

Рис. 3

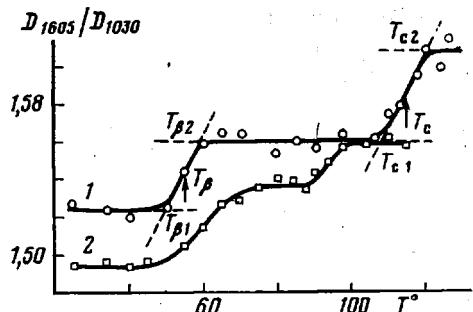


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость относительных интенсивностей в максимумах полос 540 см⁻¹ (1, 2) и 560 см⁻¹ (3, 4) от толщины пленок ПС в спектрах пропускания (1, 3) и МНПВО (2, 4)

Рис. 4. Температурная зависимость относительной интенсивности полосы 1602 см⁻¹ в ИК-спектрах пропускания пленок ПС толщиной 4 мкм (1) и 20 мкм (2). T_{B1} , T_{c1} и T_{B2} , T_{c2} – температуры начала и конца температурного перехода

соответственно через N_t и N_g . Тогда

$$\frac{N_g}{N_t} = k \frac{D_{560}}{D_{540}} = kf, \quad (2)$$

где k – некоторая константа.

Подставляя уравнение (2) в уравнение (1), получаем

$$T_c = B \left(\ln \frac{N_g}{N_t} - \ln k \right) \quad (3)$$

Из формулы (3) следует, что наблюдаемое различие T_c в объеме и в поверхностном слое ПС обусловлено разным относительным содержанием транс- и гош-поворотных изомеров полимерной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 260 с.
2. Jasse B., Koenig J. L. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 5, p. 799.
3. Liang C., Krimm S. J. Polymer Sci., 1958, v. 27, № 115, p. 241.
4. Харрик М. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970. 333 с.
5. Покровский Е. И., Федорова Е. Ф. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 4, с. 647.
6. Jasse B., Monnerie L. J. Molek. Struct., 1977, v. 39, № 2, p. 165.
7. Anthony A. Polymer Preprints, 1967, v. 8, № 2, p. 873.
8. Гагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968. 536 с.

Институт физики АН БССР

Поступила в редакцию
25.I.1983

УДК 541.64:577.48

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИУРЕТАНОМОЧЕВИНОАЦИЛСЕМИКАРБАЗИДОВ В УСЛОВИЯХ КОНТАКТА С ТКАНИЯМИ ЖИВОГО ОРГАНИЗМА

Липатова Т. Э., Пхакадзе Г. А., Буффус Н. Н.,
Васильченко Д. В.

Ранее было показано, что полиуретаномочевиноацилсемикарбазиды (ПУМАС), содержащие в основной цепи звенья аминокислот и пептидов, подвергаются деструкции под действием буферных растворов протеолитических ферментов и в условиях имплантации животным [1–3]. Де-

струкция таких полиуретанов сопровождается изменением их надмолекулярной организации [4] и развитием порозности в массе полимерного имплантата [5]. Сохранение субстратной специфичности действия протеолитических ферментов на ПУМАС [2, 3] позволяет регулировать сроки деструкции этих полимеров в организме. Данное обстоятельство дает возможность расценивать ПУМАС как весьма перспективные материалы для создания эндопротезов временного действия.

В настоящей работе исследована биодеструкция ПУМАС в условиях подкожной имплантации кроликам.

Сегментированные полиуретаны – ПУМАС, содержащие в основной цепи звенья аминокислот, ди- и трипептидов, получали на основе дифенилметандиизоцианата (ДФМИ) или гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и полиокситетраметиленгликоля ($M=1000$). Их характеристики приведены в таблице.

Состав и характеристики ПУМАС

Образец, №	Дизоцианат	Аминокислотный или пептидный фрагмент	(η), м ³ /кг	M	Степень полимеризации	Интервал т. пл., К	α_D в ДМФ
1	ГМДИ	-L-Phe-	0,030	15 000	10	379–403	-1,3°
2		-O-Ac-L-Ser-	0,034	17 900	12	371–394	–
3		-Gly-Gly-	0,027	12 900	9	478–493	–
4		-L-Phe-O-Ac-L-Ser-	0,025	11 600	7	388–414	-4,5°
5		-L-Ala-L-Phe-Gly-	0,035	18 700	11	437–449	-8,9°
6	ДФМИ	-L-Phe-	0,040	22 600	14	411–413	–
7		-L-Ser-	0,040	22 600	14	483–498	-0,5°
8		-O-Ac-L-Ser-	0,042	24 300	15	481–489	+0,5°
9		-L-Тир-	0,033	17 200	10	452–458	–
10		-L-Ala-L-Ala-	0,034	17 900	11	498–511	-1,7°
11		-L-Phe-L-Phe-	0,038	21 000	12	473–474	-12,2°
12		-L-Phe-O-Ac-L-Ser-	0,022	9600	5	461–464	-8,2°

Пленки из ПУМАС, реимплантированные из животных, были подвергнуты физико-механическим испытаниям, была измерена их характеристическая вязкость и на основании ее значений рассчитаны ММ и степень полимеризации. Кроме того, была определена потеря веса полимерных имплантатов в процентах по отношению к исходному весу.

Исследования показали (рис. 1, 2), что воздействие на ПУМАС организма животного приводит в результате биодеструкции к значительному снижению механических характеристик исследованных полимерных пленок. Однако, несмотря на это, большинство полимерных имплантатов сохраняет при сроках имплантации до полугода физико-механические свойства, достаточные для материалов, применяемых в аллопластике тканей [6].

Падение физико-механических показателей исследованных образцов происходит с различной скоростью. Из приведенных данных видно, что полиуретаны на основе ДФМИ более подвержены действию организма животного, чем полимеры на основе ГМДИ. Это, вероятно, связано с их меньшей гидролитической устойчивостью [7]. Кроме того, падение механических показателей зависит от наличия в основной цепи полимера определенных звеньев аминокислот и пептидов. Однако вывести общую закономерность весьма трудно.

Образец 7 имеет свободную гидроксильную группу L-серина, а в образце 8 гидроксильная группа L-серина ацетилирована. При сравнении механических характеристик этих полимеров можно заметить более быстрое снижение механических показателей образца 8. По-видимому, это связано с образованием межмолекулярных водородных связей в образце 7 за счет свободных гидроксильных групп.

Данные по изменению веса полимерных пленок при подкожной имплантации кроликам (рис. 3) на примере полимеров на основе ДФМИ позволя-

ют сделать вывод о том, что для полимеров, содержащих в основной цепи звенья дипептидов (образцы 10–12), за 6 месяцев имплантации потеря веса в ~2 раза больше, чем для полимеров, содержащих в основной цепи звенья аминокислот (образцы 6–9). При более ранних сроках имплантации эффект уменьшения веса выражен в меньшей степени и начинает проявляться после 1 месяца имплантации. Результаты по изменению веса полимерных имплантатов можно объяснить большей возможностью рас-

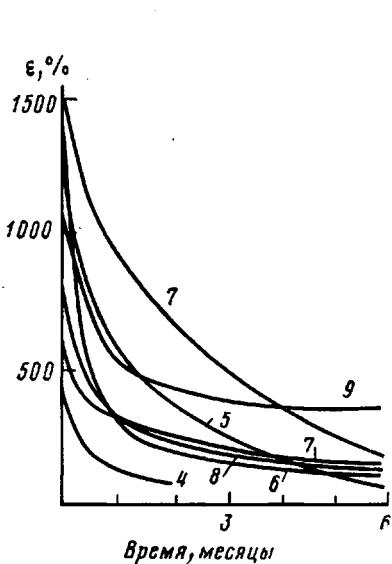


Рис. 1

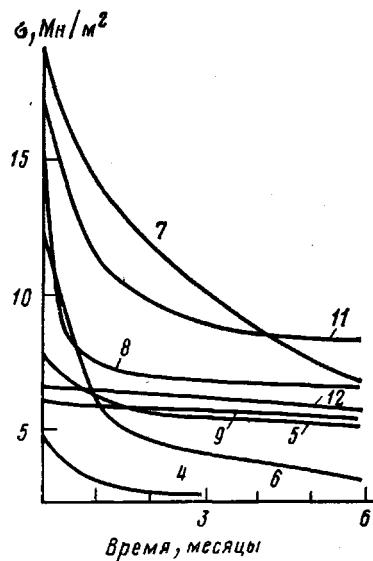


Рис. 2

Рис. 1. Изменение разрывного напряжения σ пленок из ПУМАС во времени при имплантации животным. Здесь и на рис. 2–4 цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

Рис. 2. Изменение относительной деформации ϵ пленок из ПУМАС во времени при имплантации животным

щепления полимеров, содержащих в основной цепи звенья дипептидов, ферментативно [3] и гидролитически по сравнению с полимерами, содержащими аминокислоты.

Кроме этого, при сравнении образцов 7 и 8 можно отметить большую потерю веса образца 8. Очевидно, это связано с наличием свободной гидроксильной группы в молекуле образца 7, способной к образованию межмолекулярных водородных связей.

Наряду с падением физико-механических показателей, а также увеличением потери веса полимерных имплантатов наблюдается снижение характеристической вязкости исследуемых полимеров (рис. 4).

При сравнении результатов измерения характеристической вязкости образцов 1 и 6, 2 и 8, отличающихся только дизоцианатной компонентой, видно, что полимеры на основе ДФМИ по сравнению с полимерами на основе ГМДИ деструктируют в организме животного быстрее, что соответствует данным физико-механических испытаний, а также лит. данным [7]. Из сопоставления структуры образцов 8 и 7 следует, что наличие свободной гидроксильной группы, способной к образованию водородных связей, у последнего делает его менее подверженным деструкции в организме животного. Кроме этого, можно отметить, что с увеличением пептидного блока возрастает относительная скорость деструкции ПУМАС.

Из вышеприведенных данных можно заключить, что введение в основную цепь полиуретанов звеньев аминокислот и пептидов позволяет получать полимеры, деструктирующие в организме животного быстрее, чем аналогичные, но не содержащие подобных звеньев [8, 9]. При этом скорость деструкции изученных полиуретанов можно регулировать изменением как динзоцианатной, так и полизэфирной компоненты, а также введением в основную цепь полимера определенных аминокислотных и пептидных звеньев, учитывая ферментативный спектр тканей, окружающих имплантат. При введении в основную цепь полиуретанов дипептидов де-

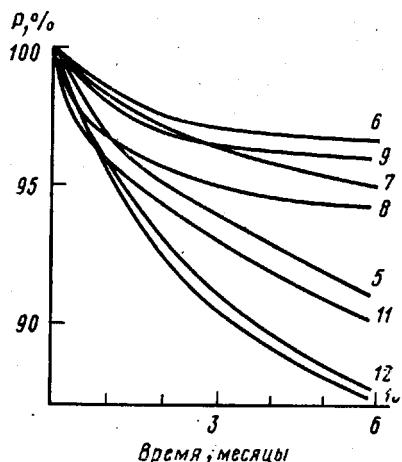


Рис. 3

Рис. 3. Процентное изменение веса P полимерных образцов во времени при имплантации животным

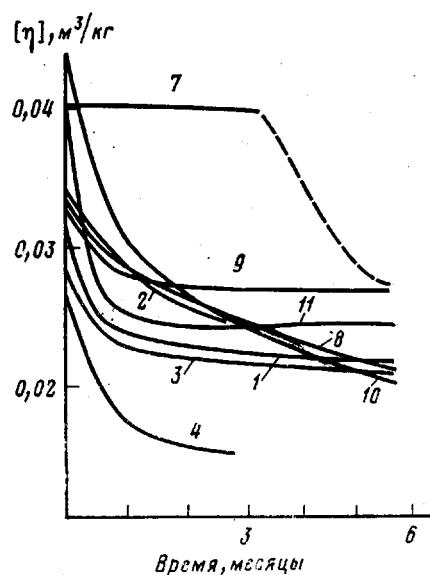


Рис. 4

Рис. 4. Изменение характеристической вязкости ПУМАС во времени при имплантации животным

струкция полимерных образцов ускоряется по сравнению с полимерами, содержащими аминокислоты. Очевидно, что с дальнейшим увеличением пептидной компоненты этот процесс будет еще более ускоряться. Наличие свободных гидроксильных групп делает подобные полимеры менее подверженными биодеструкции. Вероятно, это происходит за счет образования межмолекулярных водородных связей [10], что приводит к уменьшению подвижности макромолекулы.

ЛИТЕРАТУРА

- Липатова Т. Э., Пхакадзе Г. А., Васильченко Д. В., Липатов Ю. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, № 2, с. 368.
- Васильченко Д. В., Пхакадзе Г. А., Новикова Т. И., Липатова Т. Э. Укр. биохим. ж., 1981, т. 53, № 2, с. 80.
- Липатова Т. Э., Пхакадзе Г. А., Васильченко Д. В., Буфус Н. Н. Докл. АН УССР. Сер. Б, 1982, № 8, с. 73.
- Липатова Т. Э., Васильченко Д. В., Лебедев Е. В., Грибенник Н. М., Пхакадзе Г. А. Докл. АН УССР. Сер. Б, 1981, № 7, с. 55.
- Липатова Т. Э., Пхакадзе Г. А., Васильченко Д. В., Довгопол Н. И., Яценко В. П.. Неумержицкий А. Л. Докл. АН УССР. Сер. Б, 1981, № 8, с. 42.
- Вильямс Д. Ф., Роуф Р. Имплантаты в хирургии. М.: Медицина, 1978. 552 с.
- Matuszak M. L., Trisch K. C., Reegen S. L. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 7, p. 1633.

8. *Masar B., Cefelin P., Lipatova T. E., Bakalo L. A., Lugovskaya G. G.* J. Polymer Sci., 1979, v. 66, p. 259.
9. *Masar B., Lipatova T. E., Bakalo L. A., Ljubcenko G. G., Cefelin P.* In; 17th Microsymposium on macromolecules «Medical polymers: chemical problems» Prague: IMChCSAV, 1977, p. C69/1.
10. *Huang S., Bitritto M., Brenkly G., Leong K. W., Pavlisko G. A., Roby M. S., Bell G. P., Cameron G. A., Khoz G. A.* Amer. Chem. Soc., 1977, v. 18, № 1, p. 438.

Институт органической химии
АН УССР

Поступила в редакцию
28.I.1983

УДК 541:64:539(2+3)

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИКАПРОАМИДА ПРИ ТЕПЛОВОМ СТАРЕНИИ

*Пахомов П. М., Герасимова Л. С., Баранова С. А.,
Шаблыгин М. В.*

Термоокислительную деструкцию полимеров исследовали во многих работах [1–3]. Интерес к этому процессу обусловлен тем, что различные полимерные изделия, в том числе нити и пленки, эксплуатируются на воздухе при повышенных температурах. Высокая температура эксплуатации и наличие атмосферного кислорода могут вызвать деструкцию полимера и, как следствие, ухудшение деформационно-прочностных характеристик изделия. Однако вопросу влияния деструкции на механические свойства полимеров до последнего времени не уделялось достаточного внимания. Кроме того, выяснение закономерностей падения прочности полимеров в результате термоокислительной деструкции может являться важным этапом разработки допустимых условий эксплуатации изделий и прогнозирования их прочностных свойств в зависимости от температуры и времени эксплуатации. Поэтому цель настоящей работы — изучение прочностных свойств и структурно-деструкционных явлений, происходящих в поликаапронамиде (ПКА) в широком температурно-временном интервале.

Исследовали ПКА с $\bar{M}_w=2 \cdot 10^4$ (образцы в виде пленки и мононити). Пленки ПКА получали путем осаждения и высушивания раствора полимера в муравьиной кислоте на стеклянную подложку¹. Мононить диаметром 0,17 мм получали формированием полимера в воду и последующим вытягиванием при комнатной температуре в 3,5 раза.

Тепловое старение образцов осуществляли в термошкафу типа СНОЛ с помощью автоматического поддержания температуры $\pm 2^\circ$. Прогревание нитей проводили под небольшим, распрямляющим образец натяжением, равным 5 МПа.

Растяжение нитей осуществляли на разрывной машине «Инстрон» при комнатной температуре, длине между зажимами 200 мм и скорости растяжения 200 мм/мин. По кривым растяжения оценивали разрывное напряжение или прочность образца. Путем дифференцирования кривой растяжения определяли зависимость текущего модуля [4] от деформации образца. Падение прочности нити ПКА при тепловом старении оценивали по формуле $(1 - \sigma/\sigma_0) \cdot 100\%$, где σ_0 и σ — пределы прочности соответственно исходных и прогретых образцов.

Параллельно с механическими испытаниями нити проводили ИК-спектроскопический анализ исходных и прогретых образцов пленки, предполагая идентичность протекания термодеструкционных процессов в пленках и нитях, несмотря на различие в степени ориентации [5]. ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20. Разрывы молекулярных цепей определяли по накоплению концевых групп в области валентных колебаний C=O (1700–1800) cm^{-1} , согласно методике, описанной в работе [6]. Структурные превращения характеризовали изменением степени

¹ Авторы благодарят Л. А. Михееву за любезно приготовленные образцы пленок ПКА.