

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.02.022

不同化学试剂对 TPU 导管工艺性能影响的试验研究

程玲玲,赵明学,莫盼盼,郭楠,牛富超,陈鹏涛

(河南驼人医疗器械集团有限公司,河南省医用高分子材料技术与应用重点实验室,河南新乡 453000)

摘要:为解决热塑性聚氨酯弹性体(TPU)导管刚挤出时表面黏性大、工艺性能不稳定的问题,采用在线表面处理研究了医用乙醇、乙二醇、聚乙二醇对中静管延长管工艺性能的影响。试验结果表明,三种化学试剂均能降低产品的外观黏性,但医用乙醇对产品表面有腐蚀作用。三种化学试剂均能降低产品的分离力,处理效果为:医用乙醇=聚乙二醇>乙二醇;乙二醇能显著提高产品的断裂力,医用乙醇和聚乙二醇处理后产品的断裂力略有下降。三种化学试剂均能降低产品的接触角,处理效果为:聚乙二醇>乙二醇>医用乙醇,三种化学试剂与 TPU 均未发生化学反应。

关键词:热塑性聚氨酯弹性体导管;化学试剂;黏性;挤出;工艺性能

中图分类号:TQ326.53 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2022)02-0128-04

Experimental Study on Effects of Different Chemical Reagents on Process Performance of TPU Catheters

Cheng Lingling, Zhao Mingxue, Mo Panpan, Guo Nan, Niu Fuchao, Chen Pengtao

(Henan Tuoren Medical Equipment Research Institute Co., Ltd., Key Laboratory of Medical Polymer Materials Technology and

Application in Henan Province, Xinxiang 453000, China)

Abstract : In order to solve the problems of high surface viscosity and unstable process performance when thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) catheters were just extruded, the effects of medical ethanol, ethylene glycol and polyethylene glycol on the process performance of the extension catheter of central venous catheter were studied by on-line surface treatment method. The results show that the three chemical reagents could reduce the appearance viscosity of the product, but medical ethanol has a corrosive effect on the surface of the product. The three chemical reagents could reduce the separation force of the product, and the treatment effect is: medical ethanol = polyethylene glycol > ethylene glycol. Ethylene glycol could significantly improve the breaking force of the product, and the breaking force of products treated with medical ethanol and polyethylene glycol decrease slightly. The three chemical reagents could reduce the contact angle of the product, and the treatment effect was : polyethylene glycol > ethylene glycol > medical ethanol. None of the three chemical reagents reacted with TPU.

Keywords : TPU catheter ; chemical reagent ; viscosity ; extrusion ; process performance

热塑性聚氨酯弹性体(TPU)又称热塑性聚氨酯橡胶,TPU材料因不含邻苯二甲酸酯等化学有害物质,具有良好生物相容性和力学性能,目前已在各种医疗产品中得到应用研究^[1-4],如医用导管、医用气囊、医用薄膜、人造血管、人造皮等。庄煜等^[5]采用TPU粉末为主料,研究并制备了一种可用于激光选区烧结技术的复合材料,其烧结制件具有较高的强度及成形精度,可用于制作仿血管等柔性医疗模型。靳国宝等^[6]以TPU为试验材料,研究了模具

温度、螺杆转速和牵引速度对单腔微管挤出成型的影响,结果表明模具温度对微管尺寸影响不大,而螺杆转速和牵引速度对微管尺寸影响呈非线性变化。

TPU挤出后管体表面黏性大,在牵引裁切和传送段常常附着在设备上,难以收集,且收集后难以保持平直状态,给生产带来很大的麻烦。笔者以TPU为试验材料,采用化学试剂表面处理法^[7-10],研究不同化学试剂对中静管延长管工艺性能的影响,使TPU挤出发黏问题得到很好解决。

通信作者:程玲玲,工程师,主要研究方向为高分子材料加工成型

收稿日期:2021-12-02

引用格式:程玲玲,赵明学,莫盼盼,等.不同化学试剂对TPU导管工艺性能影响的试验研究[J].工程塑料应用,2022,50(2):128-131,149.

Cheng Lingling, Zhao Mingxue, Mo Panpan, et al. Experimental study on effects of different chemical reagents on process performance of TPU catheters[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2):128-131, 149.

1 实验部分

1.1 主要原材料

TPU 粒料: 58277, 医用级, 路博润特种化工(上海)有限公司;

医用乙醇: 乙醇含量为 75%, 河南洁森消毒制品有限公司;

乙二醇: 分析纯, 郑州派尼化学试剂厂;

聚乙二醇: 化学纯, 郑州派尼化学试剂厂。

1.2 主要设备及仪器

真空干燥箱: 28-111 型, 深圳市标王工业设备有限公司;

挤出机: HRJ-30/28 型, 海瑞嘉精密挤出机械有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): EVO18 型, 卡尔蔡司(上海)管理有限公司;

拉力机: AI-3000 型, 高铁仪器检测有限公司;

接触角测量仪: AS-TE3013 型, 艾德斯(中国)有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Vector-22 型, 德国布鲁克仪器有限公司。

1.3 挤出生产线结构组成

挤出生产线的结构组成如图 1 所示。笔者所用挤出生产线, 在测量系统与牵引裁切机之间增加表面处理装置, 用于对中静管延长管表面增加化学试剂, 降低表面黏性。

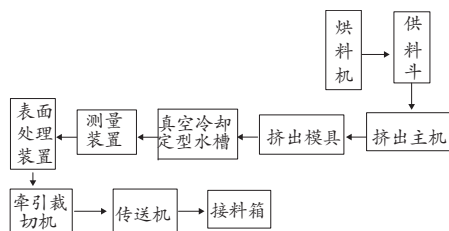


图 1 挤出生产线结构组成

1.4 TPU 导管制备

水分可以使 TPU 熔体产生降解, 影响其加工性能以及产品的力学性能和外观, 因此 TPU 粒料在挤出前必须进行烘干处理。干燥温度因硬度不同而异, 一般在 80~110℃之间, 时间 3~6 h 左右。在真空干燥箱中设置 TPU 粒料烘干温度为 90℃, 烘料时间 5 h, 确保 TPU 粒料中的水分含量在 0.02% 以下。

TPU 熔体黏度和黏性很大, 为了保证 TPU 熔体能够充分塑化, 同时又能最大限度的降低产品表面的黏性, 所以从进料段到熔体泵采用从低到高的温

度分布, 而熔体泵到机头模具采用下降的温度分布。较低的模口温度还有利于提高熔体强度。挤出机的温度设置参数见表 1。

表 1 中静管延长管的挤出参数

一区温度	二区温度	三区温度	法兰温度	熔体泵温度	机头模具温度
160	165	170	180	185	175

将烘好的 TPU 粒料加入料斗中, TPU 粒料依次经过机筒一区、机筒二区、机筒三区、法兰、熔体泵、机头模具, 完成充分熔融塑化成型, 再经真空冷却定型水槽冷却定型和测量装置检测尺寸后, 进入表面处理装置使管体表面沾有化学试剂, 最后裁切成 11.8 cm, 在传送机履带的传动下落入接料箱中, 制得 TPU 导管。

1.5 性能测试

(1) 外观测试。

首先对挤出过程中的中静管延长管外观进行目测, 观察表面是否有质量缺陷, 然后对放置 15 d 后的中静管延长管使用 SEM 进行观察测试, 放大倍数为 50 倍。

(2) 分离力测试。

挤出的中静管延长管放置 15 d 后, 使用拉力机对粘连的两根管进行分离力测试, 标距为 10 mm, 分离速度为 200 mm/min, 每种条件下的管体测试 20 个, 取平均值。

(3) 断裂力测试。

挤出的中静管延长管放置 15 d 后, 按照 YY 0285.1-2017 附录 B 规定的方法进行测试, 标距为 25 mm, 拉伸速度为 500 mm/min, 每种条件下的管体测试 20 个, 取平均值。

(4) 接触角测试。

挤出的中静管延长管放置 15 d 后, 使用滴水角测试仪对 TPU 导管进行测试, 每种条件下的管体测试 20 个, 取平均值。

(5) FTIR 测试。

挤出的中静管延长管放置 15 d 后, 通过溴化钾压片法制得样片, 使用 FTIR 仪对样片进行测试, 扫描数为 32 次, 分辨率为 4 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 不同化学试剂对中静管延长管外观的影响

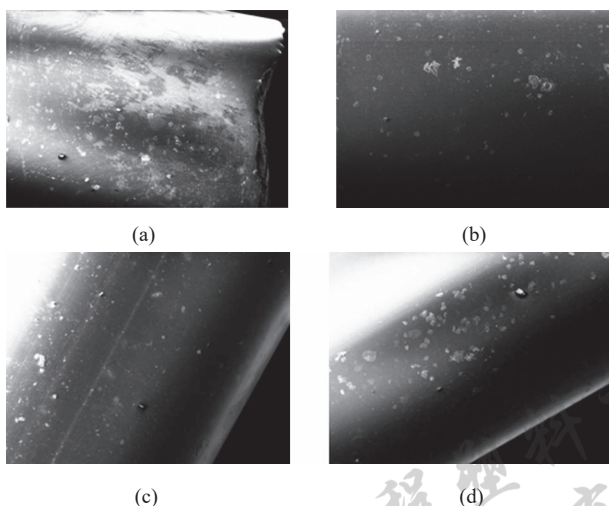
对不同试验条件的中静管延长管的外观进行目测, 结果见表 2。由表 2 可看出, 使用医用乙醇、乙二醇、聚乙二醇处理的产品与未处理的产品相比, 粘连现象明显降低, 不同化学试剂的处理效果为:

医用乙醇>乙二醇>聚乙二醇。

表2 中静管延长管的外观

项目	医用乙醇处理	乙二醇处理	聚乙二醇处理	未处理
外观	有轻微粘连现象,放置1 d后管体表面液体已全部挥发	有轻微粘连现象,放置3 d后管体表面液体已全部挥发	有轻微粘连现象,放置15 d后管体表面液体部分挥发,且表面有污渍痕迹	粘连现象严重,需要较大力气才能将两根管分开

对放置15 d后的产品进行SEM测试,结果如图2所示。由图2可以看出,医用乙醇对产品表面有腐蚀作用,乙二醇、聚乙二醇的处理效果较好。



a—医用乙醇处理;b—乙二醇处理;c—聚乙二醇处理;d—未处理

图2 中静管延长管 SEM图($\times 50$)

2.2 不同化学试剂对中静管延长管分离力的影响

为了定性表征中静管延长管的粘连特性,特进行分离力测试。对不同试验条件的中静管延长管的分离力进行测试,结果见表3。医用乙醇和聚乙二醇处理后的中静管延长管,分离力较低,未检出;乙二醇处理的中静管延长管,分离力为0.1 N;未处理的中静管延长管,分离力为0.50 N。与未处理的中静管延长管相比,三种化学试剂处理的中静管延长管的分离力都较低,不同化学试剂的处理效果为:医用乙醇=聚乙二醇>乙二醇。

表3 中静管延长管的分离力

项目	医用乙醇处理	乙二醇处理	聚乙二醇处理	未处理
分离力/N	未检出	0.1	未检出	0.5

2.3 不同化学试剂对中静管延长管断裂力的影响

在医疗导管中,断裂力是非常重要的物理性能,如果断裂力达不到要求,产品在使用中容易发生断裂而引发医疗事故^[11-14]。对不同试验条件的中静管延长管进行断裂力测试,结果如图3所示。与未处理的产品相比,乙二醇能显著提高产品的断裂力,医用乙醇和聚乙二醇处理后产品的断裂力略有

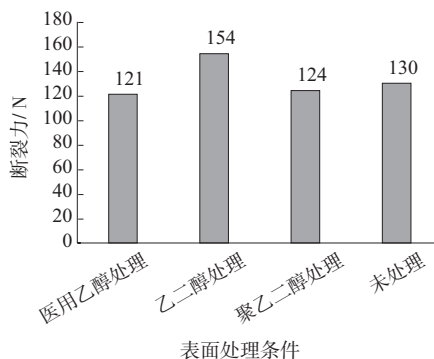


图3 中静管延长管的断裂力

下降,但仍能满足产品使用要求。

2.4 不同化学试剂对中静管延长管接触角的影响

液体在固体材料表面上的接触角,是衡量该液体对材料表面润湿性能的重要参数^[15-16]。材料表面的润湿性能好就意味着易于粘接,胶水的选择范围宽,在生产过程中有很重要的实践意义。对不同试验条件的中静管延长管进行接触角测试,结果如图4所示。由图4可看出,不同试验条件下,产品的接触角大小表现为:未处理>医用乙醇>乙二醇>聚乙二醇,说明聚乙二醇处理的产品表面润湿性能最好,乙二醇其次,医用乙醇的处理效果不明显。

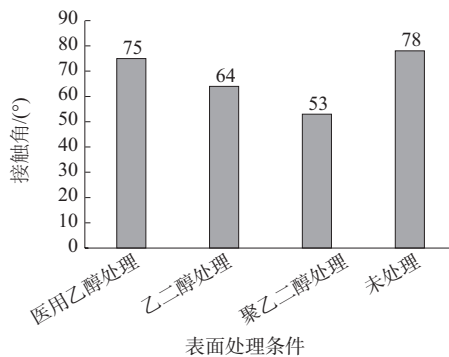


图4 中静管延长管的接触角

2.5 FTIR 分析

FTIR 仪是利用物质对不同波长的红外辐射的吸收特性,进行分子结构和化学组成分析的仪器,可用于推断化合物的结构,FTIR 的适用性广泛,已在制药、环保、食品、化工等领域得到很好应用^[17-20]。对不同试验条件的中静管延长管进行 FTIR 测试,结果如图5所示。从图5可看出,不同试验条件的产品的 FTIR 峰值和数目非常接近,表明物质的官能团种类没有发生变化,即医用乙醇、乙二醇和聚乙二醇与 TPU 没有发生化学反应。但对比各个 FTIR 吸收峰的强度可知,不同条件下官能团的相对含量存在差异,说明物质所处环境不同其性能存在差异。

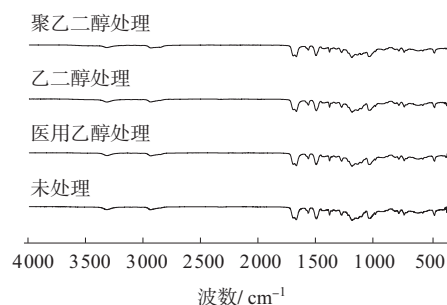


图5 中静管延长管的FTIR谱图

3 结论

采用TPU粒料制备了中静管延长管,从产品外观、分离力、断裂力和接触角方面研究分析了医用乙醇、乙二醇、聚乙二醇三种化学试剂对TPU材质的中静管延长管工艺性能的影响,发现与未处理的产品相比,医用乙醇、乙二醇、聚乙二醇均能在产品的分离力、断裂力和接触角方面有较好的处理效果,但在外观方面,医用乙醇有轻微腐蚀作用,而乙二醇和聚乙二醇表现良好。另外通过FTIR测试,证明医用乙醇、乙二醇和聚乙二醇与TPU没有发生化学反应。该研究结果表明,在TPU导管的挤出过程中可通过乙二醇或聚乙二醇的表面处理方式来改善TPU挤出发粘现象。

参考文献

- [1] Lu Ziyi, Wu Yueming, Cong Zihao, et al. Effective and biocompatible antibacterial surfaces via facile synthesis and surface modification of peptide polymers[J]. *Bioactive Materials*, 2021, 6(12):4531–4541.
- [2] Wang Yue, Liu Shuaizhen, Ding Kaidi, et al. Quaternary tannic acid with improved leachability and biocompatibility for antibacterial medical thermoplastic polyurethane catheters[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2021(9):4746–4762.
- [3] Martin N K, Domínguez R J, Stewart S A, et al. Fused deposition modelling for the development of drug loaded cardiovascular prosthesis[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2021, 595:120243–120251.
- [4] 胡华, 黄林志, 白子文, 等. 新型医疗防护服用TPU防水透湿膜的性能[J]. *聚氨酯工业*, 2020, 35(4):50–52, 56.
Hu Hua, Huang Linzhi, Bai Ziwen, et al. Performance of waterproof and moisture permeable TPU film used in new medical protective clothing[J]. *Polyurethane Industry*, 2020, 35(4):50–52, 56.
- [5] 庄煜, 郭艳玲, 李健, 等. 仿血管聚氨酯基复合材料的激光烧结工艺研究[J]. *材料导报*, 2020, 34(10):10177–10181.
Zhuang Yu, Guo Yanling, Li Jian, et al. Study on selective laser sintering processing of blood vessel-like polyurethane based composite[J]. *Materials Review*, 2020, 34(10):10177–10181.
- [6] 靳国宝, 王玉勤, 廖生温, 等. 聚氨酯(TPU)单腔微管挤出成型工艺试验研究[J]. *巢湖学院学报*, 2016, 18(3):69–76.
Jin Guobao, Wang Yuqin, Liao Shengwen, et al. Experimental study on extrusion processing of polyurethane (TPU) single cavity microtubule[J]. *Chaohu College Journal*, 2016, 18(3):69–76.
- [7] Porrelli D, Mardirossian M, Crapisi N, et al. Polyetheretherketone and titanium surface treatments to modify roughness and wettability-Improvement of bioactivity and antibacterial properties[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021(95):213–224.
- [8] 梁迎超. 亚麻织物的聚合物表面预处理及活性染料喷墨印花效果研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2021.
Liang Yingchao. Study on polymer surface pretreatment and reactive dye inkjet printing of linen fabric[D]. Tianjin: Tiangong University, 2021.
- [9] 刘飞翔, 李璐, 罗慧玲, 等. 氧化石墨烯应用于ABS塑料电镀前表面处理[J]. *塑料*, 2021, 50(3):11–17.
Liu Feixiang, Li Lu, Luo Huiling, et al. Application of graphene oxide in surface treatment of ABS plastics before electroplating[J]. *Plastics*, 2021, 50(3):11–17.
- [10] Hu Yanyan, Ma Linlin. Effect of surface treatment of polypropylene (PP) fiber on the sulfate corrosion resistance of cement mortar[J]. *Materials*, 2021. DOI: 10.3390/MA14133690.
- [11] 王锐, 徐发林, 吴娟, 等. 经外周中心静脉置管导管断裂残端滑入体内一例[J]. *中华新生儿科杂志*, 2021, 36(6):66–67.
Wang Kun, Xu Falin, Wu Juan, et al. A case of catheter rupture and stump sliding into the body through peripheral central vein catheterization[J]. *Chinese Journal of Neonatology*, 2021, 36(6):66–67.
- [12] Perret C, Bertani R, Pilon B, et al. Acute Hydrocephalus Following a Spontaneous Ventriculoperitoneal Shunt Catheter Fracture With Scrotal Migration[J]. *Cureus*, 2021. DOI: 10.7759/CUREUS.14554.
- [13] 刘泽梅, 陈玉叶, 蔡海珍, 等. 51例PICC导管体内断裂的原因分析与护理对策[J]. *中国现代医生*, 2021, 59(15):183–186.
Liu Zemei, Chen Yuye, Cai Haizhen, et al. Cause analysis and nursing countermeasure of 51 cases of PICC rupture in vivo[J]. *China Modern Doctor*, 2021, 59(15):183–186.
- [14] 湛娜. 麻醉导管断裂监管对策的思考[J]. *中国医疗器械杂志*, 2020, 44(5):430–431.
Zhan Na. Consideration of the evaluation of catheter rupture and supervision[J]. *Chinese Journal of Medical Instrumentation*, 2020, 44(5):430–431.
- [15] 杨美平. 抗菌医用导管材料的制备与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
Yang Meiping. Preparation and properties of antibacterial medical