

聚四氟乙烯微粉在溴化丁基橡胶瓶塞中的应用

刘海洪, 刘梅玲, 范振青

(郑州市翱翔医药包装有限公司, 河南 郑州 450001)

摘要:研究聚四氟乙烯微粉在溴化丁基橡胶(BIIR)瓶塞中的应用。结果表明:采用聚四氟乙烯微粉的 BIIR 瓶塞表面光滑,脱模性良好,穿刺力显著降低,穿刺落屑现象得到改善,化学性质稳定,适用于注射用卤化丁基橡胶瓶塞和预灌封注射器用橡胶活塞的生产。

关键词:聚四氟乙烯微粉;溴化丁基橡胶;瓶塞;穿刺力

中图分类号:TQ333.6;TQ336.6 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2014)02-0105-02

聚四氟乙烯是聚乙烯中氢原子全部被氟取代形成的,由于氟原子半径小,电负性强,因此与碳结合力强,耐热、耐酸碱性和化学性质稳定。又由于氟原子覆盖了全部分子,分子间力与碳氢化合物相比较小,因此聚四氟乙烯与其他高分子材料之间的粘合力 and 摩擦力相对较小。近年来,添加聚四氟乙烯微粉提高材料表面性质、改善加工性能的应用越来越多,尤其是在橡胶改性领域,添加聚四氟乙烯微粉还能改善橡胶制品的脱模性并提高橡胶制品质量。

本工作将聚四氟乙烯微粉用于溴化丁基橡胶(BIIR)瓶塞的制备,研究其对 BIIR 胶料及橡胶瓶塞产品性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

BIIR,牌号 2211,美国埃克森美孚化工公司产品;煅烧高岭土,陕西蒲白高岭土有限公司产品;滑石粉,牌号 Mistron CB,美国 Imerys Talc 公司产品;氧化镁,牌号 P170,荷兰 Van Mannekus 公司产品;氧化锌,山东兴亚新材料股份有限公司产品;不溶性硫黄,牌号 IS80,东莞台翔化工有限公司产品;聚四氟乙烯微粉,牌号 Polymist-F5A,意大利 Solvay Solexis 公司提供,理化性质见表 1,已获美国食品药品监督管理局批准。

作者简介:刘海洪(1974—),男,河南南阳人,郑州市翱翔医药包装有限公司工程师,学士,主要从事丁基橡胶瓶塞配方设计、工艺和新材料应用研究。

表 1 聚四氟乙烯微粉理化性质

项 目	指标	检测方法
堆积密度/(g · L ⁻¹)	400	ASTM D 4894
平均粒径/μm	4.0	激光筛选
粒径大于 20 μm 颗粒质量分数	<0.02	激光筛选
密度/(Mg · m ⁻³)	2.28	ASTM D 792
第一熔点/℃	326	ASTM D 4894
比表面积/(m ² · g ⁻¹)	3	氮气吸附
熔体流动指数 ¹⁾ /(g · min ⁻¹)	2	ASTM D 1238

注:1)21 kg 装载,380 ℃。

1.2 试验配方

BIIR 100,炭黑 0.5,煅烧高岭土 60,滑石粉 20,纳米氧化锌 3,氧化镁 3,钛白粉 3,不溶性硫黄 1,聚四氟乙烯微粉 变量。

1.3 主要设备和仪器

X(S)N-3/3.2-32 型加压式密炼机和 XK-250G 型开炼机,大连诚信橡塑机械有限公司产品;P-V-100-PCD 型硫化机,中国台湾磐石石油压工业股份有限公司产品;J23-6.3 型冲切机,扬州锻压机床集团有限公司产品;UR-2010SD 型无转子硫化仪,中国台湾优肯科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

先将 BIIR 和炭黑在 XK-250G 型开炼机中混炼 3 次,缓慢分批加入煅烧高岭土、滑石粉、氧化镁、钛白粉和聚四氟乙烯微粉/纳米氧化锌混合料,最后加入硫黄,炼胶 15 次,辊筒速比保持为 1.2,开炼机温度维持在 50 ℃ 以下,出片厚度 4 mm 左右。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 185 ℃ × t₉₀。

1.5 性能测试

胶料硫化特性采用 UR-2010SD 型无转子硫化仪测定,测试条件为 185 ℃/0.4 MPa;邵尔 A 型硬度按照 DIN 53505:2000《邵尔 A 及邵尔 D 型橡胶硬度试验》测定;拉伸性能和撕裂强度按照相应 ISO 标准测定。

橡胶瓶塞成品性能按照国家药品包装容器(材料)标准 YBB 00042005《注射液用卤化丁基橡胶塞》进行检测。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

聚四氟乙烯微粉对胶料硫化特性的影响如表 2 所示。

表 2 聚四氟乙烯微粉对胶料硫化特性的影响

项 目	聚四氟乙烯微粉用量/份				
	0	3	6	9	15
t_{s2}/min	1.45	1.22	1.35	1.30	1.33
t_{90}/min	5.28	4.57	4.95	4.85	4.97
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	6.63	7.27	6.99	7.29	6.95

从表 2 可以看出,加入聚四氟乙烯微粉后,胶料的 t_{90} 缩短, M_H-M_L 增大,表明聚四氟乙烯微粉可增大 BIIR 的硫化速率和交联密度。但随着聚四氟乙烯微粉用量的增大,胶料的 t_{90} 和 M_H-M_L 并未产生规律性变化。

2.2 物理性能

聚四氟乙烯微粉对硫化胶物理性能的影响如表 3 所示。

表 3 聚四氟乙烯微粉对硫化胶物理性能的影响

项 目	聚四氟乙烯微粉用量/份				
	0	3	6	9	15
邵尔 A 型硬度/度	50	52	51	50	52
100%定伸应力/MPa	1.00	1.05	0.76	0.88	0.89
300%定伸应力/MPa	1.50	1.57	1.51	1.70	1.73
拉伸强度/MPa	7.34	7.13	7.69	7.62	7.49
拉断伸长率/%	653	701	790	707	733
拉断永久变形/%	26	27	30	29	31
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	27	26	25	27	27

从表 3 可以看出,聚四氟乙烯微粉用量对硫化胶物理性能影响不大。

2.3 工艺性能

硫化过程中,加入聚四氟乙烯微粉的胶料脱

模性能明显优于未加聚四氟乙烯微粉的胶料,并且聚四氟乙烯微粉用量越大,胶料脱模性能越好。此外,加入聚四氟乙烯微粉的 BIIR 瓶塞表面更为光滑、平整。

2.4 橡胶瓶塞成品性能

IIR 硫化胶在 J23-6.3 型冲切机上冲切,置于符合标准的纯水中煮沸 5 min,然后用纯水漂洗 3 次,得 BIIR 瓶塞成品,检测其理化性能,结果如表 4 所示。

表 4 BIIR 瓶塞成品理化性能

项 目	聚四氟乙烯微粉用量/份				
	0	3	6	9	15
穿刺落屑/粒	3	1	0	0	0
穿刺力/N	6.6	5.5	5.2	4.7	4.4
密合性	无渗漏	无渗漏	无渗漏	无渗漏	无渗漏
自密封性	无渗漏	无渗漏	无渗漏	无渗漏	无渗漏
挥发性硫化物					
质量/ μg	<25	<25	<25	<25	<25
紫外吸光度	0.011	0.015	0.013	0.015	0.012
易氧化物体积/mL	0.02	0.06	0.06	0.08	0.14
电导率/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	1.65	2.45	2.16	2.08	2.13
澄清度及色度/级	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
pH 变化值	0.10	0.05	0.13	0.03	0.07
重金属质量					
分数 $\times 10^6$	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
铍含量	符合	符合	符合	符合	符合
	标准	标准	标准	标准	标准
锌含量	符合	符合	符合	符合	符合
	标准	标准	标准	标准	标准
不挥发物质量/mg	0.2	0	0.4	0.5	0.3
灰分质量分数	0.488 8	0.491 5	0.485 4	0.478 7	0.481 1

从表 4 可以看出,添加聚四氟乙烯后,BIIR 瓶塞的化学性能未发生明显变化,说明聚四氟乙烯化学性能稳定。此外,加入聚四氟乙烯微粉的 BIIR 瓶塞的穿刺力明显小于未加聚四氟乙烯的产品,且随着聚四氟乙烯微粉用量的增大,BIIR 瓶塞穿刺力明显减小,同时穿刺落屑现象也得到明显改善。

3 结论

采用聚四氟乙烯微粉的 BIIR 瓶塞表面光滑,脱模性能良好,穿刺力显著降低,穿刺落屑现象得到改善,化学性质稳定,适用于注射用卤化丁基橡胶瓶塞和预灌封注射器用橡胶活塞的生产。