

Характеристика продуктов конденсации *n*-ксилолового спирта с толуолом

Продукты	Выход, %	<i>T°</i> кип		<i>T°</i> пп
		при атмосферном давлении	в вакууме 3 тор	
Дитолилметан <i>n</i> -Диксилиловый эфир Олигомер I	30	290–300	140–150	27–30
	30	310–320	160–170	61,5
	22	360–370	180–195	—

Продукты	Найдено, %				Вычислено, %				<i>M</i>
	C	H	O	<i>M</i> (криоскопически в бензоле)	формула	C	H	O	
Дитолилметан <i>n</i> -Диксилиловый эфир Олигомер I	91,8 85,0	8,5 8,1	— 6,9	187 222	C ₁₅ H ₁₆ C ₁₆ H ₁₈ O	91,8 84,9	8,2 7,9	— 7,2	196 226
	86,1	8,3	4,1	370	C ₂₄ H ₂₆ O	87,6	7,9	4,8	330

ЛИТЕРАТУРА

- Мощинская Н. К. Полимерные материалы на основе ароматических углеводородов и формальдегида. Киев: Техника, 1970, с. 11.
- Баярстанова Ж. Ж., Ерденова Ш. Е., Серебрякова Т. В., Баймуханова С. Х. Анализ продуктов конденсации толуола с формальдегидом методом тонкослойной хроматографии.—Изв. АН КазССР. Серия химич., 1976, № 5, с. 83.
- Назаров И. Н., Семеновский А. В. Хлорметилирование толуола.—Изв. АН СССР. Отд. химич. н., 1956, № 2, с. 1487.
- Beilstein P. J. Handbuch der Organischen Chemie. Berlin: Julius Springer, 1931, B. 6, S. 248.
- Лабораторная техника органической химии / Под ред. Кейла Б. М.: Мир, 1966, с. 594.
- Verley A., Bölsing Fr. Über quantitative Esterbildung und Bestimmung von Alkoholen respnsible Phenolen.—Ber., 1904, B. 34, S. 3354.
- Баймуханова С. Х., Баярстанова Ж. Ж., Ерденова Ш. Е., Серебрякова Т. В., Гуцалюк В. Г. Изучение превращений *n*-ксилолового спирта в условиях образования формолитов.—Изв. АН КазССР. Серия химич., 1977, № 2, с. 61.
- Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1962, т. 2, с. 468.
- Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1962, с. 46.
- Лейдер К. Кинетика органических реакций. М.: Мир, 1966, с. 18.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
16.VI.1980

УДК 541.64:539.2:616–005

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ
НА ИХ ТРОМБОРЕЗИСТЕНТНЫЕ СВОЙСТВА**

**Севастьянов В. И., Беломестная З. М., Веретенникова А. А.,
Разумова Л. Л., Заиков Г. Е.**

Одним из основных требований, предъявляемых к полимерным изделиям, контактирующим с кровью, является их тромборезистентность. Тромборезистентность полимера зависит от гемодинамики, состояния свертывающей системы крови и физико-химических характеристик материала полимера («триада Вирхова») [1]. При изучении роли характеристик материала основное внимание уделяется свойствам его поверхности, например ее шероховатости, гидрофильности, природе функциональных групп; предполагают влияние распределения свободной энергии на поверхности полимерных материалов на их тромбогенные свойства [2].

Характеристики структуры и тромборезистентности некоторых материалов, используемых в моделях искусственного сердца

Образец	Степень кристалличности *, %	Размеры * кристаллитов или областей упорядоченности, нм	Макро-период, нм	ОПАТ **
Поликарбонат «Лексен» (США)	<10	~2 в аморфной и 4–5 в кристаллической фазе	Отсутствует	0,6±0,1
То же после экспозиции в ацетоне	~65	То же	»	0,4±0,1
Поликарбонат «Дифлон» (НПО «Пластмассы», Москва)	<10	»	»	0,4±0,1
Поли-4-метилпентен-1 (ОНПО «Пластполимер» Ленинград)	~70	~22 в ориентированной части кристаллической фазы и ~13 в изотропной	23±1	5,5±0,1
То же после экстракции бензином	~70	То же	23±1	2,0±0,2
Сегментированный полизэфируретан «Биомер» (США)	0	1,5–2,5	12±0,5	0,5±0,1
Полиуретан СКУПФЛ (ВНИИСК, Ленинград)	~10	~2 в аморфной и ~10 в кристаллической фазе	11±1	1,0±0,2
Полиуретан ТПУ-1Р (ВНИИСС, Владимир)	10–20	То же	16±0,5	1,5±0,3
То же после двукратного переосаждения в смеси этанол – вода	10–20	»	15±0,5	0,8±0,2

* Кристалличность определяли по работе [7]; размеры кристаллитов или областей упорядоченности — по общепринятой формуле Шеррера (для материалов СКУПФЛ и ТПУ-1Р содержание кристаллической фазы и полуширину рефлексов оценивали визуально, методом сравнения).

** Стандарт — предметное стекло, тромбодитарная плазма кролика, статические условия 300К.

Имеются данные о влиянии тонкой структуры поверхности на процессы сорбции белков и тромбоцитов [3], а именно пониженной тромбогенностю обладают полимеры, на поверхности которых сформированы различные микрофазные структуры, как это имеет место, например, в блок-сополимерах. Предполагается и влияние кристаллической структуры полимера [4].

Неоднородность молекулярной структуры материала на его поверхности и, как следствие, неоднородность распределения на его поверхности свободной энергии связаны вообще с неоднородностью материала в его объеме. Цель работы — изучение влияния характеристик структуры материала в объеме на его тромборезистентность.

Основной метод исследований — рентгendifракционный. В качестве параметра оценки тромборезистентности полимерных материалов *in vitro* принят относительный показатель адгезии тромбоцитов (ОПАТ) [5]. Чем меньше величина ОПАТ, тем больше вероятность тромборезистентности данного материала *in vivo*.

Для изучения были взяты некоторые из полимеров, применяемых в экспериментальных моделях искусственного сердца и в изделиях, контактирующих с кровью. Рентгendifракционные исследования проведены стандартным образом в области больших и малых углов; определяли также характеристики шероховатости поверхности из анализа профилограмм¹ по ГОСТ 2789-59. Для части образцов получены кривые дифференциального термического анализа.

По профилограммам контактирующая с кровью поверхность исследуемых материалов гладкая, в пределах чувствительности метода; она не содержит неоднородностей размером свыше 0,1 мкм (только для материала СКУПФЛ наблюдали неоднородности поверхности ~0,3 мкм). Такие малые геометрические неоднородности не должны быть существенным механическим повреждающим фактором для тромбоцитов при их взаи-

¹ Авторы благодарят Астрину В. И. за получение и анализ профилограмм.

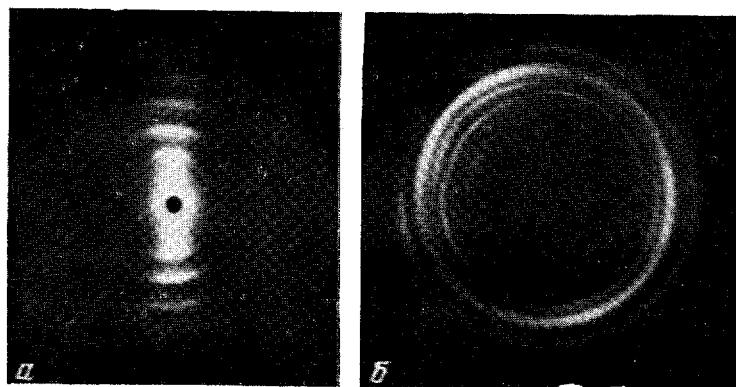


Рис. 3. Рентгенограммы ПЭО (образец 3) в малых (а) и больших углах (б)

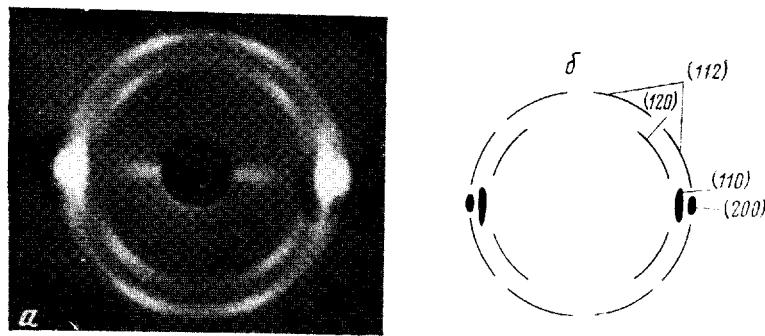
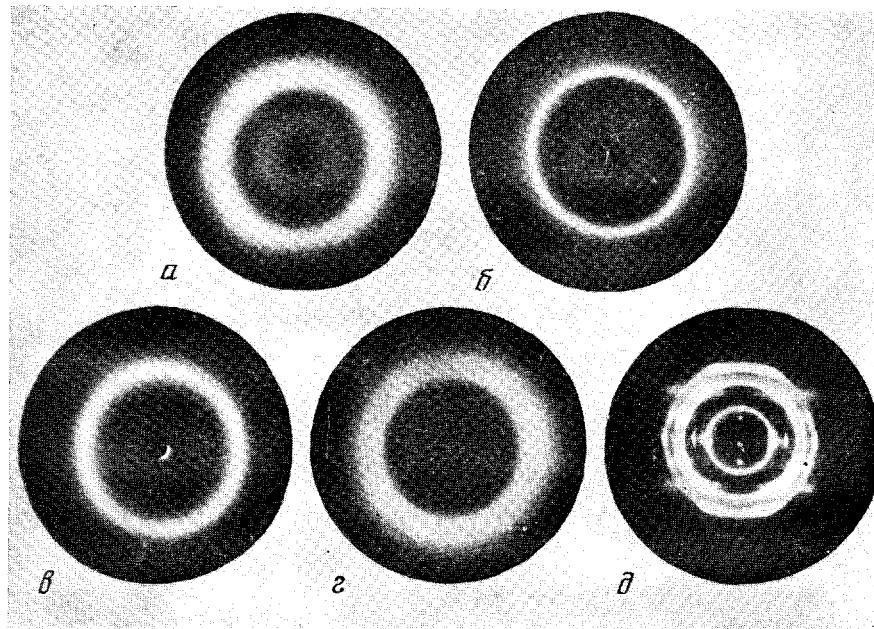


Рис. 4. Рентгенограмма смеси ПЭ – ПЭО (20 в. ч) при $T_u=140$ и $T_p=100^\circ$ (а) и схема расположения рефлексов на рентгенограмме (б). Индексы рефлексов ПЭ подчеркнуты внизу

К статье Севастьянова В. И. и др. (к стр. 624)



Рентгенограммы аморфного ПК (а); ПК, закристаллизованного в ацетоне (б); материала «Биомер» (с), материала ТПУ-1Р (с) и поли-4-метилпентена-1 (д)

модействии в статических условиях с поверхностью полимера. Адгезия тромбоцитов определяется здесь, по-видимому, неспецифическим термо-динамическим взаимодействием полимера и тромбоцитов и специфическим взаимодействием тромбоцитов с адсорбированными на поверхности белками [6].

Экспериментальные данные иллюстрируют таблица и рисунок. В таблице представлены материалы, различающиеся и составом, и характером кристалличности (полиуретаны, поликарбонаты, поли-4-метилпентен-1).

Улучшение тромборезистентности материалов наблюдали после их переосаждения или экстракции (таблица). При этом можно ожидать удаления примесей, изменение характера надмолекулярных структур, ликвидации микропустот, которые могли возникнуть при изготовлении материала. Действительно, исследования, проведенные для ТПУ-1Р, показали упрощение вида кривых ДТА; что соответствует повышению однородности его химического строения, а также заметное снижение интенсивности диффузного малоуглового рентгеновского рассеяния, т. е. уменьшение содержания неоднородностей электронной плотности (вероятнее всего, микропустот). Кристаллическая структура образцов ТПУ-1 после переосаждения, судя по рентгеновским данным, не менялась.

Исходные образцы поликарбоната имели аморфную структуру с обычными малыми размерами областей упорядоченности и малым присутствием кристаллической (точнее квазикристаллической) фазы; тромборезистентность этих поликарбонатов хорошая (значения ОПАТ малы). Кристаллизация этих образцов в ацетоне снижает значения ОПАТ. По данным рентгенографии, существенно увеличилось содержание фазы, состоящей из несовершенных кристаллитов с вытянутыми цепями размером 4–5 нм. Это коррелирует с представлениями работы [3] о положительном влиянии малых неоднородностей структуры на тромборезистентность.

Тромборезистентность материала может зависеть также от характера его надмолекулярных структур, в частности от структуры кристаллитов. Так, переосажденный поли-4-метилпентен-1 и закристаллизованный поликарбонат имеют сходное содержание кристаллической фазы (~60%) и существенно отличаются по величине ОПАТ (2,0 по сравнению с 0,4). Хотя различия в значении ОПАТ этих образцов могут зависеть и от их химического строения, все же обращает на себя внимание тот факт, что кристаллиты поликарбоната – это кристаллиты с вытянутыми цепями размером 4–5 нм, а кристаллиты поли-4-метилпентена-1 – кристаллиты со сложенными цепями с хорошей трехмерной упаковкой размером выше 10–20 нм.

Полиуретаны показали хорошую тромборезистентность; это в основном аморфные материалы. И здесь присутствие кристаллитов с размерами не менее 10 нм коррелирует с повышенной величиной ОПАТ.

В числе факторов, влияющих на тромборезистентность материала, следует, видимо, учитывать структурные неоднородности в его объеме. Малые неоднородности (в несколько нм) как видно, повышают тромборезистентность материала, крупные и четкой формы неоднородности – понижают. Можно предположить, что для каждого материала имеются оптимальный размер и форма неоднородностей структуры, когда данный материал наименее тромбогенен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Morton W. A., Cumming R. D. A technique for the elucidation of virchow's triad.—In: The Behaviour of Blood and the Components as Interfaces / Ed. Vroman L., Leonard E. F. New York: Ann. N. Y. Acad. Sci., 1977, v. 283, p. 477.
2. Neumann A. W., Hope C. G., Ward C. A., Herbert M. A., Dunn G. W., Zingg W. The Role of Surface Thermodynamics in Thromboresistance of Biomaterials.—J. Biomed. Mater. Res., 1975, v. 9, p. 127.
3. Nishiuama S., Shinohara I., Akaike T., Sakurai Y., Kataoka K., Tsuruta T. Role of Microphase Separated Structure on the Interfacial of Polymer with Blood.—Polymer Preprints, 1979, v. 20, p. 571.

4. Merrill E. W. Properties of materials affecting the behaviour of blood at their surfaces.— In: The Behaviour of Blood and its Components as Interfaces / Ed. Vroman L., Leonard E. F. New York: Ann. N. Y. Acad. Sci., 1977, v. 283, p. 6.
 5. Севастьянов В. И., Дубович Т. И., Беломестная З. М. О предварительной оценке тромбоактивных свойств полимерных материалов для искусственного сердца в условиях *in vitro*.— В кн.: Актуальные вопросы трансплантологии и искусственных органов.— Тр. Н.-и. ин-та трансплантологии и искусственных органов. Москва, 1979, с. 140.
 6. Chang S. K., Hum O. S., Moscarello M. A., Neumann A. W., Zigg W., Leutheusser M. J., Reugsegger B. Platelet Adhesion to Solid Surfaces: the Effect of Plasma Proteins and Substrate Wettability.— Med. Progr. Technol., 1977, № 5, p. 57.
 7. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968.
- Научно-исследовательский институт трансплантологии и искусственных органов МЗ СССР
Институт химической физики АН СССР
- Поступила в редакцию 18.VI.1980

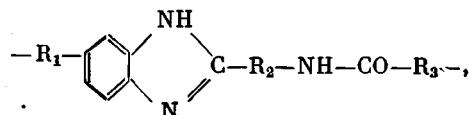
УДК 541.64:539.3

ПЛАСТИЧЕСКОЕ ДЕФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ АНИЗОТРОПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВОЛН РАЗГРУЗКИ

Милагин М.Ф., Халфен М.А., Шишкин Н.И.

Освобождающаяся вследствие разрыва твердых тел энергия упругой деформации может существенно воздействовать на образующиеся части тел. В частности, части хрупких волокон под действием освобождающейся энергии могут разрушаться на много мелких частей [1], части упруговязких волокон (металлических) необратимо изгибаться с частичным разрушением в некоторых сечениях. Необратимые изменения, наблюдающиеся после разрыва в изотропных образцах твердых тел, являются результатом разгрузки образующихся частей, возникновения в них на короткое время сжимающих усилий и потери устойчивости (по Эйлеру) [2]. Представляло интерес изучить влияние волн разгрузки на анизотропные ориентированные полимерные волокна, прочность которых на осевое сжатие может быть существенно ниже, чем на растяжение. В настоящей статье показано, что в волокнах таких полимеров помимо перечисленных необратимых явлений, сопровождающих разрыв изотропных образцов, можно наблюдать пластические сдвиги частей волокон по плоскости наибольших касательных напряжений.

Исследовали высокоориентированные волокна из ароматического полиамида — полигетероарилена (ПГА) [3], состоящего из звеньев вида



и ПЭТФ. Разрыв волокон на растяжение осуществляли на динамометре Шопера (ФОС-1) и на лабораторной разрывной машине. Испытание на разрыв проводили при комнатной температуре на воздухе и в жидкостях разной вязкости η (вода, глицерин, вазелиновое масло и другие); длину образцов между зажимами меняли от 3 до 100 мм. Некоторые характеристики исследованных волокон приведены в таблице, где d , σ_p , E и ρ — соответственно диаметр, разрывное напряжение, модуль

Характеристики исследованных волокон

Волокна	d , мкм	σ_p , МПа	E , ГПа	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³
ПГА	12	3500	120	1,40
ПЭТФ	20	830	20	1,37