

containing compatibilizer for polypropylene blends with other polymers // *Macromolecular Symposia*. – 2004. – № 210. – P. 209– 217. 5. Nosova N., Roiter Yu., Samaryk V., Varvarenko S., Stetsyshyn Yu., Minko S., Stamm M., Voronov S. Polypropylene surface peroxidation with heterofunctional polyperoxides // *Macromolecular Symposia*. – 2004. – № 210. – P. 339– 338. 6. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений.– М., 1979.

УДК 661.7; 547.51

В.Я. Самарик, І.Т. Тарнавчик, С.А. Воронов
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ФОРМУВАННЯ ГІДРОФІЛЬНИХ ШАРІВ ПОЛІСАХАРИДІВ НА ПОЛІМЕРНИХ ПОВЕРХНЯХ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

© Самарик В.Я., Тарнавчик І.Т., Воронов С.А., 2006

Описано дослідження прищеплення полісахаридів до пероксидованих полімерних поверхонь різної природи.

The investigations of grafting of polysaccharides to the surfaces of different nature have been described.

Постановка проблеми. Надання гемосумісних властивостей поверхням різної природи залишається актуальним завданням на даному етапі. Це пов'язано з всезростаючими вимогами медицини до матеріалів, які використовуються в медичному приладобудуванні, апаратах переливання та переробки донорської крові, її зберігання. Особлива увага приділяється матеріалам, що використовуються для виготовлення імплантатів, зокрема, полімерним. Надання поверхні полімерів гемосумісних властивостей утруднене низькою реакційною здатністю та малою вільною поверхневою енергією. У зв'язку з цим, полімерні поверхні потребують попередньої активації перед прищепленням до них модифікуючих шарів, що надають гемосумісних властивостей – гідрогелів дентриту [1], гепарину [2]. Розроблено багато методів активації поверхні, які переважно ґрунтуються на високоенергетичній обробці поверхні полімерів із метою створення на ній вільних радикалів. Альтернативним шляхом до високоенергетичної обробки поверхні полімерів є прищеплення до поверхні поліпероксидів, пероксидні групи яких і можуть слугувати джерелом вільних радикалів за подальшої модифікації поверхні. У повідомленнях [3] описані дослідження з активації поверхні з використанням поліпероксидів із дитретинною пероксидною групою з подальшим прищепленням гемосумісних та бактерицидних модифікуючих шарів. Описаний в цих повідомленнях метод супроводжується обробкою поверхні за температури 110–120 °С протягом тривалого часу і може бути успішно застосований для цілого ряду полімерів, зокрема, поліолефінів. Проте ця температурна обробка обмежує використання цієї методики для багатьох полімерних поверхонь, застосування яких в медичному приладобудуванні було б бажаним, зокрема, поліетилентерефталату, найлону-6,6, феніленоксидів.

Мета роботи – вивчення можливості активації полімерних поверхонь різної природи шляхом прищеплення до них поліпероксидів із перестерною природою пероксидної групи, яка дає змогу зменшити температуру обробки поверхні та скоротити її час та з'ясувати можливість прищеплення полісахаридів до пероксидованої перестерними групами поверхні з метою надання гемосумісних властивостей полімерним поверхням різної природи.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Гемосумісні властивості поверхонь полімерних матеріалів насамперед забезпечуються їх гідрофілізацією через прищеплення гідрофільних полімерних молекул – гепарину, декстрану, декстран сульфату [1, 4], або полімеризацією від

поверхні функціональних мономерів – акрилової кислоти [2], ГЕМ [5]. Така обробка приводить до того, що білки плазми крові або взагалі не сорбуються на поверхні [1, 5], або з плазми крові насамперед на поверхню сорбується альбумін. Сорбція ж фібриногену, який починає каскад тромбоутворення, при цьому різко зменшується

Для проведення досліджень використовували для пероксидації поверхонь перестери з різним вмістом перестерних груп (8, 20, 50 % мол.), синтезовані за методикою, описаною в [6]. Як поверхні використовували поліпропілен, найлон–6,6, феніленоксид та поліетилентерефталат. Для прищеплення до пероксидованих поверхонь використовували декстран та декстран сульфат. Нанесення розчину перестерного кополімеру відповідної концентрації здійснювали за методикою “spin-coating” [3]. Пластинку закріплювали в установці, на її поверхню наносили 0.08 мл розчину перестерного кополімеру в розчиннику і витримували 1 хвилину при 2000 об/хв. Пластинки порівняння обробляли відповідним розчинником. Потім пластинки прогрівали в герметичному боксі в атмосфері аргону заданий час за заданої температури. Після прогрівання пластинки завантажували в апарат Соклета, промивали розчинником і висушували у вакуумі до постійної маси. Зміну складових поверхневої енергії визначали за методикою [3].

Пероксидовані підкладки поміщали в ампули з водним або метанольним розчином відповідного полісахариду, продували вміст ампул аргонем. Після запаювання ампули прогрівали за постійної температури протягом необхідного часу. Модифіковані підкладки виймали з ампул та екстрагували в апараті Соклета протягом 4 годин водою для видалення неприщепленого до поверхні декстрану та декстран сульфату.

У табл. 1 наведено результати досліджень з модифікації поверхні поліпропілену та поліетилентерефталату перестерними кополімерами з різним вмістом перестерних груп. Як бачимо, на пероксидацію поверхні впливають склад поліпероксида, природа розчинника та час проведення модифікації.

Таблиця 1

Зміна параметрів поверхні від умов модифікації

№ з/п	Тип поверхні	Час мод., год	Кут змочування водою	Температура обробки, °С	Параметри вільної поверхневої енергії		
					I_s^d , дин/см	I_s^h , дин/см	I_s , дин/см
1	2	3	4	5	6	7	8
Модифікація поверхні поліетилентерефталату (ПЕТ) поліперестером з вмістом перестерних груп 6 % (мол.), розчинник за модифікації – гексан							
1	ПЕТ		81	–	44.12	2.38	46.50
2	шар поліперестеру		90	–	28.87	2.51	31.38
3	ПЕТ–М	0.5	84	80	42.05	2.20	44.25
4	ПЕТ–М	1	85	80	41.15	2.09	43.24
5	ПЕТ–М	1.5	86.9	80	40.25	1.49	41.74
6	ПЕТ–М	3	88.5	80	38.68	1.07	39.75
Модифікація поверхні поліетилентерефталату (ПЕТ) поліперестером з вмістом перестерних груп 20 % (мол.), розчинник за модифікації – гексан							
7	шар поліперестеру		74.5	–	25.63	9.95	35.58
8	ПЕТ–М	0.5	79.5	80	37.84	3.87	41.71
9	ПЕТ–М	1	78.3	80	33.30	5.56	38.86
10	ПЕТ–М	1.5	76.6	80	31.15	6.92	38.07
11	ПЕТ–М	3	75.6	80	28.46	8.29	36.75
Модифікація поверхні поліетилентерефталату (ПЕТ) поліперестером з вмістом перестерних груп 20 % (мол.), розчинник за модифікації – бензол							
12	шар поліперестеру		74.5	–	25.63	9.95	35.58
13	ПЕТ–М	0.5	79.9	80	38.55	3.72	42.28
14	ПЕТ–М	1	78.2	80	33.50	5.55	39.05
15	ПЕТ–М	1.5	77.8	80	31.51	6.16	37.67
16	ПЕТ–М	3	77.2	80	27.40	7.86	35.26

1	2	3	4	5	6	7	8
Модифікація поверхні поліетилентерефталату (ПЕТ) поліперестером з вмістом перестерних груп 50 % (мол.), розчинник за модифікації – бензол							
17	шар поліперестеру		64.4	–	21.10	18.34	39.44
18	ПЕТ–М	0.5	76	80	33.11	6.80	39.76
19	ПЕТ–М	1	74	80	26.89	8.14	35.03
20	ПЕТ–М	1.5	72	80	23.41	11.78	35.19
21	ПЕТ–М	3	65	80	19.38	19.98	39.36
Модифікація поверхні поліпропілену (ПП) поліперестером з вмістом перестерних груп 6 % (мол.), розчинник за модифікації – гексан							
22	ПП		101.50	–	31.20	0.19	31.34
23	шар поліперестеру		90.00	–	28.87	2.40	31.38
24	ПП–М	0.5	97.30	80	31.05	1.04	32.08
25	ПП–М	1	94.20	80	30.10	1.20	31.30
26	ПП–М	1.5	93.60	80	28.90	1.59	30.49
27	ПП–М	3	92.00	80	28.50	1.90	30.40
Модифікація поверхні поліпропілену (ПП) поліперестером з вмістом перестерних груп 20 % (мол.), розчинник за модифікації – гексан							
1	2	3	4	5	6	7	8
28	шар поліперестеру		74.5	–	25.63	9.95	35.58
29	ПП–М	0.5	92.5	80	30.76	1.58	32.34
30	ПП–М	1	84	80	26.88	5.06	31.94
31	ПП–М	1.5	81.2	80	26.21	6.23	32.44
32	ПП–М	3	82.3	80	24.62	6.42	31.04
Модифікація поверхні поліпропілену (ПП) поліперестером з вмістом перестерних груп 20 % (мол.), розчинник за модифікації – бензол							
33	шар поліперестеру		74.5	–	25.63	9.95	35.58
34	ПП–М	0.5	94.9	80	30.04	1.19	31.23
35	ПП–М	1	89	80	28.44	2.24	30.68
36	ПП–М	1.5	87	80	27.43	2.85	30.29
37	ПП–М	3	85	80	26.06	3.71	29.77
Модифікація поверхні поліпропілену (ПП) поліперестером з вмістом перестерних груп 50 % (мол.), розчинник за модифікації – бензол							
38	шар поліперестеру		64.4	–	21.1	18.34	39.44
39	ПП–М	0.5	85.5	80	27.4	4.3	31.7
40	ПП–М	1	83	80	27.2	5.6	32.8
41	ПП–М	1.5	82.8	80	21.57	8.69	30.26
42	ПП–М	3	80.8	80	23.29	7.62	30.9

Вплив на властивості прищепленого шару на час проведення модифікації та на ступінь пероксидації має вміст перестерних груп у кополімері. Так, поліпероксид з вмістом перестерних груп 20 % мол. за температури 80 °С за три години дає змогу отримати ступінь пероксидації поверхні 85–87 %. У разі використання поліпероксида з вмістом перестерних груп 50 % це значення становило 50–55 %. Отже, зменшення вмісту перестерних груп від 50 до 20 % приводить до збільшення ступеня пероксидації поверхні. Подальше ж зменшення вмісту перестерних груп приводить до зниження ступеня пероксидації поверхні. У цьому можна перекопати під час аналізу кривих, показаних на рис. 1.

Крива, що відповідає модифікації поверхні поліперестером з вмістом перестерних груп 20 %, піднімається вище 70 % ступеня покриття. Криві показані на цьому ж рисунку ілюструють і вплив розчинника. Модифікація поверхні відбувається краще за формування плівки з гексану. За формування плівки з бензолу високий ступінь пероксидації поверхні не досягається і за пероксидації поліперестером з вмістом перестерних груп в кополімері 20 %. Слід зазначити, що такий істотний вплив розчинника на ступінь пероксидації поверхні за використання поліпероксида з дитретинними пероксидними групами не спостерігався.

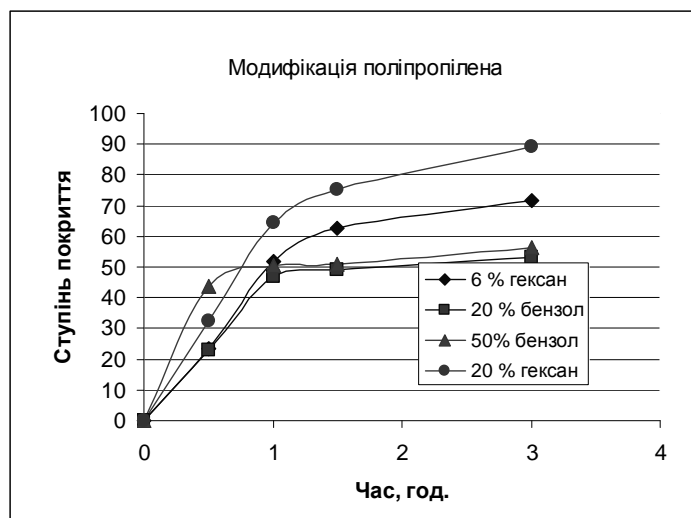


Рис. 1. Залежність ступеня покриття поверхні поліпропілену від умов модифікації

Кращі результати пероксидації поверхні в гексані, ніж у бензолі, спостерігаються і за використання як полімерної поверхні поліетилентерефталату. Про це свідчать результати, показані на рис. 2. У порівняльних умовах (вміст перестерних груп 20 %) в гексані за 2,5 години за температури 80 °С досягається ступінь модифікації 80–85 % на противагу 57–60 % під час формування плівки з бензолу.

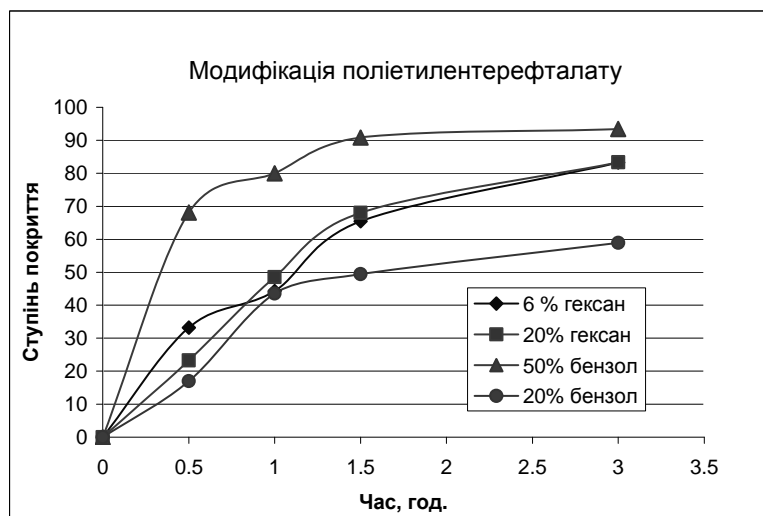


Рис. 2. Залежність ступеня покриття поверхні поліетилентерефталату від умов модифікації

Аналіз впливу вмісту перестерних груп за модифікації поверхні поліетилентерефталату демонструє, що не спостерігається чітко вираженої оптимальної залежності, як це спостерігається за модифікації поверхні поліпропілену. Використання як поліпероксиду з вмістом перестерних груп 20 %, так і 50 %-мольних, дає змогу отримувати поверхні з високим ступенем модифікації. Але за використання перестеру з високим вмістом перестерних груп дуже скорочує час модифікації та досягається більша поверхнева густина пероксидних груп.

Пероксидовані перестерними групами полімерні поверхні використовували для прищеплення до них полісахаридів. Прищеплення проводили за методикою, описаною вище, що уможливило порівнювати отримані результати з врахуванням того факту, що час модифікації був скорочений до трьох годин. Основні результати наведено в табл. 2.

Параметри поверхні після прищеплення полісахаридів

Поверхня		Модифікатор		Модифікована поверхня	
Природа пероксидованої поверхні	кон. кут по воді	Природа полісахариду	Кон. кут по воді	Кон. кут по воді	Частка пов. мод. полісахариом
Поліпропілен	81.8	Декстаран	32.6	61.4	48
Поліпропілен	81.8	Декстаран сульфат	12	49.3	61
Поліетелентерефталат	65	Декстаран	32.6	43.9	71
Поліетелентерефталат	65	Декстаран сульфат	12	29.9	80
Найлон-6.6	67	Декстаран	32.6	46.8	65
Феніленоксид	75	Декстаран	32.6	55.4	53

З цих даних можна зрозуміти, що під час використання перестерних груп ступінь модифікації полісахаридами не менший (у випадку поліпропіленової поверхні), а у випадку полімерних поверхонь із більшим значенням водневої складової вільної поверхневої енергії є вищим, ніж під час використання для пероксидації поверхонь поліпероксидів із дитретинними пероксидними групами.

Так, у разі модифікації поліетелентерефталату, пероксидованого перестерними групами, декстран сульфатом ступінь модифікації полісахаридом досягає 80 %.

Висновки. Наведений матеріал показує, що поліпероксид, у складі якого є аліфатична перестерна група, може використовуватись для пероксидації полімерних поверхонь різної природи. При цьому модифікація поверхні відбувається за значно нижчої температури та за коротший час порівняно з поліпероксидом із дитретинною пероксидною групою. До пероксидованих поверхонь прищеплюються шари полісахаридів, що дає змогу надавати поверхням гідрофільних властивостей.

1. Nyilas E., Chim T., Nerzinger G. *Thermodynamics of native proteins/foreign surface interaction* // *Trans. Am. Soc. Artif. Inter. Organs.* – 1974. – Vol.20 – P. 480–490. 2. Baier R. *The organization of blood components near interface* // *Am. N. Y. Acad. Sci.* – 1977. – Vol.17 – P. 283–295. 3. Самарик В.Я., Ройтер Ю.В., Носова Н.Г., Стецишин Ю.Б., Варваренко С.М., Воронов С.А. Активація полімерної поверхні поліпероксидами: конструювання наношарів “прищепленням від” або “прищепленням до”: *Доповіді НАН України.* – 2004. – № 4. – С. 136–141. 4. *Blood Separation and Plasma Fractionation* / Harris J. (Ed.). – New-York: Wiley&Sons, Inc., – 1991. – 497 p. 4. Ленинджер А. *Основы биохимии.* Т. 1–3 / Пер. с англ. – М., 1985. 5. Bruc S. *Polymeric materials: current status of biocompatibility* // *Biomater. Med. Dev. Art. Org.* – 1973. – Vol.1 – P. 79–98. 6. Носова Н.Г., Варваренко С.М., Стецишин Ю.Б., Самарик В.Я., Тарнавчик І.Т. *Пероксидація полімерних поверхонь поліперестерами* // *Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”.* – 2005. – № 529. – С. 236.