

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.05.006

POE/PPR 制备非 PVC 输液袋外层与中间层

张珂珂¹, 魏芳¹, 李浩², 李彩利², 陈弦¹

(1. 四川大学化学学院, 成都 610064; 2. 四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610064)

摘要: 聚氯乙烯 (PVC) 输液袋具有质轻、不易破损、易于加工成型、阻隔性好等多种优点, 然而 PVC 及其各种添加剂对人体的健康和环境存在很大的隐患。基于此, 研究了可高频焊接的非 PVC 输液袋材料, 根据外层和内层的材料要求, 主要选取不同牌号和配比的聚烯烃弹性体 (POE)/ 无规共聚聚丙烯 (PPR) 共混物来作为三层共挤出输液袋的外层和中间层。通过拉伸性能测试、硬度测试、维卡软化温度测试以及 X 射线衍射测试考察了共混物结构与性能, 结果表明选取 20% POE VM3000 共混 PPR 作为外层材料, 拉伸强度达 22 MPa, 断裂伸长率达 850%, 维卡软化点为 121℃, 基本满足外层材料对透明性、力学性能、耐 121℃ 高温蒸煮试验的要求; 选取 80% POE VM3000 共混 PPR 作为中间层材料, 拉伸强度达 17 MPa, 断裂伸长率达 850%, 硬度为 82, 维卡软化点为 71.1℃, 基本满足了透明度、力学性能, 更满足了输液器材料柔软性和中间层材料耐热性的要求。

关键词: 非聚氯乙烯输液袋; 聚烯烃弹性体; 无规共聚聚丙烯; 共混物

中图分类号: TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)05-0028-05

POE/PPR Preparation of Non-PVC Infusion Bag Outer Layer and Middle Layer

Zhang Yake¹, Wei Fang¹, Li Hao², Li Caili², Chen Xian¹

(1. College of Chemistry, Sichuan University, University, Chengdu 610064, China;

2. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Polyvinyl chloride (PVC) medical bag provides significant benefits, such as light weight, not easy to damage, easy processing and molding, good barrier properties, etc. However, studies have shown that the plasticizers may leach into drugs or biological fluids, which has been proved to be harmful to health of human body and environment. Based on this, the high-frequency welding of non-PVC infusion bag material was studied. According to the material requirements of the outer layer and the inner layer, polyolefin elastomer (POE) / random copolymerized polypropylene (PPR) blends with different grades and proportions were selected as the outer layer and the middle layer of the three-layer co-extrusion infusion bag. Tensile properties test, hardness test, Vicat softening temperature test and X ray diffraction test were used to investigate the structure and properties of the blends. The results show that 20% POE VM3000 / PPR blending as the outer layer of the material, its tensile strength reaches 22 MPa, the elongation at break reaches 850%, Vicat softening point is 121℃, which basically meets the transparency, mechanical properties, high temperature resistant 121℃ cooking test requirements. In addition, 80% POE VM3000 blend with PPR as the middle layer material was selected, the tensile strength of which is 17 MPa, the elongation at break reaches 850%, the hardness is 82, and the Vicat softening point is 71.1℃, which generally meets the requirement of transparency, mechanical properties, especially meet the demand of flexibility of the infusion material.

Keywords: Non-PVC bag; polyolefin elastomer; random copolymerized polypropylene; blend

随着现代医疗技术的发展, 输液袋在临床医学中使用越来越频繁。而现在市场中的医用输液器主要有玻璃瓶^[1]、无规共聚聚丙烯 (PPR)/ 聚乙烯

(PE) 瓶、聚氯乙烯 (PVC) 软袋、非 PVC 软袋四种。玻璃瓶易碎, 运输不方便, 而且和 PPR/PE 瓶均存在导入空气污染药液的可能性。PVC 输液袋以其

通讯作者: 陈弦, 副教授, 主要从事聚合物加工与改性研究 E-mail: xian.chen@126.com

收稿日期: 2018-02-28

引用格式: 张珂珂, 魏芳, 李浩, 等. POE/PPR 制备非 PVC 输液袋外层与中间层 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(5): 28-32.

Zhang Yake, Wei Fang, Li Hao, et al. POE/PPR preparation of Non-PVC infusion bag outer layer and middle layer[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(5): 28-32.

质轻、性能优良、易于加工,曾一度成为医用输液器的主流产品。然而研究发现^[2-3],PVC 软袋中含有的增塑剂具有生殖毒性、肝毒性等,甚至有致癌性。因此,具有安全卫生性能的非 PVC 软袋得以推广使用。但国内非 PVC 膜材主要依靠进口^[4],部分厂家引进国外生产线自主生产非 PVC 输液袋。现阶段的非 PVC 软袋因其焊接不牢靠常常出现漏液等问题,基于此笔者特提出使用焊接可靠性更高的高频焊接技术制备输液袋,故此研究了可高频焊接的非 PVC 输液袋材料。

输液袋材料主要有三层结构,外层、中间层、RF 层(内层材料具有高频焊接的功能,称为 RF 层)。三层共挤出输液袋外层主要起到支持的作用,材料要求能耐 121℃;表面极性低、可印刷;材料熔体流动速率高,适用于挤出与吹塑;较好的透明性。三层共挤出输液袋中间层则需要具有较好的柔韧性,赋予输液袋柔软性,硬度要达到 80~88。根据外层和内层的材料要求,笔者主要选取不同牌号和配比的 POE/PPR 共混物来作为三层共挤出输液袋的外层和中间层。无规共聚聚丙烯(PPR)主要是丙烯和乙烯的共聚物,以丙烯为主,乙烯含量只有 1%~5%。PPR 具有较高的透明性和高温抗蠕变性能^[5]。

笔者选用的 PPR 是医用级 PPR,具有较好的透明性和较高的维卡软化点。但由于 PPR 的柔韧性达不到外层和内层材料的要求,所以需要利用聚烯烃热塑性弹性体 POE 来增韧。通过熔融共混制备的 POE/PPR 共混物具有制备方法简单、柔韧性好、透明性好等优点。外层材料以 PPR 为主,内层材料以 POE 为主。笔者采用三种不同性能的 POE 与 PPR 共混,通过测试 POE/PPR 共混物的力学性能、柔性、耐热性能和结晶性能来确定外层和内层材料的最优配比。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPR: 医用级, RP260, 中石油兰州石化分公司;

POE: VM3000, VM6102, VM6202, Exxon Mobile 化学公司;

POE: EG8100, 美国陶氏化学公司。

1.2 主要设备及仪器

同向啮合双螺杆挤出机: SHJ-35 型, 南京浩特机械设备有限公司;

切粒机: PQ-50 型, 南京浩特机械设备有限公司;

电子万能拉伸机: DJS-5010DW 型, 成都德祥科技有限公司;

邵氏 D 型硬度计、邵氏 A 型硬度计: 上海陆川量具有限公司;

精密电子万能试验机: AGS-J 型, 日本岛津公司;

平板硫化仪: KY-3201 型, 东莞开研精密仪器设备厂;

差示扫描量热(DSC)仪: Q2000 型, 美国 TA 公司;

维卡软化点测试仪: HDV2 型, 美国 ATLAS 公司;

广角 X 射线衍射(XRD)仪: X'pert Pro MPD 型, 日本理学(Rigaku)公司。

1.3 试样制备

先将 PPR 和 POE 置于 40℃ 烘箱中干燥 4 h, 以减少聚合物中的水分。

按照挤出机一区、二区、三区、四区、五区、六区、七区、八区、九区温度依次为 160, 170, 185, 195, 200, 200, 200, 200, 200℃, 螺杆转速为 318 r/min, 依次挤出 POE 与 PPR 的混合试样, POE 占比分别为 20%, 30%, 50%, 60%, 70%, 80%。

将挤出试样切粒, 烘箱 50℃ 干燥, 然后将粒料压制成 150 mm×150 mm 片材, 厚 2 mm。平板硫化机上下模温 200℃, 预热 6 min, 排气 3 次, 冷压 2 min。

1.4 性能测试

(1) 拉伸性能测试。

按 GB/T 1040-2009 进行测试, 采用电子万能试验机测试材料的拉伸强度。

采用 II 型试样, 试样长度为 75 mm, 标距部分长度为 20 mm, 宽度为 4 mm, 厚度为 2 mm, 拉伸速度为 50 mm/min, 测试五个样取平均值。

(2) 硬度测试。

采用邵氏硬度计 D 型和 A 型, 按 GB/T 2411-2008 标准进行测试, 试样上相隔 6 mm 以上不同点处测量, 取 5 个值求平均值。

(3) 维卡软化温度测试。

按 GB/T 1633-2000 进行测试, 使用 10 N 的力, 加热速率为 50℃/h, 试样厚 3~6.5 mm, 边长为 10 mm 的正方形, 表面平整, 平行, 无飞边。每组两个样取平均值, 单个试验结果差不超过 2℃。

(4) XRD 测试。

采用 XRD 仪, 对改性前后和老化前后的样条

表面进行结晶性能测试。 $2\theta=10^{\circ}\sim 50^{\circ}$,扫描速度为 $5^{\circ}/\text{min}$ 。电子发射源采用Cu靶。

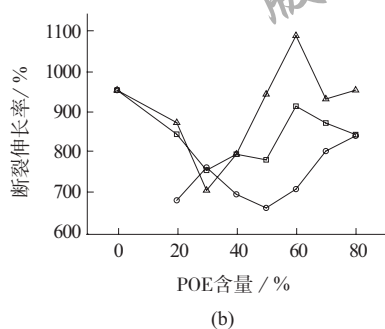
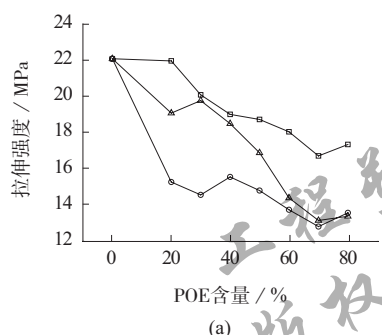
2 结果与讨论

2.1 POE/PPR 共混物力学性能

表1和图1给出了POE/PPR共混物的邵氏硬度和拉伸性能。将PPR+VM3000, PPR+VM6102, PPR+VM6202的配方组合分别编号为配方组合I, 配方组合II和配方组合III。PPR+VM3000 (20%, 50%, 80%) 编号为1[#], 2[#], 3[#], PPR+VM6102 (20%, 50%, 80%) 编号为4[#], 5[#], 6[#], PPR+VM6202 (20%, 50%, 80%) 编号为7[#], 8[#], 9[#]。

表1 POE/PPR共混物的邵氏硬度

配方组合	POE含量/%								
	0	20	30	40	50	60	70	80	100
I	74D	62D	57D	42D	91A	89A	85A	82A	33D
II	74D	70D	67D	53D	45D	91A	87A	85A	66A
III	74D	65D	58D	40D	92A	86A	83A	80A	66A



□—配方组合I；△—配方组合II；○—配方组合III

a—拉伸强度；b—断裂伸长率

图1 POE/PPR共混物的拉伸性能

由图1a可以看出, POE/PPR共混物的拉伸强度随着POE含量的增加逐渐下降, 文献[6]中指出这种行为与共混物的不相容性和由此形成的双相结构有关, 共混物的不相容性加速了界面的屈服与断裂过程。图中拉伸强度VM3000/PPR体系大于VM6102/PPR体系, VM6102/PPR体系的拉伸强度又大于VM6202/PPR体系。纯的PPR的拉伸强度为22.08 MPa, 当POE的含量添

加80%时, VM3000/PPR体系, VM6102/PPR体系和VM6202/PPR体系的拉伸强度分别下降了21.4%, 39.4%和38.5%。如图1b中POE的牌号和含量对共混物的断裂伸长率具有显著的影响。随着含量的增加共混物的断裂伸长率都有先减小后增大的趋势, 总体而言, 断裂伸长率保持在较高的水平。其中, VM6102/PPR体系的断裂伸长率相对较高。VM3000/PPR体系, VM6102/PPR体系和VM6102/PPR体系分别在30%, 30%和50%处分别有最小的断裂伸长率760%, 685%, 879%。由于无规共聚PPR本身的断裂伸长率就较高, 所以POE的加入对共混物的断裂伸长率没有较明显的提升。

由于PPR具有较高的硬度, 鉴于输液袋柔软性要求, 不能够直接用于作为最外层和中间层, 所以使用POE共混改性来降低硬度。表1给出了POE牌号和含量对POE/PPR共混物邵氏硬度的影响。由表1可以得出, PPR本身的硬度较大为74D, 随着POE含量的增加共混物的硬度逐渐的减小, 当POE的含量为80%时, VM3000/PPR体系, VM6102/PPR体系和VM6202/PPR体系的硬度分别降低到82A, 85A和80A。POE与PPR的共混实现了PPR硬度的降低。李昌鑫等^[7]对比了热塑性聚乙烯(TPE)和PVC输液袋的力学性能, 材料硬度范围81~85A。对于输液袋内层材料的一般要求是80~88A, 且断裂伸长率超过600%。那么结合起来看, 能满足上述要求的材料有VM3000以70%, 80%的比例与PPR共混, VM6202以70%, 80%的比例与PPR共混, VM6102以80%的比例共混。同时考虑到力学性能方面的因素, 发现VM3000/PPR体系的较为符合输液袋使用标准, 20% VM3000共混PPR的拉伸强度达22 MPa, 断裂伸长率达850%, 可选作输液袋外层使用; 80% VM3000共混PPR材料的拉伸强度达17 MPa, 断裂伸长率达850%, 同时硬度也降至82A, 符合中间层使用要求。

图2显示了POE/PPR拉伸弹性模量随着POE含量的加入而减小的过程, 拉伸弹性模量代表了材料的刚性程度, 纯PPR的拉伸弹性模量为275 MPa, 模量很大, 材料刚性很强, 与硬度的测试结果匹配。当POE分量加至50%时, 材料已经变得比较柔软, 拉伸弹性模量也比较小。当POE分量加至80%时, 材料拉伸弹性模量非常小, 材料非常柔软, 硬度测试结果为80~85A左右。对比图中加入了EG8100的比较, A. L. N. D. Silva等^[8]很早就

研究过 POE 与 PPR 共混,测试的 EG8100 / PPR 共混体系拉伸弹性模量变化如图 2,就整体而言,同样也是随着 POE 加入拉伸弹性模量不断减小。Yin Jun 等^[9]在研究 $Mg(OH)_2$ 对 POE/PPR 共混体系的影响时,在恒定 $Mg(OH)_2$ 的情况下,随着 POE 含量从 0% 增加至 30%,共混体系的拉伸弹性模量不断减小。

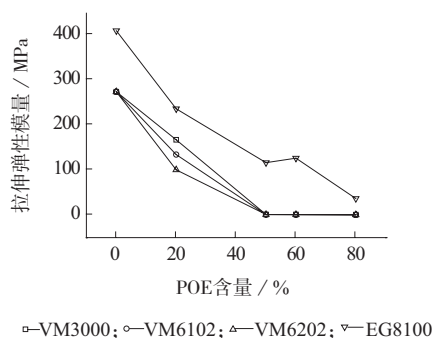


图 2 POE/PPR 共混物的拉伸弹性模量

2.2 POE/PPR 共混物耐热性

三层共挤出输液袋的最外层起到支持和保护的作用,并且要求可以满足 121℃ 蒸气杀菌的要求,所以要求作为最外层的 POE/PPR 共混物的维卡软化点要超过 121℃。图 3 给出了 POE 牌号和含量对 POE/PPR 共混物维卡软化点的影响。

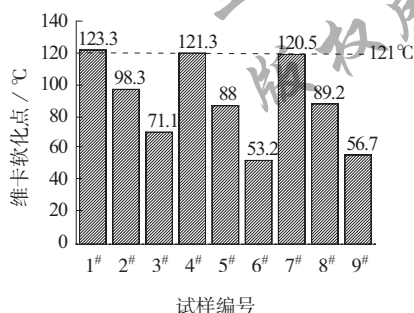


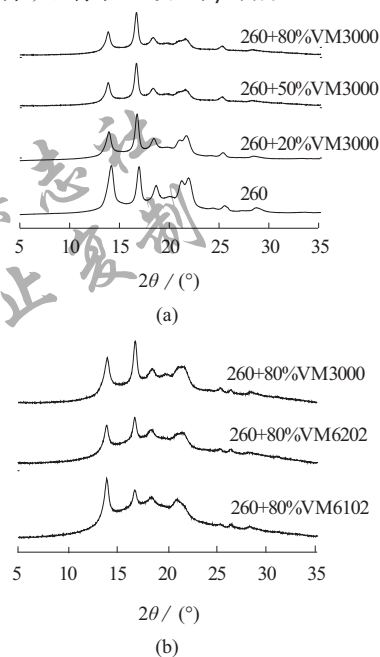
图 3 POE/PPR 共混物维卡软化点

从图 3 可以看出,随着 POE 含量的增加共混物的维卡软化点都有较明显的下降,其中由于 VM3000 的维卡软化点较高,因而 PPR 与 VM3000 共混体系下降幅度最为缓慢。当 POE 含量增加至 80%,共混体系 VM6102 / PPR 维卡软化点达到最低值 53.2℃。美国专利 US5783269 中提到非 PVC 输液袋要求,支撑层包含的聚合物的维卡软化点至少高于 121℃,中间层包含聚合物的维卡软化点不低于 70℃^[10]。其中 POE/PPR 共混物 20% VM3000 和 20% VM6102 可以满足维卡软化点大于 121℃ 的要求。其中 20% VM3000 维卡软化点为 123.3℃,满足输液袋外层材料耐 121℃ 蒸气杀菌的

要求,80% VM3000 维卡软化点为 71.1℃,符合输液袋中间层材料耐热标准。

2.3 POE/PPR 共混物结晶性能

图 4a 是不同 POE 含量的 POE/PPR 共混物的 XRD 图,图 4b 是不同 POE 的种类的 POE/PPR 共混物的 XRD 图。如图 4 所示,PPR 和 POE/PPR 共混物具有相同的 X 射线衍射峰,都在 $2\theta=14.0^\circ$, 16.8° , 18.6° , 21.1° 和 21.8° 处出现比较强的衍射峰,所对应的 α 晶体的晶面分别为: (110), (040), (130), (111) 和 (131)^[9,11]。POE 含量和种类变化对 POE/PPR 共混物的晶体结构没有产生变化,都是单斜晶系的 α 晶体,不存在六方的 β 晶。



a—不同 POE 含量; b—不同 POE 种类

图 4 POE/PPR 共混物 XRD 图

经过计算机软件处理,可得 PPR 以及其共混体系的各个衍射峰的衍射角 2θ 、晶面间距 d 、以及校正半峰宽 β_0 ,根据以下公式 (2) 计算出总结晶度 X ,计算结果见表 2 所示。结晶度用下列公式计算:

$$X = \left(1 - \frac{A_a}{A_c + A_a}\right) \times 100\% \quad (1)$$

其中, A_a 是体系中无定形部分面积, A_c 是结晶部分面积。

表 2 为 PPR 和 PPR/POE 共混物的 WXR D 数据。从表 2 看出,以 VM3000 / PPR 共混体系为例,随着 POE 含量的不断增加,共混体系的结晶度不断减小。这是由于 POE 粒子的加入破坏了 PPR 的结晶性,当 POE 含量达到 80% 时, POE 成分占主体,

结晶度减小至 26%。通过计算机拟合曲线计算的结晶度有一定误差,仅供参考。

表 2 PPR 和 PPR/POE 共混物的 WXR D 数据

试样编号	峰值	$2\theta/^{\circ}$	d	$\beta_0/^{\circ}$	$X/\%$
纯 PPR	(110)	14.168	6.246	0.702	50
	(040)	16.889	5.245	0.463	
	(130)	18.56	4.778	0.61	
	(131)	21.869	4.061	0.93	
1 [#]	(110)	13.873	6.3782	0.544	40
	(040)	16.781	5.279	0.385	
	(130)	18.481	4.797	0.32	
	(131)	21.715	4.0894	0.84	
2 [#]	(110)	13.852	6.388	0.587	30.9
	(040)	16.670	5.3138	0.428	
	(130)	18.33	4.836	0.504	
	(131)	21.64	4.103	1.12	
3 [#]	(110)	13.996	6.322	0.682	26
	(040)	16.776	5.280	0.421	
	(130)	18.42	4.813	0.69	
	(131)	21.7	4.08	0.73	
6 [#]	(110)	13.982	6.329	0.588	16.8
	(040)	16.720	5.298	0.416	
	(130)	18.38	4.822	0.53	
	(131)	21.31	4.166	1.15	
9 [#]	(110)	13.979	6.3301	0.521	14.3
	(040)	16.748	5.289	0.405	
	(130)	18.287	4.847	0.66	
	(131)	21.507	4.128	1.43	

3 结论

(1) POE/PPR 共混物的拉伸强度、拉伸弹性模量、硬度随着 POE 含量的增加逐渐下降。

(2) 随着 POE 含量的增加共混物的维卡软化点都有较明显的下降,其中 PPR 与 VM3000 共混体系下降幅度最为缓慢。

(3) POE 含量和种类变化对 POE/PPR 共混物的晶体结构没有产生变化,都是单斜晶系的 α 晶体,不存在六方的 β 晶。随着 POE 含量的不断增加,共混体系的结晶度不断减小。

(4) 鉴于输液袋对于力学性能、柔性、耐热性等需要,可选取 20% VM3000 共混 PPR 作为外层材料,80% VM3000 共混 PPR 作为中间层材料。

参考文献

[1] 李云超. 我院大输液包装演变及临床使用情况 [J]. 中国实用医

药,2014(23):266-267.

Li Yunchao. Large infusion package in our hospital evolution and clinical use[J]. Chinese Practical Medicine,2014(23):266-267.

[2] Josh M K S, Pradeep S, Balachandran S, et al. Temperature-and solvent-dependent migrations of di(2-ethylhexyl)phthalate, the hazardous plasticizer from commercial PVC blood storage bag[J]. Journal of Polymer Research,2012,19(7):9915.

[3] 韩伟. 氯乙烯危害的研究(综述)[J]. 中国城乡企业卫生,2004(1):17-18.

Han Wei. Study on the harm of vinyl chloride[J]. Chinese Urban And Rural Enterprises Health,2004(1):17-18.

[4] 刘娟,陈颖,汪国华. 大力发展我国的非 PVC 大输液包装容器 [J]. 中国药业,2005,14(1):15-16.

Liu Juan, Chen Ying, Wang Guohua. Vigorously develop China's non-PVC infusion containers[J]. Chinese Medicine,2005,14(1):15-16.

[5] Karger-Kocsis J. Polypropylene structure, blends and composites[M]. Springer Netherlands,1995.

[6] Lovinger A J, Williams M L. Tensile properties and morphology of blends of polyethylene and polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science,1980,25(8):1703-1713.

[7] 李昌鑫,刘华龙. 输液器滴斗用 TPE 材料研究 [J]. 中国医疗器械信息,2014(7):67-71.

Li Changxin, Liu Hualong. Infusion device drip bucket with TPE material research[J]. China Medical Devices Information,2014(7):67-71.

[8] Silva A L N D, Rocha M C G, Coutinho F M B, et al. Rheological, mechanical, thermal, and morphological properties of polypropylene / ethylene - octene copolymer blends[J]. Journal of Applied Polymer Science,2015,75(5):692-704.

[9] Yin Jun, Zhang Yong, Zhang Yinxin. Fracture behavior and deformation mechanism of polypropylene / ethylene-octene copolymer / magnesium hydroxide ternary phase composites[J]. Journal of Applied Polymer Science,2005,98(3):957-967.

[10] Heilmann K, Nicola T, Kreischer T. Non-PVC multilayer film for medical bags: US, US5783269[P].1998.

[11] Cao Jing, Zhao Zeyong, Du Rongni, et al. Effect of β -nucleating agent on mechanical properties of PP / POE blends[J]. Plastics Rubber & Composites,2013,36(7-8):320-325.

伊士曼将在 CHINAPLAS 展示耐受医用消毒剂的新一代聚酯

全球领先的特种塑料供应商伊士曼,将于 4 月 24-27 日亮相中国国际橡塑展 (CHINAPLAS 2018),并将展示其能耐受多种医用消毒剂的新一代伊士曼 MXF221 共聚酯产品。伊士曼 MXF221 是最新开发的应用于医疗设备外壳和硬件

上的医疗级共聚酯,它具备出色的耐化学性,能耐受为减少住院感染 (HAIs) 而使用的强消毒剂,并具有更高的耐用性和冲击强度。伊士曼材料可用于制造非植入式医疗器械的关键部件,包括:注射器、微创手术器械、血液接触系统、医用管材、静脉输液部件和肾脏治疗器械。MXF221 通过挤出共混生产,具有抗变色、抗开裂的固有特性。(中塑在线)