



团 体 标 准

T/ CAMDI 032—2020

一次性使用注射器胶塞用
苯乙烯类热塑性弹性体（TPE-S）专用料

Styrenic thermoplastic elastomers (TPE-S) compounds for plunger seal of syringes
for single use

2020 - 02 - 01 发布

2020 - 08 - 01 实施

中国医疗器械行业协会 发布

目 次

前言	II
引言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 要求	1
4 试验方法	2
5 标志、包装、运输、贮存	5
附录 A (规范性附录) 预成型片和压塑胶片的制备	6

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由中国医疗器械行业协会医用高分子制品专业分会提出。

本标准由中国医疗器械行业协会医用高分子制品专业分会标准化技术委员会归口。

本标准主要起草单位：苏州市朗腾工贸有限公司、广东龙心医疗器械有限公司、科腾聚合物贸易（上海）有限公司、山东新华安得医疗用品有限公司、碧迪医疗器械（上海）有限公司、深圳市汇同方科技有限公司。

本标准主要起草人：鲁三胜、周树安、李志莉、田晓雷、孙小兰、孟庆明。

本标准首次发布于2020年。

引 言

由于一次性注射器橡胶活塞直接与药液接触，活塞的质量至关重要。现在医用一次性注射器活塞一般是用天然橡胶制得的，这种胶塞在使用过程中存在着安全隐患。天然橡胶是由巴西三叶橡胶树的乳状汁液所制得的产品，主要成分为顺-1,4-聚异戊二烯，还含有蛋白质、磷脂等天然安定剂，另外还含有树脂、糖分、无机盐和生物碱，一些人直接接触到天然橡胶的某些蛋白质时，身体会产生过敏症状，会导致皮肤发痒、发红、起皮疹或荨麻疹，严重的会有支气管哮喘发作，喉部水肿。亦有极少数严重患者会休克，甚至生命受到威胁。

本标准中苯乙烯类热塑性弹性体(TPE)专用料，简称为苯乙烯类弹性体，是由氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(简称：SEBS)和聚丙烯(简称：PP)共混改性制得，或者由氢化苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物(简称：SEPS)和PP共混改性制得，或者由上述SEBS/SEPS和PP共混制得。其中SEBS是由苯乙烯单体与丁二烯单体通过阴离子反应制得的SBS，再经过氢化反应制得的热塑性弹性体材料，SEPS是由苯乙烯单体与异戊二烯单体通过阴离子反应制得的SIS，再经过氢化反应制得的热塑性弹性体材料。苯乙烯段使其具有塑料性，高温下表现出塑料的流动性，氢化丁二烯段或氢化异戊二烯段使其具有橡胶性，常温下表现出橡胶的高弹性，两者具有良好的共混性能。由于其不含不饱和双键，因此具有良好的稳定性和耐老化性。SEBS/SEPS通过适宜的聚丙烯改性制得苯乙烯类热塑性弹性体(简称：TPE)。由于TPE不存在邻苯类塑化剂，材料本身安全无毒，具有良好的理化性能、生物学性能和加工性能，美国、欧盟已在医疗器械领域广泛应用。本标准中的TPE主要为胶塞的原材料粒料。

一次性使用注射器胶塞用 苯乙烯类热塑性弹性体（TPE-S）专用料

1 范围

本标准规定了一次性使用注射器胶塞用苯乙烯类热塑性弹性体(TPE-S)专用料的技术要求、试验方法、检验规则、包装、标志、贮存和运输。

本标准适用于一次性使用注射器胶塞用苯乙烯类热塑性弹性体(TPE-S)专用料(以下简称:医用TPE专用料)。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改版)适用于本文件。

GB/T 528-2009 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定

GB/T 531.1-2008 硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)

GB/T 1034-2008 塑料吸水性试验方法

GB/T 2918 塑料试样状态调节和试验的标准环境

GB/T 2941-2006 橡胶物理试验方法试样制备和调节通用程序

GB/T 3512-2001 硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验

GB/T 4498.1-2013 橡胶灰分的测定,第一部分:马弗炉法

GB/T 7759.1-2015 硫化橡胶或热塑性橡胶常温、高温及低温下的压缩永久变形的测定(GB/T7759-1996,ISO 815-1:2008 EQV)

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 9352 塑料 热塑性塑料材料试验的压塑

GB/T 14233.1-2008 医用输液、输血、注射器具检验方法 第1部分:化学分析方法

GB/T 14233.2-2005 医用输液、输血、注射器具检验方法 第1部分:生物实验方法

GB/T 16867-1997 聚苯乙烯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂中残留苯乙烯单体的测定 气相色谱法

GB/T 16886.1 医疗器械生物学评价 第1部分:风险管理过程中的评价与试验

YY/T 0243-2016 一次性使用注射器用活塞

3 要求

3.1 外观

医用TPE专用料应颜色均匀,无杂质、无黑点。

3.2 物理性能

医用TPE专用料的物理机械性能应符合表1的要求。

表1 物理性能要求

项目	指标
拉伸强度, MPa	≥8.5
300%定伸应力, MPa	≥2.1
断裂伸长率, %	≥600
硬度, 邵尔A 15S	标称值±5
压缩永久变形, 40℃/120H, %	≤35
吸水率, %	≤0.3
老化后拉伸强度变化率, %	≤±10
老化后断裂伸长率变化率, %	≤±15
耐黄变	70℃/14天无明显变化

3.3 化学性能

医用TPE专用料的化学性能要求应符合表2的要求。

表2 化学性能要求

项目	指标	
水溶出物化学性能	还原物质 (0.002mol/LKMnO4消耗量), ml/20mL	≤0.40
	酸碱度(与空白对照液pH值之差)	≤1.0
	蒸发残渣, mg/100mL	≤1.0
	重金属 (Fe, Zn, Pb, Sn, Ba, Cr, Cu) 的总含量, mg/L	≤1.0
	Cd, mg/mL	<0.1
	Li, μg/mL	≤0.1
	Ni, μg/mL	≤0.1
	Co, μg/mL	≤0.1
	紫外吸光度 (220~360nm)	≤0.05
粒料化学性能	灰分, %	≤0.2
	苯乙烯单体, mg/kg	≤0.1

3.4 生物相容性

应按4.6给出的指南对TPE专用料进行生物相容性评价。

4 试验方法

4.1 试样制备

医用TPE专用料拉伸强度、断裂伸长率以及硬度的测定试片按附录A规定制备。

4.2 试样的状态调节和试验的标准环境

4.2.1 试样的状态调节按GB/T 2918的规定进行，状态调节的温度为 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，调节时间至少 24h，但不超过48h。

4.2.2 所有试验都应在GB/T 2918规定的标准环境(23/50)下进行，且环境的温度 t 为 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为 $50\pm 10\%$ 。

4.3 外观

将样品放置在洁净透明的玻璃杯中，在自然光下目测。

4.4 物理性能

4.4.1 拉伸强度、300%定伸应力和断裂伸长率的测定按GB/T 528进行，采用哑铃状 I 型裁刀，试片按附录A规定制备。

4.4.2 硬度

硬度的测定按附录A.3.2规定制备压塑试片作为试样，按GB/T 531.1进行,试验力保持15S后读数。

4.4.3 吸水率

吸水率按GB/T 1034-2008规定进行。

4.4.4 压缩永久变形

按GB/T 7759-2015规定的方法试验，在 $40\pm 1^{\circ}\text{C}$ 压缩120小时条件下进行试验

4.4.5 拉伸强度变化率

按GB/T 3512-2014规定的方法试验，在 70°C 老化72小时条件下，按GB/T 528测试老化前后的拉伸强度变化率。

4.4.6 断裂伸长变化率

按GB/T 3512-2001规定的方法试验，在 70°C 老化72小时条件下，按GB/T 528测试老化前后的断裂伸长变化率。

4.4.7 耐黄变

70°C 老化箱中老化14天，对比老化前后颜色变化，老化后样品颜色应无明显变化。

4.4.8 灰分

按照GB/T 4498.1-2013规定的实验方法A进行。

4.5 化学性能

4.5.1 试样制备

试样需按附录A.3.3规定制备试片，试样厚度为 $0.45\text{mm}\pm 0.05\text{mm}$ 。

4.5.2 供试液制备

按4.5.1制备试样，取面积为 300cm^2 （二面相加总面积为 600cm^2 ），厚度为 $0.45\pm 0.05\text{mm}$ 的片状样

品均匀部分,用符合GB/T 6682规定的二级水冲洗干净,剪成1cm²小块,然后加入玻璃容器中,按样品总表面积(cm²)与水(mL)比为2:1的比例加入符合GB/T 6682规定的二级水300mL,以适当方法密封后,置于压力蒸汽灭菌器中,在121℃±1℃加热20min,加热结束后将样品与液体分离,冷却至室温作为检验液。取同批符合GB/T 6682规定的二级水以同法制备空白对照液。

4.5.3 还原物质

取按4.5.2制备的供试液和对照液,按GB/T 14233.1-2008中5.2进行。

4.5.4 酸碱度

取按4.5.2制备的供试液和对照液,按GB/T 14233.1-2008中5.4.1进行。

4.5.5 蒸发残渣

取按4.5.2制备的供试液和对照液,按GB/T 14233.1-2008中5.5进行。

4.5.6 重金属总含量

取按4.5.2制备的供试液,按GB/T 14233.1-2008中5.6.1进行。

4.5.7 镉

取按4.5.2制备的供试液,按GB/T 14233.1-2008中5.9.1进行。

4.5.8 紫外吸光度

取4.5.2制备的供试液,按GB/T 14233.1-2008中5.7规定在220nm~360nm波长范围内进行。

4.5.9 锂

取按4.5.2制备的供试液,按GB/T 14233.1-2008中5.9.1进行。

4.5.10 镍

取按4.5.2制备的供试液,按GB/T 14233.1-2008中5.9.1进行。

4.5.11 钴

取按4.5.2制备的供试液,按GB/T 14233.1-2008中5.9.1进行。

4.5.12 苯乙烯单体

按GB/T 16867-1997进行。

4.6 生物相容性

在新产品投产、材料和/或生产工艺有重大变化时,应按GB/T 16886.1的规定进行生物相容性评价,基本评价试验为:

- a) 热原
- b) 溶血
- c) 急性全身毒性
- d) 细胞毒性
- e) 皮内反应

f) 迟发型超敏反应

GB/T 14233.2规定的生物学试验方法应认为是GB/T 16886中规定的方法的补充。生物学评价宜基于材料预期制造器械的具体情况和所经受的灭菌过程。

5 标志、包装、运输、贮存

5.1 标志

医用TPE专用料产品的外包装袋上应有明显的标志。标明生产厂名称、商标、产品名称、型号、批号、制造日期、重量、执行标准。

5.2 包装

医用TPE专用料应密封于内包装袋内，外包装袋用牛皮纸、聚乙烯与聚丙烯塑料编织布复合袋。也可按供需双方协商的包装形式及计量包装。

5.3 运输

医用TPE专用料为非危险品。在运输和装卸过程中严禁使用铁钩等锐利工具,切忌抛掷。运输工具应保持清洁、干燥并备有厢棚或苫布。运输时不得与沙土、碎金属、煤炭及玻璃等混合装运，更不可与有毒及腐蚀性或易燃物混装，严禁在阳光下暴晒或雨淋。

5.4 贮存

医用TPE专用料应贮存在通风、干燥、清洁的仓库内。贮存时远离热源，并防止阳光直射。

附 录 A
(规范性附录)
预成型片和压塑胶片的制备

A.1 范围

本附录规定了医用TPE专用料分析检验用预成型片和压塑试片的制备方法。

A.2 预成型片的制备

A.2.1 辊炼设备

采用辊筒外径为155 mm±5 mm开放式炼胶机。

A.2.2 辊炼程序

按GB 15340取样，称取试样250g，炼胶时辊筒温度应保持在160℃±5℃。

将炼胶机档板距离调至最大，将辊距调节至最小，在炼胶温度下薄通4-5次，再将辊距调节至2.0mm左右成型出辊。

按压塑胶片要求的质量下片，放置在平整、洁净、干燥的金属板上。

A.3 压塑胶片的制备

A.3.1 模塑设备

A.3.1.1 模压机

采用GB/T 9352规定的模压机二台，分别用于模塑加热和冷却。

A.3.1.2 模具

采用GB/T 9352规定的溢流式模具，物理机械性能用模塑胶片厚度为2.0 mm±0.2 mm；化学性能和生物性能用模塑胶片厚度为0.45mm±0.05mm。

A.3.2 物理机械性能用模塑胶片操作程序

将预成型片切成模腔尺寸大小的试样，并在试样上标出预成型片批号、压延方向。试样质量应符合GB/T 9352规定。

A.3.2.1 模塑

将压板和模具的温度调节至180±3℃，当温度恒定后，将A.3.2.1切好的试样放入模具，置于下压板上。闭合压板，再立即在模腔上施加不低于3.5MPa压强，保持20min，随即冷却。

A.3.2.2 冷却

将模具迅速取出，立即置于冷却模压机上，闭合压板，在模腔上施加压强不低于3.5 MPa下冷却至脱模，脱模温度应低于40℃。

压塑胶片在测试前的调节按GB 2941规定执行。

A.3.3 化学性能和生物性能用模塑胶片操作程序

将模具模腔分别用水、酒精清洗干净晾干。

A.3.3.1 模塑

将压板和模具的温度调节至 $180\pm 3^{\circ}\text{C}$ ，当温度恒定后，将试样放入模具，置于下压板上。闭合压板，再立即在模腔上施加不低于3.5MPa压强，保持30min，随即冷却。

A.3.3.2 冷却

将模具迅速取出，立即置于冷却模压机上，闭合压板，在模腔上施加压强不低于3.5 MPa下冷却至脱模，脱模温度应低于40℃。