

PA12 双腔医用导管挤出成型工艺实验研究

黄 伟 郭奕崇 吴大鸣

(北京化工大学机电工程学院, 北京 100029)

摘要 在实验的基础上, 分析了聚酰胺 (PA) 12 双腔医用导管挤出过程中机头温度、螺杆转速、牵引速率和注气流量对导管截面形状精度的影响。采用椭圆度和壁厚均匀度对导管截面形状进行表征, 得到了较为合适的工艺参数, 即机头温度范围 205 ~ 210℃, 螺杆转速 16 ~ 18 r/min, 牵引速率 450 cm/min 左右, 月牙腔和圆腔的注气流量分别为 10 mL/min 和 8 mL/min。

关键词 医用导管 挤出工艺 注气流量 形状表征

小截面塑料异型管材是异型材的一种, 属于中空异型材, 种类繁多, 主要应用于医疗领域, 典型应用如医用导管。医用导管具有尺寸小、截面形状复杂、几何精度高的特点, 因此加工难度较大, 常规的管材挤出设备不能满足其生产要求。目前, 我国高附加值的医用管材如透析用管、人工血管、介入导管等主要依赖进口。因此, 对塑料导管挤出成型工艺进行研究意义重大。所要制备的聚酰胺 (PA) 12 医用导管为双腔结构, 一个为月牙腔, 另一个为圆腔, 形状复杂, 应用较广, 这对医用导管挤出成型研究具有一定普遍意义。笔者采用精密挤出实验台开展了对双腔医用导管成型工艺的研究, 并通过导管椭圆度和壁厚均匀度两个参数的选取, 很好地表征了导管截面形状; 采用修正机头口模、芯棒结构和改变机头温度、螺杆转速、牵引速率和注气流量等措施获得 PA12 双腔医用导管挤出成型的合适工艺参数。

1 原材料和实验设备

1.1 原材料

PA12: 3030J1X3, 90℃烘箱内干燥 5 h 后使用, 日本宇部兴产株式会社。

1.2 主要实验设备、仪器

连续变倍体显微镜: SEMT2 型, 北京市永丰机电技术公司;

精密挤出实验台: PSJ-25 × 28A 型, 螺杆直径 25 mm, 长径比 25:1, 如图 1 所示, 自制。

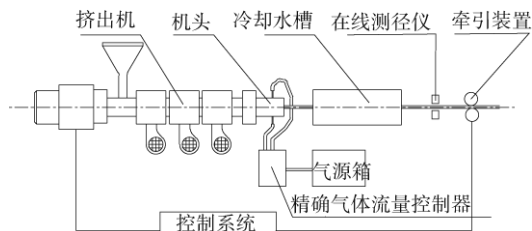
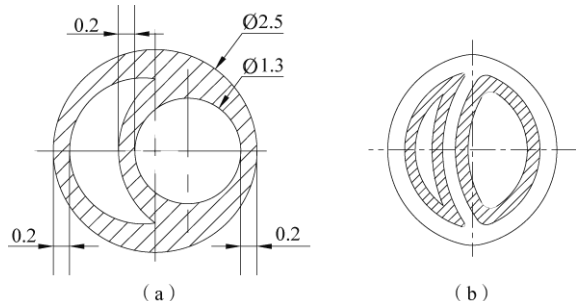


图 1 精密挤出实验台示意图

该设备主要由单螺杆挤出机、机头、精确气体流量控制器、气源箱、冷却水槽、在线测径仪、牵引装置和控制系统组成。

1.3 机头口模结构

成型壁厚不均匀的管材时, 口模内熔体厚度较厚的部分阻力小、流速快, 而熔体厚度较薄的部分流速较慢^[1]。本次实验所要挤出的 PA12 双腔医用导管的截面尺寸如图 2a 所示。最初设计口模按照口模尺寸与导管截面尺寸比例为 2.8, 通过实验发现不管如何控制注气流量, 导管外圆和内腔的小圆均呈椭圆形, 导管截面形状精度低。由于在实验中引入了注气流量这个因素, 它势必会对导管圆度产生影响, 为了补偿这种影响, 把口模和芯棒结构设计成近椭圆形。实验结果证实, 这种口模和芯棒结构较好地补偿了气体流量对于导管圆度的影响。最终口模结构如图 2b 所示。



a—双腔医用导管截面形状; b—挤出口模结构

图 2 PA12 双腔医用导管截面形状和挤出口模结构

1.4 精确流量控制系统

此装置使气体通过一套自行设计的精确流量控制系统实现对气体流量的微调。如图 3 所示, 气源箱内由气体发生器产生气体, 与两个流量控制器连接的电脑控制两个流量计出口流量, 通过控制流量

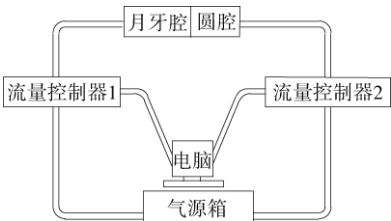


图3 精确流量控制系统示意图

间接控制压力,使导管截面发生变形。实验证明这套系统的气体流量稳定,不会出现气体流量突变、或有或无的现象,从而保证了挤出导管过程中气体流量的稳定。实验中流量控制器最大流量为 200 mL/min,流量调节可以精确到 0.1 mL/min。

2 导管截面形状精度的表征

图4为实验中得到的导管截面,为了表征导管的截面形状精度,引入导管椭圆度 Y 和导管壁厚均匀度 T 两个参数。由于 Y 、 T 这两个表征参数对导管截面形状精度影响明显,因此下面将着重讨论挤出工艺参数对这两个参数的影响。

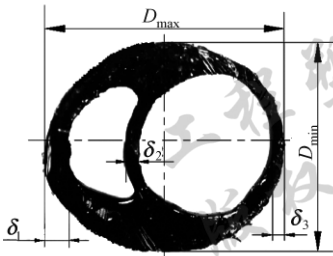


图4 导管截面形状精度表征

2.1 导管椭圆度 Y

导管外轮廓形状用椭圆度 Y 表示^[2],此值越小,表明导管截面各方向直径越接近。

$$Y = 2(D_{max} - D_{min}) / (D_{max} + D_{min}) \times 100\%$$
 (1)

式中: D_{max} ——导管外圆最大处直径;

D_{min} ——导管外圆最小处直径。

2.2 导管壁厚均匀度 T

该导管挤出的实验表明,3处壁厚 δ_1 、 δ_2 、 δ_3 (见图4)的均匀性很大程度地影响着导管的截面形状和精度,为此引入壁厚均匀度 T 进行表征^[3]。

壁厚均值: $\bar{\delta} = \frac{1}{n}(\delta_1 + \delta_2 + \dots + \delta_n) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i$ (2)

壁厚标准偏差: $S_{id} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\delta_i - \bar{\delta})^2}$ (3)

壁厚变异系数: $CV(\%) = \frac{S_{id}}{\bar{\delta}} \times 100\%$ (4)

壁厚均匀度: $T = 100\% - CV\%$ (5)

式中: δ ——图4导管左侧壁厚;

δ_1 ——图4导管中壁厚度;

δ_2 ——图4导管右侧壁厚;

i 取值为 1、2、3。

2.3 导管截面形状

对导管进行切片,在显微镜下进行截面观察,并用尺寸标定软件进行尺寸标定。

3 影响导管截面形状精度的主要因素

在塑化良好、挤出稳定的条件下,对最终导管的截面形状影响最大的因素主要有机头温度、螺杆转速、牵引速率和注气流量。

3.1 机头温度

机头温度对熔体流量大小、压力降和熔体温度有明显的影 响,机头内物料因弹性引起的各种效应(如膨胀或收缩)对于温度的变化也十分敏感。温度波动会引起高聚物熔体粘度的变化,导致挤出压力和流率的波动^[4]。因此,温度设置对于保证挤出导管的质量有重要意义。粘度与温度的关系可以用(6)式表示:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_a}{RT}}$$
 (6)

式中: η ——熔体在温度 T 下的表观粘度;

η_0 ——熔体的零切变粘度;

R ——气体常数;

T ——温度;

E_a ——高聚物的粘流活化能。

PA12 加工温度范围窄,对温度变化敏感。从(6)式可以看出,机头温度过低,熔体粘度增大,这会使机头压力急剧上升,导致挤出过程不稳定;而机头温度过高,熔体粘度降低,这给管材的牵引造成很大困难,严重时根本无法进行牵引。本次实验选取 205、208、210、215、218℃5个温度点进行控制,拟找出温度对 Y 、 T 两个导管截面形状精度表征参数的影响,其它工艺条件设置如表1。

表1 不同机头温度下导管挤出其它工艺参数

螺杆转速 / r · min ⁻¹	机头压力 / MPa	牵引速率 / cm · min ⁻¹	注气流量 / mL · min ⁻¹					机筒温度 /℃		
			圆腔	月牙腔	3区	2区	1区			
14	0.31	426	8.2	8.1	215	220	228			

图5为不同机头温度下,挤出导管时 Y 、 T 的变化情况。从图5可以看出,随着温度的升高,椭圆度 Y 有上升的趋势,而壁厚均匀度 T 变化趋势相反,说明机头温度设置不宜过高。温度越高, Y 越大、 T 越小,导管截面形状越差。综合上述结果,温度控制在 205 ~210℃较为适合。实验证明,205 ~210℃是能

够保证导管截面形状的合适的温度加工范围, 在此范围内调节机头温度, 可以通过调节注气流量来更精确地控制导管的截面形状。

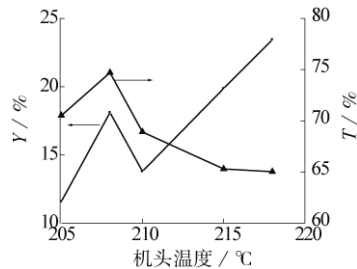


图5 机头温度对导管截面形状精度的影响

3.2 螺杆转速

螺杆转速对导管截面形状影响复杂。螺杆转速较小时, 剪切作用小, 塑化效果不好; 而螺杆转速较大时, 物料所受剪切和摩擦作用增强^[5], 剪切变稀行为严重, 不利于导管的牵引。因此, 加工过程中螺杆转速不宜过高或过低。图 6 为不同螺杆转速下 Y、T 的变化曲线。由图 6 可见, 螺杆转速低于 14 r/min 时, Y、T 同时降低, 虽然导管椭圆度好, 但壁厚均匀度差, 说明此时的导管截面形状较差, 因此螺杆转速不宜低于 14 r/min。随着螺杆转速的提高, Y 呈现下降的趋势, 而 T 先下降后上升并趋于平稳。在 18 r/min 时 Y 达到最小值, 而且 T 值出现局部最大值, 此时导管均匀度较好, 且变化趋于稳定, 说明转速在 18 r/min 左右时, 导管能保持较高的截面形状精度。本实验实际螺杆转速一般控制在 16 ~18 r/min 左右。过高或过低的螺杆转速都会对导管截面形状产生影响。

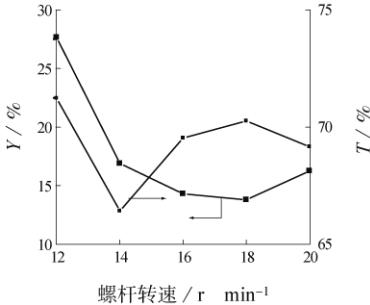


图6 螺杆转速对导管截面形状精度的影响

3.3 牵引速率

牵引速率对于最终的导管截面形状影响显著。由于高聚物具有较强的剪切变稀行为, 增加牵引速率会增加剪切速率^[6]。牵引速率的变化引起导管截面积的改变, 即同时引起 $D_{\max}$ 和 $D_{\min}$ 的变化, 实验测量数据如表 2 所示。

将以上数据作线性回归拟合为一次函数^[7]:

$$D = a + bV \tag{7}$$

式中: D ——导管直径, mm;

V ——牵引速率, cm/min;

a ——一次拟合直线截距;

b ——一次拟合直线斜率。

$$a = \bar{D} - b \bar{V}, \text{ 其中 } \bar{V} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_i, \bar{D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i \tag{8}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N (V_i - \bar{V})(D_i - \bar{D})}{\sum_{i=1}^N (V_i - \bar{V})^2} \tag{9}$$

计算得到: $D_{\max} = 3.81 - 0.00219V \tag{10}$

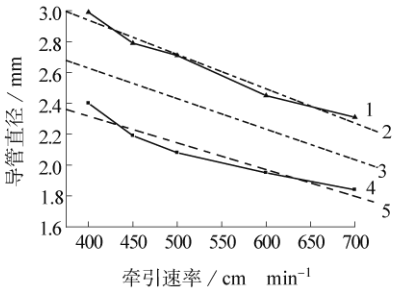
$D_{\min} = 2.995 - 0.0017V \tag{11}$

$D' = 3.407 - 0.00195V \tag{12}$

表 2 不同牵引速率下的 $D_{\max}$ 和 $D_{\min}$ 值

项 目	牵引速率 / cm · min ⁻¹				
	368	437	500	571	632
$D_{\max}$ / mm	2.99	2.79	2.71	2.45	2.31
$D_{\min}$ / mm	2.40	2.19	2.08	1.95	1.84
$D' = \frac{D_{\max} + D_{\min}}{2}$ / mm	2.695	2.49	2.395	2.2	2.075

图 7 为牵引速率对导管截面外圆直径的影响。



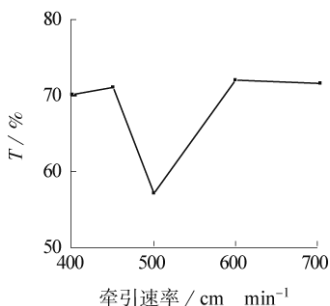
1— $D_{\max}$; 2— $D_{\max}$ 随 V 变化直线拟合; 3— D' 随 V 变化直线拟合;

4— $D_{\min}$; 5— $D_{\min}$ 随 V 变化直线拟合

图 7 牵引速率对导管截面外圆直径的影响

图 7 中函数 $D_{\max}$ 的斜率大于 $D_{\min}$ 的斜率, 说明随着牵引速率的增大, 导管截面形状的椭圆度 Y 有增大的趋势, 导管截面形状精度变差。因此, 牵引速率不宜过高, 根据 (12) 式, 当导管直径为 2.5 mm 时, 得到最适宜的牵引速率为 465.14 cm/min, 这个数值对于实际生产有一定的指导作用。

图 8 为牵引速率对壁厚均匀度 T 的影响。从图 8 看出, 随着牵引速率的提高, T 在 500 cm/min 左右位置发生突变, 450 cm/min 以下和 600 cm/min 以上时变化趋势平缓, 根据管外径要求, 选定 450 cm/min 左右较为合理。实验表明, 牵引速率设置在 450 cm/min 左右, 得到的导管截面形状精度有明显的提

图8 牵引速率对壁厚均匀度 T 的影响

高。

3.4 注气流量

引入精确流量控制系统,通过调节气体流量间接控制压力使导管成型是本次实验研究的特色所在。由于医用导管截面几何尺寸小,并且截面形状复杂,仅仅靠口模来保持截面形状是不可能的。导管内腔不通气体,挤出的管材内腔粘连为一体,两个内腔形状无法形成。两腔通入气体后,双腔形状能较好地维持,不会出现粘连现象,虽然这会对导管的外圆精度产生影响,但可以通过精确调节注气流量来达到所需要的外圆截面形状。实验中可以通过精确调节气体流量来间接控制气体压力,使外圆和内腔形状发生变化,达到保持截面形状的目的。气体体积流量与压力的关系见式(13):

$$Q = (P_1 - P_2) \pi^4 / 8 \eta L \quad (13)$$

式中: Q ——体积流量;

P_1 ——流量控制器入口压力;

P_2 ——流量控制器出口压力;

r ——节流半径;

η ——流体绝对粘度;

L ——节流长度。

图9示出两腔流量差(正值表示圆腔注气流量大于月牙腔注气流量,负值表示圆腔注气流量小于月牙腔注气流量)对导管截面形状精度的影响。从图9可以看出,当两腔流量差相差不大时, Y 和 T 的变化趋势相似, Y 、 T 同时局部出现最小值,表明两腔注气流量接近可以使导管椭圆度降低,但壁厚均匀度也降低,影响最终导管质量。由图9得知,当圆腔注气流量明显大于月牙腔时,导管的 Y 降低、而 T 明显增大,导管截面形状精度有变好的趋势。由实验结果得出,两腔中无论哪一腔注气流量大于30 mL/min时,管壁即被吹破,导管截面形状将难以以保证。就这一点而言,两腔流量差大于20 mL/min是不可取的。因此两腔流量差取 ± 10 mL/min 较为合

适。

实验还发现,如果圆腔流量大于月牙腔流量时, δ_9 将变得很薄,较导管截面其它处更容易发生变形。因此,在实际生产中最好让月牙腔注气流量稍大,且两腔气体流量差应控制在 $-10 \sim 5$ mL/min 之间,这样能得到更好的导管截面形状。由图2也可以看出,圆腔较月牙腔的变形明显,很显然气压使中壁变得更弯比使中壁变直要容易得多,这也是为什么当圆腔注气流量大时,横向变形明显的原因。椭圆度极小值点对应此处的导管直径为2.53 mm,月牙腔和圆腔注气流量分别为10 mL/min 和8 mL/min。

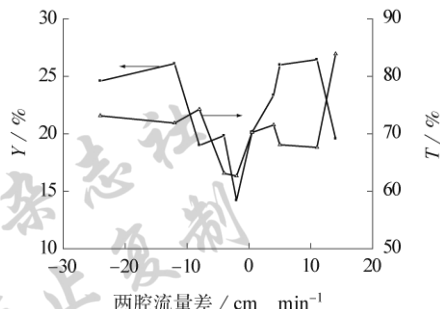


图9 两腔注气流量差对导管截面形状精度的影响

4 结论

(1) 机头温度范围控制在205 ~210℃左右,最适宜的螺杆转速范围为16 ~18 r/min。

(2) 导管直径随牵引速率的变化趋势遵循如下关系: $D' = 3.407 - 0.00195V$,最适宜的牵引速率在450 cm/min 左右。

(3) 月牙腔注气流量应大于圆腔注气流量,且两腔注气流量不宜相差太大。对于直径小于2.5 mm,壁厚小于0.2 mm的医用导管,两腔最大注气流量不宜超过30 mL/min。

(4) 不管如何改变工艺条件,导管椭圆度始终存在,在气压条件下,导管横向更容易变形。且3处壁厚始终 $\delta_9 > \delta_8 > \delta_7$,表明 δ_9 处所受应力最大,变形最明显, δ_8 处所受应力最小,变形相对较小。这是由于口模本身的结构造成的。后续实验中,通过修正口模使 δ_9 处厚度减小, δ_8 处厚度增加,导管形状精度明显提高。

参考文献

- [1] 付秀娟. PA66 中空异型材挤出模设计[J]. 模具工业, 2007, 33(1): 56-58.
- [2] 尹传发. 高压弯管制作对椭圆度及外侧壁厚减薄量的控制[J]. 石油化工建设, 2007, 29(4): 63-66.
- [3] 赵志武, 姜乃清, 于占飞, 等. 浅谈粮堆成份混合均匀度评价方法[J]. 吉林粮高专学报, 1994(3): 13-14.

[4] 吴大鸣, 李晓林, 刘颖. 影响挤出成型精密度的因素[J]. 塑料, 2003, 32(1): 26 - 30.

[5] 徐克非, 李德溥. 双螺杆挤压机操作参数对加工质量影响的研究[J]. 包装工程, 2006, 27(4): 78 - 79.

[6] 王刚, 赵建才, 周持兴, 等. 牵引速率对 EPDM 密封条挤出过程的影响分析及口模设计[J]. 中国塑料, 2005, 19(3): 60 - 62.

[7] 周剑平. 精通 Origin 7.0[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2003: 12, 97 - 98.

EXPERIMENTAL STUDY ON THE EXTRUSION PROCESSING OF
PA12 DOUBLE-LUMEN CATHETER

Huang Wei, Guo Yichong, Wu Daming

(School of Mechanical and Electronic Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT On the basis of experiments, the factors which influenced the shape of PA12 double-lumen catheter cross-section in process of extrusion, including the die temperature, the screw rotational speed, the tractive rate and the volumetric gas flow were analyzed. The cross-section shape was attributed by means of reliability and wall thickness uniformity, and the proper processing parameters were obtained.

KEYWORDS catheter, extrusion processing, gas flow, shape attributing

SKF 用 PEEK 制造高性能汽车滚动轴承保持架

为了满足汽车领域极为苛刻的应用需要, SKF 公司的工程师在深槽滚珠轴承的设计中开始转而使用聚醚醚酮(PEEK) 等聚合物材料。

汽车滚动轴承保持架不但受到摩擦力、张力和惯性力等机械应力的影响, 而且需要承受某些润滑剂、润滑添加剂或其老化产物、有机溶剂或冷却剂产生的化学作用, 包括高温、冲击负载、振动或此类因素与其它条件的组合等。因此, 对于保持架的性能及轴承本身的运行可靠性来说, 设计和材料均居于举足轻重的地位。这就是 SKF 公司开发基于 PEEK 材料的保持架型号, 并针对汽车行业的最高要求进行设计的原因。

聚合物材料保持架的特点就是强度和弹性完美结合。它能在润滑的钢材表面显示出良好的滑动性能, 而与滚动元件接触的保持架表面则具有出色的平滑度, 二者共同造就了极低的摩擦力, 从而得以使轴承的发热和磨损保持在最低水平。即使在缺乏润滑剂的条件下, 聚合物材料保持架也具有优异的运行性能, 因此, 轴承连续工作一段时间也不会有卡死和二次损伤的风险。

大部分注射成型的保持架使用的材料是尼龙 66。但由于某些介质的侵蚀性极强, 使得用玻纤增强尼龙 66 制成的保持架不能在 70℃ 以上的工作温度下使用。

PEEK 材料的性能之所以好, 是因为其突出的强度和韧性、广泛的工作温度范围、耐化学药品性和耐磨性以及易于加工性得到了完美的结合。不但如此, 在高达 200℃ 的温度下, 这种材料并未显示出因温度和润滑油添加剂造成的老化迹象。凭借这些出众的特性, PEEK 保持架完全适用于滚珠和滚柱轴承(如混合或高精度轴承) 以及某些定制汽车轴承种类。

(工塑网)

透明抗冲丁苯树脂生产技术通过鉴定

国内首套具有自主知识产权的 2 万 t/a 透明抗冲丁苯树脂工业生产技术开发”项目于最近在广州通过了由广东省科技厅组织的技术鉴定。这标志着中国已全面掌握锂系

产品中最复杂的高端工业聚合成套生产技术。(中聚网)

“高吸油性树脂的研究与开发”项目通过评议

最近由中国石化安庆分公司、江苏工业学院共同承担的“高吸油性树脂的研究与开发”项目在北京通过了由中国石化股份公司科技开发部组织的专家技术评议。

高吸油性树脂是一种新型的功能高分子材料, 具有吸油倍率高、油水选择性好、易于运输和储存、压力下保油性能好等优点, 可制成粉粒、乳液等不同产品。可用于各种油处理剂、缓释性基材、纸张添加剂、树脂改性剂等。经过两年的实验研究, 成功研制出具有高吸油倍率、高吸油速率、成本较为低廉并且可以回收、重复使用的高性能吸油树脂, 并研究了吸油树脂的结构对吸油性能的影响, 探索出了吸油树脂生产的工艺条件。

本项目所合成的高吸油性树脂具有高吸油倍率(吸收芳烃类物质倍率为 25 ~35 倍, 汽柴油 5 ~10 倍), 也具有极高的吸油速率(30 min 以内达到饱和吸油), 可重复使用(5 次以上)。在对芳烃类、卤代烃类物质以及其它醚类、酯类等油性物质泄露而造成的突发性环境危害事故的处理方面具有特殊的应用。该项目通过对单体、交联剂的种类和用量的调节来调控聚合物的交联网络结构, 具有创新性。随着国民经济的迅速发展, 人们对环境污染的日益重视, 对于高吸油树脂这种环保材料的需求必然大增。该项目开发的高吸油性树脂原料成本和使用成本低, 具有良好的应用前景。(芳)

英国成功开发出生物降解塑料用增塑剂

英国成功开发出一种生物降解塑料用增塑剂, 用于薄膜和其它软包装用聚乳酸(PLA) 中, 可大幅改善 PLA 的力学性能。该项目得到英国政府可持续发展技术启动计划的支持, 它使常规硬 PLA 的柔性得以改进, 其伸长率可从原来的 5% 提高到 320%。这类增塑剂可被生物降解, 它们在产品中的用量为助剂的 10% ~20%。这种改性剂基于 PLA 与聚乙烯乙二醇之间生成的嵌段共聚物。经过改性的 PLA 可在 20 ~25 d 内消失。目前该类助剂已实现工业化规模生产。

(芳)