

наполнителя, а с другой – дополнительных физических узлов пространственной сетки помимо доменов ПС, что снижает эластичность и увеличивает жесткость пленок.

Примечательна пониженная способность сорбировать влагу у пленок, полученных из растворов в диоксане, отличающихся малым размером мицелл. По-видимому, при пленкообразовании из растворителя, селективно растворяющего блоки ПС, формируется гетерогенная структура с малым размером гидрофильных доменов и с наибольшим экранированием гидрофильных групп.

## ЛИТЕРАТУРА

- Баттерд Г., Трегер Д. У. Свойства привитых и блок-сополимеров. Л., 1970. 216 с.
  - Ношай Я., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. 478 с.
  - Кутянина Л. Г., Феденюк П. В., Барамбайм Н. К. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Смеси полимеров». Иваново, 1986. С. 87.
  - Барамбайм Н. К., Феденюк П. В. // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 1. С. 128.
  - Heller W., Pangonis W. J. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. № 3. P. 498.
  - Heller W., Bhatnager H. L., Nakagaki M. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 5. P. 1163.

## Московский технологический институт легкой промышленности

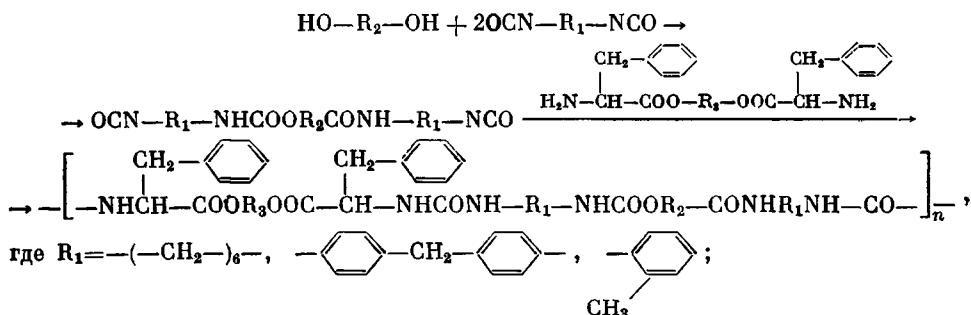
Поступила в редакцию  
16.VI.1988

УДК 541.64:542.92

## ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОМОЧЕВИН ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРОТЕОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ

Гладырь И. И., Васильченко Д. В., Буфиус Н. Н., Пхакадзе Г. А.

Известно, что сополимеры аминокислот и синтетических полимеров подвергаются биодеструкции под действием растворов протеолитических ферментов и могут быть использованы как весьма перспективные материалы для создания эндопротезов временного действия [1, 2]. Ранее нами были синтезированы и исследованы биодеструктируемые полиуретаномочевиноацисемикарбазиды, содержащие в основной цепи полимера звенья аминокислот и пептидов [2]. Однако получение исходных мономеров для синтеза этих полимеров является многостадийным процессом (3–5 стадий) [3]. Поэтому нами были синтезированы полизэфируретаномочевины (ПЭУМ) по следующей схеме:



$$R_2 = -[-(CH_2)_4-O-]_{14}-, \quad -[-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-OCO(CH_2)_6-CO-O-]; -;$$

$$R_3 = -(-CH_2)_2-, \quad -(-CH_2)_2-O-(CH_2)_2-,$$

$$-(-CH_2)-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-, \quad -(-CH_2)_4-.$$

Мономеры для синтеза ПЭУМ — симметричные эфиры фенилаланина и гликолей (СЭФГ) — могут быть получены в одну стадию. Наличие в основной цепи ПЭУМ-звеньев природной аминокислоты фенилаланина делает такие полимеры своеобразным субстратом, который может подвергаться воздействию протеолитических ферментов.

ПЭУМ синтезировали на основе дифенилметандиизоцианата (ДФМИ), гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) или толуилендиизоцианата (ТДИ) и полиокситетраметиленгликоля (ПОТМГ) с  $M=1000$  или полиэтиленгликольадипината с  $M=1500$ .

Изоцианатный уретановый форполимер получали взаимодействием олигоэфиргликоля с диизоцианатом при 80°. Окончание реакции контролировали по достижению расчетного изоцианатного числа.

Синтез ПЭУМ осуществляли в растворе очищенного ДМФА при перемешивании эквимольных количеств уретанового форполимера и СЭФГ при комнатной температуре. Полученные полимеры выделяли из раствора ДМФА высаждением в воду.

Состав и характеристика синтезированных ПЭУМ представлены в табл. 1.

Из 20%-ных растворов этих ПЭУМ в ДМФА на фторопластовой подложке были отлиты пленки толщиной 250–300 мкм, навески которых (1 г) помещали в бюксы с 25 мл 0,05%-ных буферных растворов химотрипсина, пепсина и папаина; pH буферных растворов соответствовал pH-оптимуму каждого из выбранных ферментов: для химотрипсина использовали 0,1 м. натрий-фосфатный буфер (pH 7,8); пепсина — 0,1 м. цитрат-фосфатный буфер (pH 4,0); папаина — 0,1 м. натрий-фосфатный буфер (pH 7,0). Пробы термостатировали при 37°. Растворы ферментов меняли дважды в сутки в течение двух недель.

Изменения характеристической вязкости и механических показателей ПЭУМ при инкубации их с протеолитическими ферментами приведены в табл. 2.

Таблица 1

Данные элементного анализа ПЭУМ \*

Образец, №	$R_2$	$R_1$	Данные элементного анализа **		
			C	H	N
1	$-(CH_2)_2-$	$-(CH_2)_6-$	62,85 63,55	9,54 9,70	4,78 4,95
2	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$	$-(CH_2)_6-$	61,55 62,29	9,75 9,69	4,15 4,84
3	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ $-(CH_2)_2-O-$	$-(CH_2)_6-$	63,83 63,84 63,94	8,75 9,98 9,50	4,62 4,70 4,84
4	$-(CH_2)_4-$	$-(CH_2)_6-$	64,89	9,79	4,88
5	$-(CH_2)_4-$	$-(CH_2)_6-$	— 64,89	— 9,79	— 4,88
6	$-(CH_2)_2-$	$-C_6H_3(CH_3)-$	64,04 64,52	8,72 9,18	4,47 4,88
7	$-(CH_2)_2-$	$-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$	66,19 66,14	8,78 8,46	3,88 4,52
8	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$	$-(CH_2)_6-$	58,80 60,08	7,44 8,02	2,98 3,20

\* ПЭУМ 1–4 и 6–8 синтезированы на основе L-фенилаланина; ПЭУМ 5 — на основе D,L-фенилаланина;  $R_3=[-(CH_2)_4-O-]_{14}-$  (для образцов 1–7) и  $[-(CH_2)_2O(CH_2)_2OCO-(CH_2)_6CO-]$  (для образца 8).

\*\* В числителе найдено, в знаменателе — вычислено.

Как показали исследования, характеристическая вязкость ПЭУМ уменьшается практически одинаково при действии химотрипсина, пепсина и папаина (табл. 2). В среднем для всех инкубированных образцов характеристическая вязкость падает при инкубации с химотрипсином на 15%, с пепсином на 14% и с папаином на 16%. Уменьшение прочности на разрыв составило 26, 21, 20%; относительного удлинения — 68, 53, 43% и модуля упругости — 40, 21, 12% соответственно.

Следовательно, можно сделать вывод о том, что из трех использованных протеолитических ферментов наибольшее воздействие на ПЭУМ оказ-

Таблица 2

Изменение характеристик ПЭУМ при инкубации в растворах протеолитических ферментов 14 сут при 37° \*

Образец, №	Исходные данные				Химотрипсин (рН 7,8)				Пепсин (рН 4,0)				Папаин (рН 7,0)			
	[η], дл/г	[σ], МПа	ε, %	E, МПа	[η], дл/г	[σ], МПа	ε, %	E, МПа	[η], дл/г	[σ], МПа	ε, %	E, МПа	[η], дл/г	[σ], МПа	ε, %	E, МПа
1	0,30	4,7	140	4,7	0,20	3,9	100	3,9	0,25	45	80	—	0,25	3,8	90	—
2	0,46	6,6	1530	4,7	0,35	4,5	180	4,5	0,38	5,1	400	4,1	0,36	4,9	330	4,4
3	0,27	4,6	1140	4,6	0,24	Образец фрагментировался		0,24	4,0	650	3,7	0,24	4,1	710	3,9	
4	0,42	11,8	2040	5,9	0,33	5,9	120	5,2	0,34	6,6	490	4,4	0,30	7,5	190	5,5
5	0,48	6,0	1750	2,4	0,44	5,0	740	2,1	0,44	5,3	870	1,9	0,38	4,9	280	1,7
6	0,25	5,2	440	4,6	0,25	4,5	240	3,6	0,25	4,3	230	4,3	0,25	4,8	330	4,2
7	0,26	3,3	250	2,4	0,25	2,4	160	2,3	Образец фрагментировался		0,25	Образец фрагментировался				
8	0,40	5,9	430	4,7	0,30	Образец фрагментировался		0,27	3,9	280	3,0	0,30	4,6	230	4,6	

\* [η] — характеристическая вязкость, [σ] — прочность на разрыв, ε — относительное удлинение, E — модуль упругости. Ошибка измерения [η] не превышала ± 0,01 дл/г, а механических показателей — ± 8,5%.

зывает раствор химотрипсина. Это можно объяснить его наиболее близкой субстратной специфичностью к ПЭУМ, так как вероятнее всего расщепление будет проходить по С-концевой связи фенилаланина.

Исходя из данных табл. 2, можно отметить, что наибольшее падение характеристической вязкости наблюдается для образцов 2 и 8. В то же время падение механических характеристик наиболее заметно для образцов 2 и 4. Образец 2, синтезированный на основе ПОТМГ=1000 и ГМДИ, содержащий в качестве гликолевой компоненты СЭФГ диэтиленгликоль, является наиболее разрушающим при действии использованных ферментов.

Данные по деструкции образцов 4 и 5 (образец 4 синтезирован на основе *L*-фенилаланина, а образец 5 – на основе *DL*-фенилаланина) показывают, что разрушение образца 4 всеми тремя ферментами происходит значительно интенсивнее, чем разрушение образца 5, поскольку концентрация ферментативно расщепляемых С-концевых связей *L*-фенилаланина в первом образце в 2 раза выше, чем во втором.

Итак, новые сегментированные полиуретаны, полученные одностадийно на основе доступных и дешевых мономеров, значительно расширяют ассортимент ферментативно расщепляемых полимеров. Перспективность изделий из таких полимеров для пластики тканей [4] и носителей лекарственных препаратов [5] общепризнана.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кацарава Р. Д. Композиционные полимерные материалы. Вып. 29. Киев, 1986. С. 77.
2. Липатова Т. Э., Пхакадзе Г. А., Васильченко Д. В. // Укр. биохим. журн. 1984. Т. 56. № 5. С. 562.
3. Пат. 4438249 США.
4. Заиков Г. Е., Лившиц В. С. // Хим. фармацевт. журн. 1984. № 5. С. 537.
5. Платэ Н. А., Васильев А. Е. Физиологически активные полимеры. М., 1986. 294 с.

Институт органической химии  
АН УССР

Поступила в редакцию  
7.VII.1988

УДК 541.64:537.525.1

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИДИМИТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА, ОБРАБОТАННОГО КИСЛОРОДНО-АЗОТНОЙ ПЛАЗМОЙ

Горелова М. М., Левин В. Ю., Перцин А. И., Жданов А. А.,  
Крашенинников Е. Г., Арбатский А. Е., Вакар А. К.

Цель настоящей работы – изучение влияния плазменной обработки на химическое строение поверхностного слоя пленки полидиметилсилесквиоксанового блок-сополимера [1]. Исследовали промышленный блок-сополимер с соотношением блоков 200 : 5.

Пленки обрабатывали плазмой послесвечения СВЧ-разряда на смеси кислорода и азота в специально сконструированной установке на основе магнетрона М-571 (частота излучения 2,45 ГГц, мощность 2,5 кВт). В установке предусмотрен режим импульсной модуляции СВЧ-мощности магнетрона от 1 до 3,5 кВт. Система откачки позволяла поддерживать стабильное давление в камере на уровне 0,5 мм рт. ст. Пленку закрепляли в цилиндрической оправке, врачающейся со скоростью 150–200 об/мин.