文章编号：1006－544X（2006）02－0268－03

水凝胶接触镜材料与三油酸甘油酯的亲合性

黎新明，崔英德，尹国强，廖列文，贾振宇，张翠荣

（仲恺农业技术学院 绿色化工研究所，广州 510225）

摘 要：以N-乙烯吡咯烷酮、甲基丙烯酸羟乙酯以及甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯或者甲基丙烯酸丁酯为原料，采用本体共聚法制备共聚物水凝胶角膜接触镜材料，通过材料样品在三油酸甘油酯溶液中浸泡前后的浓度变化，计算沉积量，评价人眼泪液组分三油酸甘油酯在共聚物水凝胶角膜接触镜材料上的沉积作用. 结果表明，三油酸甘油酯的沉积量随溶液浓度增大、沉积温度升高、沉积时间延长而增大；共聚物水凝胶材料中N-乙烯吡咯烷酮组分的含量越大，沉积量越大；而甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯或者甲基丙烯酸丁酯组分导致三油酸甘油酯的沉积量减小，以甲基丙烯酸甲酯最为明显.

关键词：水凝胶；角膜接触镜；三油酸甘油酯；沉积

中图分类号：TQ317.3 **文献标志码**：A

人眼泪液中含有多种蛋白质和酯类物质，如白蛋白、乳铁蛋白、溶菌酶、粘蛋白、三油酸甘油酯、胆固醇等，这些物质能够保持泪液稳定，保护角膜[1]. 在配戴角膜接触镜的时候，人眼泪液中的蛋白质和酯类物质在角膜接触镜表面上发生沉积，不仅使角膜接触镜出现白斑，影响角膜接触镜的透光性能，缩短角膜接触镜的配戴期限，还容易对人眼造成刺激，影响人眼泪液的稳定性，并导致角膜接触镜上细菌滋生[2]. 因此，一种性能优异的角膜接触镜材料，必须与人眼泪液中的蛋白质和酯类物质具有较低的亲和力.

人眼泪液中的蛋白质和酯类物质在角膜接触镜材料上的沉积行为，可用人工泪液结合荧光分析法进行测定，但无法实现定量测定[3]. 笔者等以N-乙烯吡咯烷酮（NVP）、甲基丙烯酸2-羟基乙酯（HEMA）以及甲基丙烯酸甲酯（MMA）、甲基丙烯酸乙酯（EMA）或者甲基丙烯酸丁酯（BMA）共聚，制备了水凝胶角膜接触镜材料[4]. 为了确定人眼泪液中的酯类物质三油酸甘油酯在该材料上的沉积行为，本文以三油酸甘油酯为例，配制三油酸甘油酯溶液，将自行制备的水凝胶角膜接触镜材料置于其中沉积一定时间，分析沉积前后三油酸甘油酯浓度的变化，即可间接分析人眼泪液中类酯物质在该材料上的沉积行为，为合理选择共聚物水凝胶角膜接触镜材料的组分及确定该材料的正确使用和维护方法提供理论依据.

1 实验部分

1.1 实验原理

配制一定浓度的三油酸甘油酯溶液，在一定的实验条件下，将自行制备的水凝胶角膜接触镜材料样品置于一定体积的该三油酸甘油酯溶液中静态沉积一定时间，分析沉积前后三油酸甘油酯浓度的变化，即可计算三油酸甘油酯在水凝胶角膜接触镜材料样品上的沉积量.

三油酸甘油酯水解生成甘油和油酸，用过量Ba^{2+}沉淀油酸，再以铬黑T为指示剂，用EDTA反滴定过量的Ba^{2+}，即可测定溶液中三油酸甘油酯的浓度[5]. 三油酸甘油酯在水凝胶角膜接触镜材料样品上的沉积量可以按照下式计算

$$Q = (C_1 - C_2) \times V.$$

式中：Q— 三油酸甘油酯在水凝胶角膜接触镜材料样品上的沉积量，mg；C_1— 沉积实验之前测定的三油酸甘油酯浓度，mg/mL；C_2—沉积实验完成之后

收稿日期：2005－04－14

基金项目：国家自然科学基金资助项目（29976007）；广东省自然科学基金资助项目（5300978）

作者简介：黎新明（1976－），男，博士，副研究员，研究方向：功能高分子材料.

测定的残余三油酸甘油酯浓度，mg/mL；V— 沉积实验中所使用的三油酸甘油酯溶液的体积，mL.

1.2　三油酸甘油酯溶液的配制

三油酸甘油酯难溶于水，但可以用 8%（质量分数，下同）的 KOH 乙醇溶液溶解. 按照浓度为 2、4、6、8 以及 10 mg/mL 计量，称取定量的三油酸甘油酯，加入 800 mL 8% KOH 乙醇溶液溶解，并用 95% 乙醇稀释到 1 000 mL，备用.

1.3　实验方法

将水凝胶膜材料样品剪成 2 cm × 2 cm 的方块，置于 30 mL 三油酸甘油酯溶液样品中，保持一定的温度，沉积一定的时间后，用镊子小心取出水凝胶膜材料样品，并分析溶液中三油酸甘油酯的浓度.

2　结果与讨论

2.1　温度的影响

共聚物水凝胶膜中，NVP、HEMA、EMA 的单体体积比为20∶74∶6，沉积时间为 24 h，三油酸甘油酯的浓度为 4 mg/mL，温度对三油酸甘油酯沉积量的影响如图 1 所示.

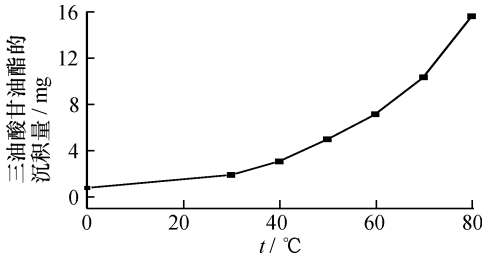


图 1　温度对三油酸甘油酯沉积量的影响

Fig. 1　Influence of temperature on deposition of triolein

随温度升高，三油酸甘油酯在共聚物水凝胶角膜接触镜材料上的沉积量迅速增大. 溶液中的三油酸甘油酯在水凝胶膜上发生沉积作用，其原因在于热运动的三油酸甘油酯分子与水凝胶膜表面发生碰撞后，被吸附在水凝胶膜的表面. 随温度升高，溶液中的三油酸甘油酯分子的热运动速度加快，与水凝胶膜表面发生碰撞的几率增大，被吸附在水凝胶膜的表面上的几率也相应增大. 因此，随温度升高，三油酸甘油酯在共聚物水凝胶角膜接触镜材料上的沉积量增大.

2.2　沉积时间的影响

共聚物水凝胶膜中，NVP、HEMA、EMA 的单体体积比为20∶74∶6，沉积温度为 30 ℃，三油酸甘油酯的浓度为 4 mg/mL，沉积时间对三油酸甘油酯沉积量的影响如图 2 所示.

在相同实验条件下，沉积时间延长，沉积量一直保持增大的趋势，24 h 尚未达到饱和沉积状态. 在最初 2 h，沉积速度很快；但在 2 h 之后，几乎为匀速沉积. 根据这种结果，可以推测三油酸甘油酯在共聚物水凝胶角膜接触镜材料上的沉积过程为物理过程；三油酸甘油酯在共聚物水凝胶角膜接触镜材料上的沉积作用，不受已经沉积在水凝胶膜上的三油酸甘油酯的影响.

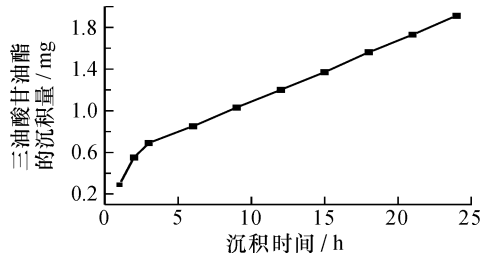


图 2　时间对三油酸甘油酯沉积量的影响

Fig. 2　Influence of time on deposition of triolein

2.3　三油酸甘油酯浓度的影响

共聚物水凝胶膜中，NVP、HEMA、EMA 的单体体积比为20∶74∶6，沉积温度为 30 ℃，沉积时间 24 h，浓度对三油酸甘油酯沉积量的影响见图 3.

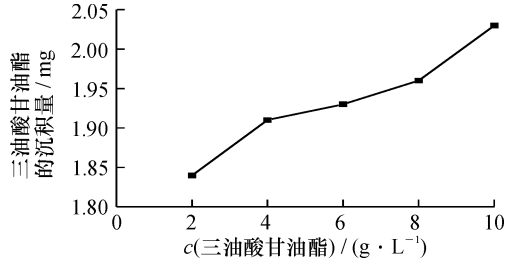


图 3　溶液浓度对三油酸甘油酯沉积量的影响

Fig. 3　Influence of concentration on deposition of triolein

在相同实验条件下，三油酸甘油酯的沉积量随溶液浓度的增大而增大. 当三油酸甘油酯浓度增高时，单位时间内与水凝胶膜表面发生碰撞和吸附作用的分子增多，导致三油酸甘油酯的沉积量增大.

2.4　NVP 的影响

共聚物水凝胶膜中，EMA 单体的体积分数为 6% 固定不变，沉积时间为 24 h，沉积温度为 30 ℃，三油酸甘油酯的浓度为 4 mg/mL，考察共聚物水凝胶膜中 NVP 含量对三油酸甘油酯沉积量的影响，结果如图 4 所示.

随共聚物水凝胶角膜接触镜材料中 NVP 结构单元的含量增大，三油酸甘油酯的沉积量相应增大. 其原因是：NVP 结构单元在共聚物水凝胶中

不能形成交联结构，并能导致水凝胶的交联密度下降、含水量增大[6]. 这样，水凝胶中的微孔结构能够扩张更大，导致三油酸甘油酯更容易渗透到水凝胶材料的内部，使三油酸甘油酯的沉积量增大.

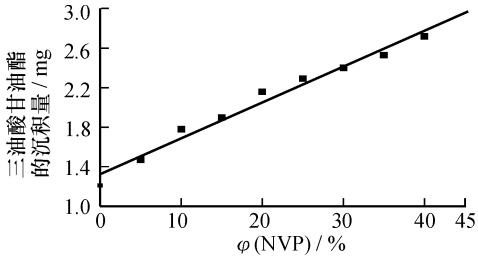


图 4 水凝胶中 NVP 的含量对三油酸甘油酯沉积量的影响

Fig. 4 Influence of NVP on deposition of triolein

2.5 甲基丙烯酸酯的影响

共聚物水凝胶膜中，NVP 单体的体积分数为 20% 固定不变，沉积温度为 30 ℃，沉积时间为 24 h，三油酸甘油酯的浓度为 4 mg/mL，考察共聚物水凝胶膜中 MMA、EMA 和 BMA 含量对三油酸甘油酯沉积量的影响，结果如图 5 所示.

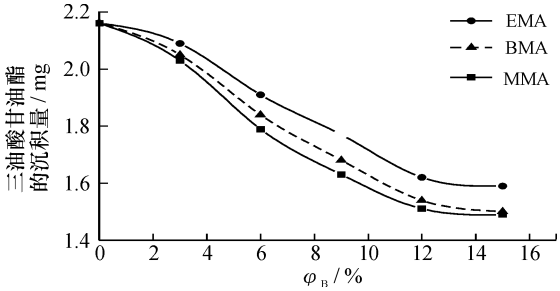


图 5 水凝胶中 MMA、EMA 和 BMA 的含量对三油酸甘油酯沉积量的影响

Fig. 5 Influence of MMA, EMA and BMA on deposition of triolein

共聚物水凝胶角膜接触镜材料中 MMA、EMA 以及 BMA 的含量增大，均导致三油酸甘油酯的沉积量减小. 在体积分数相同的情况下，含 MMA 的水凝胶样品中，三油酸甘油酯的沉积量最小，其余依次为 BMA 和 EMA. 由于 MMA、EMA 以及 BMA 在共聚物水凝胶中起填充网孔结构的作用，分子链最短的 MMA 对网孔结构的填充作用最明显[7]，这样，水凝胶中微孔结构的扩张程度减小，三油酸甘油酯不容易渗透到水凝胶材料的内部，因此，MMA、EMA 以及 BMA 导致三油酸甘油酯在水凝胶膜上的沉积量减小，而含 MMA 的水凝胶样品中，三油酸甘油酯的沉积量最小.

3 结 论

（1）温度升高、时间延长、三油酸甘油酯的浓度增大，均有利于三油酸甘油酯在共聚物水凝胶角膜接触镜材料上沉积.

（2）共聚物水凝胶角膜接触镜材料中，NVP 含量增大，有利于三油酸甘油酯的沉积；而甲基丙烯酸酯组分则不利于三油酸甘油酯的沉积，以 MMA 最为明显.

参考文献：

[1] Andrews J S. Human tear film lipids, I. composition of the principal non-polar components[J]. Exp Eye Res, 1970, 10: 223 – 227.

[2] Franklin V J, Bright A M, Tighe B J. Hydrogel polymers and ocular spoilation process[J]. Trends Polymer Science, 1993, 1: 9 – 16.

[3] Ho Chih-Hu, Hlady V. Fluorescence assay for measuring lipid deposits on contact lens surface[J]. Biomaterials, 1995, 16: 479 – 482.

[4] 黎新明，崔英德，蔡立彬. 共聚物水凝胶接触镜材料的研究[J]. 高分子材料科学与工程，2004，20(2)：191 – 194.

[5] 王尔慈. EDTA 络合反滴定法测定食品中的脂肪[J]. 食品科学，1995(1)：45 – 46.

[6] 黎新明，崔英德. 单体配比对水凝胶接触镜材料溶胀性能的影响[J]. 广东工业大学学报，2003，20(1)：1 – 5.

[7] 黎新明. 共聚物水凝胶接触镜材料的研究[D]. 西安：西北工业大学，2003.

Affinity of trioleln and hydrogel for contact lens

LI Xin-ming, CUI Ying-de, YIN Guo-qiang, LIAO Lie-wen, JIA Zhen-yu, ZHANG Cui-rong

(*Institute of Green Chemistry Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Technology, Guangzhou* 510225, *China*)

Abstract: Hydrogel for contact lens was synthesized by copolymerization of N-vinylpyrrolidone, hydroxyethylmethacrylate, methylmethacrylate, ethylmethacrylate or butylmethacrylate. Its deposition behavior of triolein on hydrogel membrane was determined by immerging the hydrogel membrane in the solution of triolein. The results showed that the deposition quantity of triolein is increased with the increase of the temperature, time and concentration of triolein, and the deposition quantity of triolein will increase with the increase of N-vinylpyrrolidone in the hydrogel, but decrease with the increase of methylmethacrylate, ethylmethacrylate or butylmethacrylate in the hydrogel.

Key words: hydrogel; contact lens; triolein; deposition