

**РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ
ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ, ПРЕДНАЗНАЧАЕМЫХ
ДЛЯ КОНТАКТА С КРОВЬЮ**

Разумова Л. Л., Веретенникова А. А., Заиков Г. Е.

С тех пор как была замечена высокая тромборезистентность сегментированных ПУ эластомеров (СПУ) [1], исследуют связь их состава и структуры с уровнем обеспечиваемой тромборезистентности. Высказаны предположения о том, что тромборезистентность СПУ связана с размерами доменов в них, со степенью микрофазного разделения [2, 3], что на тромборезистентность влияет химический состав жестких и гибких блоков СПУ [4, 5]. Для контакта с кровью сейчас предпочитают те СПУ, гибкие блоки которых — олигоэфиры, а жесткие содержат 4,4'-дифенилметандиизоцианат и в качестве удлинителей цепи диамины с четным числом метиленовых групп [4, 5]. В настоящее время наилучшим по тромборезистентности считается принадлежащий к этой категории СПУ материал фирмы «Этикон» (США) — биомер, используемый для изготовления моделей искусственного сердца.

Исследовали методами рентгенографии под большими и малыми углами структуру некоторых отечественных СПУ, предназначаемых для контакта с кровью, и биомера как эталона для сравнения [6]. Жесткие блоки этих СПУ — 4,4'-дифенилметандиизоцианат+1,2-пропандиамин, гибкие — полиокситетраметиленгликоль (ПТМГ). Тромборезистентность поверхностей пленок этих СПУ несколько хуже по сравнению с образуемыми в тех же условиях биомером [6]. Рис. 1 и таблица иллюстрируют различия структуры биомера и СПУ. В таблице приведены относительная интегральная интенсивность рассеяния I в угловом интервале $2\theta = -0,16-4,7^\circ$, выражаемая как отношение значений I исследуемого образца и биомера; I_p/I_ϕ — отношение интегральных интенсивностей рефлекса и фона в интервале $2\theta = 0,16-1,2^\circ$; R — средний радиус инерции доменов в нерегулярной фракции, рассчитанный по методу Хоземана [7]; L — длина жестких блоков в регулярной фракции (по методу Цванкина [8]). Погрешность определений I и $I_p/I_\phi \sim 10\%$, R и $L 15\%$.

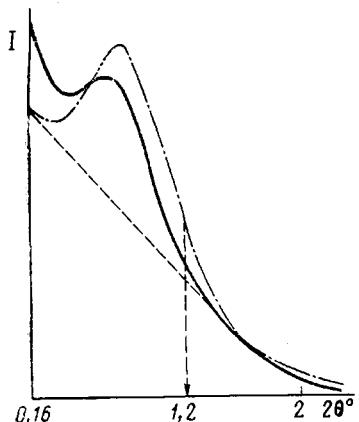


Рис. 1

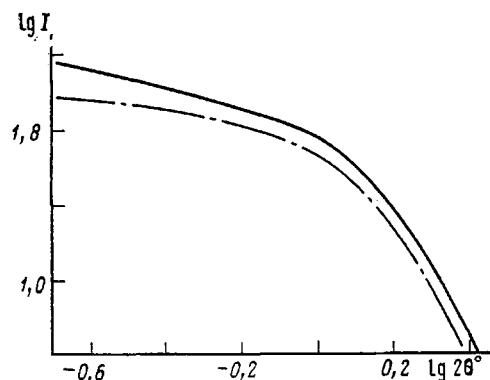


Рис. 2

Рис. 1. Малоугловые дифрактограммы пленок биомера (сплошная кривая) и СПУ-2 (штрихпунктирная кривая). Штриховая линия отделяет рефлекс дифрактограммы СПУ-2 от фона

Рис. 2. Кривые Порода для нерегулярной фракции полимеров — биомера и СПУ-2. Обозначения, как на рис. 1

Характеристики структуры и тромборезистентности СПУ и биомера

Обозначение	<i>M_{ПТМГ}</i>	ОПАТ * [6]	<i>I</i>	$\frac{I_p}{I_\Phi}$	<i>R, Å</i>	<i>L, Å</i>
Биомер	—	0,5	1,0	0,18	25	70
СПУ-1	2000	0,85	1,3	0,43	24	60
СПУ-2	1500	1,7	1,1	0,38	26	55
СПУ-3(ж) **	1500	1,1	1,0	0,41	27	60

* Относительный показатель адгезии тромбоцитов. Чем выше этот показатель, тем меньше вероятность гемосовместимости СПУ.

** СПУ-3(ж) из тех же компонент, что и СПУ-2, но с примерно вдвое большим содержанием жестких сегментов.

Видно, что *I* значительна для всех образцов, и у СПУ она не ниже, чем у биомера. К различиям в структуре СПУ и биомера чувствителен показатель I_p/I_Φ ; он существенно ниже для биомера.

Смысъ показателя I_p/I_Φ уточнен на основе построения кривых Порода [9] по фону малоугловых рентгенограмм (рис. 2): наличие пологой ветви кривой (с тангенсом угла наклона $\ll 3$) показывает, что нерегулярная часть структуры, которая порождает фон, построена из слоев или фибрill. В отличие от регулярной части структуры, порождающей рефлекс, чередование жестких и гибких блоков в ней нарушено более чем на $\sim 20\%$ [7] из-за разброса размеров жестких и гибких блоков.

В более тромборезистентном биомере, судя по значению I_p/I_Φ , меньшее вклад регулярной структуры, т. е. меньше фракции с постоянным размером жестких и гибких блоков, чем в данных СПУ. Среди СПУ лучшие тромборезистентность того образца, для которого при том же значении I_p/I_Φ и *MM* использованного при синтезе ПТМГ, равном $2 \cdot 10^3$, выше *I*.

По рентгенограммам, снятым в больших углах, в СПУ обнаруживаются небольшие количества кристаллитов, которые идентифицируются как кристаллиты жестких сегментов [10]; их размер $\sim 100 \text{ \AA}$. Жесткие блоки регулярной фракции СПУ имеют длину $\sim 60 \pm 10 \text{ \AA}$, т. е. кристаллиты размерами $\sim 100 \text{ \AA}$ находятся в нерегулярной фракции СПУ. Поскольку средний радиус инерции неоднородностей в нерегулярной части биомера и СПУ практически одинаков, различен в них характер распределения размеров жестких блоков.

Сравнение тромборезистентности и данных рентгеновской дифракции показывает, что к числу факторов, благоприятных для получения СПУ с лучшей тромборезистентностью, при том же или близком химическом составе компонент синтеза относятся высокая гетерогенность структуры на уровне десятков — сотен \AA (обнаруживаемая по высоким значениям *I*), не очень высокая однородность длин жестких и гибких сегментов (по малым значениям показателя I_p/I_Φ), а также отсутствие длинных жестких блоков, образующих кристаллиты (по отсутствию на больших угловых рентгенограммах определенных систем четких рефлексов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Boretos J. W., Pierce W. S. // Science. 1967. V. 158. № 3807. P. 1481.
2. Lyman D. J., Khutson K., McNeil B., Shibatani K. // Trans. Amer. Soc. Artif. Intern. Organ. 1975. V. 21. № 1. P. 49.
3. Shibatani K., Lyman D. J., Shich D. F., Khutson K. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. № 7. P. 1665.
4. Atsushi Takahara, Jun-ichi Tashita, Tisato Kajiyama, Motovo Takayanagi, Macknight W. J. // Polymer. 1985. V. 26. № 7. P. 978.
5. Atsushi Takahara, Jun-ichi Tashita, Tisato Kajiyama, Motovo Takayanagi, Macknight W. J. // Polymer. 1985. V. 26. № 7. P. 987.
6. Лаксина О. В., Пестова М. Б., Севастьянов В. И., Разумова Л. Л., Верегенин-

- кова А. А., Заиков Г. Е. // Трансплантация и искусственные органы. М., 1984. С. 152.
7. Hosemann R., Bagchi S. N. Direct Analysis of Diffraction by Matter. Amsterdam, 1962. P. 734.
 8. Цванкин Д. Я. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 11. С. 2083.
 9. Kagovec L., Porod G., Ruck H. // Kolloid Z. 1953. V. 133. № 1. P. 16.
 10. Osawa Z., Nagashima K., Ohshima H., Cheu E. L. // Polymer Letters. 1979. V. 17. № 7. P. 409.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9.VII.1986

УДК 541.64:547.57

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА И ФЕНИЛИЗОЦИАНАТА

Сергеев В. А., Шитиков В. К., Чижова Н. В.,
Кудрявцева Н. Н., Твердохлебова И. И., Суткевич О. И.

Известно, что строение олигомеров и полимеров, образующихся при циклотримеризации 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ), и особенно при совместной полициклотримеризации с фенилизоцианатом (ФИЦ) [1, 2], в значительной степени зависит от реакционной способности изоцианатных групп исходных мономеров [3, 4].

Настоящая работа посвящена дальнейшему исследованию процесса циклотримеризации ТДИ, совместной полициклотримеризации ТДИ и ФИЦ и определению строения и свойств образующихся олигомеров в зависимости от последовательности введения мономеров.

Олигоизоцианураты синтезировали по методике [1]. В опыте 1 табл. 1 ФИЦ добавляли при содержании изоцианатных групп в реакционной смеси ~25,4%.

Циклотримеризацию ТДИ (табл. 2, опыты 1, 2) осуществляли до содержания групп NCO в реакционной массе 24,3–24,4%, и на этой стадии добавляли этиловый спирт или фенилизоцианат. Продолжительность реакции после добавления этанола составляла 5 ч, фенилизоцианата – 36 ч. Продукты реакции очищали переосаждением в гексане.

Контроль количественного содержания групп NCO в реакционной смеси проводили путем отбора аликов через определенные промежутки времени с использованием методики [5].

Содержание ТДИ, ФИЦ и трифенилизоцианурата (ТФИЦ) в реакционной смеси и олигомерах определяли с помощью ГЖХ на приборе ЛХМ-80 с использованием пламенно-ионизационного детектора с колонками длиной 1,0 и 0,35 м, заполненными твердой фазой «Chromaton N-AW» и 5 вес. % жидкой фазы Е-30.

M_n олигомеров определяли эбулиоскопически в хлороформе или в ацетоне на приборе ЭП-75.

Разделение продуктов в опыте 1 (табл. 2) проводили в стеклянной колонке с силикагелем, в качестве элюента использовали смесь гексан – ацетон (3 : 1), а продуктов в опыте 2 (табл. 2) – на колонке с Al_2O_3 , элюентом служила смесь гексан – хлороформ (1 : 3).

Таблица 1

Условия синтеза и свойства олигоизоциануратов на основе ТДИ и ФИЦ
([ТДИ] = [ФИЦ] = 0,5; [ТЭА] = 0,01 моль/л; 80°; продолжительность 6 ч)

Опыт, №	ТДИ, г-моль	ФИЦ, г-моль	Содержание групп NCO до введения ФИЦ, %	Содержание остаточных групп NCO, %	Степень превращения, %		Мольное соотношение ТДИ ФИЦ в сополимере	Выход, %	$T_{\text{размягч}}$	M_n (в ацетоне)
					ТДИ	ФИЦ				
1	0,0200	0,0200	25,4	3,24	89,0	76,00	1,59 1,00	85,21 *	270–350	2970
2	0,0200	0,0200	–	5,34	82,0	77,0	1,10 1,00	79,56	>350	5350

* Обнаружено 2,8% трифенилизоцианурата.