

О РЕЗУЛЬТАТАХ ИЗУЧЕНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОЛИУРЕТАНОВ БИОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ*Волкова А. В., Пестова М. Б.*

Известны попытки использования ПУ с целью протезирования в сердечно-сосудистой хирургии [1]. Однако ПУ, как и другие полимеры того же назначения, пока не могут длительное время находиться в контакте с кровью без последующего тромбообразования. Попытки исследования какого-либо свойства полимера с целью предсказания гемосовместимости не принесли успеха [2].

Из известных исследований по установлению связи свойств полимеров с гемосовместимостью сложилось представление, что важное значение имеет микроструктура полимера и неоднородности в распределении электронной плотности [1].

На гемосовместимость полимера могут влиять не только неоднородности в распределении электронов, порождающие внутренние электрические поля, но и другие тонкие различия в состояниях электронов (например, спиновая ориентация, способная изменяться в пределах одной микроструктуры, от которой зависят внутренние магнитные поля). Однако подробного исследования электронных состояний в полимерах биологического назначения и их увязки со свойствами, в частности с гемосовместимостью, не проводилось.

Известно, что чувствительными методами исследования структуры и электронных состояний тел являются ультразвуковые [3]. Поэтому представляло интерес проведение экспериментов по изучению влияния факторов, способных отразиться на микроструктуре и электронных состояниях полимеров биологического назначения именно акустическим методом.

Исследовали ПУ на основе полиокситетраметилэтиленгликоля и 4,4'-дифенилметандиизоцианата, содержащие в качестве удлинителей цепи этилендиамин (ПУ-1), воду (ПУ-2) и смесь воды и этилендиамина в соотношении 1:1 (ПУ-3). Удлинитель для ПУ-4 получали из 70% водного раствора этилендиамина, причем вода не вступала в химическую реакцию в отличие от образцов ПУ-2 и ПУ-3. В ПУ-5 удлинителем являлся гидразингидрат, в ПУ-6 — 4,4-диаминодифенилметан. ПУ-7, ПУ-8 и ПУ-9 синтезировали на основе сополимеров окиси этилена и окиси пропилена, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и этилендиамина. Содержание окиси этилена в исходных сополимерах составляло 10, 20 и 30% соответственно. Соотношение олигоэфир: удлинитель во всех образцах оставалось постоянным.

Получали пленки толщиной 150–200 мкм свободным поливом растворов ПУ в диметилацетамиде на стеклянную подложку. Удаление растворителя проводили в сушильном шкафу, выдерживая пленки при 75° в течение 4 ч, а затем в вакуумном шкафу в течение 4 ч при той же температуре.

Применяли ультразвуковой импульсный метод. Скорость измеряли на частоте 0,66 МГц, сравнивая время задержки сигнала от исследуемой пленки и эталонной среды. Абсолютную величину скорости распространения волн оценивали с погрешностью <1%, а относительные изменения скорости при повышении температуры — <0,02%. Поглощение измеряли по амплитуде первой полуволны сигнала с погрешностью порядка 5%.

Результаты измерения зависимости поглощения Γ от температуры T показали, что для некоторых составов обнаруживаются ступеньки на зависимости $\Gamma - T$. Кроме того, от химического состава зависит угол наклона зависимости $\Gamma - T$ к оси температур. Характерный вид таких зависимостей представлен на рис. 1.

Принято считать, что ступенчатый ход зависимости $\Gamma - T$ обусловлен решеточной релаксацией [3, 4]. Следовательно, в ПУ некоторых составов возможны выделения второй фазы внутри образца, фононный спектр которой при нагревании изменяется. Зарегистрированное в эксперименте существование нескольких ступенек может быть, в частности, связано с

наличием магнитной упорядоченности неоднородных выделений второй фазы размером >100 нм [5].

На угол наклона зависимости $\Gamma - T$ способны влиять различные факторы: интенсивность накопления структурных дефектов при повышении температуры, величина силового взаимодействия электронов, меняющаяся при изменении магнитного упорядочения или изменении степени перекрытия волновых функций электронов [3, 4].

Общезвестно, что фоновые перераспределения и силовые взаимодействия часто взаимосвязаны из-за наличия электрон-фононного взаимо-

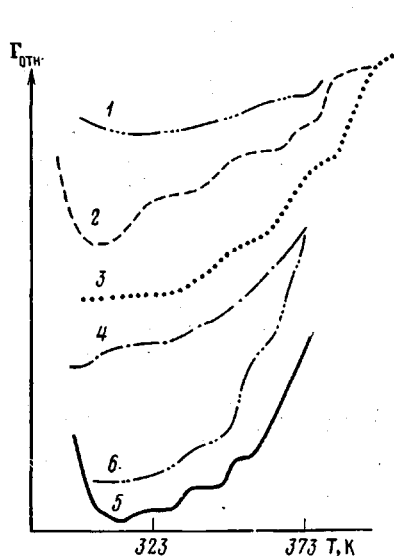


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента поглощения ультразвука в ПУ различного химического состава. Здесь и на рис. 2: ПУ-1 (1), ПУ-3 (2), ПУ-2 (3), ПУ-8 (4), ПУ-7 (5) и ПУ-9 (6). Значения относительного показателя адгезии тромбоцитов 0,7 (1); 1,0 (2); 1,5 (3); 1,3 (4); 1,4 (5) и 3 (6)

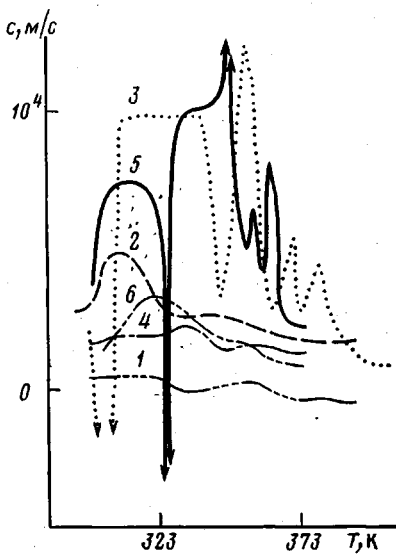


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость скорости распространения волн в ПУ различного химического состава

действия. Параметром, чувствительным к силовым взаимодействиям электронов или других частиц, является скорость распространения волн. Поэтому интересно изучить поведение скорости распространения волн для наиболее типичных зависимостей $\Gamma - T$.

Зависимости скорости c распространения волн как функции температуры обнаруживали либо осцилляции, либо максимумы, свидетельствующие о неустойчивости силового взаимодействия частиц в плазме твердого тела, которая сама по себе может привести к возникновению изменяющихся электрических и магнитных полей.

Выявленные в эксперименте признаки существования электрических и магнитных полей внутри образцов (как показала экспериментальная проверка, основанная на измерении относительного показателя адгезии тромбоцитов по методу, описанному в работе [6]) отражаются на тромборезистентности материалов. В образцах с признаками наличия электрических и магнитных полей (ступеньки зависимостей $\Gamma - T$, большой угол их наклона) и неустойчивостью силового взаимодействия зарядов (неустойчивость величины c на зависимости $c - T$) показатели тромборезистентности свидетельствуют об ухудшении гемосовместимости (рис. 1 и 2).

На внутренние электрические и магнитные поля и силовое взаимодействие частиц в плазме твердого тела могут влиять и технологические факторы.

Ранее было показано, что в ПУ появляются изменения электронных состояний при плавлении полиэфирного компонента [7], а следовательно, и при изменении размера включений второй фазы. По-видимому, изменения электронных состояний способны возникать и в других случаях измельчения кристаллических зерен, независимо от способа измельчения

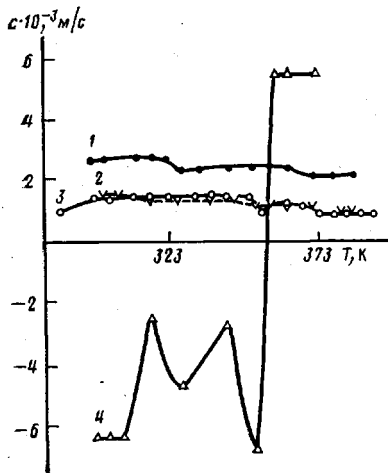


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость скорости распространения волн в пленках ПУ-1 разной толщины, полученных на различных подложках: 1 – 260 мкм, стекло; 2 – 110 мкм, фторопласт; 3 – 53 мкм, фторопласт; 4 – 70 мкм, стекло

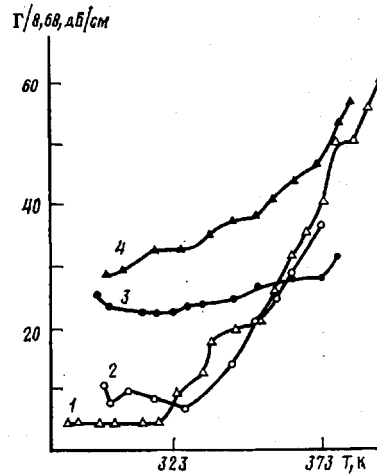


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость поглощения волн в пленках ПУ-1 различной толщины, полученных на различных подложках: 1 – 53 мкм, фторопласт; 2 – 70 мкм, стекло; 3 – 260 мкм, стекло; 4 – 110 мкм, фторопласт

(смена подложки в процессе кристаллизации, кристаллизация в разных объемах для пленок разной толщины и т. п.).

Эксперимент на пленках разной толщины подтверждает изменение электронных состояний с изменением толщины образца. В пленке ПУ-1, полученной на стеклянной подложке при определенной температуре, изменяется знак скорости распространения волн (рис. 3), что свидетельствует об изменениях силового взаимодействия зарядов в плазме твердого тела [8]. Фононный спектр кристаллических включений в пленках разной толщины имеет различную тепловую стабильность. В тонкой пленке, полученной на фторопласте, ступенька зависимости $\Gamma - T$ выше.

Из сопоставления результатов рис. 4 видно, что на пленках, полученных на фторопластовой подложке, сильнее выражена ступенька зависимости $\Gamma - T$, чем для пленок, полученных на стеклянной подложке.

Содержание структурных дефектов, силовое взаимодействие в плазме твердого тела и величины связанных с ними электрических и магнитных полей для тонких пленок независимо от подложки больше, чем для толстых (больше угол наклона зависимостей $\Gamma - T$ и сильнее выражены их аномалии).

Таким образом, экспериментальные данные указывают на возможность изменения электрических и магнитных полей, силы взаимодействия частиц в плазме твердого тела и стабильности фононных спектров при смене химического состава и технологии изготовления образцов. Каждый

из отмеченных факторов способен влиять на поведение зарядов крови. Так как акустические измерения оценивают эти факторы в совокупности, они могут оказаться не бесполезными при определении тромборезистентности материалов биологического назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Севастьянова В. И., Беломестная З. М., Веретенникова А. А., Разумова Л. Л., Заиков Г. Е.* Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 8, с. 624.
2. *Смурова Е. В., Добрава Н. Б.* В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во ВИНТИ, 1976, т. 10, с. 30.
3. *Ультразвук.* Маленькая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1979, с. 399.
4. *Новик А., Берри Б.* Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975, с. 472.
5. *Кондорский Е. И.* В кн.: Тез. докл. Второй респ. науч.-техн. конф. «Перспективы развития техники магнитной записи и технологии производства магнитных носителей». Шостка: ГОСНИИХИМФОТОПРОЕКТ, 1980, с. 14.
6. *Севастьянов В. И.* В кн.: Тез. докл. V Всесоюз. симп. «Синтетические полимеры медицинского назначения». Рига: Ин-т механики полимеров. АН ЛатвССР, 1981, с. 99.
7. *Волкова А. В., Домкин В. С., Страхов В. В.* Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 11, с. 867.
8. *Физическая акустика/Под ред. Мэзона У. М.*: Мир, 1970, т. IV, с. 170.

Владимирский государственный педагогический институт
им. П. И. Лебедева-Полянского

Поступила в редакцию
17.1.1985

УДК 541.64:539.199

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ МОНОМЕРНЫХ ЗВЕНЬЕВ СКЕЛЕТА МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИМЕРОВ

*Тупенков Л. С., Веттегрень В. И., Бронников С. В.,
Зеленев Ю. В.*

Для физики полимеров представляет большой интерес вопрос о величине теплового расширения мономерных звеньев основного скелета макромолекул. Однако применение для этой цели существующих методов (таких как рентгеновское рассеяние) вызывает затруднения, связанные с мембранным эффектом [1]. Он заключается в том, что при возбуждении волн изгиба проекция на ось невозбужденной полимерной молекулы сокращается, несмотря на удлинение мономерных звеньев. В настоящей работе для изучения теплового расширения мономерных звеньев используются методы ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), нечувствительные к этому эффекту.

Известно, что деформация скелета макромолекул ε вызывает смещение частоты $\Delta\nu_i$ i -го нормального колебания, причем [2]

$$\frac{\Delta\nu_i}{\nu_i(0)} = -G_i\varepsilon, \quad (1)$$

где $\Delta\nu_i = \nu_i(\varepsilon) - \nu_i(0)$, $\nu_i(\varepsilon)$ и $\nu_i(0)$ — частоты колебаний для деформированной и недеформированной макромолекул, G_i — модовый параметр Грюнайзена для i -го нормального колебания. Если относительное удлинение макромолекулы вызвано тепловым расширением, то $\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}$, l , l_0 —