



вступает в химическую реакцию, поскольку содержание аминного ускорителя в системе не превышает 2%.

Таким образом, введение активных разбавителей в определенных количествах позволяет не только снизить вязкость эпоксиноволачного связующего и улучшить качество пропитки, но и повысить характеристики отвержденного связующего. Полученные результаты дают основания для использования модифицированных связующих при получении армированных композиционных материалов.

Библиографические ссылки

1. Malick, P.K. Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing and design/ 2007 by Taylor & Francis Group. LLC. 616 p.
2. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам/ Пер. с англ. М.: Энергия, 1973. 2-ое издание. 416 с.
3. Модификация эпоксидных связующих для армированных стекло- и базальтопластиков / Л.М. Амирова, Р.Х. Сайфутдинов, А.Ф. Масгумова, Р.Р. Амиров // Журнал прикладной химии, 2001. Т.74. №11. С. 1881-1884.

УДК 678.744.72:54-148

А.П. Фомина, Д.Е. Лесовой, А.А. Артюхов, М.И. Штильман

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ КРАХМАЛА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Porous polymer hydrogels have been synthesized via polymerization of starch derivatives and low-molecular derivatives of polyvinyl alcohol in frozen water solutions. The biodegradation rate of biocompatible materials was estimated in rat's muscular tissues.

Пористые полимерные гидрогели были получены путем сополимеризации модифицированных 2-гидроксиэтилкрахмала и поливинилового спирта в воднозамороженных системах. Проводилась оценка скорости биodeградации синтезированных гидрогелей в зависимости от их состава.

Введение.

В последнее время благодаря своим уникальным свойствам полимерные гидрогели природных полимеров находят применение во многих областях, связанных с медициной и биотехнологией. Несмотря на то, что медицинские изделия на их основе обладают хорошей биосовместимостью, прочностные и эксплуатационные характеристики не всегда удовлетворительны. Гидрогели – сшитые полимерные сетки, получаемые на основе гид-



рофильных синтетических и/или природных полимеров, которые способны адсорбировать и удерживать большие количества воды [1-3].

Одним из наиболее доступных типов пористых гидрогелей являются криогели поливинилового спирта, получаемые в результате чередования циклов «заморозка-оттаивание» растворов этого полимера [4]. Такие системы являются термически обратимыми, и требуют дополнительной фиксации структуры. С целью устранения этих и других недостатков был предложен метод получения макропористых полимерных гидрогелей поливинилового спирта путем радикальной сшивки растворов его ненасыщенных производных [5-6]. Этим же методом возможно получение полимерных гидрогелей на основе различных производных полисахаридов (например, гидроксипроцеллюлозы – соединения, широко применяемого в качестве плазмозамещающего компонента крови).

Целью настоящей работы являлось создание биodeградируемых материалов сложного состава, на основе «композитных» гидрогелей модифицированного крахмала и поливинилового спирта. Оценивалось влияние строения гидрогелей на их биосовместимость и скорость биodeградации.

Материалы и методы

Модификация поливинилового спирта и 2-гидроксипроцеллюлозы.

Модификацию поливинилового спирта (14.400 кДа) и 2-гидроксипроцеллюлозы (200.000 кДа) проводили согласно известным методикам [7]. В работе был использован модифицированный поливиниловый спирт, содержащий 5,0 мольн.% замещенных групп и модифицированный 2-гидроксипроцеллюлоза, содержащий 7,5 мольн.% замещенных групп.

Синтез гидрогелей. Синтез полимерных гидрогелей проводили в тонкостенных пробирках диаметром 0,5 см. Точные навески макромеров поливинилового спирта и 2-гидроксипроцеллюлозы растворяли в дистиллированной воде. Раствор охлаждали до температуры $0 \div -5^{\circ}\text{C}$, после чего добавляли инициатор (персульфат калия). Затем образцы в течение одной минуты помещали в криотермостат (Julabo F-32, США), где поддерживали заданную температуру с точностью $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ в течение заданного времени.

По завершении процесса реакцию систему быстро размораживали, образовавшиеся гидрогели промывали в кипящей воде до полного исчезновения в промывных водах непрореагировавших компонентов. Качество отмывки определяли, измеряя интенсивность поглощения в интервале длин волн 200-300 нм при помощи спектрофотометра (Unico 2804, Россия). Отмытые гидрогели сушили лиофильно до постоянной массы.

Исследование скорости биodeградации.

Биологические испытания образцов гидрогелей проводили на белых половозрелых крысах весом 180-200 г. Образцы цилиндрической формы диаметром 0,5 см. под общим наркозом имплантировали в мышцы бедра. Забор материала осуществлялся на 28 сутки, через 1, 2, 3, 4, 5 месяцев. Для определения реакции тканевых структур раны на исследуемые гидрогелевые материалы и скорость их деградации были выполнены морфологические исследования. В работе использован комплекс морфологических методов ис-



следования (гистологические, световая микроскопия с фотографированием, цитология и морфометрия).

Обсуждение результатов

Макропористые полимерные гидрогели на основе поливинилового спирта и 2-гидроксиэтилкрахмала были получены сополимеризацией соответствующих акриловых производных полимеров в воднозамороженных растворах в присутствии инициаторов радикальной полимеризации.

С целью определения оптимальных условий позволяющих получать гидрогели заданного состава и строения с максимальным выходом проводилось изучение влияния различных факторов – концентрационных, температурно-временных, соотношения сомономеров на выход и строение полимерных гидрогелей.

Синтезы гидрогелей проводили в интервале температур $-5 \div -15$ °С, концентраций макромера $4 \div 16$ масс.%, и инициатора – $0,2 \div 1$ масс.%.

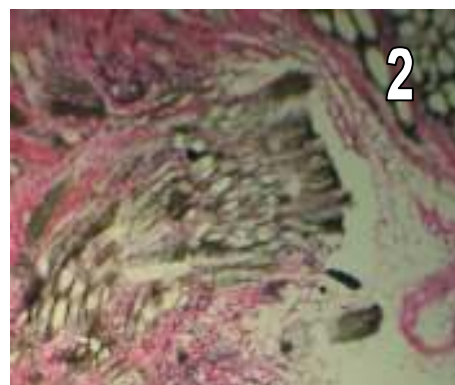
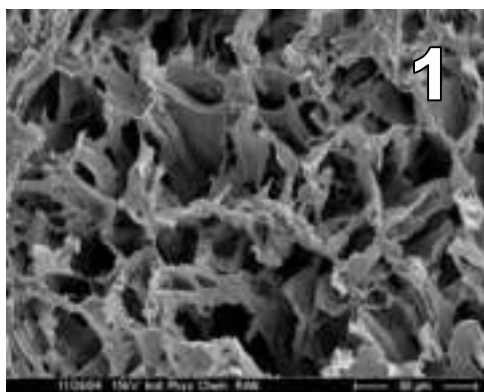


Рис. 1. Микрофотография полимерного гидрогеля

Рис.2. Пример гистологического препарата

Изучение морфологии поверхности полученных образцов показало, что вне зависимости от соотношения сомономеров синтезированные полимерные гидрогели представляли собой системы, содержащие большое количество связанных между собой пор с размерами в десятки микрометров (рис.1). Существенно, что характер и степень развитости пористой структуры могут варьироваться в широких пределах и определяются условиями синтеза.

С целью изучения биосовместимости полимерных гидрогелей проводилось изучение реакции окружающих тканей при их имплантации. Было обнаружено, что при краткосрочном контакте (21 день) реакция окружающих тканей на вводимый гидрогелевый материал заключалась в инкапсуляции без признаков его воспалительной инфильтрации и выраженного рассасывания, а при долгосрочном – в выраженном, фактически полном, рассасывании имплантата и замещении его мышечной тканью (рис. 2).

Скорость биodeградации имплантируемых гидрогелей сильно зависела от его химического состава и значительно возрастала с ростом доли гид-



роксиэтилкрахмала в составе гидрогеля (рис. 3). Причем, добавление уже сравнительно малого количества крахмала (5 %) вело к существенному сокращению сроков резорбции имплантата.

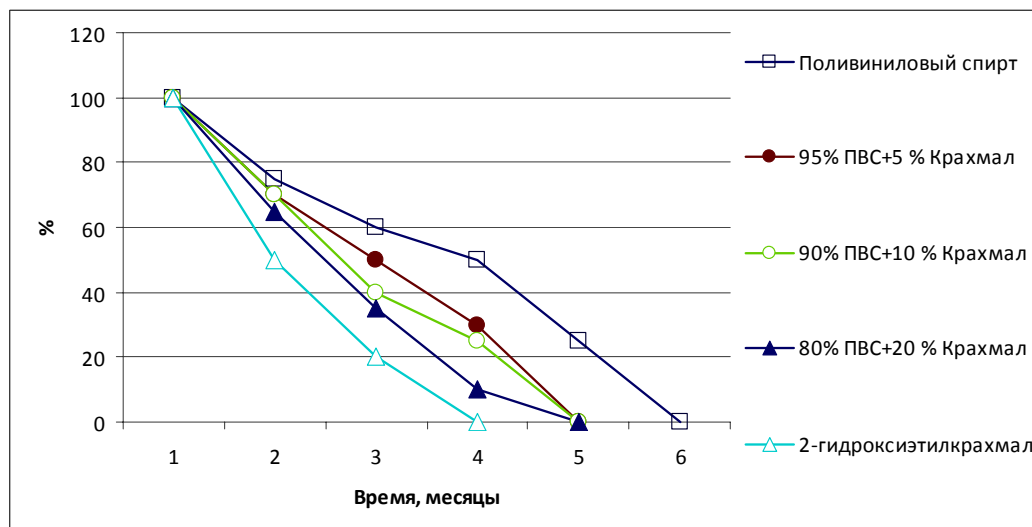


Рис. 3. Скорость биодеградации образцов гидрогеля

Данный факт, очевидно, может объясняться увеличением скорости эрозии поверхности материала за счет быстрой метаболизации доменов гидроксиэтилкрахмала, облегчающие захват микрофрагментов материала фагоцитарными клетками.

Таким образом, в настоящей работе получены новые полимерные гидрогели на основе поливинилового спирта и 2-гидроксиэтилкрахмала, продемонстрирована их биосовместимость и способность к биодеградации.

Библиографические ссылки

1. Штильман М.И. Полимеры медико-биологического назначения М: Академкнига, 2005. 345 с.
2. Chen J., Park P., Park K. Synthesis of superporous hydrogel: Hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties // Biomed. Mater. Res.. 1999. Vol. 44. P. 53-62.
3. Lozinsky V.I., Plieva F.M., Galaev I.Yu. The potential of polymeric cryogels in bioseparation // Bioseparation. Volume Date, 2001. 10(4/5). P. 163-188.
4. Horak D., Lednický F., Bleha M. Effect of inert components on the porous structure of 2-hydroxyethyl methacrylate–ethylene dimethacrylate copolymers // Polymer, 1996. Vol. 37. P. 4243–4249.
5. Preparation of macroporous poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels by enhanced phase separation / Liu Q, Hedberg E.L., Liu Z., Bahulekar R., Meszlenyi R.K., Mikos A.G. // Biomaterials, 2000. Vol. 21. P. 2163-2169.



6. Macroporous hydrogel based on 2-hydroxyethylmethacrylate. Part 1. Copolymers of 2-hydroxyethylmethacrylate with methacrylic acid. /Přadný M., Lesný P., Fiala J., Vacík J., Šlof M., Michálek J., Sukova E. // Collect. Czech. Commun., 2003. Vol. 68. P. 812-822.
7. Epoxy-containing porous hydrogels of poly(2-hydroxyethyl methacrylate): a study of the influence of the synthesis conditions /Shtilman M I., Artyukhov A. A., Kozlov V S., Tsatsakis A M. //International Polymer Science and Technology, 2003. Vol. 30. №4. P. 73-78.

УДК 541.6

Ю.А. Харина, Ю.М. Будницкий, А.В. Ефимов, Е.С. Трофимчук

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ДЕФОРМАЦИИ ПЛЕНОК ПОЛИПРОПИЛЕНА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

It is found that deformation of the isotactic polypropylene film samples in the medium of supercritical carbon dioxide characteristically for crazing mechanism.

Показано, что деформация образцов пленки изотактического полипропилена в среде сверхкритического CO_2 характерна для механизма крейзообразования.

Ориентация макромолекул решающим образом улучшает механические свойства полимерных волокон и пленок и поэтому широко используется на практике. Известно [1-3], что ориентационное вытягивание в специально подобранных жидких средах (так называемых адсорбционно-активных средах (ААС)) приводит к возникновению уникальной фибриллярно-пористой структуры. Вытяжка приводит к диспергированию твердого полимера на мельчайшие агрегаты ориентированных макромолекул (фибриллы), разделенные микропустотами примерно такого же размера. Такой вид деформации, являющийся по существу своеобразным проявлением эффекта Ребиндера в полимерах, получил название крейзинга, а зоны, в которых происходит указанный структурный переход, — крейзов.

К настоящему времени получено и изучено порядка 30 сверхкритических сред. Наиболее привлекательными, благодаря экологической чистоте и доступности является диоксид углерода CO_2 .

CO_2 обладает рядом преимуществ перед традиционными органическими растворителями:

- это дешевый, нетоксичный, негорючий газ (его предельно допустимая концентрация составляет 0,5%, в то время как у ацетона, пентана и хлороформа 0,075, 0,06 и 0,001% соответственно);