

文章编号: 1008-1534(2005)01-0052-03

聚乙烯醇在医疗中的应用进展

杜嘉英, 尚会建, 许保云, 郑学明

(河北科技大学 化学与制药工程学院 河北石家庄 050018)

摘要: 聚乙烯醇是一种高分子有机化合物, 对人体无毒、无副作用, 具有良好的生物相容性, 尤其在医疗中的应用有了很大的进展。主要介绍了聚乙烯醇水凝胶在眼科、伤口敷料和人工关节方面的应用发展, 以及聚乙烯醇薄膜在药用膜、人工肾膜等方面的具体应用, 并与国外应用发展对比, 指出今后发展方向和趋势。

关键词: 聚乙烯醇; 医疗材料; 应用研究

中图分类号: R944.9; R818.03 **文献标识码:** A

Development of polyvinyl alcohol in medical treatment

DU Jiaying, SHANG Huifan, XU Baoyun, ZHENG Xueming

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: Polyvinyl Alcohol (PVA) is water soluble polymer, and non toxic to human body. It has good bio compatibility, so PVA develops rapidly in medical treatment. Development in the study of PVA, including advance of PVA hydrogel in eye, wound dressings and artificial cartilage, and application of PVA member in medicine and so on are introduced in detail in the review.

Key words: polyvinyl alcohol; medical treatment; application

聚乙烯醇(简称 PVA)是一种用途相当广泛的水溶性高分子聚合物。它具有良好的水溶性、成膜性、黏结力、乳化性以及卓越的耐油脂和耐溶剂等性能,且无毒无味,对皮肤无刺激性,不会引起皮肤过敏。几十年来,聚乙烯醇得到了极大的发展,目前已经成为世界上产量最大的水溶性聚合物。其制造技术不断进步,应用领域遍及国民经济各部门,在国计民生中起着重要的作用,尤其是在医疗领域中的应用进展受到越来越多的关注。

1 聚乙烯醇水凝胶

1.1 性能

高分子水凝胶是线性高分子链通过交联形成三维网状结构,再经过大量溶剂溶胀形成的一种胶态物质^[1]。凝胶按照分散相介质的不同而分为水凝胶、醇凝胶和气凝胶等。因此,水凝胶的分散相介质是水,它是由水溶性分子经过交联后形成的,能够在水中溶胀并且保持大量水分而不溶解的胶态物质。20 世纪 50 年代,日本人田中丰一等^[2]最早注意到聚乙烯醇水溶液的凝胶化现象。PVA 水凝胶除了具备一般水凝胶的性能外,特别具有低毒性、机械性能良好(高弹性模量和高机械强度)、吸水量大和生物相容性好等优点,因而备受青睐。高强度 PVA 水凝胶的特性见表 1。

1.2 制备

PVA 水溶液在室温下就可通过链段之间的氢键逐渐形成水凝胶,但这种水凝胶的机械力学性能很差。PVA 水凝胶的制备按照交联的方法可分为化

收稿日期: 2004-03-23; 修回日期: 2004-05-23

责任编辑: 陈玉堂

作者简介: 杜嘉英(1981-),女,河北隆尧人,硕士研究生,主要从事化学工程研究。

表 1 高强度 PVA 水凝胶的若干特性^[3]
Tab. 1 Properties of high strength PVA hydrogel^[3]

参比物	断裂强度/MPa	断裂伸长率/%	弹性模量/MPa	擦字功能	耐热温度/℃	w(H ₂ O)/%
高强度 PVA 水凝胶	1~ 10	300~ 600	109	有	40~ 150	85~ 90
橡胶	1~ 150	500~ 1 000	109~ 1 010	有	≥50	0.5~ 1.0

学交联和物理交联。化学交联又分为辐射交联和化学交联剂两大类。辐射交联主要利用电子束、 γ 射线、紫外线等直接辐射 PVA 溶液,使得 PVA 分子间通过产生自由基而交联在一起^[4]。化学交联剂法则是采用化学交联剂使得 PVA 分子间发生化学交联而形成凝胶,常用的交联剂有醛类、硼酸、环氧氯丙烷以及可以与 PVA 通过络合形成凝胶的重金属盐等^[5]。物理交联主要是反复冷冻解冻法。

1.3 应用

聚乙烯醇水凝胶在眼科方面用途很广泛。将聚乙烯醇溶液与水和甘油、乙二醇、二甲基亚砷混合,冷却后得到一种透明的水凝胶,可用于制造软性接触眼镜。与其他材料相比,聚乙烯醇水凝胶透气性好、含水量大、抗张强度大,且吸附蛋白质少,有效地解决了泪液中的蛋白质易在镜片上沉淀的问题^[6]。另外,把平均聚合度为 2 000,醇解度为 70% 的聚乙烯醇^[3]经 γ 射线照射、交联形成的水凝胶可作为人工玻璃体,用于玻璃体切除术和视网膜脱离手术^[7]。这样:一则可以置换病变的玻璃体,恢复眼球的正常容积和张力;二则能够促使脱离的视网膜尽早复位。

聚乙烯醇水凝胶具有良好的生物相容性,对机体和组织细胞无任何毒性和刺激作用,因此可被制成现代伤口敷料^[8]。将聚乙烯醇和软膏剂均匀混合制成外科敷料,在创伤和外伤等皮肤表面上形成膜,药物成分可充分被患部吸收且不污染衣服。与医用纱布敷料处理比较,水凝胶敷料使伤口愈合时间明显缩短,更换敷料时对新生上皮和肉芽组织无损伤破坏作用,而且没有敷料残余物滞留于伤口处^[9]。所以,聚乙烯醇水凝胶作为伤口敷料应具有良好的应用前景。

除此以外,聚乙烯醇水凝胶还可以作为人工软骨材料。目前所采用的关节假体一般为金属与超高分子量聚乙烯对磨,这种假体通常处于无润滑状态,即摩擦表面直接接触,摩擦系数较高,易产生磨损和松动。而且,金属与超高分子量聚乙烯的磨屑有时产生异物反应,从而诱发骨吸收,产生肉芽肿组织,最终导致假体周围骨坏死^[10]。聚乙烯醇水凝胶具有与关节软骨相似的结构和力学性能,弹性模量与

摩擦系数很小,有助于实现液膜润滑,减少磨损及松动。现在采用高聚合度(5 000~ 8 000) PVA-DMSO-H₂O 混合体系可以制造出耐磨损性能优异的水凝胶材料,可望用于人工关节软骨,置换病变或损伤的关节软骨^[11]。

2 聚乙烯醇薄膜

2.1 性能^[12]

PVA 薄膜是一种水溶性薄膜,根据水溶解性能不同可分为冷水溶解和热水溶解。PVA 薄膜与其他塑料薄膜相比,水溶性与隔氧、透光性好,强度高,不污染环境。PVA 薄膜主要性能见表 2。

表 2 聚乙烯醇薄膜的主要性能

Tab. 2 Properties of PVA member

拉伸强度/MPa	光泽度/%	透光率/%	表面电阻/($\Omega \cdot m^{-2}$)	透氧性/(g(d) ⁻¹)	透湿性/[mL(d) ⁻¹]
60 左右	81	63	10 ⁵ ~ 10 ⁶	< 0.2	50 以上

所测试的聚乙烯醇薄膜厚度为 25 μ m,透氧性的测试条件为大气温度 23 $^{\circ}$ C,相对湿度(RH)为 0%;透湿性的测试条件为水温 30 $^{\circ}$ C,相对湿度(RH)为 90%

2.2 制备

目前,PVA 薄膜生产工艺主要有溶胶流延法和挤出吹塑法 2 种。前种工艺产品质量易于控制,但投资大,产量比较小,能耗及成本高;而挤出吹塑法是近年来采用较多的一种生产工艺,该法不仅投资小、产量大,且成本低、产品性能优良,是现在研究的热点之一。

2.3 应用

用聚合度为 400~ 500、醇解度 84%~ 88% 的聚乙烯醇可制成专用于治疗口腔溃疡的口腔膜,方法是把聚乙烯醇和消炎药物配制成软膏或糊剂,最好是做成膜剂,贴于患处^[13],能有效地缓解症状,治疗细菌感染。

用聚乙烯醇作基料制造的托吡卡胺聚丙烯柄眼药膜可以方便地用于临床作散瞳检查^[14],尤其是应用在青少年假性近视的治疗中。PVA 还可以制成泪膜,能较好的减轻眼干,从而治疗干眼综合症^[15]。

利用 PVA 中空纤维进行选择性的渗透,可制造

人工肾膜。方法是将聚乙烯醇在硝酸铈铵引发剂作用下,与丙烯氰和甲基丙烯酸 β -羟乙基酯接枝。这样所制得的接枝膜可用于模拟人工肾膜(铜玢膜),其溶质透过性比目前使用的人工肾透析膜要好,有希望通过对接枝膜强度的改进而进一步替代铜玢膜作为人工肾的透析膜^[16]。

3 医用海绵^[17]

采用化学合成方法制造的医用海绵在许多手术中已经取代了传统的医用脱脂棉。特别在眼科、耳鼻喉科及显微外科手术中,这类医用海绵已成为必用材料。新型的医用非纤维海绵是在聚乙烯醇大分子上引入聚丙烯酸钠侧链而成的,称之为离子化聚乙烯醇海绵(简称 $\dot{\text{P}}\text{PVA}$ 海绵)。这是一种非纤维多孔结构的材料,生物相容性良好且化学性能稳定,具有优良的亲水、吸液和吸血的性能。 $\dot{\text{P}}\text{PVA}$ 海绵可以在严格要求无纤维脱落的显微外科、眼科手术等医疗操作中有效利用。特别在白内障人工晶体置换手术中,使用这种海绵可以有效地帮助手术成功。

4 其他

在血管吻合术中,利用PVA管和瞬间黏合剂在血管对接时在短时间内溶解,一碰即可接上,使手术大大简化^[18];将PVA通过热处理改善其溶解性,得到一种能被人体吸收的缝合线,由于其术后可不必拆线,因此受到很多患者和医生的青睐;用碳酸氢钠和乙二醛作发泡剂,将聚乙烯醇在酸催化下反应可制得医用聚乙烯醇泡沫材料^[19];另外,PVA还可用作牙科修复材料,修复效果良好。

5 结束语

现在中国正处于飞速发展的时期,人们生活水平也在不断提高,医疗事业必将有更大的发展。聚乙烯醇作为一种无毒无害的水溶性高分子材料,在今后的应用中将起到重要的作用。到目前为止,中国PVA的商品牌号仅有几十种,品种也比较单调,聚合度只能控制在500~2500,醇解度只能控制在80%~99%。在美国、日本等国家中,PVA的商品牌号有300多种,聚合度能控制在100~8000,醇解度能控制在50%~99%。不难看出,中国的PVA

行业和国外先进水平相比,存在较大的差距。因此,加快对聚乙烯醇的研究与开发,改善其性能,是中国同行们今后工作的重点和方向。

参考文献:

- [1] 吴季国,章悦庭,胡绍华. 聚乙烯醇水凝胶的制备及应用进展[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2001, 27(6): 114-118.
- [2] 田中丰一,柴山充弘,安中雅彦. 高分子ウルの機能化[M]. 日本: CMC(TOKYO), 1999. 3.
- [3] 马光辉,苏志国. 新型高分子材料[M]. 北京: 化工工业出版社, 2003. 52-53, 73-74.
- [4] PEPPAS N A, EDWARD W, MERRILL A. Differential scanning calorimeter [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1976, 20(6): 1457-1465.
- [5] CHEN K C, LIN Y F. Immobilization of microorganisms with phosphocylated polyvinyl alcohol (PVA) gel[J]. Enzyme and Microbial Technology, 1994, 16(1): 79-83.
- [6] KITA M. Poly(vinyl alcohol) hydrogels as soft contact lens material[J]. Journal of Biomaterial Polymer, 1990, 228(6): 533.
- [7] 许吉生,王立群. PVA人工玻璃体的研制及生物相容性[J]. 眼外伤职业眼病杂志, 1995, 17(1): 9-11.
- [8] HARSH D C, GEHRKE S H. Toxicity and healing effect of PEO/PVA hydrogels as wound dressings [J]. Control Release, 1992, 17: 175-181.
- [9] 杨占山,朱南康,杨淑琴,等. PVA水凝胶伤口敷料的毒性和疗效评价[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2000, 18(2): 113-116.
- [10] 顾正秋,肖久梅,姜思权. 聚乙烯醇水凝胶人工软骨的连接试验[J]. 北京科技大学学报, 2000, 22(2): 163-165.
- [11] 顾正秋,肖久梅,张湘虹. 人工软骨材料——聚乙烯醇水凝胶的研制[J]. 北京科技大学学报, 1999, 21(1): 40-43.
- [12] 汪宝林. 聚乙烯醇薄膜的生产工艺现状及其前景[J]. 维纶通讯, 2002, 22(3): 8-10.
- [13] 严瑞璋. 水溶性高分子[M]. 北京: 化工工业出版社, 2000. 81.
- [14] 周建标,王之法,郑学洪,等. 托吡卡胺聚丙烯柄眼药膜的制备[J]. 解放军药学报, 2000, 16(2): 105-107.
- [15] 陆明,张志良. 复方卡那霉素眼膜剂的试制[J]. 药学通报, 1980, 15(6): 205.
- [16] 王存德,贺舒云. 聚乙烯醇的改性及应用研究[J]. 化工时刊, 1991, 10: 23-26.
- [17] 孙瑞焕,毛立江. 离子型聚乙烯醇海绵的结构及性能[J]. 中国康复理论与实践, 2000, 2(6): 11-13.
- [18] NANBU, M ASAO, ONISHI, et al. Sterilization of Poly(vinyl alcohol) Gel by Gamma Irradiation[P]. US: 5012503, 1988-05-20.
- [19] GEN J, JOKYU, IKADA, et al. Manufacture of Porous and Transparent Poly(vinyl alc.) Hydrogel[P]. US: 4663358, 1986-11-10.