

聚碳酸酯医用制品在高油脂环境下的应力分析

勾成俊¹, 颜志坦¹, 姜 瑶², 张志轩¹, 勾成明³

1. 东莞麦可龙医疗科技有限公司, 广东 东莞 523656; 2. 深圳技师学院, 广东 深圳 518045; 3. 深圳市葵涌镇人民医院, 广东 深圳 518119

【摘要】目的:分析聚碳酸酯材质的医用制品的应力分布状况, 以及对在高油脂使用环境下的应力集中导致的制品开裂原因进行分析, 探索主要的解决的方法。**方法:**用聚碳酸酯材质的一次性腹腔穿刺器套管做样本, 用含厚脂肪的猪肉来模拟高油脂环境, 利用偏振光应力仪和数字图像应力仪对样本进行应力分布状况检测。改变样本的制造过程中的模具温度、料筒温度、退火工艺以及结构特征等主要因素, 进行各种试验, 最后以综合的改进方案进一步验证。**结果和结论:**为避免聚碳酸酯材质的医用制品由于内应力分布不均, 从而在高油脂环境下产生开裂的问题, 必须在产品结构设计、注塑工艺、后处理等主要生产环节综合考虑。在产品结构设计方面, 尽量避免结构(如壁厚、直径等)突变现象, 从而减少取向内应力; 在注塑工艺方面, 模具温度较高为好, 一般需要超过 120 ℃, 料筒温度应该适当, 不宜太高或太低, 一般在 290 ℃左右(上下偏差 10 ℃)为好; 退火工艺方面, 提高退火温度比延长退火时间效果更好, 退火温度以 110 ℃左右(上下偏差 10 ℃), 退火时间超过 1 h 效果较好。综合考虑上述各种因素后, 可以降低或消除聚碳酸酯材质的医用制品的内应力分布不均, 避免在高油脂使用环境下产生开裂, 确保产品在临床应用中的安全性。

【关键词】聚碳酸酯; 油脂; 应力; 医用制品

【中图分类号】R612

【文献标识码】A

【文章编号】1005-202X(2015)03-0419-05

Stress analysis of polycarbonate medical products in high grease

GOU Cheng-jun¹, YAN Zhi-tan¹, JIANG Yao², ZHANG Zhi-xuan¹, GOU Cheng-ming³

1. Dongguan Microview Medical Technology CO. LTD, Dongguan 523656, China; 2. Shenzhen Institute of Technology, Shenzhen 518045, China; 3. Shenzhen Kuiyong Hospital, Shenzhen 518119, China

Abstract: Objective To analyze stress distribution of polycarbonate medical products and the cause of stress-cracking of products in high grease, and to search the main solution. **Methods** The disposable polycarbonate cannula of abdominocentesis was took as sample, and fat meat was used to simulate the high grease environment. Polarized-light stress device and digital image stress device were applied to test the stress distribution of the sample. The mold temperature, charging barrel temperature, annealing process and structural features in sample manufacturing process were changed to carry out different kinds of tests, obtaining the final solution. **Results and Conclusion** Product structure design, injection molding and after processing need to be considered overall to avoid the uneven stress distribution of polycarbonate medical products and stress cracking in high grease. Structure, such as wall thickness and diameter, should be avoid mutation as much as possible in the design process to reduce orientation internal stress. For injection molding, the mold temperature should be higher, generally higher than 120 ℃, while the barrel temperature should be suitable, not too high or too low, generally (290±10) ℃. Raising annealing temperature (110±10) ℃ is better than increasing the annealing time for annealing process, and the suitable annealing time should be over 1 hour. After considering all the above factors, the stress cracking in high grease can be avoided by reducing or eliminating the uneven stress distribution of polycarbonate medical products, to insure the clinical safety.

Key words: polycarbonate; grease; stress; medical products

【收稿日期】2015-03-20

【作者简介】勾成俊(1966-), 男, 硕士, 高级工程师, E-mail: china383@126.com。

【通信作者】勾成明(1963-), 男, E-mail: china383@126.com。

中国医学物理学杂志 2015年5月 第32卷 第3期

前言

聚碳酸酯(Polycarbonate, PC), 根据其酯基的结构不同可以划分为芳香族、脂环族、脂肪族等主要类型^[1-2]。目前, 进入工业化生产及应用的是芳香族PC,

这主要得益于其优良的综合性能。而脂肪族和脂环族PC由于其较低的机械性能,尚未得到广泛的应用。

PC材料无色透明、耐热、阻燃性好,并且抗冲击能力突出,在正常的使用环境温度下,机械强度良好,尺寸稳定性好^[3-4]。因此,PC在国民经济各个领域,包括电子、电气、汽车、建筑、办公机械、包装、运输器械、医疗保安、日用百货、食品等部门内获得了普遍应用,并呈现出不断扩大的势头,与PA、POM、PBT、PPO这七大通用工程塑料相比,其增长速度是最快的^[5]。

PC制品可经受环氧乙烷、辐照、高压蒸汽等方式进行灭菌,其性能不会因灭菌过程的影响而降低,同时由于其透明、无毒、无味、不易污染、较好的耐热性和耐药品性,因而广泛应用于高压注射器、血液透析器、外科手术面罩、一次性医用耗材以及腹腔镜等微创手术器械,特别是在人工肺组织、人工肾脏器官的制造上也有应用。

虽然具有其他工程材料无法相比的优良材料特性,PC也存在容易产生应力开裂的缺陷^[6-8]。应力开裂的原因,在于注塑成型过程中,由于PC材料的熔融粘度高,分子链的刚性较大,因而产生高度的弹性形变,同时在成型冷却定型的过程中,这种高度的弹性形变无法得到释放而留置于产品中,这就形成了内应力。当内应力在外界因素的诱发下,弹性形变的能量需要得到释放,当这种能量大于PC分子链之间的抗撕裂力时,制品内部的平衡被打破,即产生应力开裂。

1 PC医用制品的应力开裂

在一次性微创手术器械的耗材开发中,PC材质的制品占据了相当大的比重。由于其与人体脂肪层、血液、内脏等直接接触,应用环境比较复杂。笔者以一次性腹腔镜穿刺器套管在开发过程中的测试实例简述应力开裂的成因。

在腹腔镜微创手术过程中,穿刺套管主要作为内窥镜和手术器械进出腹腔的通道使用。其使用时固定在腹壁上,套管壁直接接触腹部的脂肪组织及血液。

由于动物的脂肪成分类似,在产品开发过程中,通常用含厚脂肪层的猪肉来模拟实际使用的环境,以测试套管材料在高油脂环境中的耐受程度。在初期的实验中,套管与脂肪的接触部位经常发生开裂现象,严重的甚至破碎为多片(图1,2)。

1.1 高油脂环境分析

甘油和脂肪酸是构成脂肪的主要成分,即三酰甘油酯。脂肪酸的种类多样,其中单不饱和脂肪酸、

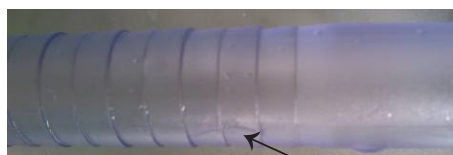


图1 开裂图1

Fig.1 Craze picture 1



图2 开裂图2

Fig.2 Craze picture 2

多不饱和脂肪酸以及饱和脂肪酸是脂肪酸中的三大类。相对于脂肪酸,甘油成分简单。在动植物脂质的脂肪酸中超过半数含双键的不饱和脂肪酸,并且常是多双键不饱和脂肪酸。

由于脂肪中含有的多种物质,可能会影响PC制品内的应力状况,缩短微观撕裂的时间,降低其所能承受的极限应力。当内应力值大于制品所能承受的抗撕裂力时,便会产生应力开裂现象。高油脂环境下的样品测试也印证了这一点。

1.2 产品应力分析

对于PC制品内应力的检测,一般采用偏振光检测和化学溶剂浸泡法做分析,对于定量的检测方法,可以使用数字应力仪做进一步分析。

穿刺套管采用的PC材料是拜耳材料科技提供的一款Makrolon医疗级注塑材料,熔融指数为20 g/10 min,断裂应力70 MPa,热变形温度125 °C@1.8 MPa。

1.2.1 偏振光检测 采用苏州精创光学仪器有限公司PSV-201型应力仪对穿刺套管进行偏振光分析。样品(即A组样品)的注塑条件为模具温度80 °C、料筒温度(喷嘴)320 °C,未做退火处理。光场图像如下图3所示。

根据应力仪设备的参考标准:应力从大到小的颜色顺序为红、绿、橙、黄、绿蓝、浅蓝、微红、紫红。可以看出,产品的内应力大部分处于高应力区的橙、



图3 偏振光应力图

Fig.3 Stress diagram under polarized light

黄色。中间节状结构处的应力分布呈阶梯落差,差异较大。头部有一蓝色低应力区。

1.2.2 数字应力仪分析 采用上海仪电物理光学仪器有限公司 WYL-S 数字图像应力仪对穿刺套管进行应力测定。应力仪的应力数值以微观位移量(单位:nm)作为表征应力的大小,以相对应力 δ' 表示。

样品(A组)相对应力最大值 78.2 nm,最小值 49.4 nm,平均为 66.8 nm。从数据分析,相对应力的大小差异 28.8 nm,较平均值相比为 43.1%(图4)。

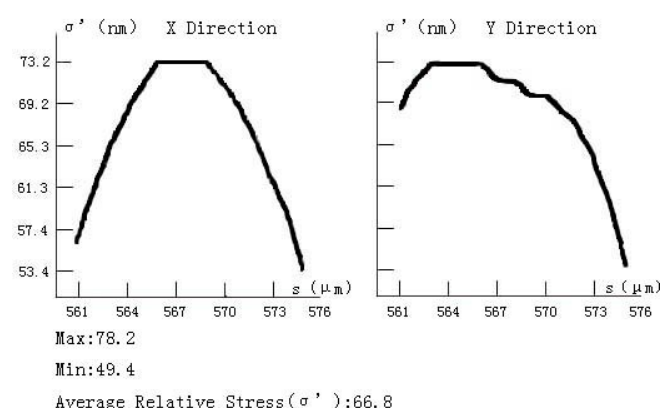
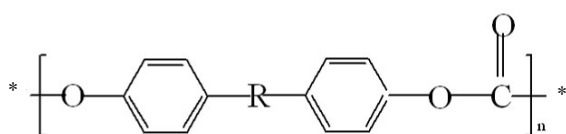


图4 数字应力图

Fig.4 Digit stress diagram

2 应力开裂的解决方法

芳香族聚碳酸酯的通式为:



注:式中 $n=100\sim 500$,R基可以是各种不同的基团或原子

苯环加上羰基、酯基的作用大大超过了醚基的相反作用,从而使PC分子链具有很大的刚性,致使其具有较高的玻璃化温度。同时较大的分子间作用力,多个苯基的刚性链的彼此缠结,使分子间相对滑移困难,从而使熔融温度也升高。分子链的刚性大,阻碍了大分子的取向和结晶。而且在外力迫使分子取向后,分子之间的作用力不易释放,增加了制品中的残留内应力。这样虽然力学强度高,但制品易发生应力开裂现象。

为了提高穿刺套管的抗裂能力,防止出现开裂,我们主要从模具温度、料筒温度、退火工艺、结构改进几个方面进行试验,从中探寻一个适合的解决方案。

2.1 模具温度

在注塑成型工艺中,模具温度是一个重要的参数指标。对于PC材料,其对模具温度的敏感性很高,主要是由于模具温度对PC制品的内应力,包括冷却内应力以及取向内应力的影响都很显著。提高模具温度,有助于降低PC制品的内应力。因为低的模具温度,将使处于炽热状态的熔体外表面快速冷却,增大了熔体内外表面的温度差,收缩加剧,产生更大的冷却内应力,也即热残余应力;同时,由于模具温度低,而使得熔体在进入模具后,熔体温度下降,导致粘度增加,使得定型的取向应力,即流动残余应力加大^[9-11]。

模具温度也可以显著影响塑胶材料的结晶。通常,为使晶粒结合紧密,减小或消除晶体的内部缺陷,减少内应力,可以适当提高模具的温度。参考PC材料的物性规格,模具温度一般控制在80℃~120℃。我们按80℃、100℃、120℃三个模具温度值分别进行了试验并取样(即B组样品),用WYL-S数字图像应力仪进行定量检测,数据如下表1。

表1 模具温度与相对应力对照表

Tab.1 Mold temperature & relative stress comparison table

Mold temperature (°C)	80	100	120
Average relative stress (nm)	68.6	62.9	57.4

从表1可见,在提高模具温度后,120℃的平均应力值比80℃的平均相对应力值下降了16.3%。

2.2 料筒温度

在注塑过程中,塑胶原料在料筒中受热而转变为塑胶熔体,熔体的温度高低直接与料筒的温度正相关。而熔体与分子的取向应力密切相关,较高的熔体温度有利于获得较低的取向应力,这是因为较高温度的熔体其塑化均匀,粘度低,流动性好,在成型过程中,更容易充满型腔,而使得取向应力降低。但是,熔体温度也不能太高,过高的温度会使熔体分解,产生其他物质,同时在成型过程中会使得模具冷却不良,在脱模顶出时,制品容易变形,增大脱模应力和冷却应力。

由于本产品的结构特点为细长管体,中部节状位置最薄处的厚度仅为0.63 mm,因此初期采用了高压高料温的注塑条件,料筒的温度为320℃,超过了材料推荐的280℃温度值。试验采用290℃、300℃、310℃、320℃四个温度值进行试模并取样(即C组样品),用WYL-S数字图像应力仪进行定量检测,数据如下表2。

从表2可见,在降低料筒温度后,290℃的平均相对应力值比320℃的平均相对应力值下降了54.6%。

表2 料筒温度与相对应力对照表

Tab.2 Barrel temperature & relative stress comparison table				
Barrel temperature (℃)	290	300	310	320
Average relative stress (nm)	31.9	43.6	55	69.9

2.3 退火工艺

在注塑生产工艺中,对于应力敏感制品的退火处理也是一道关键的工序。PC制品因其容易产生应力,通常在注塑后,进行退火处理。退火处理的方

法,一般是将注塑后的制品以一定的时间在设定的温度下进行放置,完成后以一设定的方法恢复到室温,从而降低或消除制品内的应力^[12]。

对于退火设定的温度,通常比制品的使用温度高10℃~20℃,或者设定为低于材料热变形温度5℃~10℃。而退火工艺的时间长短,与制品的塑料类别、制品壁厚、注塑工艺、退火温度等相关。一般而言,退火时间在0.5 h~2 h,如果制品壁厚较大,应当适当延长。

以A组样品,按照不同的退火时间、不同的退火温度进行试验,用WYL-S数字图像应力仪进行定量检测,数据如下表3。

对表3的数据进行分析:退火工艺可以显著降低

表3 退火数据表
Tab.3 Annealing data table

Time (h)	0.5				1				2			
	80	100	110	120	80	100	110	120	80	100	110	120
Temperature (℃)												
Average relative stress (nm)	55.6	51.3	48.3	47.6	53.8	51.7	46.6	44.9	53.1	49.7	46.1	44.3
Reduction rate (%)	16.8	23.2	27.7	28.7	19.5	22.6	30.2	32.8	20.5	25.6	31.0	33.7

制品的内应力,降低率在16.8%~33.7%之间;提高退火的温度,内应力降低的更明显,相同退火时间下,不同退火温度的降低率相差最大达13.2%,而在相同的退火温度下,不同的退火时间的降低率相差最大只有4.1%;延长退火时间,在1 h后内应力降低的比率不大,2 h的退火比1 h的退火降低比率只多0.8%~3%之间。

2.4 结构改进

零件的结构如图5所示。

从图5可以看出,零件中间部位的节状结构是产品壁厚最薄的地方,也是料厚突变的位置。在注塑成型过程中,不同的壁厚会造成熔体冷却速度的不一致,增加冷却内应力及取向内应力的产生。而过薄的壁厚势必要增加注塑的压力和温度,更进一步提高了内应力的产生。

基于产品使用的实际,在不影响临床手术使用条件下,将零件管壁的壁厚增加0.25 mm,以增加结构强度,改善胶料流动的状况。改进后的图纸如图6所示。

为验证结构对产品应力的影响,我们按2.2的试验方法重新对修改后的模具进行了测试并取样(即D组样品),试验采用290℃、300℃、310℃、320℃四个温度值进行试模,用WYL-S数字图像应力仪进行定量检测,数据见表4。

从表4与表2的比较可见,增加壁厚后,在相同的注塑条件下,制品的内应力均有不同程度的下降,

下降幅度在18.5%~27%之间。

2.5 综合改进方案

根据2.1~2.4的数据分析结果,对于改模增加壁厚

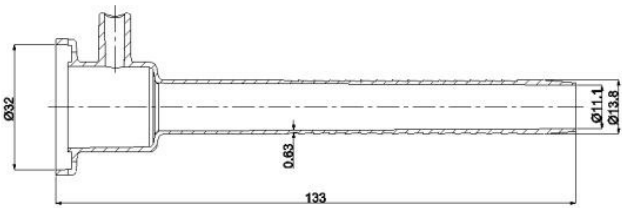


图5 结构图
Fig.5 Structure drawing

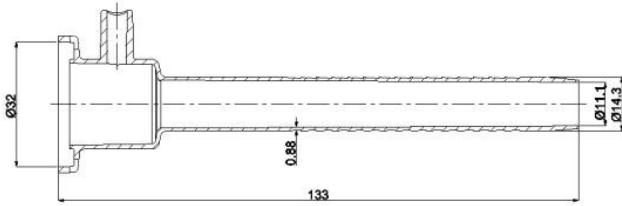


图6 改进后的结构图
Fig.6 Modified structure drawing

表4 料筒温度与相对应力对照表

Tab.4 Barrel temperature & relative stress comparison table				
Barrel temperature (℃)	290	300	310	320
Average stress (nm)	26	34.9	44	51

后的产品,我们按模具温度 120 ℃、料筒温度 290 ℃、1 h 110 ℃的退火工艺进行试验并取样(即E组样品),偏振光及数字应力仪的测试分别如图7、8所示。

从图7可以看出,相对于图3的应力分布,穿刺套管的内应力大部分转变为处于蓝色、浅红、紫红的低应力区,尤其在工作段的管壁部分,基本均为蓝色低应力区。

从图8数字应力仪得出的结果,相对应力最大值 48.3 nm,最小值 2.0 nm,平均为 10.6 nm。对比图4的数据,平均相对应力值降低幅度达 84.1%。

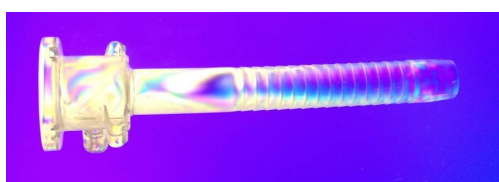


图7 改进方案后的偏振光应力图

Fig.7 Stress diagram under polarized light after modifying

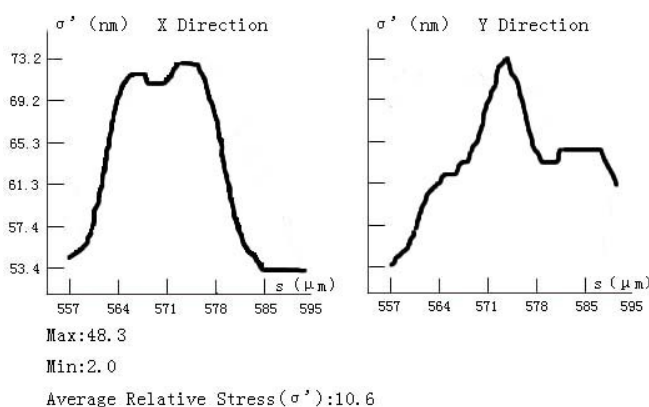


图8 改进方案后的数字应力图

Fig.8 Digit stress diagram after modifying

2.6 高油脂环境模拟测试

将E组样品插入含厚脂肪层的新鲜猪肉中,室温环境下放置 24 h,取出后清洗干净,逐一检查穿刺套管的开裂情况。经过 300 PCS 的批量性检验,穿刺套管无一出现裂纹或开裂现象,合格率 100%,达到产品的设计要求。

3 结果与讨论

PC制品的内应力和应力开裂现象是个突出的问题。解决这个问题需要从多方面进行研究改善,以使制品能达到使用要求。在一次性穿刺套管的开发过程中,对于内应力的解决方案,我们从注塑工艺、后处理、产品设计进行研究试验,最终找到一个符合制品质量要求的解决方法。

【参考文献】

- [1] 徐振发,肖刚.聚碳酸酯的技术与市场现状及发展趋势[J].合成树脂及塑料,2011,28(2):76-80.
Xu ZF, Xiao G. Technology and market status quo and development trends of polycarbonate[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2011, 28(2): 76-80.
- [2] 孙川,覃伟中,刘锋.聚碳酸酯合成技术进展[J].合成树脂及塑料,2006,23(1):78-81.
Sun C, Tan WZ, Liu F. Progress in synthetic technology of polycarbonate[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2006, 23(1): 78-81.
- [3] 王彦荣,景政红.聚碳酸酯的生产工艺及市场[J].合成树脂及塑料,2010,27(5):58-63.
Wang YR, Jing ZH. Production technology and market of polycarbonate[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2010, 27(5): 58-63.
- [4] 张瑞华.聚碳酸酯注射制品几种缺陷工艺探讨[J].广西轻工业,2007,23(7):25-27.
Zhang RH. Discuss of several defects process with polycarbonate injection products[J]. Guangxi Journal of Light Industry, 2007, 23(7): 25-27.
- [5] 钟晓萍.聚碳酸酯及其合金市场现状与展望[J].塑料工业,2006,34(Z1):9-12.
Zhong XP. Present situation and prospect for market of PC and its alloy[J]. China Plastics Industry, 2006, 34(Z1): 9-12.
- [6] 饶国瑛,郑晓霖,姜丹,等.PC合金相容性与制品冲击强度关系研究[J].高分子材料科学与工程,2002,18(3):140-146.
Rao GY, Zheng XL, Jiang D, et al. The relation between the compatibility of PC alloy and the impact-resistance intensity of its products[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2002, 18(3): 140-146.
- [7] 豆海华,张洪斌,尤亚华,等.新型聚碳酸酯研究进展[J].合肥工业大学学报,2003,26(4):495-500.
Dou HH, Zhang HB, You YH, et al. Development of new polycarbonates[J]. Journal of Hefei University of Technology (Natural Science), 2003, 26(4): 495-500.
- [8] 肖山,丁会利,陈旭,等.聚碳酸酯/无规共聚聚丙烯合金的制备及性能研究[J].塑料工业,2010,38(4):22-25.
Xiao S, Ding HL, Chen X, et al. The study on preparation and mechanical properties of PC/PPR alloys[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(4): 22-25.
- [9] 葛勇,王韬,厉蕾.注射成型工艺参数对聚碳酸酯残余应力的影响[J].材料工程,2014,(1):24-29.
Ge Y, Wang T, Li L. Effect of injection molding parameters on residual stress of polycarbonate[J]. Journal of Materials Engineering, 2014, (1): 24-29.
- [10] 陈乐平,朱雷平.基于响应面法的注塑件残余应力优化[J].塑料,2013,42(4):71-73.
Chen LP, Zhu LP. Residual stress optimization of injection-molded parts based on response surface methodology[J]. Plastics, 2013, 42(4): 71-73.
- [11] 陈静波,申长雨,刘春太,等.聚合物注射成型流动残余应力的数值分析[J].力学学报,2005,37(3):272-279.
Chen JB, Shen CY, Liu CT, et al. Numerical analysis of flow-induced residual stresses in injection molding for polymer[J]. ACTA Mechanica Sinica, 2005, 37(3): 272-279.
- [12] 张勤星,李倩,张果,等.退火对聚碳酸酯注射制品力学及动力学性能的影响[J].化工学报,2012,63(6):1929-1933.
Zhang QX, Li Q, Zhang G, et al. Effect of annealing on mechanical and dynamic mechanical properties of polycarbonate injection molding product[J]. CIESC Journal, 2012, 63(6): 1929-1933.