

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.12.026

有机颜料对 PP 透析器端盖性能的影响

阳范文¹,徐蒙蒙¹,王晨光¹,章喜明¹,魏悦姿¹,李荣荣¹,梁毓¹,田秀梅¹,朱继翔¹,陈晓明¹,周苗²,王治伟³

(1. 广州医科大学基础学院,广州 511436; 2. 广州医科大学附属口腔医院,广州 510500;

3. 广州医科大学附属顺德医院,广东顺德 528315)

摘要:系统研究了蓝色母和红色母用量对聚丙烯(PP)透析器端盖的透光率、雾度、拉伸性能、冲击性能和热力学行为影响。结果表明,随着色母用量增加,材料的透光率减小、雾度逐渐增加,在色母添加量小于1.5%情况下,透光率 $\geq 43\%$ 、雾度 $\leq 41\%$ 。红色母和蓝色母添加量对材料拉伸强度基本没有影响;随着蓝色母用量增加,断裂伸长率呈下降趋势;随着红色母用量增加,断裂伸长率呈现先增加然后降低的变化趋势。红色母用量对冲击强度基本无影响,保持在 9.7 kJ/m^2 ;随着蓝色母添加量增加,冲击强度逐步下降,从添加0.5%时的 9.7 kJ/m^2 下降到添加2.5%时的 8.5 kJ/m^2 。差示扫描量热测试发现添加蓝色母时熔融温度比纯PP提高 1.6°C 、熔融热焓增加,原因在于蓝色母中的酞青蓝颜料产生了成核效应,分子链排列更加规整、链段活动能力下降所致。

关键词:聚丙烯;透析器端盖;透光率;拉伸性能;结晶

中图分类号: TB322, TQ336.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)12-0135-04

Effect of Organic Pigments on Performance of PP Dialyzer End Cover

Yang Fanwen¹, Xu Mengmeng¹, Wang Chenguang¹, Zhang Ximing¹, Wei Yuezi¹, Li Rongrong¹, Liang Yu¹, Tian Xiumei¹, Zhu Jixiang¹, Chen Xiaoming¹, Zhou Miao², Wang Zhiwei³

(1. School of Basic Medical Sciences, Guangzhou Medical University, Guangzhou 511436, China;

2. Affiliated Stomatology Hospital of Guangzhou Medical University, Guangzhou 510500, China;

3. Affiliated Shunde Hospital of Guangzhou Medical University, Shunde 528315, China)

Abstract: The effects of blue masterbatch and red masterbatch content on transmittance, haze, tensile properties, impact properties and thermodynamic behavior of dialyzer were studied systematically. The results showed that with the increase of masterbatch dosage, the transmittance of the material decreased and the haze increased. When the masterbatch dosage was less than 1.5%, the transmittance was more than 43% and the haze was less than 41%. The addition of red masterbatch and blue masterbatch had little effect on the tensile strength of the material. With the increase of blue masterbatch, the elongation at break decreased; with the increase of red masterbatch, the elongation at break increased first and then decreased. The impact strength was kept at 9.7 kJ/m^2 with the addition of red masterbatch, but decreased gradually with the increase of blue masterbatch, from 9.7 kJ/m^2 with 0.5% content to 8.5 kJ/m^2 with 2.5% content. DSC test found that when adding blue mother, the melting temperature increased by 1.6°C and the enthalpy of fusion increased. The reason was that the phthalocyanine blue pigment in the blue mother produced nucleation effect, which caused more regular arrangement and the lower activity of the molecular chain.

Keywords: polypropylene; end cover of dialyzer; transmittance; tensile strength; crystallization

血液透析器简称透析器,是血液和透析液进行溶质交换的管道和容器^[1]。透析器是由空心纤维、外壳、密封层和端盖组成:细长空心纤维合成一束,

置于透明的圆柱形外壳中,两侧用无毒的医用聚氨酯胶黏剂密封并与外壳固定,空心纤维开口于密封层外,外端再用穹隆形盖封闭,形成血室,盖顶开口,

基金项目: 广东省重大科技专项(2017B090911012),广州市高校创新创业平台建设重点项目(201709P05)

通讯作者: 阳范文,博士,教授,主要从事生物医学高分子材料研究与应用 E-mail: yangfanwen@163.com

收稿日期: 2018-09-19

引用格式: 阳范文,徐蒙蒙,王晨光,等. 有机颜料对 PP 透析器端盖性能的影响[J]. 工程塑料应用,2018,46(12):135-138,147.

Yang Fanwen, Xu Mengmeng, Wang Chenguang, et al. Effect of organic pigments on performance of pp dialyzer end cover[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):135-138, 147.

用于连接血路管^[2-4]。

聚碳酸酯(PC)具有透光率高、力学性能优异和成型收率小等优点,是目前用于透析器外壳和端盖主要材料^[5-7]。然而,PC材料残留的双酚A可能导致内分泌失调、诱发性早熟、引发新陈代谢紊乱和导致肥胖等问题^[8-13],威胁着胎儿和儿童的健康,欧盟从2011年3月2日起禁止生产含化学物质双酚A的婴儿奶瓶。PC中残留的双酚A不仅危害婴幼儿的健康,在血液净化等医疗器械领域使用时也会存在安全隐患^[14-15]。因此,原先采用PC制备的部分医疗器械开始采用透明聚丙烯(PP)替换。与PC相比,PP具有价格便宜、加工温度低、无双酚A残留等优点,在医疗器械和婴幼儿用品行业有望取代PC材料^[16-18]。为了便于医务人员和患者识别透析器的血液进口和出口,透气器的端盖分别采用红色母和蓝色母进行着色。

笔者针对广州某医疗器械公司采用PP制备透析器外壳和端盖的应用要求,研究蓝色母和红色母对端盖性能的影响,系统研究色母用量对透光率、雾度、拉伸性能、冲击性能和热力学行为的影响,为透析器端盖的着色及成型加工提供理论指导。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: GM1600, 上海石化公司;

蓝色母: 主要含酞青蓝颜料, 自制;

红色母: 主要含奎吡啶红颜料, 自制。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机: SHT-40型, 长径比40, 南京橡塑机械厂公司;

注塑机: HTB80型, 宁波海天机械有限公司;

电子万能试验机: CMT40204型, 20 kN, 深圳新三思材料检测有限公司;

IZOD冲击强度试验机: PM1000型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC21400A 12型, 耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司;

光学透过率测试仪: LS183型, 深圳林上科技有限公司。

1.3 试样制备

在PP中分别添加蓝色母和红色母, 添加量分别为0.5%、1%、1.5%和2.5%, 称量和混合后采用注塑机在190℃下注塑标准力学样条、色板(80 mm×50 mm×2 mm)。

1.4 性能测试

拉伸性能测试: 试样放置24 h后, 采用电子万能试验机按GB/T 1040.3-2006测试拉伸性能, 拉伸速率为500 mm/min。

冲击强度测试: 试样放置24 h后, 采用IZOD冲击强度试验机按GB/T 1843-2008测试缺口冲击强度。

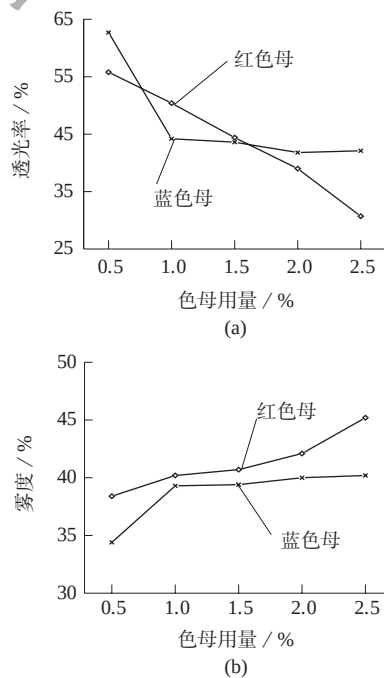
DSC测试: 在氮气气氛中, 将6 mg左右样品以10℃/min的升温速率从20℃升至200℃, 恒温5 min消除热历史后, 以10℃/min的降温速率降至20℃, 然后再以10℃/min的速率升温至200℃。

透光率和雾度测试: 将1 mm厚色板, 按照GB 2410-2008测试透光率和雾度。

2 结果与讨论

2.1 色母用量对透光率和雾度的影响

不同色母用量时材料的透光率和雾度见图1。由图1可知, 随着色母用量增加, 透光率逐渐降低, 雾度逐渐增加; 相比较而言, 在色母用量相同情况下, 添加蓝色母时材料的雾度相对较低。



a—透光率; b—雾度

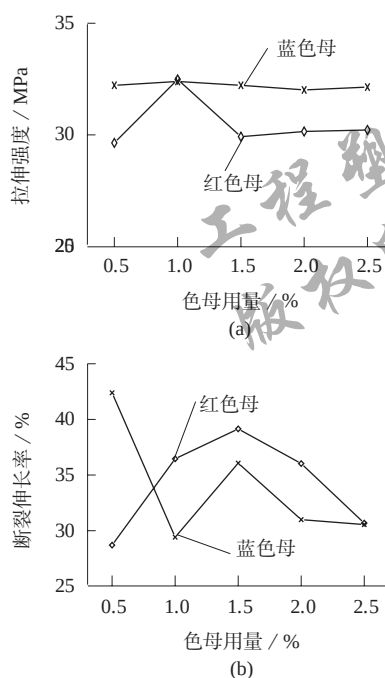
图1 不同色母用量时材料的透光率和雾度

色母的颜料具有一定的遮盖力, 色母添加量越高, 样板中颜料含量越高, 故透光率下降、雾度增大。相比较而言, 由于酞青蓝颜料的粒径更细, 故色母添加量相同的情况下, 其透光率也较大、雾度也较低。由于血液净化过程中, 需要观察血液的流动, 对端盖

要求透明度越高越好、雾度越低越好。不管是添加红色母还是蓝色母,当色母添加量为0.5%时,透光率 $\geq 55\%$,雾度 $\leq 40\%$;在色母添加量小于1.5%情况下,透光率 $\geq 43\%$,雾度 $\leq 41\%$ 。从透光率和雾度要求分析,虽然添加0.5%色母时材料透光率最高、雾度最低,然而生产过程存在着色不均匀和容易出现流纹的问题,故色母用量控制在1%~1.5%较佳。

2.2 色母用量对拉伸性能的影响

不同色母添加量时材料的拉伸性能见图2。由图2可知,两种色母添加量对材料拉伸强度影响较小,在色母添加量相同的情况下,添加蓝色母的拉伸强度略高于红色母。原因在于红色母中的奎吡啶红颜料不会生成核效应;而蓝色母中的酞青蓝颜料有一定的成核效应,可促进PP的结晶,使材料的结晶度提高。材料结晶度提高,大分子链段排列越规整,抵抗外力的能力提高,故拉伸强度相对较高。



a—拉伸强度;b—断裂伸长率

图2 不同色母用量时材料的拉伸性能

随着红色母用量增加,断裂伸长率呈现先增大后减小的变化趋势,当其用量为1.5%时断裂伸长率达到最大值39.2%。随着蓝色母用量增加,断裂伸长率呈下降趋势。原因在于红色母中的颜料对结晶无影响,用量1.5%时着色比较均匀,故断裂伸长率最大。而蓝色母中的酞青蓝具有一定的成核效应,色母粒用量增加,材料结晶度有一定提高,分子链段活动能力下降,故断裂伸长率呈下降趋势。从断裂

伸长率和透光度的差异可以大致判断,蓝色母中的酞青蓝的分散效果优于红色母中的奎吡啶红。因为颜料分散越好,在最终的塑料制品中粒径越小、分散越均匀,制品透光率和断裂伸长率越高。

2.3 色母用量对冲击性能的影响

不同色母添加量时材料的冲击强度见图3。由图3可知,红色母添加量对材料冲击强度基本没有影响,冲击强度基本保持在 9.7 kJ/m^2 ;随着蓝色母添加量增加,冲击强度逐渐下降,添加0.5%时为 9.7 kJ/m^2 ,添加1%时为 9.2 kJ/m^2 ,添加2.5%时下降到 8.5 kJ/m^2 。原因在于蓝色母中的酞青蓝颜料有一定的成核效应,结晶度提高,大分子链段活动能力下降,材料脆性增加,故冲击强度逐渐降低。

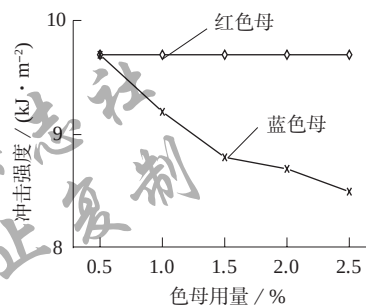
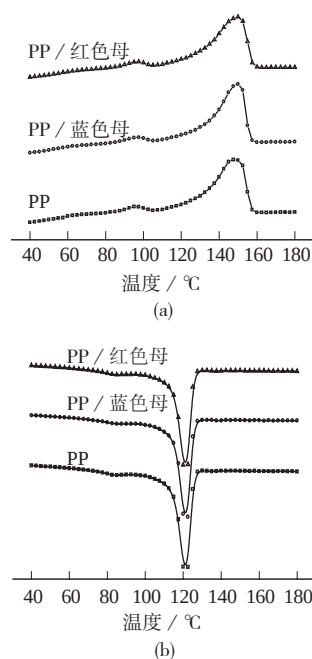


图3 不同色母用量时材料的冲击强度

2.4 色母用量对材料熔融行为和结晶行为的影响

添加1%色母前后,材料的DSC熔融曲线和结晶曲线见图4,相关数据见表1。从图4可知,添加



a—结晶曲线;b—熔融曲线

图4 添加不同色母时材料的熔融和结晶曲线

表1 添加不同色母材料的 DSC 分析数据

材料	熔融温度 / ℃	熔融热焓 / ($\mu\text{V} \cdot \text{mg}^{-1}$)	结晶温度 / ℃	结晶热焓 / ($\mu\text{V} \cdot \text{mg}^{-1}$)
PP	147.3	3.609 9	121.4	-7.121 0
PP+ 蓝色母	148.9	3.641 4	121.4	-7.202 1
PP+ 红色母	147.8	3.379 1	121.3	-6.985 8

蓝色母时,材料的熔融峰比纯 PP 更加尖锐,而添加红色母时熔融峰与纯 PP 的熔融峰无明显差异。

从表1可知,加入蓝色母时,材料的熔融温度比未添加色母时提高 1.6℃,熔融热焓略有增加;结晶温度基本不变,结晶热焓略有增加,说明材料的结晶度提高,与冲击强度降低的结果相一致。添加红色母时,材料的熔融温度增加 0.5℃,熔融热焓降低了 6.4%;结晶温度降低 0.1℃,结晶热焓略有减少,说明材料的结晶度没有提高,冲击强度基本保持不变。

综合考虑透光率、拉伸强度和冲击强度的情况,色母添加量 1%~1.5% 较佳。

3 结论

(1) 随着色母用量增加,材料的透光率不断减小,雾度逐渐增加。

(2) 红色母和蓝色母对材料拉伸强度影响较小,添加蓝色母时透光率和断裂伸长率相较红色母要高。

(3) 红色母用量对冲击强度基本无影响,蓝色母导致冲击强度下降,原因在于蓝色母中的酞青蓝颜料产生一定的成核效应,分子链排列更加规整、链段活动能力下降所致。

(4) 添加红色母对材料的结晶影响不大,添加蓝色母时结晶度提高,熔融峰变得更加尖锐。

参考文献

- [1] 卢方平. 超高通量(中-高截)血液透析的研究进展[J]. 中国血液净化, 2017, 16(4):270-272.
Lu Fangping. Research progress in ultra high throughput (medium high cut) hemodialysis[J]. Chinese Journal of Blood Purification, 2017, 16(4):270-272.
- [2] 杨家慧, 朱亚梅, 王蓉花, 等. 血液透析机血液管路及透析器内液体的密闭式排除[J]. 江苏医药, 2016, 42(1):107-108.
Yang Jiahui, Zhu Yamei, Wang Ronghua, et al. Closed elimination of blood in hemodialysis machine and blood vessel and dialyzer[J]. Jiangsu Medical Journal, 2016, 42(1):107-108.
- [3] 刘强, 苏白海. 血液透析器膜材料研究现状及展望[J]. 华西医学, 2014, 29(9):1 787-1 790.
Liu Qiang, Su Baihai. Research status and prospect of hemodialyzer membrane materials[J]. West China Medical Journal, 2014, 29(9):1 787-1 790.
- [4] Roy A, De S. State-of-the-art materials and spinning technology for hemodialyzer membranes[J]. Separation & Purification Reviews, 2017, 46(3):216-240.
- [5] 张丽. 我国聚碳酸酯产业链发展态势分析[J]. 化学工业, 2018, 36(1):1-8.
Zhang Li. Analysis of the development trend of polycarbonate industry chain in China[J]. Chemical Industry, 2018, 36(1):1-8.
- [6] Torres A, Ramirez C, Romero J, et al. Experimental and theoretical study of bisphenol A migration from polycarbonate into regulated EU food simulant[J]. European Food Research and Technology, 2015, 240(2):335-343.
- [7] Reguera C, Sanllorente S, Herrero A, et al. Study of the effect of the presence of silver nanoparticles on migration of bisphenol A from polycarbonate glasses into food simulants[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2018, 176:66-73.
- [8] 韩林, 陈旭, 刘磊. 双酚 A 对人类健康影响的研究进展[J]. 自然科学: 全文版, 2017(1):228.
Han Lin, Chen Xu, Liu Lei. Research progress effect of bisphenol on human health [J]. Natural Science: Full Text, 2017(1):228.
- [9] 任文娟, 汪贞, 王蕾, 等. 双酚 A 及其类似物对斑马鱼胚胎及幼鱼的毒性效应[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(1):184-192.
Ren Wenjuan, Wang Zhen, Wang Lei, et al. Toxic effects of bisphenol A and its analogues on zebrafish embryos and juveniles[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, 12(1):184-192.
- [10] 吴皓, 孙东, 蔡卓平, 等. 双酚 A 的内分泌干扰效应研究进展[J]. 生态科学, 2017, 36(3):200-206.
Wu Hao, Sun Dong, Cai Zhuoping, et al. Progress in endocrine disrupting effects of bisphenol A[J]. Ecological Science, 2017, 36(3):200-206.
- [11] 徐耿, 苏普玉. 童年期双酚 A 暴露对女童青春期发育提前的影响[J]. 中国儿童保健杂志, 2016, 24(7):719-722.
Xu Geng, Su Puyu. Effects of childhood bisphenol A exposure on early pubertal development in girls[J]. Chinese Journal of Child Health Care, 2016, 24(7):719-722.
- [12] 任文娟, 杨倩, 刘济宁, 等. 双酚 A 及其类似物的生物毒性效应与管理研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2016, 33(7):655-658.
Ren Wenjuan, Yang Qian, Liu Jining, et al. Biological toxicity and management of bisphenol A and its analogues[J]. Journal of Environment and Health, 2016, 33(7):655-658.
- [13] 王盈灿, 沈理笑. 双酚 A 暴露与儿童肥胖关系的研究进展[J]. 中国儿童保健杂志, 2015, 23(6):601-603.

- 2006(3):50–52.
- [13] Lee E S, et al. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(4):1 169–1 174.
- [14] 赵广辉,等. 工程应用塑料, 2009, 37(7):15–18.
- Zhao Guanghui, et al. Engineering Plastics Application, 2009, 37(7):15–18.
- [15] Yu C, et al. Composites:Part A, 2017(98):25–31.
- [16] Hu Jiantao, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(15):13 544–13 553.
- [17] He Yongming, et al. Physica Status Solidi (a), 2014, 211(3):677–684.
- [18] Yung K C, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010(1):528–534.
- [19] Zhi C Y, et al. Pure and Applied Chemistry, 2010, 82(11):2 175–2 183.
- [20] Fu Yuanxiang, et al. International Journal of Thermal Sciences, 2014(86):276–283.
- [21] Sun Xiaobo, et al. Journal of Electronic Packaging, 2011(2):161–190.
- [22] Messina E, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 35(8):23 244–23 259.
- [23] Raza M A, et al. Journal of Materials Science, 2012, 47(2):1 059–1 070.
- [24] Singh A K, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2017, 28(12):1 523–1 960.
- [25] Olifirov L K, et al. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2017, 101:344–352.
- [26] Zhao Bo, et al. Electronic Materials Letters, 2017, 13(6):512–517.
- [27] 祁蓉,等. 材料导报, 2016(S1):82–86.
- Qi Rong, et al. Materials Review, 2016(S1):82–86.

普立万 TPE 材料能降低 80%的电器振动

普立万宣布,主要的家电制造商正在选择其专业减振 Versaflex™ VDT 热塑性弹性体材料 (TPE),作为顶部加载洗衣机振动问题的有价值解决方案。

普立万特种工程材料全球营销总监 Michelle Hearn 表示:“最近,我们运用材料和设计专业知识,帮助一家大型家电制造商在他们最新的顶部加载洗衣机模型上降低振动。在该客户设计团队完成的一项实验中证明,改用 VERSAFLEX VDT™,比使用 TPV 材料减少了 80% 的设备振动。”

顶部加载洗衣机中的振动问题可能导致设备部件“走动”,这就会给制造商带来不少麻烦。工程师们依靠普立万的抗振材料来缓解这一问题。尽管 TPV 和 EPDM 历来用于此应用,但它们在减少设备“走动”方面效果较差,并且需要更长的生产周期时间。当使用 VERSAFLEX VDT™时,洗衣机运动产生的动能会激活材料中的分子,然后将动能转化为热能,减少振动和“走动”。

此外,这种材料可承受日常使用期间的磨损,易于包覆成型到聚丙烯上,且无需二次加工(如干燥),能够缩短周期时间。(环聚网)

(上接第 138 页)

- Wang Yingcan, Shen Lixiao. Research progress in the relationship between bisphenol A exposure and childhood obesity [J]. Chinese Journal of Child Health Care, 2015, 23(6):601–603.
- [14] 廖云燕,高志英,刘忠瑞,等. 双酚 A 对记忆功能的影响及其机制研究进展 [J]. 现代预防医学, 2017, 16:44.
- Liao Yunyan, Gao Zhiying, Liu Zhongrui, et al. Research progress in the effect of bisphenol A on memory function and its mechanism[J]. Modern Preventive Medicine, 2017, 16:44.
- [15] 纪红蕊,陈家驹,张茜,等. 双酚 A 的毒性作用机制 [J]. 沈阳工业大学学报, 2015, 37(6):710–715.
- Ji Hongrui, Chen Jiaju, Zhang Qian, et al. Toxic mechanism of bisphenol A[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2015, 37(6):710–715.
- [16] 王璐,关国平,王富军,等. 生物医用纺织材料及其器件研究进展 [J]. 纺织学报, 2016, 37(2):133–140.
- Wang Lu, Guan Guoping, Wang Fujun, et al. Advances in biomedical textile materials and devices[J]. Journal of Textile Research, 2016, 37(2):133–140.
- [17] 寇小琴,柯军. 医疗器械中双酚 A 的应用及安全评价 [J]. 中国医疗器械杂志, 2016, 40(6):438–440.
- Kou Xiaoqin, Ke Jun. Application and safety evaluation of bisphenol A in medical devices[J]. Chinese Journal of Medical Instrumentation, 2016, 40(6):438–440.
- [18] Lu B, Li M Q, Cheng S L. Clinical effectiveness of continuous blood purification in combination with ulinastatin in treating thermoplegia[J]. Eur Rev Med Pharmacol Sci, 2014, 18(22): 3 464–3 467.