

聚乙烯醇衍生的聚离子复合物的研究

II. 聚离子复合物的吸水性及抗凝血性*

李福绵 王 林 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

研究了聚乙烯醇型聚离子的取代度对所形成的复合物的含水率、抗凝血性的影响。聚乙烯醇型聚离子复合物水凝胶的含水率一般都在 250% 以上,最高者可达 1270%。聚离子的取代度愈高,所形成复合物含水愈高,抗凝血性愈好。

关键词: 聚离子复合物、聚乙烯醇、含水量、抗凝血性

聚离子复合物 (PIC) 属于水凝胶类型的材料。吸湿状态时, PIC 结构中含有与通常自由水不同的键合水。关于 PIC 作为医用材料的研究,已有一些报道。这些研究多为聚苯乙烯衍生的 PIC。中岛等^[6,7]曾报道了轻微取代的聚乙烯醇 (PVA) 衍生的 PIC 的生物相容性。关于 PVA 衍生的 PIC 的生物相容性与吸水率的关系、PVA 取代基结构及取代度对生物相容性及含水率的影响等,尚缺少详细报道。在前文中,曾讨论了醛基化合物所取代 PVA 型 PIC 的制备及其溶解性。在此基础上,本文研究了 PVA 衍生物的取代基结构及取代度对所形成的 PIC 的性能如吸水性和抗凝血性之间的关系。

实 验 部 分

聚离子复合物 (PIC) 的制备及其化学结构、溶解性能等如前文^[8]所述。

PIC 的吸水性测定: 将 PIC 膜室温下浸泡在蒸馏水中两昼夜,按下式计算含水率:

$$\text{含水率}(\%) = [(W - W_0)/W_0] \times 100$$

式中, W_0 和 W 分别为干膜和湿膜的重量。

PIC 抗凝血测定: 按文献 [9, 10] 用复钙法测定。

结 果 与 讨 论

1. 聚乙烯醇聚离子复合物的吸水性

由聚乙烯醇 (PVA) 衍生的聚离子复合物 (PIC) 是一种含水率很高的水凝胶。PIC 的含水率因聚离子的种类、取代基结构及取代度的不同而表现出很大的差异,如表 1 所示。可以看到,它们的含水率都在 250% 以上。而通常作为水凝胶代表者的 P(HEMA)

* 1984 年 8 月 22 日收到。

也仅为 150% 左右^[9]。在聚阳离子相同的情况下, 醛基苯磺酸取代的 PVA 型聚阴离子所形成的 PIC 的含水率较醛基苯甲酸所衍生的 PIC 的含水率高。原因可能是磺酸基较羧基表现出强的吸水性所致。同是羧基负离子, 乙醛酸衍生的 PIC 比醛基苯甲酸衍生的 PIC 的含水率高, 前者甚至完全丧失强度而呈胶冻状。说明疏水性的苯环对于所形成的 PIC 的力学强度是有贡献的。

表 1 PVA 型 PIC 的含水率

复合物 PC-PA		$\text{II}_4\text{-I}_2$	$\text{II}_4\text{-II}_2$	$\text{II}_4\text{-III}^*$	$\text{I}_2\text{-I}_2$	$\text{I}_2\text{-II}_2$	$\text{I}_2\text{-III}^*$	P(HEMA)
取代度 (mol%)	PC	50	50	50	46	46	46	
	PA	47	31	34	47	31	34	
含水率(%)		298	343	—	250	960	—	150 ^[9]

* 复合物呈胶冻状。

由于含水率与复合物的离子键有关。因而取代度对复合物的含水率有很大的影响。表 2 是聚阳离子取代度改变时含水率的变化。可以看到, 当取代度由 27% 增加到 64%, 即提高约 2.5 倍时, 相应的 PIC 的含水率却由 170% 增加到 1270%, 即增加了 7 倍多, 表现出超吸水树脂的行为。一般来说, 水凝胶的含水率愈高, 对水及氧气的透过性愈好, 生物相容性也愈好。图 1 是 PVA 的离子取代度和所形成的 PIC 的含水率及抗凝血性之间的关系。

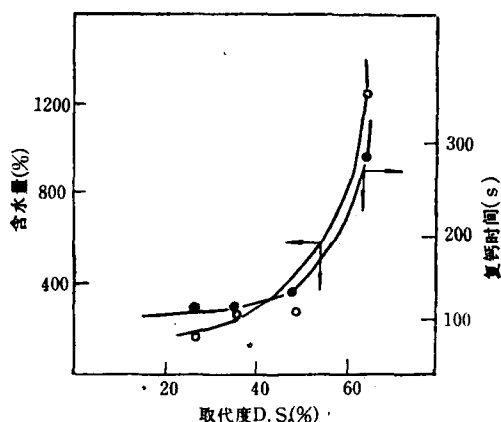


图 1 聚阳离子的取代度对复合物含水量及血浆复钙时间的影响

表 2 聚阳离子取代度对 PIC 含水率的影响

取代度* (mol%)	27	36	48	64
含水率(%)	170	268	264	1270

* 聚阴离子: PA-I₁, 取代度 35%; 聚阳离子: PC-II.

2. PVA 型 PIC 的抗凝血性

表 3 是用复钙法测定的几种 PVA 型 PIC 的抗凝血性。从表中看出,它们的抗凝血性与玻璃比较,都有所提高: 由较高取代度的聚离子所形成的复合物的抗凝血性,优于通常的聚醚聚氨酯、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸羟乙酯等。

表 3 PVA 型 PIC 的抗凝血性(复钙法)

材 料	取代度 (mol%)		血浆复钙时间 T (s)	T _{材料} /T _{玻璃}
	PC	PA		
PCI ₁ -PAII ₂	35	31	131	1.07
PCI ₁ -PAIII	35	34	125	1.02
PCII ₂ -PAII ₂	36	31	137	1.12
PCII ₂ -PAIII	36	34	141	1.16
PCII ₂ -PAII ₁	64	31	287	2.50
PCII ₂ -PAII ₃	64	41	225	1.84
玻 璃			122	1.00
P(AAm)				1.03 ^[9]
P(HEMA)				1.12 ^[9]
PEu				1.20 ^[10]
PEu-g-AAm				2.33 ^[10]
PEu-g-HEMA				1.98 ^[10]

关于材料所带的过剩电荷对于抗凝血性的影响,聚苯乙烯衍生的 PIC 已有所报道^[2]。对于 PVA 型 PIC,其所带过剩电荷和抗凝血性的关系,也是带负电荷的材料优于中性或带正电荷的材料,如图 2 及表 4 所示。可以看到,这类 PIC 的抗凝血性都比玻璃强。在一定范围内,PC/PA < 1,即带负电的复合物,其复钙时间较长,PC/PA > 1,

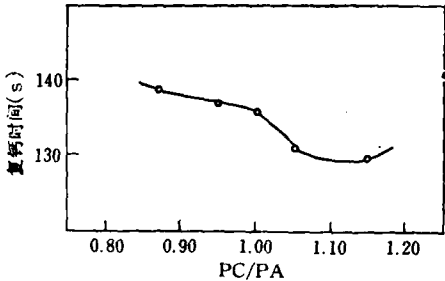


图 2 复合物的血浆复钙时间和复合物组成的关系
聚阳离子: PC-I₂; 聚阴离子: PA-I₂

表 4 PVA 型 PIC 的过剩电荷对抗凝血性的影响

PC/PA*	1.15	1.05	1.00	0.95	0.87	玻璃
复钙时间 (s)	130	131	136	137	137	115

* 聚阳离子: PC-I₂, 取代度 46%; 聚阴离子: PA-I₂, 取代度 47%。

即带正电荷的复合物,其抗凝血性比中性复合物要差。这些符合 Hoffman^[2] 就聚苯乙烯衍生物的 PIC 规律性的报道。

然而对于 PVA 型 PIC,其取代度的影响远较过剩的电荷影响大,表 5 和图 1 说明了不同取代度的聚阳离子所形成的 PVA 型 PIC 的血浆复钙时间和取代度之间的关系。当聚阳离子的取代度在 50% 以下时,其取代度的增加对抗凝血性能虽有改善,但不十分显著;而当取代度增加到 64% 时,复合物的抗凝血性显著增加。取代度对复合物含水率也有类似的关系(图 1),从而表明 PIC 的含水率与抗凝血性之间有着一定的联系。

表 5 聚阳离子取代度对抗凝血性的影响

取代度* (mol%)	27	36	48	64	玻 璃
复钙时间 (s)	119	117	134	287	115

* 聚阴离子: PA-II₂, 取代度: 31%; 聚阳离子: PC-II.

关于 PVA 型 PIC 的其它性能,诸如力学性能、透析性能等,将另文发表。

参 考 文 献

- [1] Marshall, D. M., Cross, R. A., Bixer, N. J., *J. Biomed. Mater. Res.*, 1970, 4, 357.
- [2] Ratnev, B. D., Hoffman, A. S., *Hydrogel for Medical and Related Applications*, Ed. by Andrade, J. D., ACS Symp. Ser., 31, 1979, p. 1—36.
- [3] Refojo, M. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, 9, 3417.
- [4] Refojo, M. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1967, 11, 1991.
- [5] Michaels, A. S., *Ind. Eng. Chem.*, 1965, 57, 32.
- [6] Nakajima, A., Sato, H., *Biopolymers*, 1972, 11, 145.
- [7] Noishiki, Y., Nakajima, A., *Artif. Organs*, 1980, 9, 678.
- [8] 李福绵、王林、冯新德, 高分子通讯, 1986, (6), 426.
- [9] Chen, W. Y., Yu, B. Z. and Feng, X. D., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1982, 20, 547.
- [10] 孙燕慧, 北京大学化学系博士论文, 1984.

POLYION COMPLEXES DERIVED FROM POLYVINYL ALCOHOL

II. Water Content of Polyion Complexes and Antithrombogenicity

LI Fumian WANG Lin and FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The effect of substitution degree and substituent structure of polyions derived from polyvinyl alcohol (PVA) on the water content and antithrombogenicity of formed polyion complexes (PIC) have been investigated. It was found that the water content of the PIC formed from *p*-formylbenzenesulfonic acid substituted PVA was higher than that of the PIC formed from *p*-formylbenzoic acid substituted PVA. When substitution degree of polycation increased from 27% to 64%, the water content of the formed PIC increased from 170% to 1270%. The effect of water content and the net charge of PVA-type PIC on the antithrombogenicity was also investigated by plasma recalcification method.

Key words Polyion complexes, Polyvinyl Alcohol, Water content, Antithrombogenicity