

УДК 617+615.462]:678

Р. А. ОГАНЕСЯН, Г. А. ЧУХАДЖЯН

НОВЫЕ КЛЕЕВЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ
ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ И ДРУГИХ ПОЛИМЕРОВ

Созданы клеевые композиции для применения в медицинской практике на основе поливинилбутирала (ПВБ) с добавлением поливинилового спирта (ПВС), олиговинилового спирта (ОВС), поливинилметилового эфира (ПВМЭ) и частично омыленного поливинилацетата (ЧОПВА) и показано, что указанные клеевые композиции по своим адгезивным свойствам к влажной поверхности ткани располагаются в ряд: $\text{ПВБ} < \text{ПВБ} + \text{ПВС} < \text{ПВБ} + \text{ОВС} < \text{ПВБ} + \text{ПВМЭ} < \text{ПВБ} + \text{ЧОПВА}$.

Показано также, что все указанные клеевые композиции не обладают общей токсичностью.

В настоящее время, судя по данным литературы, не осталось почти ни одной отрасли хирургии, где бы не была сделана попытка применить синтетический клей. Однако клея, вполне удовлетворяющего всем необходимым требованиям медицины, еще нет. Поэтому весьма актуальной задачей продолжает оставаться создание новых клеевых композиций для применения в медицине. Для решения этой задачи в качестве одного из основных направлений нами выбрано создание клеевых композиций на основе поливинилбутирала, который выпускается промышленностью в больших масштабах.

Исследования И. Х. Геворкяна [1] показали, что раствор поливинилбутирала может найти применение в хирургической практике. Однако широкое применение раствора поливинилбутирала ограничивается из-за плохого сродства с влажными поверхностями.

Ранее сообщалось [2—5] о создании клеевых композиций поливинилбутирала с различными водорастворимыми полимерами, в частности, олиговиниловым спиртом. Однако, как видно из данных табл. 1, в композициях на основе поливинилбутирала с олиговиниловым спиртом значительно повышается гидрофильность поливинилбутирала, но это не приводит к заметному повышению адгезивных свойств клея. Поэтому с целью повышения адгезивных свойств поливинилбутирала нами готовились также композиции на основе поливинилбутирала с полиэфирами [6, 7]. В качестве последнего нами был выбран поливинилметиловый эфир (ПВМЭ).

Результаты испытаний клеевых композиций на основе поливинилбутирала с поливинилметиловым эфиром приведены в табл. 2. Как показали испытания, добавка более 5% поливинилметилового эфира к поливинилбутиралю повышает как гидрофильность, так и адгезивные свойства последнего. С точки зрения адгезивных свойств оптимальной

Таблица 1

Клеевые композиции на основе поливинилбутирала с водорастворимыми полимерами

ПВБ %	ПВС %	Олигомер %	Растворимость		Адгезивность*	
			вода	этиловый спирт	к сухой поверхности	к влажной поверхности
100	—	—	нет	хор.	6	1
90	10	—	"	"	6	2
90	—	10	"	"	6	3
70	30	—	плохо	"	5	3
70	—	30	"	"	6	3
50	50	—	удовл.	"	4	2
50	—	50	"	"	4	3
30	70	—	хор.	"	3	2
30	—	70	"	"	4	2

* Предварительная оценка по 10-балльной системе. Окончательные испытания выбранных композиций проводятся по методике, утвержденной ВНИИИМТ МЗ СССР и Ин-том хирургии им. Вишневского АМН СССР.

Таблица 2

Свойства клеевых композиций на основе поливинилбутирала с поливинилметиловым эфиром

ПВБ %	ПВМЭ, %, мол. вес			Растворимость		Адгезивность	
	низкий	средний	высокий	вода	этиловый спирт	сухая поверхность	влажная поверхность
100	—	—	—	нет	хор.	6	2
98	9	—	—	плохо	"	6	2
98	—	2	—	"	"	6	2
98	—	—	2	"	"	6	2
95	5	—	—	частично	"	6	3
95	—	5	—	"	"	7	3
95	—	—	5	"	"	6	3
90	10	—	—	уд.	"	6	3
90	—	10	—	"	"	7	4
90	—	—	10	"	"	6	3
70	30	—	—	хор.	"	5	3
70	—	30	—	"	"	6	4
70	—	—	30	"	"	5	3
50	50	—	—	"	"	4	3
50	—	30	—	"	"	5	3
50	—	—	50	"	"	4	3
30	70	—	—	"	"	3	2
30	—	70	—	"	"	4	2
30	—	—	70	"	"	4	2

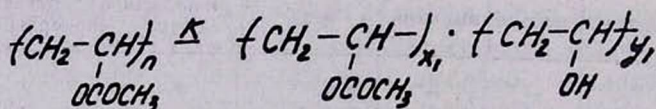
является добавка 30% поливинилметилового эфира, причем наиболее эффективным является поливинилметиловый эфир с молекулярным весом от 20000 до 50000, с характеристической вязкостью $\eta = 0,35 \div 0,5$. Однако эти композиции также имели низкую степень адгезии к влажным поверхностям.

В дальнейшем в качестве гидрофильного компонента, обладающего совместностью с поливинилбутиралем и имеющего высокие адгезивные

свойства к живым тканям, проверялся частично омыленный поливинилацетат. Характерными свойствами поливинилацетатных клеев являются: легкость применения без предварительного нагревания и смешивания с другими ингредиентами, быстрое отверждение клеевых композиций при комнатной температуре (в момент применения), эластичность образующихся пленок, бесцветность, отсутствие токсичности, высокая прочность склеивания.

С точки зрения применения в медицинской практике наиболее существенными из перечисленных свойств являются нетоксичность поливинилацетатных клеев и их быстрое отверждение при комнатной температуре. Все это дало основание к созданию на основе частично омыленного поливинилацетата клеевых композиций для медицинских целей.

Главным затруднением в применении поливинилацетата в медицине являлась нерастворимость полимера в воде. Поиски путей получения водорастворимого поливинилацетата показали, что удобной и приемлемой как в химическом, так и медицинском отношении является замена части ацетатных групп поливинилацетата гидроксильными. Введение гидроксильных групп (в зависимости от их количества) придало полимеру гидрофильность и в сочетании с полярными ацетатными группами обеспечило хорошую адгезию к влажным поверхностям. Введение гидроксильных групп в поливинилацетат можно производить частичным омылением поливинилацетата.



Частичное омыление поливинилацетата можно осуществить как кислым, так и основным катализатором. В качестве кислого катализатора нами использовалась соляная кислота, в качестве основного — метилат натрия в метаноле. Процесс проводился следующим образом: 96 г поливинилацетата растворяли в смеси 484,5 г метилового спирта, 25,5 г воды и добавляли к смеси 125 г циклогексана. Полученную смесь нагревали до 35° и добавляли к ней 0,17 г едкого натра, растворенного в небольшом количестве метилового спирта. Смесь перемешивалась 47 мин и фильтровалась. В полученном продукте около 80—83% ацетатных групп были подвергнуты омылению. Регулируя степень омыления, можно достичь любой степени водорастворимости полимера. Растворимость в воде частично омыленных образцов поливинилацетатов находится в зависимости от содержания остаточных ацетатных групп. Частично омыленный полимер, содержащий до 5% ацетатных групп, хорошо растворяется в воде. При 20% содержании ацетатных групп поливиниловый спирт частично растворим в воде при комнатной температуре и полностью переходит в раствор при температуре +35÷40°C. Поливиниловый спирт, содержащий 40% ацетатных групп, не растворя-

ется в воде при комнатной температуре, но растворяется при нагревании до $+60 \div 70^\circ\text{C}$. При содержании ацетатных групп выше 50% поливиниловые спирты теряют способность растворяться в воде. Наиболее подходящими для медицинских целей являются частично омыленные поливинилацетаты, содержащие 15—20% остаточных ацетатных групп. Нами разработан способ частичного омыления поливинилацетата в поливиниловый спирт с содержанием 15—20% неомыленных ацетатных групп. На его основе с поливинилбутиралем приготовлены различные клеющие композиции с различными соотношениями этих композиций (табл. 3).

Таблица 3

Влияние дозировок омыленного поливинилацетата на свойства поливинилбутиральных клеев

ПВБ %	ОПВА %	Растворимость		Адгезивность, поверхность	
		вода	этиловый спирт	сухая	влажная
100	—	нет	хор.	6	2
95	5	частично	"	7	3
90	10	уд.	"	7	4
80	20	хор.	"	7	5
70	30	хор.	"	7	5
50	50	хор.	"	7	3
30	70	хор.	"	6	3

ОПВА — омыленный поливинилацетат, содержащий 20% неомыленных ацетатных групп.

Изучение токсикологических свойств этих композиций показало, что они не обладают общей токсичностью.

Испытания образцов клеев с различными комбинациями поливинилбутирала и частично омыленного поливинилацетата показали, что по своим свойствам эти клеи несколько лучше, чем клеи, полученные на основе поливинилбутирала и поливинилметилового эфира, но получить вполне удовлетворяющие высокие показатели по адгезии, в особенности к влажным поверхностям, не удалось.

Таким образом, проведенные предварительные опыты показали принципиальную возможность создания клеевых композиций на основе поливинилбутирала в сочетании с другими полимерами [8—12], удовлетворяющих основным требованиям медицинской практики.

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

Поступила 9/IX 1975 г.

Ռ. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Գ. Ա. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ

ՆՈՐ ՍՈՍՆՁԱՅԻՆ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՐՈՒՄԻՆԻՐԱԼԻ
ՈՒ ԱՅԼ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՀԻՄՔԻ ՎՐԱ

Ա մ փ ո փ ու մ

Պոլիվինիլացետատային սոսինձները տոքսիկ չեն և բավականին արագ պնդանում են սենյակային ջերմաստիճանում, սակայն նրանք ջրում անլուծելի են:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ մասնակի սապոնացմամբ պոլիվինիլացետատի ացետատային խմբերի մի մասը հիդրոլիզի խմբերով փոխարինելը համապատասխանաբար ավելացնում է նրանց լուծելիությունը ջրում:

Մասնակի սապոնացված պոլիվինիլացետատի և պոլիվինիլրուբիրալի հիմքի վրա ստեղծվել են պոլիմերային կոմպոզիցիաներ՝ բժշկական վիրահատության մեջ օգտագործելու նպատակով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Геворкян И. Х. Журнал экспериментальной и клинической медицины АН Арм. ССР, 1969, 4, стр. 33.
2. Оганесян Р. А., Чухаджян Г. А. Журнал экспериментальной и клинической медицины АН Арм. ССР, 1973, 5, стр. 89.
3. Восканян С. М., Карапетян Н. Г., Чухаджян Г. А. Арм. хим. журнал, 1968, 22, стр. 10.
4. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.—Л., 1961, стр. 50.
5. Гуль В. Е., Белецкая О. Н. Пленочные полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов. М., 1968.
6. Шостаковский М. Ф. Простые виниловые эфиры. М., 1952.
7. Коршак В. В., Виноградова С. В. Гетероцепные полиэфиры. М., 1958.
8. Доклад фирмы «Ниппон Чоосей Ко ЛТД». Производство поливинилового спирта и область его применения. Международная выставка «Химия в промышленности, строительстве и сельском хозяйстве». М., 1965.
9. Берлин А. А., Баркан С. М. Полимеры в пищевой промышленности и сельском хозяйстве. М., 1959, 1, 40, стр. 431.
10. Гуль В. Е., Кудряшова Л. Л. В сб.: Адгезия полимеров. М., 1963, стр. 134.
11. Каргин В. А., Козлов П. А., Бакеев Н. Ф. ДАН СССР, т. 142, 1962, стр. 1084.
12. Каргин В. А., Сломинский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., 1960.