



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109965828 A

(43)申请公布日 2019.07.05

(21)申请号 201910157424.1

C09D 7/63(2018.01)

(22)申请日 2019.03.01

(71)申请人 浙江大学

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

(72)发明人 郑骏 陈斯尧 李均 楼理纲
冯靖祎

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 傅朝栋 张法高

(51)Int.Cl.

A61B 1/00(2006.01)

C08L 83/04(2006.01)

C08L 61/32(2006.01)

C09D 175/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

一种应用于医用内窥镜的二元复合自修复
硅胶管

(57)摘要

本发明公开了一种应用于医用内窥镜的二元复合自修复硅胶管及制备方法。该二元复合自修复硅胶管包括自修复硅胶管以及包覆于自修复硅胶管外部的生物相容性材料涂层；所述自修复硅胶管由混合物料通过共混挤出制成，所述混合物料的组成为：硅橡胶100质量份，硫化剂3-7质量份，催化剂2-5质量份，硅烷偶联剂2-4质量份，自修复微胶囊2-5质量份。本发明制备的具有自修复功能的二元复合硅胶管可以有效的防止硅胶管在使用过程中早期破坏，延长使用寿命。从而有效的减少了内窥镜漏水事故的发生，增加了内窥镜持续使用的时间，最大限度的减少了内窥镜的维修次数。硅胶管表面包覆的改性聚氨酯涂层，使得其具备良好生物相容性。

1. 一种应用于医用内窥镜的二元复合自修复硅胶管,其特征在于,包括自修复硅胶管以及包覆于自修复硅胶管外部的生物相容性材料涂层;所述自修复硅胶管由混合物料通过共混挤出制成,所述混合物料的组成为:

硅橡胶100质量份,硫化剂3-7质量份,催化剂2-5质量份,硅烷偶联剂2-4质量份,自修复微胶囊2-5质量份。

2. 如权利要求1所述应用于医用内窥镜的自修复硅胶管,其特征在于,所述硅橡胶优选牌号为107硅橡胶、703硅橡胶、704硅橡胶或道康宁硅橡胶RBB-2003-50;所述硫化剂优选为铂金硫化剂、BOP硫化剂或双二四硫化剂;所述催化剂选为T9辛酸亚锡或二月桂酸二丁基锡;所述硅烷偶联剂优选牌号为KH-550。

3. 如权利要求1所述应用于医用内窥镜的二元复合自修复硅胶管,其特征在于,所述自修复微胶囊的制备方法为:

将脲、间苯二酚、氯化铵和十二烷基苯磺酸钠溶于去离子水中,再用HCl溶液调节pH至3-4;然后加入硅油,在搅拌下乳化10-20min;之后加入甲醛溶液,再加入正辛醇消泡后,得到反应体系;然后将整个反应体系水浴升温至50-60℃,反应2-4h后,保温反应4-6h;之后,产物先用二甲苯洗涤3-6次,然后用去离子水洗涤3-6次,抽滤,真空干燥,最终得到所述自修复微胶囊。

4. 如权利要求1所述应用于医用内窥镜的二元复合自修复硅胶管,其特征在于,所述脲、间苯二酚、氯化铵和十二烷基苯磺酸钠的总含量占整个反应体系的10-20wt%,所述硅油的含量占整个反应体系的4-8wt%,所述去离子水加入量占整个反应体系的60-80wt%,所述甲醛溶液加入量占整个反应体系的6-12wt%;其中脲、间苯二酚、氯化铵和十二烷基苯磺酸钠的重量比优选为(40-70):(10-20):(10-20):(10-20);所述硅油优选为羟基硅油或三甲氧基硅油。

5. 如权利要求1所述应用于医用内窥镜的二元复合自修复硅胶管,其特征在于,所述共混挤出的具体做法如下:

1) 将硅橡胶、硫化剂、催化剂、硅烷偶联剂、自修复微胶囊按比例加入到混合机中混合,随后在40-60℃的真空环境中放置2-4小时,得到预混物;

2) 控制单螺杆挤出机各加热段的温度,将步骤1)中得到的预混物加入到单螺杆挤出机中进行熔融塑化,挤出成型;

3) 将挤出的硅胶管依次经过第一次硫化处理和第二次硫化处理后,得到自修复硅胶管。

6. 如权利要求5所述应用于医用内窥镜的二元复合自修复硅胶管,其特征在于,所述挤出机各加热段的温度为:第一段200-220℃,第二段220-240℃,第三段240-260℃,第四段255-270℃,第五段260-280℃,第六段270-290℃,第七段280-300℃,第八段290-310℃,第九段300-310℃,第十段300-310℃,机头温度320-340℃。

7. 如权利要求5所述应用于医用内窥镜的二元复合自修复硅胶管,其特征在于,步骤3)中所述第一次硫化处理温度为160-180℃,硫化时间为10-30秒;所述第二次硫化处理温度为170-190℃,硫化时间为10-30秒。

8. 如权利要求1所述应用于医用内窥镜的二元复合自修复硅胶管,其特征在于,所述的生物相容性材料涂层为具有生物相容性的改性聚氨酯涂层;所述的改性聚氨酯涂层优选通

过将所述自修复硅胶管在改性聚氨酯溶液中浸渍并干燥后形成。

9. 如权利要求1所述应用于医用内窥镜的二元复合自修复硅胶管,其特征在于,所述改性聚氨酯溶液的制备方法为:

将二苯基甲烷二异氰酸酯和聚己内酯二元醇在60-70℃下反应10-20min;之后在氮气氛围下加入二月桂酸二丁基锡,搅拌反应2-4h,得到异氰酸酯基团封端的聚氨酯预聚物;将天然黑色素纳米粒子溶于二甲基亚砷中并分散,得到天然黑色素纳米粒子溶液;之后将分散好的天然黑色素纳米粒子溶液加入到所述聚氨酯预聚物中得到混合溶液,45-55℃下搅拌反应2-4h使天然黑色素纳米粒子与聚氨酯预聚物充分反应,最终得到具有交联结构的所述改性聚氨酯溶液。

10. 如权利要求9所述应用于医用内窥镜的二元复合自修复硅胶管,其特征在于,所述二苯基甲烷二异氰酸酯、聚己内酯二元醇、二月桂酸二丁基锡以及天然黑色素纳米粒子的总含量占所述混合溶液的20-30wt%,所述二甲基亚砷的加入量占所述混合溶液的70-80wt%;其中二苯基甲烷二异氰酸酯、聚己内酯二元醇、二月桂酸二丁基锡以及天然黑色素纳米粒子重量比优选为(20-30):(40-60):(2-4):(18-26)。

一种应用于医用内窥镜的二元复合自修复硅胶管

技术领域

[0001] 本发明属于医用内窥镜技术领域,具体涉及一种应用于医用内窥镜的二元复合自修复硅胶管。

背景技术

[0002] 医用内窥镜是用来观察人体内部体腔的,通过它能直接观察内脏器官的组织形态,可提高诊断的准确性。随着现代医学技术的不断发展,内窥镜在临床治疗上得到广泛的应用。通过应用内窥镜可以直接观察人体内脏器官的组织形态等,从而方便的进行诊断。内窥镜的独特优势被医疗单位所普遍采用,尤其是微创手术的开展必须依赖于内窥镜设备,所以在现代医疗环境下,内窥镜设备性能的好坏直接关系到医疗水平的高低。

[0003] 由于内窥镜属于易损坏的医疗设备,经常出现的故障往往一方面是由于操作不规范引起,另一方面主要是由外力碰撞或者材料老化所致。在内窥镜使用过程中,内窥镜漏水作为频发故障,其中很大一部分原因是由插入部上的弯曲橡皮破裂或者划伤引起的。内窥镜漏水要及时更换损坏的部件,以免漏水情况加重造成更大的损坏。对于弯曲橡皮漏水,目前经常用刀片割掉旧橡皮,将新橡皮套进扩张器,并将两端上翻,再将橡皮套进弯曲管,把橡皮两端翻回来,取走扩张器,扎完线割掉多余的橡皮,上胶后在灯下烘干即可。该方法虽然可以解决弯曲橡皮漏水的问题,但是步骤繁琐,一定程度上影响了内窥镜的持续使用。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于解决医用内窥镜中弯曲橡皮易老化破裂这一缺点,并提供一种应用于医用内窥镜的自修复硅胶管及制备方法。本发明选用与人体相容性较好的硅橡胶作为基体,通过共混挤出的方法制备了一种具有自修复功能的硅胶管来代替传统内窥镜中的弯曲橡皮。本发明制备的具有自修复功能的二元复合硅胶管可以有效的防止硅胶管在使用过程中早期破坏,延长使用寿命。从而有效的减少了内窥镜漏水事故的发生,增加了内窥镜持续使用的时间,最大限度的减少了内窥镜的维修次数。为了进一步提高硅胶管的生物相容性,本发明还在硅胶管表面包覆了一层具有良好生物相容性的改性聚氨酯涂层,从而制备了一种具有良好生物相容性的二元复合自修复硅胶管。由于在聚氨酯涂层中加入了一种从墨鱼囊中提取的天然黑色素纳米粒子,该黑色素纳米粒子不但能够与聚氨酯发生交联,同时还具有抗菌活性、抗肿瘤、止血等作用,从而使得硅胶管在包覆该改性聚氨酯涂层后,一方面有效提高了其生物相容性,另一方面交联后的聚氨酯能够有效的减弱硅胶管中其他小分子的迁移,增加其使用过程中的安全性。

[0005] 本发明所采用的具体技术方案如下:

[0006] 一种应用于医用内窥镜的二元复合自修复硅胶管,包括自修复硅胶管以及包覆于自修复硅胶管外部的生物相容性材料涂层;所述自修复硅胶管由混合物料通过共混挤出制成,所述混合物料的组成为:

[0007] 硅橡胶100质量份,硫化剂3-7质量份,催化剂2-5质量份,硅烷偶联剂2-4 质量份,

自修复微胶囊2-5质量份。

[0008] 基于该方案,本发明还可以进一步提供以下一种或多种优选方式。且本发明中各个优选方式的技术特征在没有相互冲突的前提下,均可进行相应组合。

[0009] 作为优选,所述混合物料的组成为:

[0010] 硅橡胶100质量份,硫化剂3-7质量份,催化剂3-5质量份,硅烷偶联剂2-4 质量份,自修复微胶囊2-5质量份。

[0011] 作为优选,所述硅橡胶牌号为107硅橡胶、703硅橡胶、704硅橡胶或道康宁硅橡胶RBB-2003-50。

[0012] 作为优选,所述硫化剂为铂金硫化剂、BOP硫化剂或双二四硫化剂。

[0013] 作为优选,所述催化剂为T9辛酸亚锡或二月桂酸二丁基锡。

[0014] 作为优选,所述硅烷偶联剂牌号为KH-550。

[0015] 作为优选,所述自修复微胶囊的制备方法为:

[0016] 将脲、间苯二酚、氯化铵和十二烷基苯磺酸钠溶于去离子水中,再用HCl 溶液调节pH至3-4;然后加入硅油,在搅拌下乳化10-20min;之后加入甲醛溶液,再加入正辛醇消泡后,得到反应体系;然后将整个反应体系水浴升温至50-60℃ (优选为55℃),反应2-4h后,保温反应4-6h;之后,产物先用二甲苯洗涤3-6 次,然后用去离子水洗涤3-6次,抽滤,真空干燥,最终得到所述自修复微胶囊。

[0017] 作为优选,所述HCl溶液的浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

[0018] 作为优选,所述脲、间苯二酚、氯化铵和十二烷基苯磺酸钠的总含量占整个反应体系的10-20wt%,所述硅油的含量占整个反应体系的4-8wt%,所述去离子水加入量占整个反应体系的60-80wt%,所述甲醛溶液加入量占整个反应体系的 6-12wt%。

[0019] 进一步的,其中脲、间苯二酚、氯化铵和十二烷基苯磺酸钠的重量比优选为 (40-70):(10-20):(10-20):(10-20)。

[0020] 进一步的,所述硅油优选为羟基硅油或三甲氧基硅油。

[0021] 作为优选,所述共混挤出的具体做法如下:

[0022] 1) 将硅橡胶、硫化剂、催化剂、硅烷偶联剂、自修复微胶囊按比例加入到混合机中混合,随后在40-60℃的真空环境中放置2-4小时,得到预混物;

[0023] 2) 控制单螺杆挤出机各加热段的温度,将步骤1)中得到的预混物加入到单螺杆挤出机中进行熔融塑化,挤出成型;

[0024] 3) 将挤出的硅胶管依次经过第一次硫化处理和第二次硫化处理后,得到自修复硅胶管。

[0025] 作为优选,在共混挤出过程中,所述挤出机各加热段的温度为:第一段 200-220℃,第二段220-240℃,第三段240-260℃,第四段255-270℃,第五段 260-280℃,第六段270-290℃,第七段280-300℃,第八段290-310℃,第九段 300-310℃,第十段300-310℃,机头温度320-340℃。

[0026] 作为优选,在共混挤出过程中,步骤3)中所述第一次硫化处理温度为 160-180℃,硫化时间为10-30秒。

[0027] 作为优选,在共混挤出过程中,步骤3)中所述第二次硫化处理温度为 170-190℃,硫化时间为10-30秒。

[0028] 作为优选,所述的生物相容性材料涂层为具有生物相容性的改性聚氨酯涂层。

[0029] 进一步的,所述的改性聚氨酯涂层优选通过将所述自修复硅胶管在改性聚氨酯溶液中浸渍并干燥后形成。

[0030] 更进一步的,将所述自修复硅胶管在改性聚氨酯溶液中浸渍5-10min,之后在温度为60℃的烘箱中处理48h,得到二元复合自修复硅胶管。

[0031] 作为优选,所述改性聚氨酯溶液的制备方法为:

[0032] 将二苯基甲烷二异氰酸酯和聚己内酯二元醇在60-70℃(优选为65℃)下反应10-20min;之后在氮气氛围下加入二月桂酸二丁基锡,搅拌反应2-4h,得到异氰酸酯基团封端的聚氨酯预聚物;将天然黑色素纳米粒子溶于二甲基亚砷中并分散,得到天然黑色素纳米粒子溶液;之后将分散好的天然黑色素纳米粒子溶液加入到所述聚氨酯预聚物中得到混合溶液,45-55℃下(优选为50℃)搅拌反应 2-4h使天然黑色素纳米粒子与聚氨酯预聚物充分反应,最终得到具有交联结构的所述改性聚氨酯溶液。

[0033] 进一步的,所述二苯基甲烷二异氰酸酯、聚己内酯二元醇、二月桂酸二丁基锡以及天然黑色素纳米粒子的总含量占所述混合溶液的20-30wt%,所述二甲基亚砷的加入量占所述混合溶液的70-80wt%。

[0034] 更进一步的,其中二苯基甲烷二异氰酸酯、聚己内酯二元醇、二月桂酸二丁基锡以及天然黑色素纳米粒子重量比优选为(20-30):(40-60):(2-4):(18-26)。

[0035] 作为优选,所述天然黑色素纳米粒子从墨鱼中提取。

[0036] 上述具有良好生物相容性的二元复合自修复硅胶管应用于医用内窥镜中,可有效的替代内窥镜中的弯曲橡皮。当内窥镜在使用过程中随着使用次数的增多或者外力作用,使得硅胶管发生破裂或者划痕。此时该硅胶管中的具有自修复功能的微胶囊可在催化剂的作用下,修复硅胶管中破裂或者划痕处,从而减少了内窥镜漏水事故的发生,有效的增加了内窥镜持续使用的时间。此外,通过在自修复硅胶管外包覆一层具有良好生物相容性的改性聚氨酯,可有效的减弱硅胶管中小分子的迁移。因此本发明具有如下有益效果:

[0037] (1) 选用硅橡胶作为基体材料,一方面硅橡胶有着与人体较好的生物相容性,另一方面硅橡胶还有着较广的使用温度和较好的力学性能,从而有效的减少了内窥镜在使用过程中故障的发生。

[0038] (2) 在修复硅胶管中添加了具有自修复功能的微胶囊,可在催化剂的作用下快速的修复硅胶管在使用过程中出现的破损处,从而节约了内窥镜的维修成本。此外,选用自修复微胶囊修复硅胶管,修复效果好,有效的避免了二次破损的发生。

[0039] (3) 具有自修复功能的微胶囊在硅烷偶联剂的作用下与能与硅橡胶基体连接起来,达到增强微胶囊与硅橡胶基体之间界面结合力的作用,防止其在硅橡胶基体中的迁移。

[0040] (4) 在自修复硅胶管外可以包覆一层改性聚氨酯层,可有效的提高该硅胶管的生物相容性,同时,改性聚氨酯中的天然黑色素纳米粒子能够赋予其抗菌作用。

[0041] (5) 该二元复合硅胶管的加工工艺简单,可大规模工业化生产。

具体实施方式

[0042] 下面结合具体实施方式对本发明做进一步阐述和说明。

[0043] 实施例1:

[0044] 自修复微胶囊的具体制备方法如下：

[0045] 将7g脲、1g间苯二酚、1g氯化铵和1g十二烷基苯磺酸钠溶于80g去离子水中，用 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液调节pH为3。在溶液中加入4g的硅油，在一定搅拌速度下使芯材乳化10min。之后加入6g甲醛溶液，加入1滴正辛醇消泡，水浴升温至 55°C ，反应2h后，保温反应4h。反应完成后，产物先用二甲苯洗涤3次，然后用去离子水洗涤3次，抽滤，真空干燥，最终得到自修复微胶囊。

[0046] 自修复硅胶管的制备：

[0047] (1) 以质量份计，将100份107硅橡胶、3份铂金硫化剂、3份二月桂酸二丁基锡、2份KH-550、2份本实施例制备的自修复微胶囊加入到混合机中混合，随后在 60°C 的真空烘箱中放置4小时，得到预混物。

[0048] (2) 控制单螺杆挤出机各加热段的温度，将步骤(1)中得到的预混物加入到单螺杆挤出机中进行熔融塑化，挤出成型，其中挤出机各个加热区段的温度为第一段 200°C ，第二段 220°C ，第三段 240°C ，第四段 255°C ，第五段 260°C ，第六段 270°C ，第七段 280°C ，第八段 290°C ，第九段 300°C ，第十段 310°C ，机头温度 320°C 。

[0049] (3) 将挤出的硅胶管经过两次硫化处理，其中第一次硫化处理的硫化处理温度为 160°C ，硫化时间为10秒；第二次硫化处理的硫化处理温度为 170°C ，硫化时间为10秒，之后得到自修复硅胶管。

[0050] 改性聚氨酯溶液的制备：

[0051] 将4g二苯基甲烷二异氰酸酯和12g聚己内酯二元醇在 65°C 下反应20min。之后在氮气氛围下加入0.4g二月桂酸二丁基锡，搅拌反应4h，从而得到异氰酸酯基团封端的聚氨酯预聚物；

[0052] 将3.6g天然黑色素纳米粒子(从墨鱼中提取)溶于80g二甲基亚砷中，超声分散30min。之后将分散好的天然黑色素纳米粒子溶液加入到上述制备的聚氨酯预聚物中， 50°C 下搅拌反应4h使天然黑色素纳米粒子与聚氨酯预聚物充分反应，从而得到一种具有交联结构的改性聚氨酯溶液。

[0053] 具有自修复功能的二元复合硅胶管的制备：

[0054] 将本实施例制备的硅胶管在本实施例制备的改性聚氨酯溶液中浸渍5min，之后在温度为 60°C 的烘箱中处理48h，便可得到具有良好生物相容性的二元复合自修复硅胶管。

[0055] 实施例2：

[0056] 自修复微胶囊的具体制备方法如下：

[0057] 将14g脲、2g间苯二酚、2g氯化铵和2g十二烷基苯磺酸钠溶于60g去离子水中，用 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液调节pH为4。在溶液中加入8g的硅油，在一定搅拌速度下使芯材乳化10min。之后加入12g甲醛溶液，加入4滴正辛醇消泡，水浴升温至 55°C ，反应4h后，保温反应6h。反应完成后，产物先用二甲苯洗涤6次，然后用去离子水洗涤6次，抽滤，真空干燥。

[0058] 自修复硅胶管的制备：

[0059] (1) 以质量份计，将100份703硅橡胶、7份BOP硫化剂、5份T9辛酸亚锡、4份KH-550、5份本实施例制备的自修复微胶囊加入到混合机中混合，随后在 40°C 的真空烘箱中放置2小时，得到预混物。

[0060] (2) 控制单螺杆挤出机各加热段的温度，将步骤(1)中得到的预混物加入到单螺杆

挤出机中进行熔融塑化,挤出成型,其中挤出机各个加热区段的温度为第一段220℃,第二段240℃,第三段260℃,第四段270℃,第五280℃,第六段290℃,第七段300℃,第八段310℃,第九段310℃,第十段310℃,机头温度340℃。

[0061] (3)将挤出的硅胶管经过两次硫化处理,其中第一次硫化处理的硫化处理温度为180℃,硫化时间为30秒。第二次硫化处理的硫化处理温度为190℃,硫化时间为30秒,之后得到自修复硅胶管。

[0062] 改性聚氨酯溶液的制备:

[0063] 将9g二苯基甲烷二异氰酸酯和12g聚己内酯二元醇在65℃下反应20min。之后在氮气氛围下加入1.2g催化剂二月桂酸二丁基锡,搅拌反应4h,从而得到异氰酸酯基团封端的聚氨酯预聚物;

[0064] 将7.8g天然黑色素纳米粒子(从墨鱼中提取)溶于70g二甲基亚砷中,超声分散30min。之后将分散好的天然黑色素纳米粒子溶液加入到上述制备的聚氨酯预聚物中,50℃下搅拌反应4h使天然黑色素纳米粒子与聚氨酯预聚物充分反应,从而得到一种具有交联结构的改性聚氨酯溶液。

[0065] 具有自修复功能的二元复合硅胶管的制备:

[0066] 将本实施例制备的硅胶管在本实施例制备的改性聚氨酯溶液中浸渍10min,之后在温度为60℃的烘箱中处理48h,便可得到具有良好生物相容性的二元复合自修复硅胶管。

[0067] 实施例3:

[0068] 自修复微胶囊的具体制备方法如下:

[0069] 将9g脲、1.5g间苯二酚、1.5g氯化铵和3g十二烷基苯磺酸钠溶于70g去离子水中,用 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液调节pH为3。在溶液中加入5g的硅油,在一定搅拌速度下使芯材乳化20min。之后加入10g甲醛溶液,加入4滴正辛醇消泡,水浴升温至55℃,反应3h后,保温反应5h。反应完成后,产物先用二甲苯洗涤5次,然后用去离子水洗涤5次,抽滤,真空干燥。

[0070] 自修复硅胶管的制备:

[0071] (1)以质量份计,将100份704硅橡胶、5份双二四硫化剂、4份T9辛酸亚锡、4份KH-550、4份本实施例制备的自修复微胶囊加入到混合机中混合,随后在50℃的真空烘箱中放置4小时,得到预混物。

[0072] (2)控制单螺杆挤出机各加热段的温度,将步骤(1)中得到的预混物加入到单螺杆挤出机中进行熔融塑化,挤出成型,其中挤出机各个加热区段的温度为第一段220℃,第二段230℃,第三段250℃,第四段260℃,第五270℃,第六段285℃,第七段295℃,第八段305℃,第九段310℃,第十段310℃,机头温度330℃。

[0073] (3)将挤出的硅胶管经过两次硫化处理,其中第一次硫化处理的硫化处理温度为170℃,硫化时间为20秒。第二次硫化处理的硫化处理温度为180℃,硫化时间为20秒,之后得到自修复硅胶管。

[0074] 改性聚氨酯溶液的制备:

[0075] 将7.5g二苯基甲烷二异氰酸酯和13.5g聚己内酯二元醇在65℃下反应20min。之后在氮气氛围下加入1.2g催化剂二月桂酸二丁基锡,搅拌反应3h,从而得到异氰酸酯基团封端的聚氨酯预聚物;

[0076] 将7.8g天然黑色素纳米粒子(从墨鱼中提取)溶于70g二甲基亚砷中,超声分散

30min。之后将分散好的天然黑色素纳米粒子溶液加入到上述制备的聚氨酯预聚物中,50℃下搅拌反应3h使天然黑色素纳米粒子与聚氨酯预聚物充分反应,从而得到一种具有交联结构的改性聚氨酯溶液。

[0077] 具有自修复功能的二元复合硅胶管的制备:

[0078] 将本实施例制备的硅胶管在本实施例制备的改性聚氨酯溶液中浸渍8min,之后在温度为60℃的烘箱中处理48h,便可得到具有良好生物相容性的二元复合自修复硅胶管。

[0079] 实施例4:

[0080] 自修复微胶囊的具体制备方法如下:

[0081] 将10g脲、2g间苯二酚、4g氯化铵和4g十二烷基苯磺酸钠溶于65g去离子水中,用 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液调节pH为4。在溶液中加入5g的硅油,在一定搅拌速度下使芯材乳化20min。之后加入10g甲醛溶液,加入3滴正辛醇消泡,水浴升温至55℃,反应4h后,保温反应6h。反应完成后,产物先用二甲苯洗涤5次,然后用去离子水洗涤6次,抽滤,真空干燥。

[0082] 自修复硅胶管的制备:

[0083] (1)以质量份计,将100份道康宁硅橡胶RBB-2003-50、4份BOP硫化剂、5份二月桂酸二丁基锡、3份KH-550、4份本实施例制备的自修复微胶囊加入到混合机中混合,随后在50℃的真空烘箱中放置4小时,得到预混物。

[0084] (2)控制单螺杆挤出机各加热段的温度,将步骤(1)中得到的预混物加入到单螺杆挤出机中进行熔融塑化,挤出成型,其中挤出机各个加热区段的温度为第一段215℃,第二段225℃,第三段240℃,第四段255℃,第五270℃,第六段285℃,第七段295℃,第八段300℃,第九段310℃,第十段310℃,机头温度325℃。

[0085] (3)将挤出的硅胶管经过两次硫化处理,其中第一次硫化处理的硫化处理温度为175℃,硫化时间为25秒。第二次硫化处理的硫化处理温度为180℃,硫化时间为10秒,之后得到自修复硅胶管。

[0086] 改性聚氨酯溶液的制备:

[0087] 将6g二苯基甲烷二异氰酸酯和10g聚己内酯二元醇在65℃下反应15min。之后在氮气氛围下加入0.4g催化剂二月桂酸二丁基锡,搅拌反应2h,从而得到异氰酸酯基团封端的聚氨酯预聚物;

[0088] 将3.6g天然黑色素纳米粒子(从墨鱼中提取)溶于80g二甲基亚砷中,超声分散30min。之后将分散好的天然黑色素纳米粒子溶液加入到上述制备的聚氨酯预聚物中,50℃下搅拌反应2h使天然黑色素纳米粒子与聚氨酯预聚物充分反应,从而得到一种具有交联结构的改性聚氨酯溶液。

[0089] 具有自修复功能的二元复合硅胶管的制备:

[0090] 将本实施例制备的硅胶管在本实施例制备的改性聚氨酯溶液中浸渍5min,之后在温度为60℃的烘箱中处理48h,便可得到具有良好生物相容性的二元复合自修复硅胶管。

[0091] 将上述实施例1~4中制备的二元复合硅胶管与医用内窥镜中常用弯曲橡皮分别用刀片划出长1cm的缺口,观察其是否具有自修复功能,具体结果如下:

[0092]

样品	是否具有自修复功能
实施例1二元复合硅胶管	有

实施例2二元复合硅胶管	有
实施例3二元复合硅胶管	有
实施例4二元复合硅胶管	有
医用内窥镜用弯曲橡皮	无

[0093] 以上所述的实施例只是本发明的一种较佳的方案,然其并非用以限制本发明。有关技术领域的普通技术人员,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,还可以做出各种变化和变型。因此凡采取等同替换或等效变换的方式所获得的技术方案,均落在本发明的保护范围内。

专利名称(译)	一种应用于医用内窥镜的二元复合自修复硅胶管		
公开(公告)号	CN109965828A	公开(公告)日	2019-07-05
申请号	CN201910157424.1	申请日	2019-03-01
[标]申请(专利权)人(译)	浙江大学		
申请(专利权)人(译)	浙江大学		
当前申请(专利权)人(译)	浙江大学		
[标]发明人	郑骏 李均 楼理纲 冯靖祎		
发明人	郑骏 陈斯尧 李均 楼理纲 冯靖祎		
IPC分类号	A61B1/00 C08L83/04 C08L61/32 C09D175/06 C09D7/63		
CPC分类号	A61B1/00131 C08K2201/011 C08L83/04 C09D7/63 C09D175/06 C08L61/32 C08K5/0041		
代理人(译)	傅朝栋		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种应用于医用内窥镜的二元复合自修复硅胶管及制备方法。该二元复合自修复硅胶管包括自修复硅胶管以及包覆于自修复硅胶管外部的生物相容性材料涂层；所述自修复硅胶管由混合物料通过共混挤出制成，所述混合物料的组成为：硅橡胶100质量份，硫化剂3-7质量份，催化剂2-5质量份，硅烷偶联剂2-4质量份，自修复微胶囊2-5质量份。本发明制备的具有自修复功能的二元复合硅胶管可以有效的防止硅胶管在使用过程中早期破坏，延长使用寿命。从而有效的减少了内窥镜漏水事故的发生，增加了内窥镜持续使用的时间，最大限度的减少了内窥镜的维修次数。硅胶管表面包覆的改性聚氨酯涂层，使得其具备良好生物相容性。

CN 109965828 A

说明书

7/7页

实施例2二元复合硅胶管	有
实施例3二元复合硅胶管	有
实施例4二元复合硅胶管	有
医用内窥镜用弯曲橡皮	无

[0093] 以上所述的实施例只是本发明的一种较佳的方案，然其并非用以限制本发明。有关技术领域的普通技术人员，在不脱离本发明的精神和范围的情况下，还可以做出各种变化和变型。因此凡采取等同替换或等效变换的方式所获得的技术方案，均落在本发明的保