

УДК 617:678+615.462:678

Р. А. ОГАНЕСЯН, Г. А. ЧУХАДЖЯН

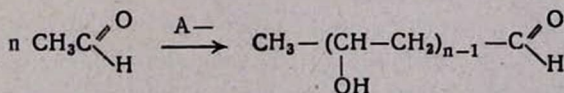
ГИДРОФИЛЬНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ И ДРУГИХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ЦЕЛЕЙ

Проведены исследования по созданию новых клеевых пленкообразующих композиций с применением поливинилбутираля. Для модификации последнего нами были использованы олигомер поливинилового спирта и поливинилметилловый эфир. Предварительные клинические испытания показывают перспективность этих композиций.

Исследованиями И. Х. Геворкяна [1] было показано, что раствор поливинилбутираля может широко применяться в хирургической практике. Он был использован для закрытия кожных ран после оперативных вмешательств, для укрепления швов, наложенных на внутренние органы, для покрытия раневых поверхностей после термических ожогов и др. Однако широкое применение раствора поливинилбутираля ограничивалось из-за плохого сродства последнего с влажными поверхностями. Гидрофобность поливинилбутираля в значительной степени ухудшает его адгезионные свойства к живым тканям. С целью улучшения гидрофильности поливинилбутиралевых клеев, а также расширения областей его применения были предприняты попытки создать композиции поливинилбутираля с различными водорастворимыми полимерами.

Испытывались адгезионные свойства смесей поливинилбутираля с добавками различных количеств поливинилового спирта или его олигомеров.

Применялся промышленный образец поливинилового спирта Ереванского завода «Поливинилацетат». Олигомер низкомолекулярного поливинилового спирта (олигомер—ПВС) получался миграционной полимеризацией ацетальдегида [2].



С целью повышения адгезионных свойств поливинилбутираля готовились также композиции с полиуретанами и полиэфирами, полученными конденсацией вышеупомянутого олигомера с фталиевым и малеиновым ангидридами.

Методика предварительных испытаний клеящих и пленкообразующих свойств приготовленных композиций заключалась в следующем.

Готовились 5—10%-ные растворы смесей полимеров в этиловом спирте и тонким слоем наносились на внутреннюю и внешнюю поверхность рук с различной степенью жирности кожи. Нанесенная пленка находилась под наблюдением в течение пяти дней. Учитывая, что рука за этот период подвергалась многократным изгибам, поверхностным износам, соприкосновениям с водой, мы считаем, что эти испытания могут служить критерием оценки пригодности пленок данных композиций.

Испытывались следующие составы:

1) Поливинилбутираль—80%; олигомер поливинилового спирта (м. в. 500)—20%. 2) Поливинилбутираль—80%; олигомер поливинилового спирта (м. в. 1500—2000)—20%. 3) Поливинилбутираль—80%; полиуретан—20%. 4) Поливинилбутираль—80%; полиэфир—20%. 5) Поливинилбутираль—98%; олигомер—ПВС—2%.

Испытания показали, что введение олигомерного поливинилового спирта не улучшило пленкообразующих и клеящих свойств композиций. Кроме того, вследствие хорошей растворимости олигомера в воде при соприкосновении с последней он выводился из пленки, тем самым разрыхляя ее.

Из других композиций только смесь поливинилбутираля с поливинилметиловым эфиром проявила среднюю клеящую способность. Положительный результат на полиэфирной композиции послужил основанием для создания новых композиций на основе поливинилбутираля с полиэфирами. Особенно наше внимание привлекло следующее свойство поливинилметилового эфира: будучи полимером полиэфирной структуры он растворяется не только в органических растворителях, но и смешивается с водой при температуре ниже 35°. Выше 35°C происходит обращение растворимости, и поливинилметиловый эфир выделяется из растворов [3].

Это обстоятельство позволило создать на его основе композиции с поливинилбутиралем, обладающие гидрофильными свойствами. При чем температура живой ткани 37° обеспечивала полную нерастворимость поливинилметилового эфира в водных средах.

Следовательно, вывод его из композиций влагой исключается, и разрыхления пленки, как в случае низкомолекулярного поливинилового спирта, не происходит.

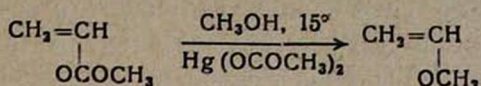
Таким образом, выбор поливинилметилового эфира был обоснован следующими соображениями:

а) несмотря на полиэфирную структуру он хорошо растворяется в воде и спирте; б) имеет высокое адгезионное свойство ко многим предметам, близким по поверхности к живой ткани,— к резине, коже, пластмассам и т. д.; в) исключительно стоек к воздействию различного рода химических веществ и, по нашим предварительным, а также по литературным данным, не токсичен [3].

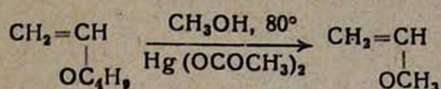
Поливинилметиловый эфир готовился синтезом мономера.

Мономер винилметилового эфира синтезировали двумя путями:

1) Перезтерификацией винилацетата в среде метанола в присутствии ацетата ртути



2) Из винилбутилового эфира



Мономер—легкокипящая, легкоподвижная жидкость, температура кип. $5,4^\circ$, уд. вес. при $0^\circ \div 0,710$. Перед полимеризацией мономер подвергался специальной очистке путем последовательной промывки водой, 10% NaOH, снова водой, K_2CO_3 , цеолитом марки 4.А и кипячением над K_2CO_3 в течение 16 часов. Полимеризация осуществляется в растворе CCl_4 в присутствии $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{O}$ при температуре -20° .

Проводились опыты по выбору оптимальных условий получения полимера с наибольшими адгезионными свойствами. Установлено, что с увеличением молекулярного веса поливинилметилового эфира уменьшаются его адгезионные свойства.

Оптимальным оказался полимер, обладающий характеристической вязкостью

$$\eta = 0,35 \div 0,5.$$

Для достижения биологической степени чистоты полимер обрабатывался γ -окисью алюминия. Были использованы две марки поливинилметилового эфира: низкомолекулярный от 7000 до 20000—вязко-текучие жидкости, высокомолекулярный от 50000 до 70000—воскообразные вещества. Готовились образцы в следующем соотношении:

а) Поливинилбутираль—50%; поливинилметилвый эфир (низкомол. веса)—50%. б) Поливинилбутираль—90%, поливинилметилвый эфир (низкомол. веса)—10%. в) Поливинилбутираль—50%, поливинилметилвый эфир (высокомол. веса)—50%. г) Поливинилбутираль—90%, поливинилметилвый эфир (высокомол. веса)—10%.

Поливинилметилвый эфир хорошо растворяется в воде, спирте; исключительно стоек к воздействию различного рода химических веществ (щелочам, кислотам), к теплу, а также не подвергается разложению.

Предварительные опыты показали, что композиция из 50% поливинилметилового эфира и 50% поливинилбутирала имеет высокое адгезионное свойство к живым тканям (как к сухой, так и к жирной поверхности). Создаваемые пленки очень мягкие и имеют большое сопротивление к истиранию, при длительном соприкосновении с водой не вымываются. Были получены композиции с более низким содержанием поливинилметилового эфира (10, 5, и 2%). Введение от 50 до 10% поливинилметилового эфира вполне достаточно для получения мягких пленок с хорошей адгезией к тканям.

Изучалось общетоксическое действие. Результаты проведенных исследований показали, что композиции на основе поливинилбутираля и поливинилметилового эфира не обладают общей токсичностью.

Таким образом, проведенные исследования показали, что на основе поливинилбутираля можно получить мягкие полимерные пленки, имеющие хорошие адгезионные, гидрофильные свойства, а также обладающие большим сопротивлением к истиранию при длительном соприкосновении с водой путем введения в состав от 5 до 10% поливинилметилового эфира.

Предварительные клинические наблюдения этих композиций говорят об их перспективности для целей хирургии.

Научно-проблемная лаборатория
кафедры госпитальной хирургии
Ереванского медицинского института,
ВНИИПолимер

Поступила 19/IV 1973 г.

Ռ. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ

ՀԻԿՐՈՅԻԼ ԹԱՂԱՆԹԱԳՈՅԱՑՆՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐԻ
ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԲՈՒԹԻՐԱԼԻՑ ՈՒ ԶՐՈՒՄ ԼՈՒԾՎՈՂ ԱՅԼ
ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻՑ, ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ԲՈՒԺԱԿԱՆ ՆՊԱՏԱԿՆԵՐԻ ՀԱՄԱՐ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պոլիվինիլբուտիլալը շնորհիվ իր հակաբակտերիային, թաղանթագոյացնող և սոսնձային հատկությունների կարող է լայն կիրառություն գտնել բժշկական պրակտիկայում: Սակայն նրանից ստացված թաղանթանյութերն անլուծելի են ջրում և վատ են կապակցվում կենդանի հյուսվածքների հետ:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ պոլիվինիլբուտիլալի և ջրում լուծելի որոշ պոլիմերների հիման վրա կարելի է ստանալ հիդրոֆիլ և ադհեզիվ հատկություններով օժտված պոլիմերային թաղանթներ: Իբրև հիդրոֆիլ հատկություններ ունեցող պոլիմերային բաղադրամասեր օգտագործվել են ացետալդեհիդից ստացվող ցածր մոլեկուլային կշիռ ունեցող պոլիվինիլսպիրտը և նրա ածանցյալները: Հատկապես լավ արդյունքներ են ստացվել, երբ իբրև պոլիմերային բաղադրամաս օգտագործվել է պոլիվինիլմեթիլմեթիլալը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Восканян С. М., Карапетян Н. Г., Чухаджян Г. А. Арм. хим. журнал, 1968, 22, стр. 1021.
2. Геворкян И. Х. Журн. exper. и клин. мед. АН Арм. ССР, 1969, 4, стр. 33.
3. Шостаковский М. Ф. Простые виниловые эфиры. М., 1952.