

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.01.006

聚甲基乙烯基醚共聚马来酸在尼龙 12 医用导管表面改性中的研究及应用

刘艳, 李真, 李昕跃

(大连大学环境与化学工程学院, 辽宁大连 116600)

摘要:以尼龙 12 球囊导管为基材,采用聚甲基乙烯基醚共聚马来酸和聚碳化二亚胺浸泡处理在表面制备交联的亲水涂层,通过测定摩擦系数、吸水率和接触角及扫描电子显微镜照片考察了聚甲基乙烯基醚共聚马来酸浓度对涂层润滑性、吸水性和耐水性的影响。结果表明,采用聚甲基乙烯基醚共聚马来酸和聚碳化二亚胺处理,能够在尼龙 12 导管表面交联形成润滑、持久的涂层,有效提高了尼龙 12 导管表面的润滑性。当聚甲基乙烯基醚共聚马来酸浓度为 0.6 g/mL 时,涂层摩擦系数为 0.32,吸水率为 0.44%,且此时涂层耐水性较好,涂覆亲水涂层后材料表面的润滑性明显提高。

关键词:聚甲基乙烯基醚共聚马来酸; 尼龙 12; 导管; 亲水涂层

中图分类号: TQ316.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2013)01-0027-04

Research and Application of Poly Methyl Vinyl Ether Copolymer Maleic Acid on Hydrophilic Modification of Nylon 12 Catheter Surface

Liu Yan, Li Zhen, Li Xinyue

(Environmental and Chemical Engineering Institute, Dalian University, Dalian 116622, China)

Abstract : With nylon 12 balloon catheter as base material, methyl vinyl ether copolymer maleic acid and poly carbodiimide were used to prepare crosslinked hydrophilic coating. The influence of the methyl vinyl ether copolymer maleic acid concentration on the coating lubrication was investigated through the determination of coefficient of friction, bibulous rate, contact angle and SEM images. The results indicate that it is possible to form lubricous and lasting surface on nylon 12 catheter by using methyl vinyl ether copolymer maleic acid and poly carbodiimide processing, and which can improve surface lubricity effectively. When the methyl vinyl ether copolymer maleic acid concentration is 0.6 g/mL, coating friction coefficient is 0.32, bibulous rate is 0.44%, and the coating water resistance is good, so the material surface lubricity is obviously improved.

Keywords : methyl vinyl ether copolymer maleic acid ; nylon 12 ; catheter ; hydrophilic coating

随着介入医学的发展,介入导管被广泛应用到介入治疗中。介入导管的表面润滑性尤为重要,因为润滑的表面能减少摩擦和组织损伤,还能减少蛋白质吸附,防止血栓形成和细菌粘附^[1-4]。但目前大多数高分子材料的表面润滑性都达不到临床应用的要求,因此需要通过表面改性来提高表面润滑性。聚甲基乙烯基醚共聚马来酸由于对人体无毒且具有良好的化学稳定性、粘合性、保水性、成膜性,在医药、化工等许多领域得到了广泛应用。

笔者以聚碳化二亚胺和聚甲基乙烯基醚共聚马来酸为材料在医用尼龙 12 球囊导管表面制备交联的亲水涂层,以改善导管表面的润滑性,并通过多种测试手段对涂层表面润滑性进行了表征,探讨了

聚甲基乙烯基醚共聚马来酸含量对表面润滑性的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

尼龙 12 球囊导管: 外径为 0.89 mm, 内径为 0.74 mm, 市售;

聚碳化二亚胺: 分析纯, 天津西玛科技有限公司;

聚甲基乙烯基醚共聚马来酸: 分析纯, 天津西玛科技有限公司;

联系人: 李昕跃, 教授, 主要从事医用高分子材料的加工、表面改性研究及应用

收稿日期: 2012-10-11

无水乙醇:分析纯,沈阳新兴试剂厂。

1.2 仪器及设备

电子天平:BP211D型,德国赛多利斯公司;

超声波清洗器:HK-250型,上海汉克公司;

接触角分析仪:DCA100型,美国 Thermo Cahn 公司;

扫描电子显微镜(SEM):TM-1000型,日本 Hitachi 公司。

1.3 试样制备

将球囊导管放入无水乙醇溶液中超声清洗 20 min,用纯净水冲洗后烘干。将干燥的试样按如下步骤处理:(1)浸入质量分数为 10%的聚碳化二亚胺溶液中 30 s;(2)将导管以 6 cm/min 的速度从溶液中提拉出来,干燥 15 min;(3)将导管放入不同浓度的聚甲基乙烯基醚共聚马来酸溶液中 1 min;(4)将导管慢速提拉出来,70℃下干燥;(5)用蒸馏水充分清洗试样,然后放入干燥箱中干燥。

1.4 性能测试

(1) 摩擦系数。

摩擦系数是表征材料表面润滑程度的重要因素之一。目前还没有一种统一的测量改性后高分子材料表面润滑性的方法。ASTM D1894-1990 规定了如何测量塑料表面摩擦系数,D.Graiver 在此基础上用一种改进的方法测量高分子材料表面的摩擦系数^[5]。为了测量涂覆前后导管表面摩擦系数,自制测摩擦力装置如图 1 所示。

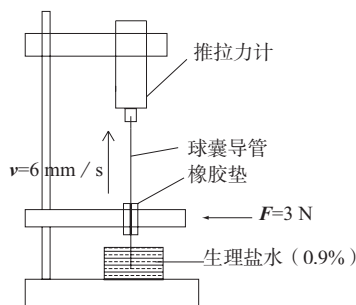


图1 球囊导管摩擦力测试装置图

将有涂层的样品放入夹持工具的最末端,并用生理盐水浸没,测试时将夹具夹紧,回到原始位置时将夹子松开。施加 3 N 正压力 F ,观察在移动 80 mm 距离的最大拉力 G ,连续测定五次取平均值。此时,摩擦系数 $\mu=G/F$, G 与摩擦力方向相反,大小相等。

(2) 吸水率。

将改性前、后的导管放在分析天平上称重,然

后将改性后的导管放入蒸馏水中浸泡 9 h,取出后用滤纸吸干表面的水分,然后称重。按式 (1) 计算吸水率:

$$\rho = \frac{G_2 - G_1}{G_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ρ ——吸水率;

G_2 ——吸水后质量;

G_1 ——吸水前质量。

(3) 耐水性。

将不同的聚甲基乙烯基醚共聚马来酸浓度的试样放在蒸馏水中浸泡,分别测量浸泡 2,4,6,8,12 h 后的接触角。

(4) 表面形貌。

将改性前后的导管干燥,表面喷金后用 SEM 观察表面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 摩擦系数

不同浓度聚甲基乙烯基醚共聚马来酸改性导管的摩擦系数如图 2 所示。

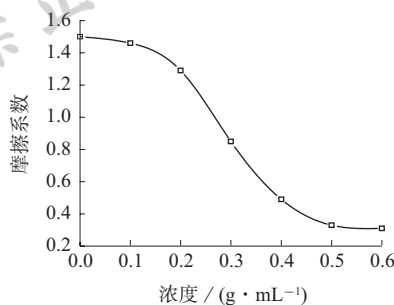


图2 不同浓度聚甲基乙烯基醚共聚马来酸改性导管的摩擦系数

由图 2 可以看出,改性后导管表面的摩擦系数大幅度降低,聚甲基乙烯基醚共聚马来酸浓度在 0.2 ~ 0.4 g/mL 时,摩擦系数降低幅度较大。当聚甲基乙烯基醚共聚马来酸浓度为 0.6 g/mL 时,摩擦系数由改性前的 1.50 下降到了 0.32,此后再增加浓度,摩擦系数无明显降低。摩擦系数降低主要是由于随着聚甲基乙烯基醚共聚马来酸浓度的增加,越来越多的亲水性高分子链发生交联反应,吸水形成的凝胶层越厚,水在凝胶层和摩擦表面起到了润滑的作用,使摩擦系数降低。

2.2 吸水率

研究表明^[6-7],水在医用高分子材料表面起润滑作用。材料表面的平衡水不能够自由移动,可以看作弹性流体水,弹性流体水使材料表面和外界隔开,不能直接接触,从而减少了两个界面的相互作用,增

加了润滑作用。不同浓度聚甲基乙烯基醚共聚马来酸改性尼龙 12 导管的吸水率如图 3 所示。

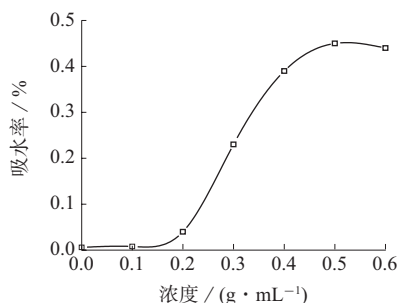


图 3 不同浓度聚甲基乙烯基醚共聚马来酸改性导管的吸水率

由图 3 可以看出,改性后导管的吸水率大大提高。吸水率随着聚甲基乙烯基醚共聚马来酸浓度的增大而提高。改性前的吸水率为 0.01%,当聚甲基乙烯基醚共聚马来酸浓度为 0.5 g/mL 时,吸水率为 0.46%。吸水率在聚甲基乙烯基醚共聚马来酸浓度为 0.2~0.5 g/mL 时变化较迅速。吸水率提高的原因是改性后聚碳化二亚胺和聚甲基乙烯基醚共聚马来酸交联成的水凝胶结构吸水,随着聚甲基乙烯基醚共聚马来酸浓度的增大,水凝胶层中亲水基团增多,凝胶层变厚,吸水率增大。

2.3 耐水性

不同浓度聚甲基乙烯基醚共聚马来酸改性尼龙 12 导管在水中浸泡不同时间后表面接触角变化如图 4 所示。

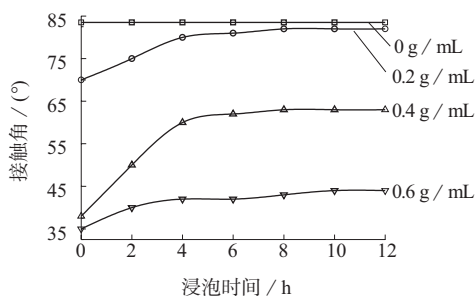


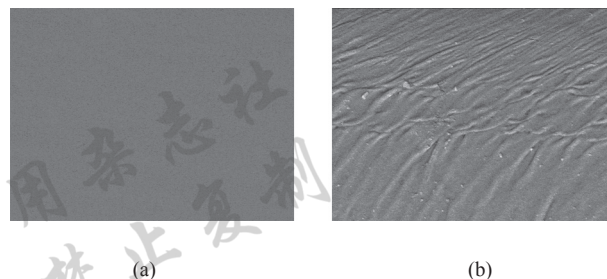
图 4 不同浓度聚甲基乙烯基醚共聚马来酸改性导管的接触角

由图 4 可看出,随着浸泡时间的延长,不同浓度聚甲基乙烯基醚共聚马来酸改性导管的接触角都有所增加。未改性导管表面接触角无明显变化,稳定在 83.5°;聚甲基乙烯基醚共聚马来酸浓度为 0.2 g/mL 时导管表面初始接触角为 70°,前 4 h 内变化较大,之后变化较小,稳定后为 82°;聚甲基乙烯基醚共聚马来酸浓度为 0.4 g/mL 时导管表面初始接触角为 38°,前 4 h 变化较迅速,之后逐渐趋于稳定,稳定后的接触角为 63°;聚甲基乙烯基醚共聚

马来酸浓度为 0.6 g/mL 时导管表面初始接触角为 35°,前 4 h 内接触角有小幅度的增加,稳定后接触角为 44°。可见,聚甲基乙烯基醚共聚马来酸浓度为 0.6 g/mL 时试样的接触角较小,且随着浸泡时间的延长接触角变化较小。初始接触角不同的原因为聚甲基乙烯基醚共聚马来酸浓度不同,因此亲水基团的含量不同。随着浸泡时间的延长接触角有所增加的原因是亲水物质部分溶解于水中,且聚甲基乙烯基醚共聚马来酸浓度增大时,与聚碳化二亚胺交联程度增大,亲水性物质不容易溶解于水中。

2.4 表面形貌

图 5 为尼龙 12 导管涂覆亲水涂层前后的表面 SEM 照片。



(a) 涂覆亲水涂层前; (b) 涂覆亲水涂层后
图 5 涂覆亲水涂层前后表面 SEM 照片

由图 5 可看出,涂覆亲水涂层前导管表面较为平整,涂覆亲水涂层后导管表面变得较为粗糙,出现了高低不平的树枝状的表面,这说明聚甲基乙烯基醚共聚马来酸和聚碳化二亚胺交联在尼龙 12 导管表面形成了新的表面。医用高分子材料表面在接枝后出现这种形态的原因,可以从 B.D.Ratner^[8]的研究中得到一些启示:接枝链部分或全部渗透进了基材内部,也可能是接枝聚合物间形成了物理、化学交联或接枝链间发生了相互缠绕,形成了类似互穿网络的结构^[9]。

3 结论

(1) 采用聚甲基乙烯基醚共聚马来酸和聚碳化二亚胺处理,能够在尼龙 12 导管表面交联形成润滑、持久的涂层,有效地提高了尼龙 12 导管表面的润滑性。

(2) 当聚甲基乙烯基醚共聚马来酸的浓度为 0.6 g/mL 时,涂层的摩擦系数最小,此时涂层的耐水性也较好。

(3) 利用此方法制备的导管在使用时只需将导管放入无菌水中浸泡,表面凝胶层即吸水使表面变得非常润滑,操作方便,具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Fujimoto K J, Tadokoro H, Ueda Y, et al. Polyurethane surface modification by graft polymerization of acryl amide or reduced protein adsorption and platelet adhesion[J]. Biomaterials, 1993, 14(6):442-448.
- [2] Francois P, Vaudaux P, Nurdin N, et al. Physical and biological effect of a surface coating procedure on polyurethane catheters[J]. Biomaterials, 1996, 17(7):667-678.
- [3] Reid G, Lam D, Policova Z, et al. Adhesion of two uropathogens to silicone and lubricious catheter influence of pH, urea and creatinine[J]. J Mater Sci Mater Med, 1993, 4(1):17-22.
- [4] 凌坚, 谢若兰, 徐立, 等. 经皮肺动脉瓣球囊成形术经验及其中远期疗效分析[J]. 中华心血管病杂志, 2003, 31(5):6-8.
- Ling Jian, Xie Ruolan, Xu Li, et al. Percutaneous balloon pulmonary valvuloplasty and results of mid-long term follow up[J]. Inese Journal of Cardiology, 2003, 31(5):6-8.
- [5] Graiver D, Durall R L, Okada T, et al. Surface morphology and friction coefficient of various types of Foley Catheter [J]. Biomaterials, 1993, 14(6):465-537.
- [6] Ceravia L, Dowson D, Fisher J, et al. Start up and steady state friction of thin polyurethane layers[J]. Wear, 1993, 160(1):191-197.
- [7] Dowson D, Z M Jin. Microelastohydrodynamic lubrication of low-elastic-modulus solids on rigid substrates [J]. Appl Phys, 1992, 25:A116-A123.
- [8] Ratner B D, Weathersby P, Hoffman A S, et al. Radiation-grafted hydrogels for biomaterial applications as studied by the ESCA technique [J]. Appl Polym Sci, 1978, 22(3):643-664.
- [9] Ikenchi K, Takii T. Water lubrication of polyurethane grafted with dimethylamide for medical use[J]. Wear, 1993, 161:179-185.

饮料巨头瞄准植物基可再生塑料

据报道,2010年3月,百事可乐公司就发布了完全由可再生植物基材料制成的PET塑料瓶。该塑料瓶主要由柳枝稷、松树皮和玉米壳等生物基原材料制成,未来橘子皮、土豆皮、燕麦壳等其它农业副产品也有望成为制瓶的原料。这种饮料瓶通常用于盛装软饮料、沙拉酱、饮用水等。

无独有偶,可口可乐公司2011年也与三家领先的生物科技公司合作,力图加快推出下一代由植物基制成的塑料瓶。目前,可口可乐公司已开始使用由30%植物制成的塑料瓶。

不过若想将植物材料的比例提升到100%,还需要进行更多的研究工作,因为全部由植物制成的瓶子并不具有与PET相同的性质。经常用于果汁瓶的高密度聚乙烯可以完全从植物中提取,但其质地略显粗糙,且透明度也不及PET,降低了其对消费者的吸引力。

目前两家公司面临的挑战是如何在全球范围内实现100%植物基塑料瓶的商业化。

可口可乐公司环境可持续发展总监Ulrike Sapiro表示,为了尽快将植物基PET材料推向市场,各个企业之间不可避免地要展开竞争。

此外,生物塑料同样也存在一些环境问题。“地球之友”欧洲分部的Robbie Blake表示,生物塑料同样会引发有关土地过度消耗的争论,由于大规模生产原材料而进行密集种植的这种破坏性模式也充满争议。如同生物燃料一样,从更大范围来说,生物塑料和其它生物基产品会与粮食争夺土地,造成间接土地利用变化,导致更严重的森林砍伐和更多野生区域转换成耕地。(长城网)

日本开发具有良好力学强度生物树脂

大赛璐公司的子公司Daicel Polymer近日宣布,开发出了非可食性生物树脂“CELBLENEC”系列。这是一种以木质为原料的纤维素酯类树脂,植物性成分占总质量的

40%~50%。与采用玉米等可食性材料为原料的聚乳酸相比,这种纤维素酯类树脂具有原料更易采购的优点。此外,其耐热温度及耐冲击性也比聚乳酸类树脂更高,拥有足够用作成型材料的强度。

一般情况下,纤维素酯类树脂的热可塑性较低,大多采用添加增塑剂进行成型加工,但增塑剂的挥发有时会导致尺寸变化及变形问题。CELBLENEC系列在配合使用新开发的增塑剂的同时,利用Daicel Polymer的化合物技术改善了尺寸变化及变形问题。

Daicel Polymer公司预定2013年初开始销售其透明级别和阻燃级别的产品。此外,今后还将开拓欧美市场,满足OA设备部件等越来越强的要求使用环保树脂的需求。

(中化信网)

日之升推出低VOC聚丙烯复合材料

随着汽车工业的迅猛发展,人们停留在车内的时间越来越长,车内低劣的空气质量严重威胁着人们的健康。研究发现,车内的空气污染程度有时会高于车外的10倍。汽车车厢内污染空气的主要来源是所使用的纺织品、皮革品或塑料制品等挥发出来的游离甲醛、烷烃、苯、甲苯、二甲苯及醛类等多种挥发有机物(VOC)。这些挥发有机物会引起、呼吸道以及神经系统等方面的疾病。

随着一些相关政策的不断出台及汽车厂商对材料VOC要求的不断提高,低VOC材料将越来越受重视。

上海日之升新技术发展有限公司依托公司积累起来的十余年的化学改性技术,将先进的复合材料改性技术及特殊的加工工艺相结合,成功地制备了具有低VOC和综合性能优异的PP复合材料。

目前,该材料已成功用于低VOC值的汽车内饰件,如安全带护壳、耐刮擦门板等。该复合材料具有优异的综合性能,同时易于大型制件的成型加工,满足汽车内饰件的力学性能及加工方面的要求。(慧聪塑料网)