# Cariflex™ 聚异戊二烯产品在医疗产品的应用

第六届塑料技术在医疗产品的应用研讨会
2012年9月　中国•上海

科腾聚合物有限公司
技术应用开发工程师：陶海俊

Kraton
Giving Innovators Their Edge

# Cariflex™ 聚异戊二烯产品 —— 多种应用机会

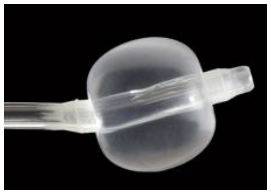
Cariflex 聚异戊二烯胶乳

乳化

原料

- 纯净
- 透明
- 弹性
- 柔软
- 强韧

安全套



导尿管

电子涂料
印刷油墨
胶黏剂

船舶涂料

外科手术手套

食品及医疗包装用
冷封胶

医用胶塞、手柄及其它医用器械部件

理疗带

医疗绷带

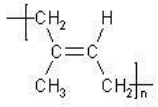
Kraton
Giving Innovators Their Edge

# Cariflex™ 聚异戊二烯橡胶

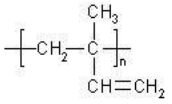
# 合成聚异戊二烯橡胶

聚异戊二烯弹性体为：

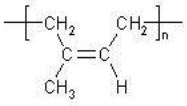
- 合成聚合物
- 主要为立构规整聚合物
- 分子结构与性能与天然橡胶类似



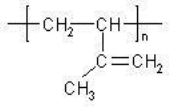
反式-1，4聚合物



1，2聚合物



顺式-1，4聚合物



3，4聚合物

具高顺式-1，4含量的合成聚异戊二烯橡胶（IR）主要有两种：

- Ziegler-Natta IR，以钛/铝系催化剂聚合
- 阴离子 IR，以烷基锂为引发剂聚合

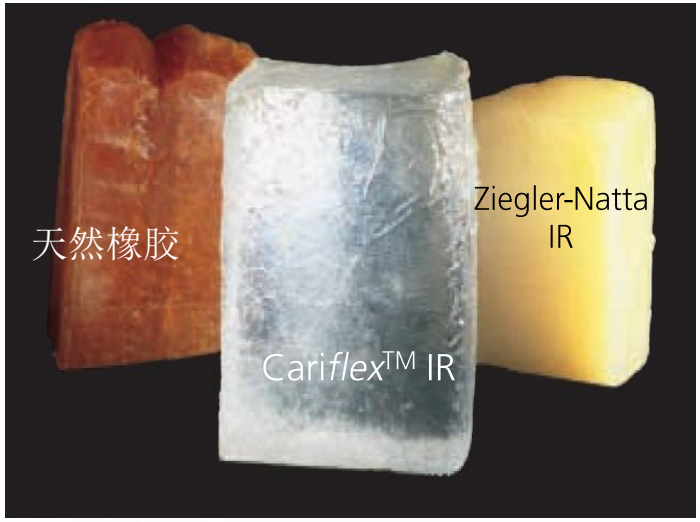
IR 的生产：不同的生产工艺得到不同产品

| 天然橡胶 | Ziegler-Natta 异戊橡胶 | 阴离子异戊橡胶 |
|---|---|---|
| 无催化剂 | 钛/铝系催化剂 | 烷基锂催化剂 |
| 支化产品 | 支化产品 | 线型产品 |
| 分子量分布宽 | 分子量分布宽 | 分子量分布窄 |
| 98+ % 顺式含量 | 96+ % 顺式含量 | 90+ % 顺式含量 |
| 凝胶含量高 | 凝胶含量高 | 本质上无凝胶 |
| 含天然 杂质 | 催化剂残留 | 杂质含量低 |
| 乳液聚合 | 溶液聚合 | 溶液聚合 |

# Cariflex™ 聚异戊二烯橡胶

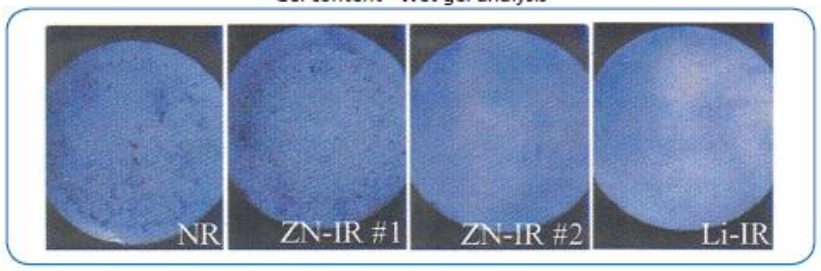
## Cariflex IR 特点和优势

- 阴离子聚合
- 无蛋白
- 低含量金属残留物 （详见下表）
- 低凝胶含量 （接近0%，详见下图）
- 无味
- 高纯度、极佳的透明度




Gel content - 4% solutions in toluene

Gel content - Wet gel analysis




| Natural Rubber | Natural rubber NR sample 1 | NR sample 2 | Zn-IR | Li-IR |
|---|---|---|---|---|
| Ash [%wt] | 0.50 | | 0.15-0.30 | 0.05-0.10 |
| Stabilizer [%wt] | 2.0-3.0 | | 0.5-1.0 | 0.05-0.3 |
| Metal content [ppm] | | | | |
| Al | 180 | 8 | 120-130 | <1 |
| Ti | 4 | <1 | 180-360 | <1 |
| Li | <1 | <1 | <1 | 2-5 |
| Fe | 116 | 12 | 3-10 | 2 |
| Na | 35 | 97 | 15-150 | 5 |
| K | 490 | 250 | 10 | <10 |
| Ca | 625 | 10 | 10-160 | <1 |
| Mg | 120 | 123 | 2-10 | <1 |
| Cu | 2 | <1 | <1 | <1 |
| Zn | 7 | 3 | <1 | <1 |
| Cd | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| Pb | <5 | <5 | <5 | <5 |
| **Total** | >1579 | >503 | >340 | >9 |

* Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Analysis of commercially available samples.

# Cariflex™ 聚异戊二烯橡胶应用

Cariflex IR 应用领域：

医疗领域：

- 医用胶塞
- 输液袋塞
- 针冒
- 医用护冒

树脂前驱体：

- 电子涂料（负光刻胶）
- 船舶 / 防腐涂层
- 印刷油墨

电绝缘材料：

- 绝缘手套
- 电器仪表罩

鞋材：

- 透明鞋底

透明橡胶制品

Cari*flex* IR

Ziegler-Natta IR

天然橡胶

# Cariflex™ IR 应用于医用胶塞

医用胶塞是科腾 Cariflex IR 的一个主要应用。

## 市场趋势

- 要求医用胶塞“超洁净”
- 更多塑料袋和塑料瓶

LS10-1
瓶塞

## 医用胶塞的一般要求

- 萃取物少，达到日本、美国、欧洲药典及中国医药标准等
- 体外细胞毒性，急性全身毒性及皮内刺激
- 蒸汽、EO及γ辐射的消毒耐受性
- 高压蒸汽灭菌（121 ℃ 30-60 min）

## 医用胶塞的特殊要求

- 密封性 ： 消毒后的使用寿命长
- 穿刺 ： 无穿刺落屑进入药品
- 重复密封性 ： 不同尺寸的穿刺针均适用
- 穿刺力及拔出力 ： 力值低
- 对氧气和水分的阻隔性

钢针的穿刺试验

## Cariflex IR的特性与优势

- 超洁净橡胶，残留物和杂质含量大大低于 ZN-IR
- 穿刺试验后无穿刺落屑产生 – 此性能在医用橡胶中最优
- 橡胶模量较NZ-IR低，因此穿刺力低
- 可用于不要求高气密性的瓶塞

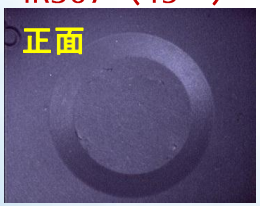
# Cariflex™ IR 应用于医用胶塞

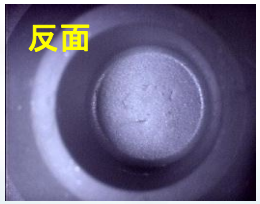
JP 检测法 7-03 XV 修订版：( ) 规范

| | Cariflex™ IR307 | ZN-IR<br>**医用级** | Br-IIR |
|---|---|---|---|
| **澄清度，泡沫**试验，UV**吸收度**（**合格/不合格**） | **合格** | **合格** | **合格** |
| pH **变化值**（pH= +/-1.0） | 0.49 | 0.53 | 0.18 |
| 锌 （mg/l） | **未检测到** | **未检测到** | **未检测到** |
| $KMnO_4$ **还原物质**（=< 2.0ml） | 1.40 | 2.05 | 0.25 |
| **不挥发物**（=< 2.0mg） | 1.1 | 1.3 | 0.8 |
| $KMnO_4$ **还原物质，30天老化**（=< 2.0ml） | 1.45 | 2.15 | 0.85 |
| 25 kGy γ**辐射后永久压缩变形**（%） | 20 | 20 | 46 |
| 45 ° **穿刺**（**落屑个数**） | 0 | 3 to 4 | 5 to 7 |

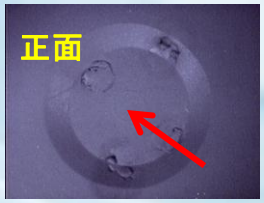
穿刺试验

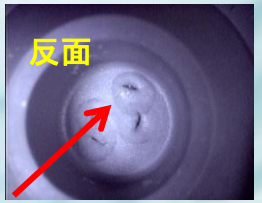
IR307 （45 ° ）

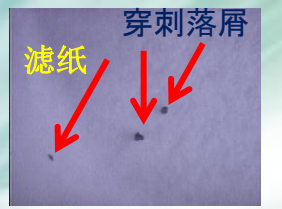


**ZN-IR 医药级（45 ° ）**




针孔

- 当制备洁净透明的医用橡胶制品时，采用过氧化物硫化体系较好。
- JP（日本药典）被视为目前世界上医疗应用最严格的标准。
- Cariflex IR307 的洁净度达到JP包括体外细胞毒性在内的全部标准，而ZN-IR在JP萃取物测试中的$KMnO_4$还原物质量不合格。
- Cariflex IR307 与Br-IIR在$KMnO_4$还原物质量的差距经30天老化后缩小。这可能是因为在老化过程中，由于断链Br-IIR发生了更多分子降解。
- 采用γ辐射消毒时，Cariflex IR307 的稳定性大大高于Br-IIR。
- 与ZN-IR及Br-IIR相比，用Cariflex IR307 制备的医用胶塞在穿刺试验中无穿刺落屑产生，穿刺力/拔出力较低。

用Cariflex IR 制备的医用胶塞具下述优势：

- 洁净
- 无穿刺落屑
- 优良的重复密封性
- 穿刺力/拔出力低

Kraton
Giving Innovators Their Edge

# Cariflex™ IR 胶乳

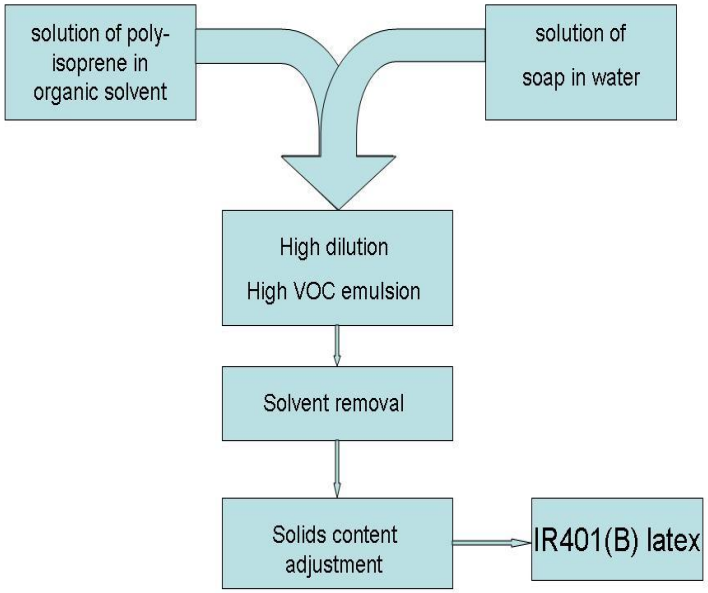
# Cariflex™ IR 401 胶乳

Cari*flex* IR 干胶也可作为原料用于生产胶乳产品。

Cari*flex* IR 401 胶乳是：

- 与天然橡胶胶乳(NRL)相当的合成异戊二烯橡胶胶乳，如： 水基聚异戊二烯乳液体系
- 用于生产“不含乳胶”制品，是解决天然胶乳过敏问题（“I”类过敏）的完美方案。可在所有天然胶乳产品生产工艺中的现有设备上生产。

胶乳制备工艺：



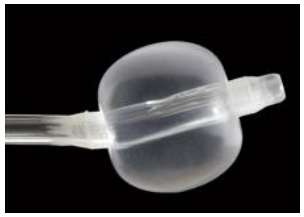

IR 401 胶乳的典型性能

| Latex | IR 401 anionic IR | Natural Rubber Latex |
|---|---|---|
| **固含量** (wt%) | 65 | **相近** |
| **橡胶含量** (wt%) | 64 | 较**低** |
| pH | 11 | **相近** |
| **氨** (wt%) | 0 | 02 – 0.8 |
| **平均粒径** (**微米**) | 1.4 | 0.9 |
| **机械稳定性** (**秒**) | > 1500 | > 900 |
| **布氏粘度** (mPas) | 50 - 150 | **相近** |

# Cariflex™ IR 401 胶乳

Cari*flex* IR 401 胶乳 的主要性能优势包括：

- 天然胶乳含蛋白质，合成的 Cariflex IR 及 IR 胶乳不含蛋白质
- 制品颜色比天然胶乳浅很多，接近于透明
- 气味比天然胶乳淡（且加工过程中不需加氨）
- 制品比天然胶乳制品软/模量低
- 弹性/滞后性能接近于天然橡胶制品甚至更好
- 断裂伸长率接近于天然橡胶制品甚至更好
- 品质比天然胶乳稳定



导尿管

冷封胶

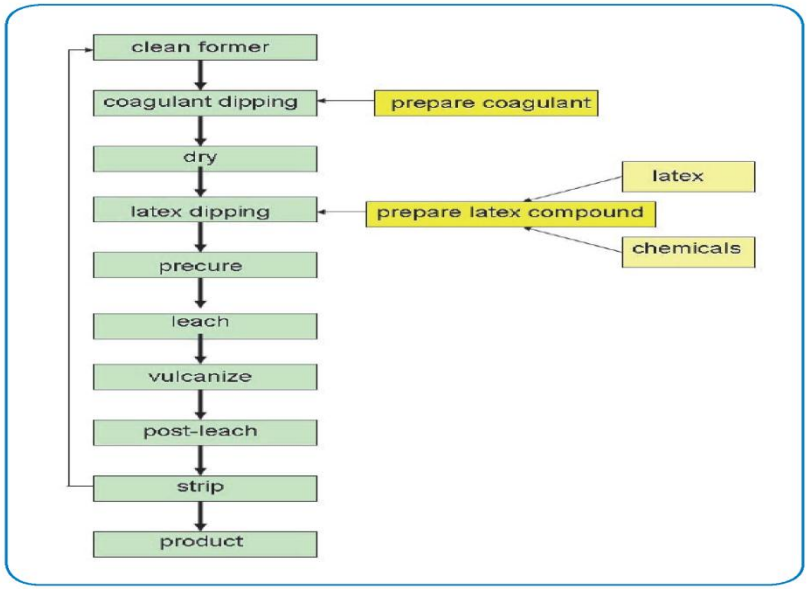
理疗带

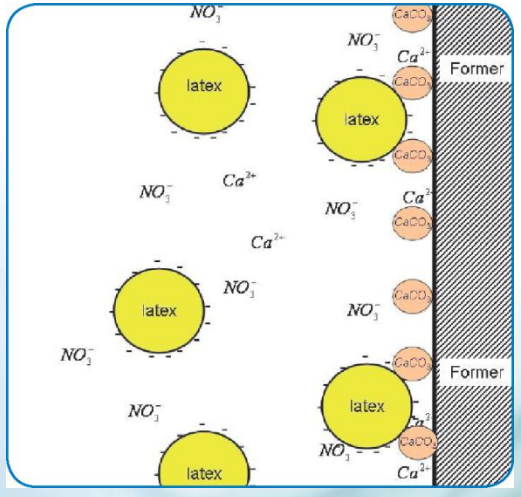
Cari*flex* IR 401 胶乳的应用

- 外科手术手套
- 安全套
- 齿科橡皮障
- 理疗带
- 橡胶板
- 气囊导管
- 冷封胶
- 自粘绷带

注意： 科腾 Cariflex IR 401 胶乳不是天然胶乳的简单替换， 因此需要重新配方。

# Cariflex™ IR 401 胶乳的凝固(剂)浸渍法




凝固浸渍法示意图。
胶乳粒子靠负电荷稳定。在硝酸根离子和钙离子作用下，胶乳的稳定性被破坏。

IR 401 凝固(剂)浸渍的基本配方

| Ingredient | Amount (phr) |
|---|---|
| IR 401 | 100 |
| ZnO | 0.64 |
| Sulfur | 0.50 |
| ZDEC | 0.50 |
| DPG | 0.50 |
| Wingstay L (antioxidant) | 2.00 |

典型物理性能

| | |
|---|---|
| 拉伸强度 | 20 MPa |
| 模量 300% | 0.87 MPa |
| 模量 500% | 1.32 MPa |
| 断裂伸长率 | 1140 % |

# 基于Cariflex™ IR 401 胶乳制备的手套的性能

外科手术医生可能对合成胶乳制备手套的保护性和舒适度有负面的评价，这跟上世纪90年代合成胶乳刚刚进入市场时产品的性能不好有关。

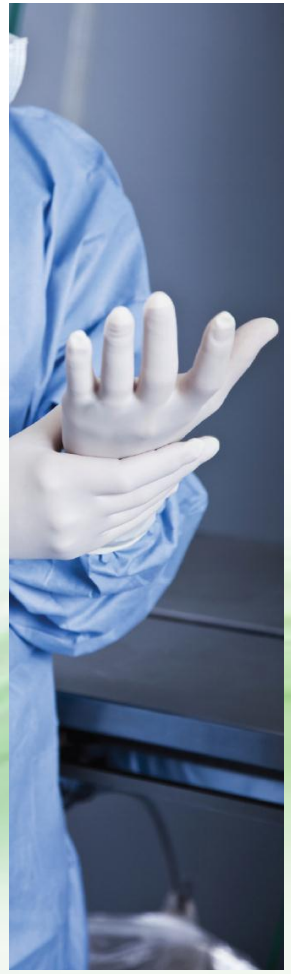
为纠正这一观点，我们在一项研究中比较了由不同厂家生产的、不同材料的手套的性能。

比较了12种不同的手套：

- 4种由天然胶乳制备：NR-A, NR-B, NR-C, NR-D
- 2种由Ziegler-Natta 异戊二烯胶乳制备：ZNIR-A, ZNIR-B
- 3种由Cariflex IR-401胶乳制备：AnIR-A, AnIR-B, AnIR-C
- 3种由氯丁胶乳制备： CRL-A, CRL-B, CRL-C

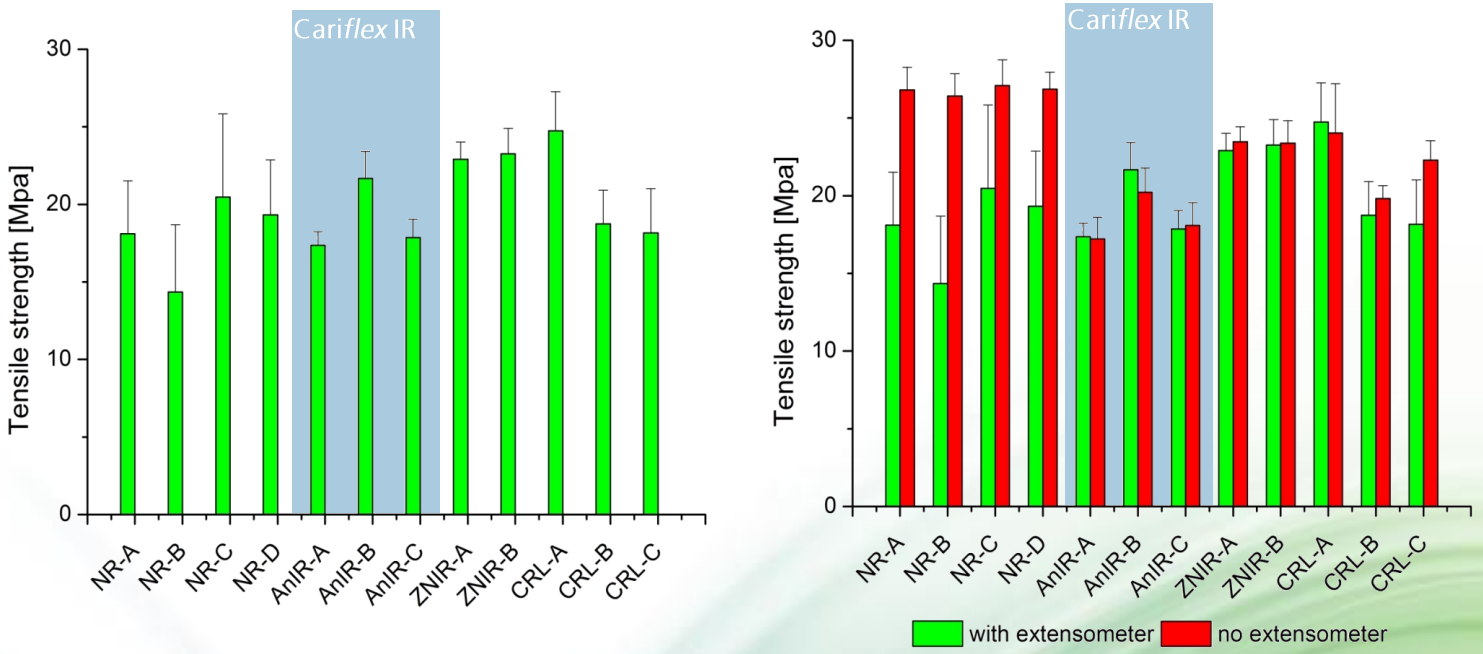
测试的力学性能有：

- 拉伸强度、断裂伸长率、模量
- 滞后性/结晶性
- 撕裂强度
- 耐刺穿强度



# 基于Cariflex™ IR 401 胶乳制备的手套的性能

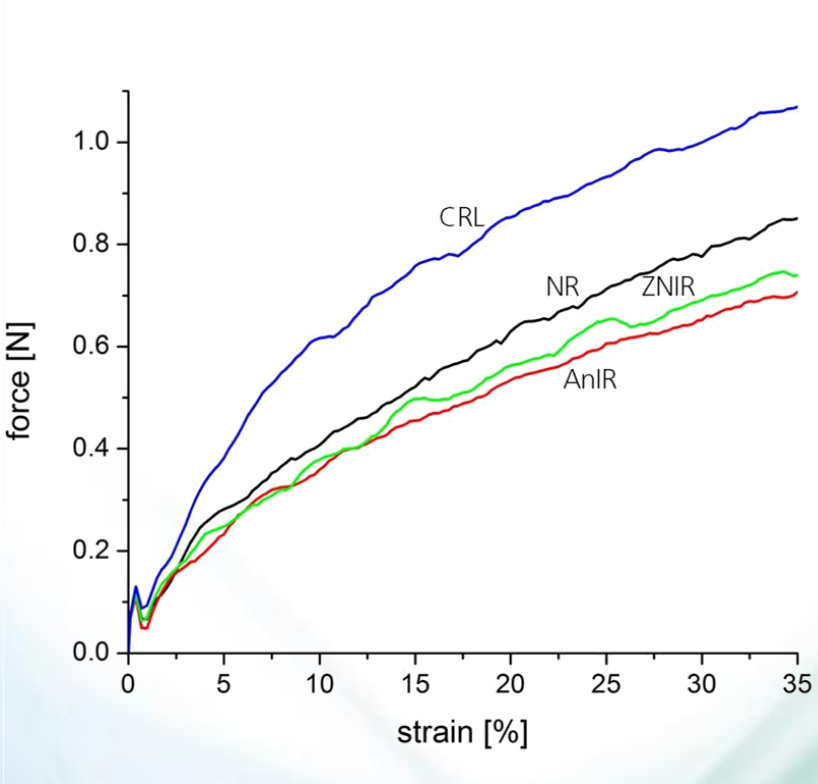
结果一： 拉伸强度

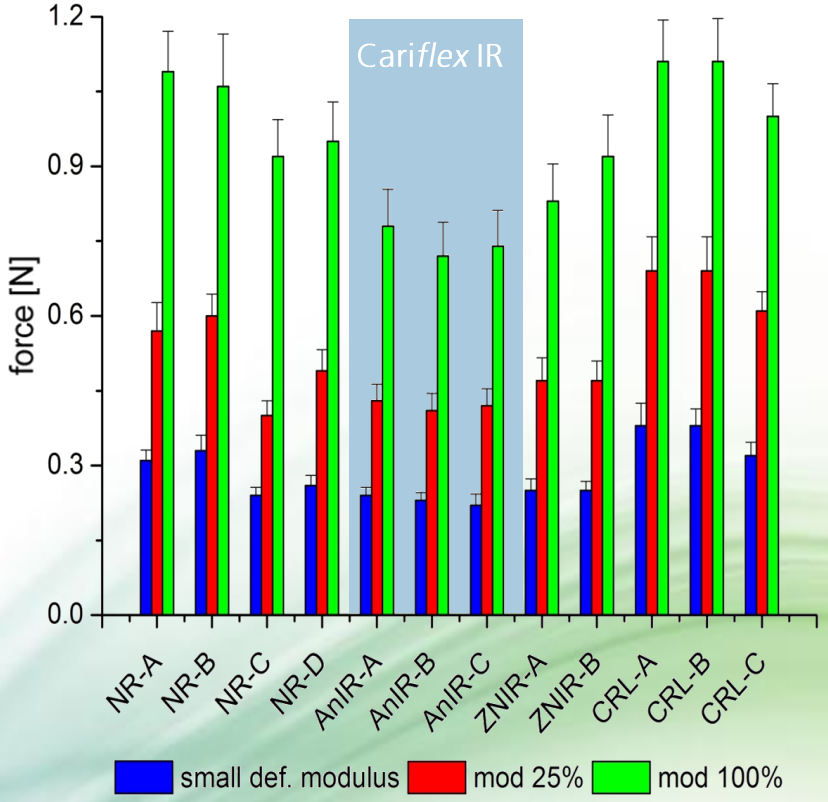



- 使用引伸计只对NR胶乳制品的拉伸强度有较大的影响
- NR胶乳未使用引伸计时测试结果较高，其他样品拉伸强度基本相当

# 基于Cariflex™ IR 401 胶乳制备的手套的性能

结果二： 小形变模量

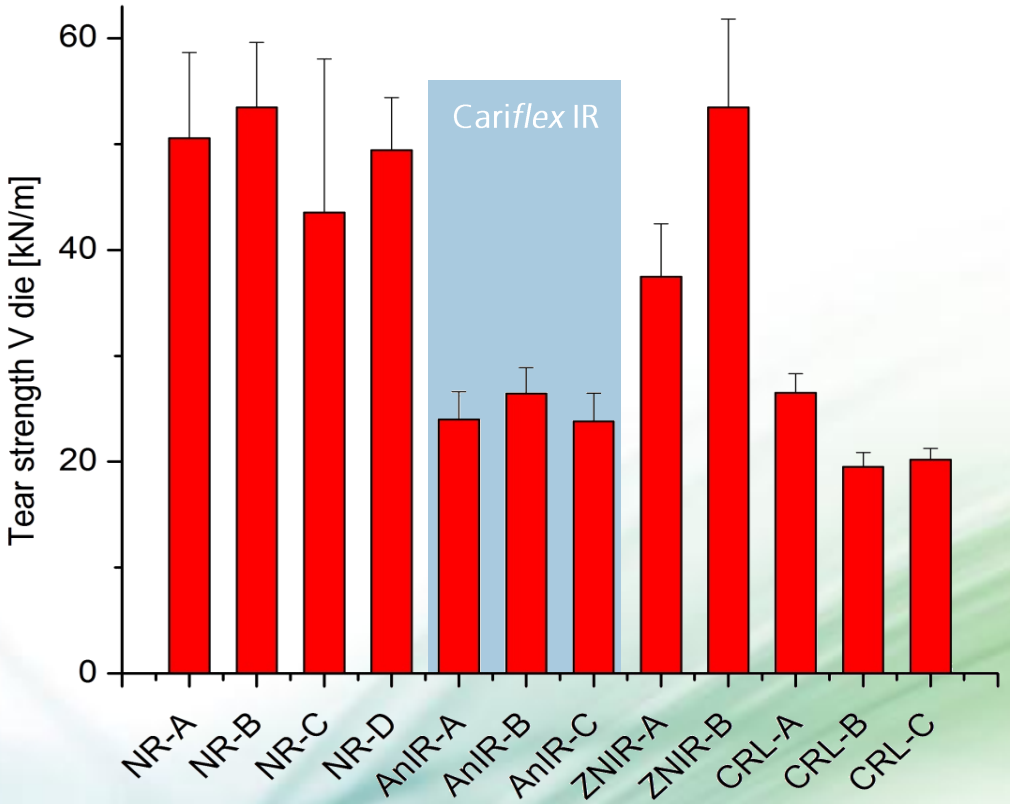



- 小拉伸形变时的模量值更好地表征“舒适度”
- Cariflex IRL 一贯地表现出比其他材料更低的“小形变模量值”！

# 基于Cariflex™ IR 401 胶乳制备的手套的性能

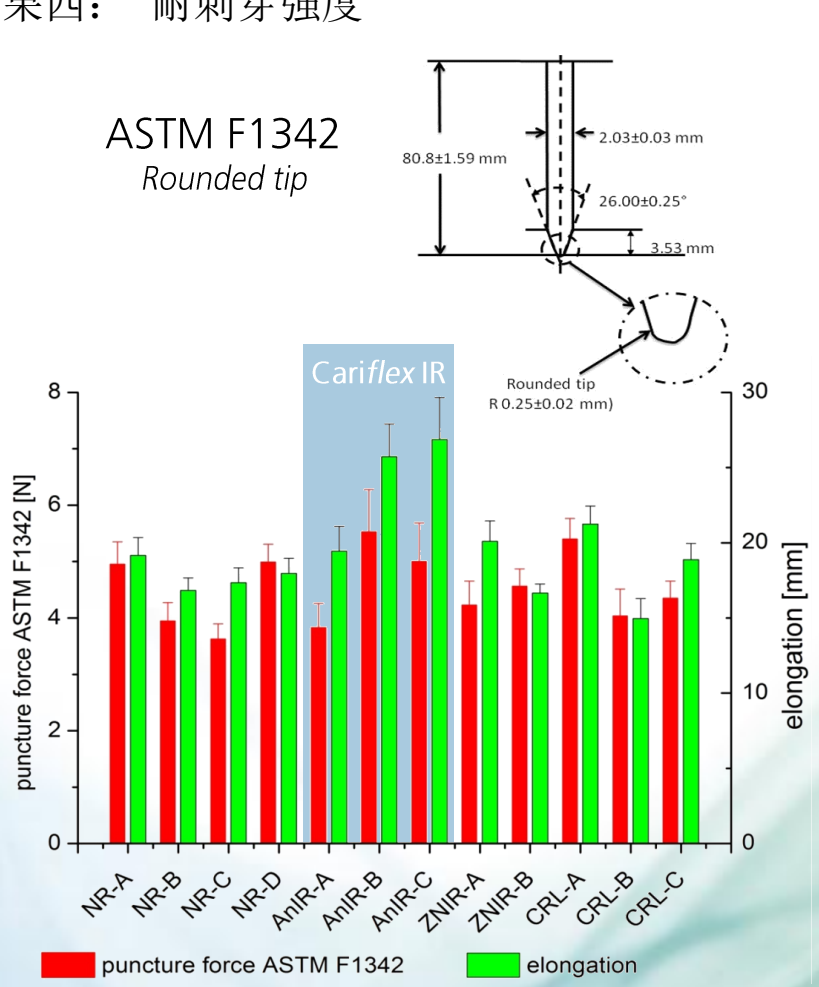
结果三： 撕裂强度

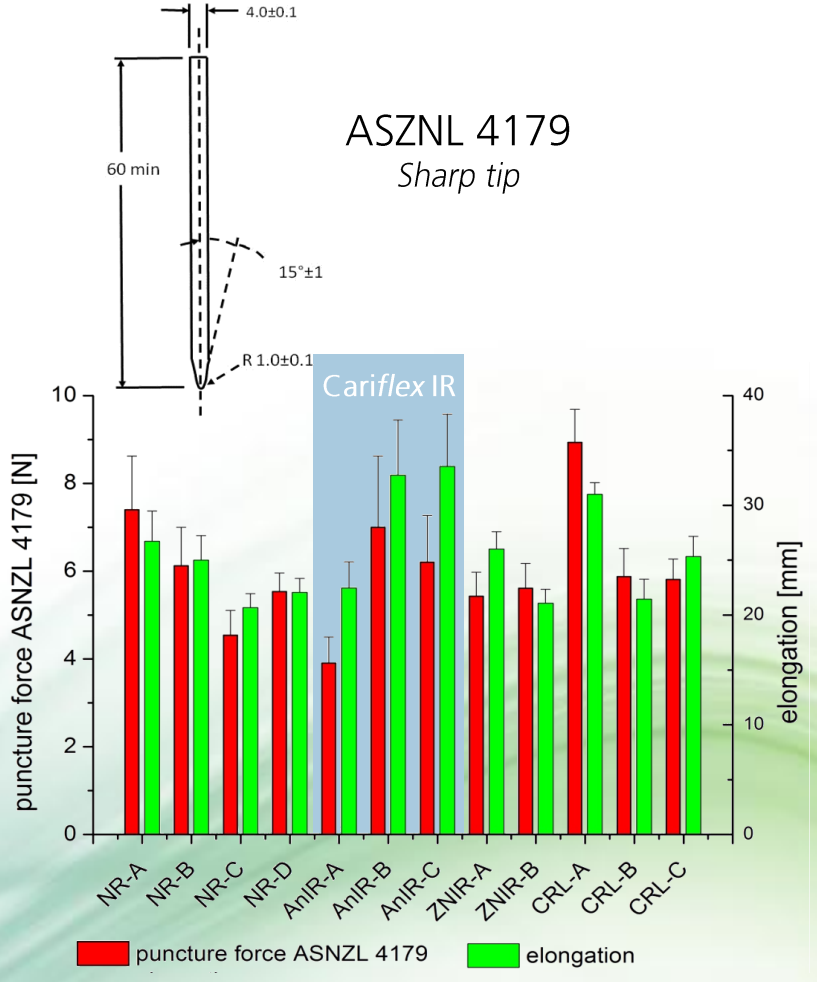



Cariflex IR 401胶乳手套的撕裂延展性低于NRL和ZN-IR，和CRL相当

# 基于Cariflex™ IR 401 胶乳制备的手套的性能

结果四： 耐刺穿强度




所测各种手套具有相当的耐刺穿强度（撕裂的引发），Cari*flex* IR 401胶乳手套在被刺穿前都能承受更大的形变。

# 基于Cariflex™ IR 401 胶乳制备的手套的性能

**结论：**

- 考察了由4种不同橡胶胶乳制备的12种医用手套的机械性能。
- 所有12种手套都符合ASTM对医用手套的标准。然而当使用引伸计测量时，天然橡胶手套的拉升强度低于ASTM的标准，这似乎表明天然橡胶在应力状态下对扰动更为敏感。
- AnIR 和 CLR 橡胶相对于NR和ZNIR 而言更易产生撕裂的扩展，但是总的撕裂能量却与后者差不多，甚至优于后者，这可能与撕裂的引发有关。根据本研究的数据我们认为，所涉的橡胶手套能提供使用者相似的机械保护作用。
- AnIR 的小形变模量最低，NR 和ZNIR 中等，CLR最大，说明AnIR橡胶手套在使用中具有最舒服的手感。

Kraton以及Kraton标识和设计、Cariflex标识、 Cariflex、Nexar以及Giving Innovators Their Edge，包括某些时候其他对应语种的翻译是科腾高性能聚合物公司的商标，在全球范围的许多国家注册。

## 免责声明：

我们相信上述信息是真实和准确的，但我们不对从上述信息得出的任何发现、推荐或建议作担保或保证，本资料的作者或任何科腾聚合物公司实体不承担任何法律义务或责任。此外，本资料任何信息均不得被理解为使用与既有专利相冲突的任何产品的推荐。对于与本资料或信息相关的任何行为所引起的任何损失或伤害，所有科腾聚合物公司实体不承担任何责任。

©2012 科腾高性能聚合物公司。 版权所有。