

шую сорбцию сывороточного альбумина, яичного альбумина и α -амилазы наблюдали при значениях pH равновесного раствора, близких к изоэлектрическим точкам этих белков (5,2; 4,6; 5,3 соответственно [12]), что было показано и для других незамещенных метакриловых сетчатых полимеров [3, 4]. С уменьшением содержания ионогенных групп в полимерах КМДМО pH максимума сорбции всех исследованных белков сдвигается в кислую область. При снижении содержания МК от 96 до 24% сдвиг pH_{макс} составляет более 1,5 ед. pH. Значение $\bar{m}_{\text{макс}}$ также имеет тенденцию к снижению с уменьшением содержания ионогенных групп. Увеличение $\bar{m}_{\text{макс}}$ при частичном замещении МК на ОПМА в случае сывороточного альбумина, молекулярная масса которого (65 000) в ряду исследованных белков наибольшая (ММ яичного альбумина 44 000, α -амилазы 46 000 [6]), свидетельствует об увеличении проницаемости полимера, по-видимому, вследствие неоднородности распределения пор.

Таким образом, с уменьшением содержания ионогенного мономера в карбоксильных сетчатых полимерах возрастает кислотность ионогенных групп, и pH максимума сорбции белков сдвигается в кислую область.

ЛИТЕРАТУРА

- Самсонов Г. В. В кн.: Физико-химические методы изучения, анализа и фракционирования биополимеров. М.: Наука, 1966, с. 187.
- Ныс П. И., Савицкая Е. И., Брунс Б. П. В кн.: Теория ионного обмена и хроматографии: Труды Воронежской конференции (1965). М.: Наука, 1968, с. 90.
- Шатаева Л. К., Орлиевская О. В., Джмухадзе Ц. Н., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 10, с. 735.
- Шатаева Л. К., Кузнецова Н. Н., Елькин Г. Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979, с. 213.
- Динабург В. А., Самсонов Г. В., Генендер К. М., Пасечник В. А., Юрченко В. С., Елькин Г. Э., Белая С. Ф. Ж. прикл. химии, 1968, т. 41, № 4, с. 891.
- Либинсон Г. С. Физико-химические свойства карбоксильных полимеров. М.: Наука, 1969, с. 52.
- Lowry O. H., Rosebrough N. J., Farr Q. L., Randall R. J. J. Biol. Chem., 1951, v. 193, p. 265.
- Юрченко В. С., Пасечник В. А., Кузнецова Н. Н., Рожецкая К. М., Соловьев Л. Я., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 179.
- Katchalsky A., Shavit N., Eisenberg H. J. Polymer Sci., 1954, v. 13, p. 69.
- Кузнецова Н. П., Мишаева Р. Н., Гудкин Л. Р., Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 107.
- Кузнецова Н. П., Мишаева Р. Н., Гудкин Л. Р., Кузнецова Н. Н., Муравьева Т. Д., Папукова К. П., Рожецкая К. М., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 629.
- Бреслер С. Е. Введение в молекулярную биологию. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 114.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10.XI.1980

УДК 541.64:539.3

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И МОНОМЕТАКРИЛАТОМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Стародубцев С. Г., Бойко О. К., Павлова Н. Р.

Гидрофильные пространственные полимеры находят все возрастающее применение в медицине [1]. Гидрогели используются в качестве мембран для гемодиализа [2], эндопротезов [3], мягких контактных линз [4]. Для успешного практического применения гидрогелей в ряде случаев необходимо создание пространственных структур, характеризующихся высокой механической прочностью и обладающих большой проницаемостью для

молекул газов, низкомолекулярных солей, белков. Из литературных данных известно [5], что повышение проницаемости гидрогелей, в частности их кислородной проницаемости, может быть достигнуто повышением содержания в них воды. Однако увеличение влагосодержания гидрогелей может приводить к заметному снижению их разрывной прочности и предельного удлинения [6]. Поэтому важной практической задачей является поиск новых высокогидрофильных полимерных систем, обладающих хорошими механическими характеристиками.

В данной работе проводили сравнительное изучение равновесной степени набухания и механических свойств сополимеров N-винилпирролидона (ВП) с метилметакрилатом (ММА), а также монометакрилатом этиленгликоля (МЭГ). Указанные мономеры нашли широкое применение при производстве материалов для контактных линз.

Сополимеризацию ВП с MMA и МЭГ проводили в присутствии 30 вес.% растворителя. Для смеси ВП – МЭГ растворителем служила вода, а для смеси ВП – MMA из-за нерастворимости MMA в воде – водный раствор этилового спирта в отношении 1 : 1. Концентрация сшивющего агента, диметакрилата этиленгликоля, составляла 0,7 вес.%. В качестве инициатора сополимеризации смеси ВП – МЭГ и ВП – MMA использовали редокс-систему персульфат аммония N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин с концентрацией компонентов 0,4 и 0,2% соответственно. Сополимеризацию осуществляли между стеклянными силиконированными пластинами при 40° в первом случае и при 60° во втором в течение 6 ч. Гидрогели получали в виде пленок толщиной 0,03–0,08 см. После отмывания пленок в воде в течение двух недель для удаления непрореагировавших мономеров и инициатора определяли содержание воды по формуле $\alpha = (m - m_0)/m$, где m_0 – навеска сухого полимера, m – набухшего полимера. Гидрогели высушивали до постоянного веса в вакууме при 80°. Степень конверсии определяли весовым методом. Конверсия зависит от состава мономерной смеси и возрастает от 35 до 52% при увеличении содержания MMA в смеси от 20 до 60 вес.%. Степень конверсии при сополимеризации МЭГ с ВП также возрастает при увеличении концентрации МЭГ в исходной мономерной смеси. Так, для смеси, содержащей 50 вес.% ВП и 50 вес.% МЭГ, степень конверсии равна 75%, а для смеси, содержащей 30 вес.% ВП и 70 вес.% МЭГ, – 83%.

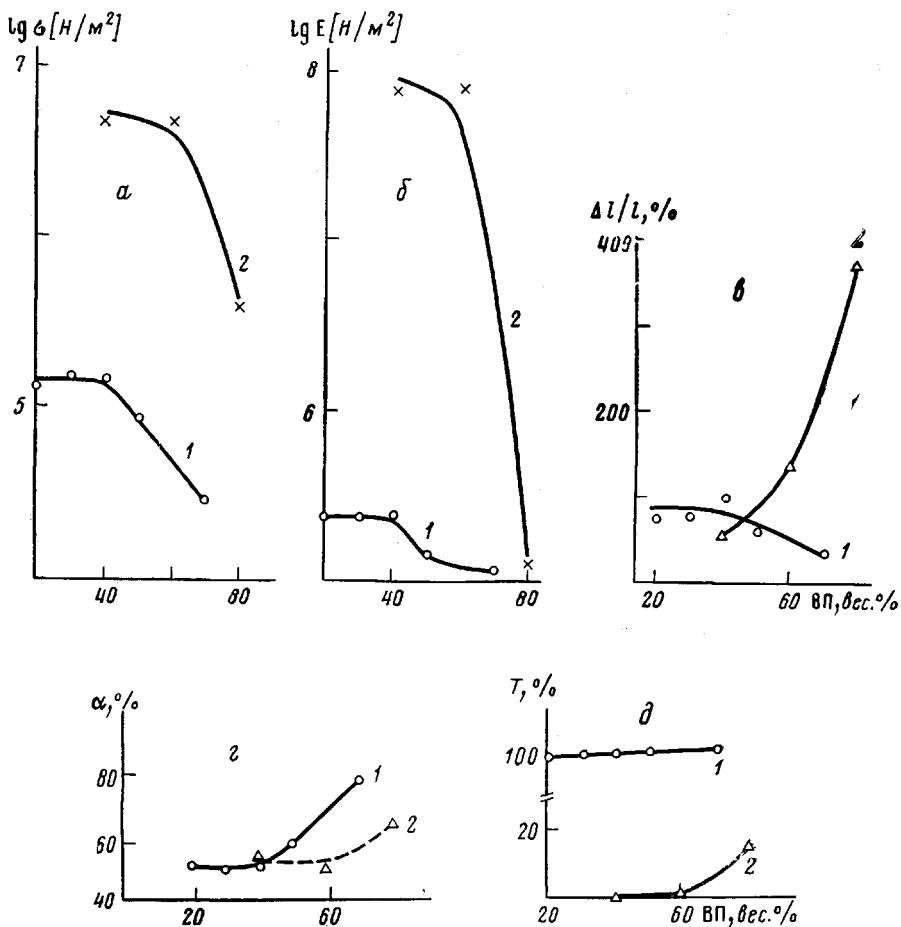
Коэффициент пропускания T набухших пленок толщиной 0,03 см определяли на спектрофотометре СФ-25 при длине волн 450 нм. Деформационно-прочностные свойства гидрогелей исследовали в водной среде на динамометре типа «Поляни». Образцы размером 1,0×0,4×0,03–0,08 см растягивали при 23° со скоростью 6,63 мм/мин. Для получения средних значений механических показателей для каждого сополимера испытывали по 10 образцов.

Результаты деформационно-прочностных испытаний гидрогелей сополимеров ВП представлены на рисунке. Обращает на себя внимание тот факт, что значения разрывной прочности, модуля упругости и относительного удлинения гидрогелей ВП – MMA оказываются значительно выше, чем для сополимеров ВП – МЭГ.

Прочностные свойства гидрогелей ВП – MMA, полученных из полимеризационных смесей различного состава, на 1,0–1,5 порядка выше аналогичных свойств гелей ВП – МЭГ (рисунок, а). С увеличением количества гидрофильного мономера ВП наблюдали падение разрывной прочности как сополимеров MMA, так и сополимеров МЭГ. Однако при одинаковом довольно высоком содержании воды в гелях (рисунок, г) прочностные свойства сополимеров ВП – MMA значительно превосходят свойства гелей ВП – МЭГ.

С возрастанием концентрации ВП в гидрогелях ВП – МЭГ и ВП – MMA и соответственно с увеличением их влагосодержания величины модулей упругости уменьшаются (рисунок, б). Причем в случае ВП – MMA модуль упругости изменяется на несколько порядков в зависимости от состава сополимера, в то время как для гидрогеля ВП – МЭГ модуль упругости уменьшается всего лишь в 2 раза при увеличении содержания ВП в исходной мономерной смеси от 20 до 70%.

На рисунке, в показано влияние состава исходной мономерной смеси сополимеров ВП – МЭГ и ВП – MMA на их относительное разрывное удлинение. С увеличением гидрофильности гелей ВП – МЭГ удлинение уменьшается, в то время как для систем ВП – MMA значительно (до 400%) возрастает деформация.



Зависимость разрывной прочности (а), модуля упругости (б), относительного удлинения (в), равновесного содержания воды (г) и коэффициента пропускания (д) гидрогелей сополимеров ВП – МЭГ (1) и ВП – ММА (2) от состава сополимеров

Гидрогели сополимеров ВП – МЭГ находятся в высокоэластическом состоянии [6], а их зависимости деформация – удлинение подчиняются уравнению классической теории высокоэластичности [7]. В отличие от этих систем на кривых нагрузка – деформация ВП – ММА вплоть до содержания в сополимере ВП 60 вес.% (55 вес.% H_2O в гидрогеле) обнаружен предел вынужденной эластичности, свидетельствующий об их стеклообразном состоянии. При деформировании образцов наблюдали образование шейки, а удлинение, возникающее на стадии вынужденно-эластической деформации, после снятия нагрузки уменьшается незначительно. Увеличение содержания воды в гелях выше 55 вес.% сопровождается исчезновением предела вынужденной эластичности и переходом в высокоэластичное состояние, характеризующееся большими обратимыми деформациями ($>300\%$).

Существование стеклообразного состояния, обнаруженное для гидрогелей ВП – ММА с относительно высоким содержанием воды, объясняется структурными особенностями этих гелей. Из сопоставления констант сополимеризации MMA с ВП ($r_1=4,7$, $r_2=0,005$) [8] следует, что на ранних стадиях сополимеризации образуются протяженные участки MMA.

Наряду с формированием сетки сополимера, обогащенного более гидрофобными звеньями, идут процессы агрегирования цепей, которые в слу-

чае системы ВП — ММА приводят к визуальному микрорасслаиванию системы.

При ухудшении растворяющей способности среды, т. е. при помещении гелей ВП — ММА, синтезированных в спиртоводной смеси, в воду изменяется их структура, увеличивается гетерогенность гелей. Слегка мутные гели ВП — ММА становятся оптически непрозрачными после помещения их в воду, т. е. наблюдается явление микросинерезиса. На рисунке, δ приведены величины коэффициентов пропускания пленок ВП — ММА и ВП — МЭГ, наблювших в воде. Коэффициент пропускания пленок ВП — ММА близок к нулю, в то время как гидрогели сополимеров ВП — МЭГ сохраняют прозрачность во всем исследованном интервале составов исходных мономерных смесей.

Таким образом, ухудшение растворяющей способности среды при помещении образцов сополимеров ВП — ММА, синтезированных в спиртоводных растворах, в воду способствует образованию протяженных ассоциатов гидрофобных цепей макромолекул, т. е. микрорасслаиванию системы, в результате чего происходит застекловывание полимерного геля. Сополимеры ВП — ММА, для которых наблюдали стеклообразное состояние в воде, характеризуются высокими значениями модуля упругости и разрывной прочности гидрогелей.

Авторы благодарят П. В. Козлова за обсуждение полученных экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York: Interscience, 1971, v. 15, p. 288.
2. Použití polymerů v lékařství / Ed. by Drobnik J. Praha: Macro, 1977, p. 1.
3. Wichterle O., Lim D. Nature. 1960, v. 165, № 4706, p. 73.
4. Larke J. R., Ng C. O., Tighe B. J. Optician. 1971, v. 162, № 4206, p. 12.
5. Yushuda H., Peterlin Q. P., Cotton C. K., Smith K. A., Merrill K. W. Macromolek. Chem., 1969, v. 126, № 3086, p. 177.
6. Стародубцев С. Г., Бойко О. К., Павлова Н. Р., Рябина В. Р. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 830.
7. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell. Univ. Press, 1953.
8. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971, с. 539.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт глазных болезней

Поступила в редакцию
12.XI.1980

УДК 541.64:547(313.1+322)

СВОЙСТВА ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА, СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ И ЭТИЛЕНА С ВИНИЛХЛОРИДОМ

**Латышкаева И. Г., Белов Г. П., Богаевская Т. А.,
Шляпников Ю. А.**

Первым валентно-насыщенным продуктом окисления как углеводородов, так и полиолефинов является гидроперекись. В наших работах было показано, что гидроперекиси образуются и при окислении ряда сополимеров [1, 2], однако зависимость свойств гидроперекиси от состава сополимеров не исследовалась. Настоящая работа посвящена изучению свойств и стабильности гидроперекисей от состава сополимеров этилена с пропиленом и этилена с винилхлоридом.

Методика работы не отличалась от описанной ранее [3]. Гидроперекиси сополимеров получали при их окислении при 130° и давлении кислорода $4 \cdot 10^4$ Па. Разложение гидроперекиси проводили в запаянных ампулах, в вакууме при той же температуре. За процессом следили, определяя иодометрически нераразложившуюся гидроперекись [4].