10, 11]. В случае, когда подложка избирательно сорбирует тот или иной мономер, проявляется эффект матричной сополимеризации.

Как видно из рис. 1, а, прививочная сополимеризация ММА с ВП протекает с обогащением привитых цепей винилипирдиновым компонентом, что объясняется значениями  $r_1 < 1$  и  $r_2 > 1$ . В случае прививочной сополимеризации ДЭАЭМА – ВП состав сополимера пересекает азеотропную область, так как  $r_1 < 1$  и  $r_2 < 1$  (рис. 1, б). До азеотропной точки сополимер обогащен менее активным компонентом – ВП, а затем наблюдается обогащение сополимера более активным мономером – ДЭАЭМА. В данном случае  $r_1 \cdot r_2 < 1$ , поэтому при прививочной сополимеризации преобладает чередование звеньев. Полученные закономерности говорят о возможности регулирования состава и вероятности образования различных последовательностей в боковых цепях привитого сополимера изменением исходного соотношения мономеров в жидкой смеси, а также природы сомономера.

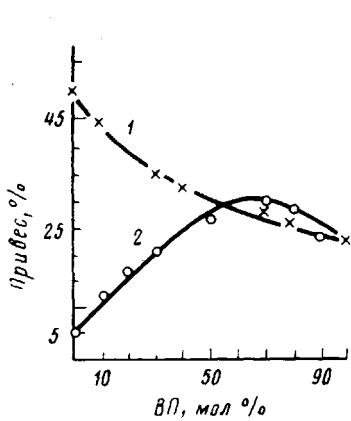


Рис. 2

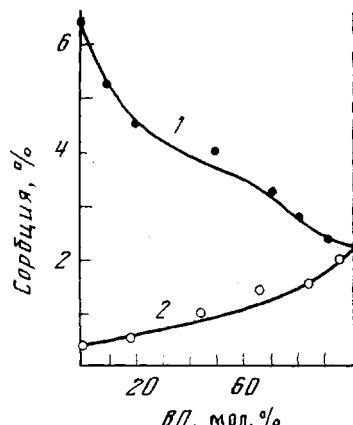


Рис. 3

Рис. 2. Влияние соотношения мономеров MMA – ВП (1) и ДЭАЭМА – ВП (2) в исходной смеси на выход привитого сополимера ПЭ. Мощность дозы 33 рад/с, доза облучения 0,5 Мрад

Рис. 3. Изменение значения равновесной сорбции паров смеси мономеров MMA – ВП (1) и ДЭАЭМА – ВП (2) на ПЭ от содержания ВП в паровой фазе при 34°

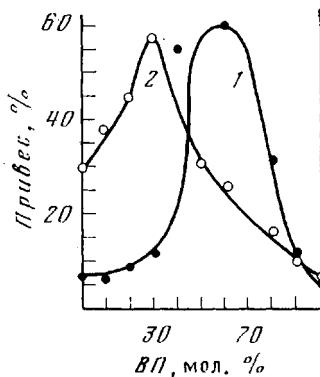


Рис. 4

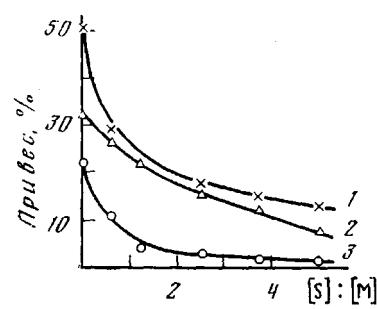


Рис. 5

Рис. 4. Влияние состава исходной смеси ДЭАЭМА – ВП на выход привитого сополимера ПЭ при мощности облучения 30 рад/с. Доза облучения 0,5 Мрад. Изменение привеса при содержании метанола в растворе  $[S] = 19,6$  (мольное соотношение  $[S] : [M] = 1,2$  (1) и 32,8 об. %  $[S] : [M] = 2,5$  (2))

Рис. 5. Влияние соотношения растворителя и мономера на выход привитого сополимера ПЭ с MMA (1), ВП (3) и смесью MMA – ВП (1 : 1) (2). Мощность облучения 36 рад/с, доза 0,5 Мрад

Это открывает возможность получения на основе ПЭ привитых сополимеров, содержащих в боковой цепи разнополярные звенья с различным соотношением и вероятностью чередования.

Выход привитого сополимера зависит от состава исходной смеси мономеров (рис. 2). Монотонное уменьшение привеса для системы ПЭ – MMA – ВП с увеличением содержания ВП в смеси, по-видимому, связано с уменьшением общего количества сорбированных паров мономеров (рис. 3). В случае прививочной сополимеризации ДЭАЭМА – ВП наблюдается синергический эффект (рис. 2, 4), что обусловлено, видимо, наличием в реакционной системе более активного мономера. Однако дальнейшее увеличение его содержания (более 30 мол. %) в исходной смеси приводит к снижению степени прививки из-за изменения сорбционных характеристик подложки.

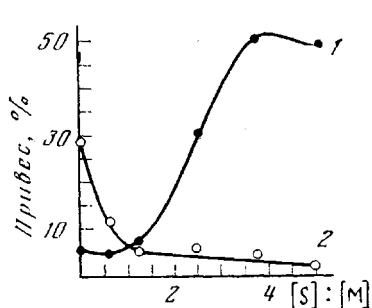


Рис. 6

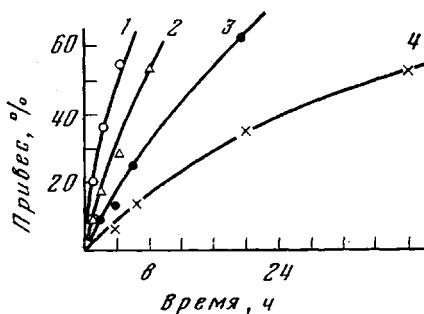


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость степени прививки от соотношения  $[S] : [M]$  в растворе при прививочной сополимеризации ДЭАЭМА (1) и ВП (2) с ПЭ. Мощность облучения 30 рад/с, доза 0,5 Мрад

Рис. 7. Кинетика прививочной сополимеризации MMA - ВП с ПЭ при соотношении мономеров 0,1 : 0,9. Мощность дозы облучения 63,0 (1); 36,0 (2); 7,5 (3) и 3,6 рад/с (4)

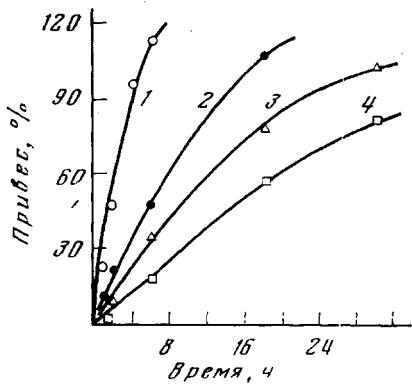


Рис. 8

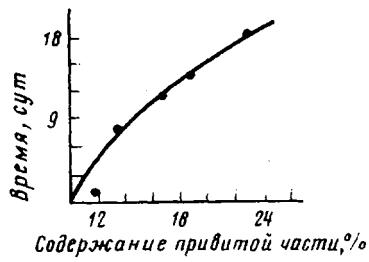


Рис. 9

Рис. 8. Кинетика прививочной сополимеризации ДЭАЭМА - ВП при соотношении мономеров 0,3 : 0,7. Мощность облучения 40,0 (1); 30,0 (2); 6,0 (3) и 2,5 рад/с (4)

Рис. 9. Зависимость срока функционирования катетеров от количества привитого сополимера ДЭАЭМА - ВП  $q$

С целью регулирования состава и вероятности чередования звеньев в прививочной сополимеризации при постоянном соотношении мономеров представляло интерес изучить влияние содержания растворителя (метанола) в реакционной среде на процесс прививки. Результаты изучения показали, что пары метанола для системы ПЭ - MMA - ВП выполняют роль инертного разбавителя, при этом наблюдается уменьшение выхода привитого сополимера (рис. 5). Для системы ПЭ - ДЭАЭМА - ВП добавление метанола увеличивает наблюдаемый синергический эффект (рис. 2, 4). Следует отметить, что максимум на кривой зависимости привеса от состава мономерной смеси при увеличении содержания метанола в реакционной среде смещается в сторону большего содержания ДЭАЭМА (рис. 4, 6). На кривой зависимости степени прививки ДЭАЭМА от  $[S] : [M]$ , максимум наблюдается при мольном соотношении метанола и мономера 5 : 1 (рис. 6).

Следовательно, ускорение процесса радиационной прививочной сополимеризации ДЭАЭМА и ВП в присутствии паров метанола связано с влиянием метанола на реакционную способность ДЭАЭМА при прививочной сополимеризации.

В табл. 1 представлены данные по изменению состава привитых цепей от содержания метанола в реакционной среде, состоящей из смеси

Таблица 1

**Влияние метанола на состав привитого сополимера ДЭАЭМА – ВП**  
 (Доза облучения 0,5 Мрад, мощность дозы 30 рад/с,  
 исходное соотношение ДЭАЭМА и ВП 0,3 : 0,7)

Мольное отношение [S] : [M] в жидкой фазе	Общий привес, %	Содержание азота в привитом сопо- лимере, %	Состав привитых цепей, мол. %	
			ДЭАЭМА	ВП
0	29,4	2,6	20,9	79,1
1,2	51,5	3,6	43,2	56,8
4,9	13,6	1,6	89,8	10,2

Таблица 2

**Зависимость ионообменной емкости привитых сополимеров от состава боковой цепи**

Прививаемые мономеры	Привес, %	Состав привитых цепей после омыления, мол. %		Статическая обменная емкость, (мг-экв/г) опреде- ленная по 0,1 н. раствору	
		МАК	ВП	NaOH	HCl
ММА – ВП	32,0	92,4	7,6	1,3	0,1
	32,0	91,6	8,4	1,1	0,2
	20,0	66,7	33,3	—	0,4
	39,0	44,9	55,1	0,6	1,4
ДЭАЭМА – ВП	34,9	9,3	90,7	—	1,9
	58,0	28,5	71,5	0,6	1,9
	85,7	50,4	49,6	1,5	1,4
	125,3	33,6	66,4	1,3	2,4
	175,4	27,2	72,8	1,2	3,6

ДЭАЭМА и ВП. Максимум прививки в этом случае наблюдается при соотношении метанол : смесь мономеров = 1,2.

Скорость прививочной сополимеризации смесей MMA и ВП (рис. 7), ДЭАЭМА и ВП (рис. 8) с полиэтиленом зависит от мощности дозы облучения. При этом сохраняется пропорциональность скорости прививочной сополимеризации из паровой фазы квадратному корню из мощности дозы.

Статическую обменную емкость привитых сополимеров определяли после омыления как по NaOH, так и по HCl (табл. 2). Как видно из таблицы, модифицированные пленки проявляют способность к катионному и анионному обменам. Значения статической обменной емкости привитых сополимеров зависят от содержания тех или иных звеньев в боковых цепях.

Тромбoreзистентность полученных сополимеров характеризовали количеством адгезированных на полимерной поверхности тромбоцитов цельной крови собаки. Результаты испытаний образцов приведены в табл. 3, из которой видно, что соотношение звеньев в сополимерах и степень прививки оказывают заметное влияние на процесс адгезии тромбоцитов.

Кроме исследований на адгезию тромбоцитов образцы ПЭНП в виде катетеров с привитыми цепями ВП – ДЭАЭМА, привес которых составлял 12; 13; 15; 16,5; 18 и 20,5%, после омыления сложноэфирных групп ДЭАЭМА были испытаны в экспериментах на собаках. Катетеры имплантировали в сонную артерию и яремную вену собак в условиях хронического опыта таким образом, чтобы можно было ежедневно отбирать пробы крови через используемые образцы. Срок имплантации составлял от 3 до 52 дней.

Таблица 3

## Адгезия тромбоцитов на ПЭ-пленках, модифицированных прививочной сополимеризацией ДЭАЭМА – ВП с последующим омылением

Прививаемые мономеры	Привес, %	Состав привитой части сополимера после омыления, мол. %		Количество тромбоцитов на площади 8000 мк <sup>2</sup>
		ВП	МАК	
ММА – ВП	64	68	32	15
	50	75	25	24
	24	80	20	6
	120	75	25	20
ДЭАЭМА – ВП	12	50	50	33
	15	50	50	30
	20	50	50	30
	37	50	50	26
	47	50	50	Не обнаружено

На рис. 9 представлены результаты испытаний модифицированных катетеров, показавшие, что длительность их функционирования зависит от степени модификации и что проведенная модификация повышает тромбо-резистентные свойства полимерных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. D. Bruck, Polymer, 16, 409, 1975.
2. Е. В. Смуррова, Н. Б. Доброда, Итоги науки, химия и химич. технология, ВИНТИ, 10, 30, 1976.
3. Ю. А. Лейкин, С. П. Новикова, А. Ю. Неронов, Там же, 8, 121, 1976.
4. N. A. Platé, Polymer Preprints, 18, 541, 1977.
5. Ш. А. Курбанов, У. Н. Мусаев, Б. Ш. Хакимджанов, Е. В. Смуррова, С. П. Новикова, Н. Б. Доброда, Физиологически активные полимеры, «ФАН», 1976, 127.
6. С. П. Новикова, Тезисы докладов на IV Всесоюзном симпозиуме «Полимеры медицинского назначения», Дзержинск, 1979.
7. С. П. Новикова, Е. В. Смуррова, Н. Б. Доброда, В. М. Карпинская, Материалы Всесоюзного Симпозиума «Синтетические полимеры медицинского назначения», «ФАН», 1973, стр. 73.
8. В. Б. Коган, В. Н. Фридман, В. В. Кафаров, Равновесие между жидкостью и паром, «Наука», 1966.
9. В. Н. Голубев, Кандидатская диссертация, Москва, ЦНИХБИ, 1971.
10. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, 559.
11. В. Н. Голубев, К. С. Соловьев, Б. Л. Цетлин, Материалы симпозиума «Радиационная граfft-полимеризация», «ФАН», 1976, стр. 48.

Ташкентский государственный университет им. В. И. Ленина  
Институт сердечно-сосудистой хирургии  
им. А. Н. Бакулева АМН СССР

Поступила в редакцию  
6.XII.1979

## RADIATION GRAFT COPOLYMERIZATION OF BINARY MIXTURE OF 4-VINYLPYRIDINE AND DIETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE

Kurbanov Sh. A., Khakimdzhanov B. Sh., Musaev U. N.,  
Novikova S. P., Smurova Ye. V., Navrotskaya V. V.

## Summary

The graft copolymers of LDPE with polyampholite properties and containing the alternating units of methacrylic acid and amines in the side chains have been synthesized by vapor-phase graft copolymerization. The copolymer composition as a function of monomers content in the initial mixture, vapor phase and sorption layer was studied. Such modification enhances the thromboresistant properties of initial polymer depending on the degree of grafting and composition of grafted layer.