

PVP在医用聚氨酯表面润滑改性中的研究及应用

伍增勇 彭 娅 童荣柏 王 柯

(西华大学材料科学与工程学院,成都 610039)

摘要 采用聚氨酯(PUR)/聚乙烯吡咯烷酮(PVP)互穿网络体系对PUR材料表面进行涂层改性,研究了不同含量的PVP对涂层表面形貌、吸水性、润滑性、牢固性等性能的影响。结果表明,改性后材料表面的润滑性能明显提高,当PVP质量分数为2.5%时,摩擦系数由改性前的0.455降到0.074;涂层牢固性较好。利用此法制得的材料能满足目前临床使用中对介入导管润滑性能的要求。

关键词 聚氨酯 聚乙烯吡咯烷酮 表面改性 润滑性

随着介入医学的发展,介入治疗导管被广泛地应用到临床治疗中。对于管形医用装置润滑性尤为重要,润滑表面可以减少插入体内时的摩擦阻力,不损伤粘膜,减少病人的痛苦。而一般医用高分子材料表面的润滑性达不到要求,需要通过表面改性来提高其润滑性^[1-4]。针对这个问题,笔者采用了聚氨酯(PUR)/聚乙烯吡咯烷酮(PVP)在医用导管用PUR材料表面制备互穿网络结构的水凝胶涂层,以改善PUR材料表面的润滑性,并通过各种测试手段对获得的润滑表面的性能进行表征,探讨了PVP含量对表面润滑性能的影响,并在此基础上获得了具有良好表面润滑性能的医用介入PUR材料。

1 实验部分

1.1 原材料

PUR: TPU58680,美国诺誉化工亚太有限公司;

聚酯多元醇:工业级,无锡市新鑫聚氨酯有限公司;

4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI):工业级,烟台万华聚氨酯股份有限公司;

PVP: K90,成都贝斯特试剂有限公司;

二氯甲烷、无水乙醇:分析纯,成都金山化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

变温冷冻冷藏箱:BD/BC-142CH型,星星集团有限公司;

真空干燥箱:DZF-6050型,北京中兴伟业仪器有限公司;

旋片式真空泵:2XZ-0.5型,北京中兴伟业仪器有限公司;

静态摩擦系数测试仪:GT-7012-HG型,高铁检测仪器有限公司;

分析天平:LP-503型,成都科宝中计测试技术

实业有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3400N型,日本Hitachi公司。

1.3 试样制备

将PUR颗粒压制成片,制备成所需尺寸的试样,清洗后于70℃烘干;配置不同质量比的PVP、MDI和聚酯多元醇的溶液,冷藏备用。

将干燥的试样浸泡在PVP溶液中20s,取出晾干,在90℃下反应4h,使MDI和聚酯多元醇充分反应生成交联PUR并与PVP产生物理缠结,待反应完全后,用蒸馏水充分冲洗试样,然后在水中浸泡48h,以除去未反应的单体和PVP,最后在70℃下真空干燥3h,使PVP固定在PUR试样表面。

1.4 性能测试

将改性前、后的PUR试样干燥后表面真空镀金,通过SEM观察表面形貌,并拍照。

吸水率:将改性前、后的PUR试样用分析天平称重,然后浸泡在蒸馏水中9h,取出用滤纸吸去表面的水滴称重。吸水率(p)按公式(1)计算:

$$p = (G_2 - G_1) / G_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中: G_2 ——吸水后的质量;

G_1 ——初始质量。

摩擦系数:将制备好的试样固定在试样夹具对应的槽内,放置在摩擦面板上并浸泡于水中,设定速度,记录在100mm行程内的最大拉力值,重复测试10次取平均值。摩擦系数(μ)按公式(2)计算:

$$\mu = F/W \quad (2)$$

式中: F ——试样拉力最大算术平均值;

W ——试样正压力。

* 四川省科技厅应用基础项目(2006J13-055)、西华大学特种材料及制备技术省高校重点实验室开放研究基金项目

收稿日期:2009-12-17

牢固性: 将干燥好的试样用分析天平称重, 在摩擦面板上拖动总行程 5 m 后再真空干燥称重。表面磨损量(X) 按公式 (3) 计算:

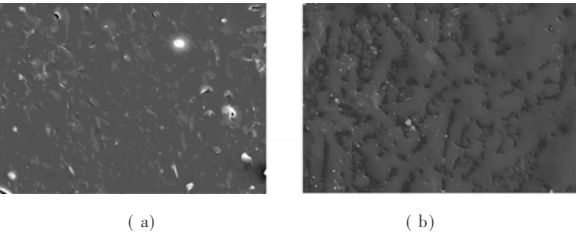
$$X = \frac{G_n - G_0}{G_0} \times 100\% \tag{3}$$

式中: G_n ——试样在摩擦面板上拖动总行程 5 m 再干燥后的质量;
 G_0 ——初始质量。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

图 1 为 PUR 改性前后的 SEM 照片。



a—改性前; b—改性后 (PVP 质量分数为 2.5%)

图 1 PUR 改性前后的 SEM 照片

由图 1 可见, 未改性的 PUR 表面只有很小的起伏, 而经过 PVP 改性后其覆盖在 PUR 表面形成凹凸不平山脊状较粗糙的表面, 这是由于 PVP 分子在 PUR 表面富集引起的。说明 PVP 分子已经成功地固定在了 PUR 表面。

2.2 吸水率

不同含量的 PVP 改性 PUR 后在水中浸泡 9 h 的吸水率见图 2。

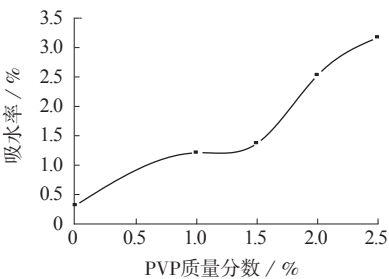


图 2 PUR/PVP 吸水率随 PVP 含量变化的曲线

由图 2 可看出, 与未改性的 PUR 相比, 改性后 PUR/PVP 的吸水率明显增加, 且随着 PVP 含量的增加而增加: 吸水率由未改性时的 0.32% 增加到 PVP 质量分数为 2.5% 时的 3.15%。当 PVP 质量分数在 0 ~ 0.5% 及 2.0% ~ 2.5% 时吸水率增大迅速; 当 PVP 质量分数为 1.0% ~ 1.5% 时, 吸水率增加较为缓慢。吸水率增大的原因主要是改性后 PUR 表面固定的亲水分子 PVP 吸水而形成亲水凝胶层, 且

随着 PVP 含量的增加, 表面有效缠结固定 PVP 分子数增多, 形成的水凝胶层较厚, 所以吸水率也随之增大。

2.3 摩擦系数

不同含量 PVP 改性 PUR 后在水中浸泡 9 h 后的摩擦系数随 PVP 含量变化的曲线如图 3 所示。

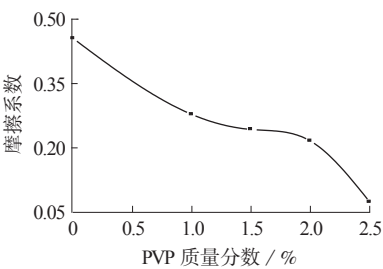


图 3 PUR/PVP 摩擦系数随 PVP 含量变化的曲线

由图 3 可以看出, 与未改性的 PUR 相比, PUR/PVP 的摩擦系数明显减小, 且随着 PVP 含量的增加而减小。摩擦系数从未改性 PUR 的 0.455 降到 PVP 质量分数为 2.5% 时的 0.074, 当 PVP 质量分数在 0 ~ 1% 和 2.0% ~ 2.5% 时, 摩擦系数减小幅度大, 这与吸水率变化结果一致。

摩擦系数的减小主要是由于随着 PVP 含量的增加, 与 PUR 有效缠结的 PVP 分子数越多, 吸水溶胀形成的水凝胶层越厚, 水分子在凝胶层与摩擦面板(其它界面)之间充当润滑剂的作用, 同时减小了 PUR 与摩擦面板的有效接触面积, 所以随 PVP 含量的增加摩擦系数减小。

2.4 牢固性

不同 PVP 含量的 PUR/PVP 试样摩擦系数测试后的质量磨损率如图 4 所示。

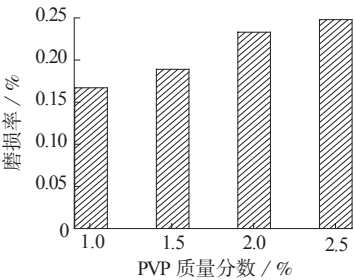


图 4 不同 PVP 含量的 PUR/PVP 试样摩擦系数测试后的质量磨损率

从图 4 可以看出, 虽然 PVP 含量增加后 PVP 脱落量增大, 但是当 PVP 质量分数为 2.5% 时脱落量仅为 0.248%, 这说明在摩擦过程中 PVP 的脱落量很小, PVP 涂层的牢固性好。其原因是涂层表面缠结的 PVP 分子越多, 在摩擦过程中脱落的概率越

大。

3 应用情况

PVP作为一种医用高分子材料,已在药物中使用了几十年,长期的临床试验证明其本身无毒,且其分子链上含有亲水基团,遇水容易形成亲水凝胶,具有良好的润滑性^[5~8]。利用PUR/PVP互穿网络体系对医用介入材料表面进行涂层改性,可大大减小其摩擦系数,并且涂层的耐磨性好,较大幅度地提高了临床使用时对介入导管的润滑性能。利用此方法制得的导管在使用时只需把涂覆水凝胶层部分在无菌水中浸润,溶胀后的凝胶即变得异常润滑,使用方便,具有广阔的应用前景。该制备工艺简单,易于实现工业化。该项目目前正在推广应用中。

4 结论

(1) PUR材料表面采用PUR/PVP交联生成互穿网络结构的水凝胶涂层,能够生成牢固、润滑、均匀的涂层,有效地改善了PUR表面的润滑性。

(2) 利用此方法制得的导管在使用时只需把涂覆水凝胶层部分在无菌水中浸润,溶胀后的凝胶即

变得异常润滑,使用方便,具有广阔的应用前景。此方法工艺简单,便于工业化生产。

参考文献

- [1] 何斌,罗祥林,钟银屏. 医用高分子材料表面的润滑改性进展[J]. 功能高分子学报,1999,12(3):320-324.
- [2] 常津,姜春鹏,许晓秋. PU/PVP半互穿网络体系的亲水润滑性研究[J]. 中国塑料,1999,13(12):29-33.
- [3] 罗西友,夏毅然,赵成如. 介入治疗导管表面润滑处理研究[J]. 山东生物医学工程,2003,22(2):32-34.
- [4] 李世普. 生物医用材料导论[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,2000.
- [5] 崔英德,易国斌. 聚乙烯吡咯烷酮的合成与应用[M]. 北京:科学出版社,2001.
- [6] Francois P, Vandaux P, Nurdin N. Physical and biological affects of a surface coating procedure on polyurethane catheters[J]. Biomaterials, 1996, 17(7):667-678.
- [7] Nitschke M, Zschoche S, Baier A, et al. Low pressure plasma immobilization of thin hydrogel films on polymer surfaces[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 185(1):120-125.
- [8] 徐兆瑜. 聚乙烯吡咯烷酮和N-甲基吡咯烷酮的应用进展[J]. 化工技术与开发, 2004, 33(3):19-23.

APPLICATION STUDY OF PVP ON LUBRICITY MODIFICATION OF MEDICAL POLYURETHANE SURFACE

Wu Zengyong, Peng Ya, Tong Rongbai, Wang Ke

(School of Material Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

ABSTRACT Surface modified polyurethane material was achieved by cross-linked PUR/PVP coatings. The effects of different concentrations of PVP on surface morphology, water absorption, friction coefficient and firmness of the coatings were studied. The results indicated that the friction coefficients of the modified surface decreased greatly. When the concentration of PVP was 2.5%, the friction coefficient decreased to 0.074 compared to that of non-modified surface(0.455). Moreover the PUR/PVP coatings had good durability. The lubrication of interventional catheter materials obtained of this method could meet the current clinical use.

KEYWORDS polyurethane, polyvinylpyrrolidone, surface modification, lubrication

我国塑料模具行业的发展方向——超精度加工

塑料模具成型的制件具有高精度、高复杂性、高一致性、高生产率和低消耗的特点,塑料模具的加工制造方法有其独特的创造价值。塑料模具在很大程度上决定着产品的质量、效益和开发能力。

业内专家认为,随着我国塑料模具行业日趋大型化,精度也将越来越高。10年前,精密模具的精度一般为5 μm,现在已达2~3 μm。不久,1 μm精度的模具将上市。随着零件微型化及精度要求的提高,有些塑料模具的加工精度公差就要求在1 μm以下,这就要求发展超精度加工。我国的塑料模具行业要进一步发展多功能复合模具,一套多功能模具除了冲压成型零件外,还担负叠压、攻丝、铆接和锁紧等组装任务。多色和多材质塑料成型模具也将有较快发展。这种

塑料模具缩短了产品的生产周期,今后将在不同领域得到发展和应用。

热流道模具在塑料模具中所占的比例将逐步提高。采用热流道技术的塑料模具可以提高制件的生产率和质量,还能节约制件的原材料,这项技术的应用在国外发展很快。国内热流道模具也已经生产,有一些企业已达30%左右,但从总上来看,比例还是很低,亟待发展。

我国塑料模具专家认为,塑料模具行业中压铸模的比例将不断提高。随着车辆和电机等产品向轻量化方向发展,对压铸模的数量、寿命和复杂程度将提出越来越高的要求。随着以塑代钢、以塑代木的发展和产品零件的精度和复杂程度的不断提高,塑料模具的比例将不断提高,其精度和复杂程度也将随着相应提高。

(塑料新闻)