

溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物/高岭土纳米复合材料在药用丁基橡胶塞中的应用

黄环宇¹, 代高峰^{1,2*}, 刘民英², 梁明伟¹

(1. 郑州翱翔医药科技股份有限公司, 河南 开封 452483; 2. 郑州大学, 河南 郑州 450001)

摘要: 研究溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物(BIMSM)/高岭土纳米复合材料在药用丁基橡胶(IIR)胶塞中的应用。结果表明:BIMSM/高岭土纳米复合材料具有优异的气密性和耐热老化性能;用BIMSM/高岭土纳米复合材料生产的药用IIR胶塞穿刺落屑性能和气密性均显著改善,同时可减小胶塞厚度。

关键词: 溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物;高岭土;纳米复合材料;气密性;丁基橡胶;胶塞

中图分类号: TQ330.38⁺3;TQ333.6;TQ336.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)02-0089-04

丁基橡胶(IIR)胶塞由于具有较好的气密性、耐热性、耐酸碱性、化学惰性等优点^[1-2],因此很快取代了天然橡胶胶塞用于医药包装领域。目前90%以上的医药包装用胶塞是以IIR为基材生产的^[3]。但是IIR胶塞在应用方面仍存在问题,表现较为突出的是穿刺落屑问题,并因此引发医疗纠纷^[4]。为避免医疗纠纷,保证临床用药安全,改善和提高IIR胶塞穿刺落屑性能非常必要。溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物(BIMSM)被认为是迄今为止适用于医药胶塞的、最洁净的新型溴化丁基橡胶(BIIR)^[3,5]。

近年来,纳米科技方兴未艾且已渗透到各个领域,橡胶工业也不例外^[6-7]。这为应用纳米复合材料有效改善IIR胶塞的物理性能提供了一种方法。本工作采用BIMSM/高岭土纳米复合材料制备IIR胶塞,研究该复合材料的性能及其增强气密性的机理,并探讨其对IIR胶塞性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

BIMSM(牌号Exxpro3433)和BIIR(牌号EXXON BROMOBUTYL 2211),埃克森美孚公司产

品;纳米高岭土,山东枣庄三兴高新材料有限公司产品;煅烧高岭土,河南中龙高岭土有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方

组 分	配方编号		
	A	B	C
BIIR	100	0	0
BIMSM	0	100	0
BIMSM/高岭土纳米复合材料	0	0	110

注:配方其余组分及用量为煅烧高岭土 70,氧化锌 1,硬脂酸 1,钛白粉 4,硫黄 1,促进剂MBTS 1.5。

1.3 设备和仪器

YS-3-15型强力加压利拿式密炼机,无锡阳明橡胶机械有限公司产品;S(X)K-160A型开炼机,上海橡胶机械厂产品;TCY-V-22-2-S-PCD型模压成型机,东毓油压机械股份有限公司产品;UR2010-SD型无转子硫化仪,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;GT-7001-F2-PC型微电脑拉力机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;HQL-100型高温老化试验箱,北京中科环试仪器有限公司产品;Ox-Tran 2/61型氧气透过率测试仪,美国Mocon公司产品。

1.4 试样制备

BIMSM/高岭土纳米复合材料的制备:将BIMSM和纳米高岭土按用量比100/10先在密炼

作者简介: 黄环宇(1964—),男,湖北浠水人,郑州翱翔医药科技股份有限公司工程师,学士,主要从事药用胶塞与药品相容性研究及质量管理工作。

*通信联系人

机中混炼,然后再在开炼机上混炼。

胶料的制备:按照GB/T 6038—2006《橡胶试验胶料的配料、混炼和硫化设备及操作程序》进行混炼胶制备,按照配方先在密炼机中混炼,然后在开炼机上混炼,采用无转子硫化仪测定胶料的 t_{90} ,根据 t_{90} 在平板硫化机上硫化试样,硫化温度为185℃。

胶塞的制备:按照配方先在密炼机中混炼,然后在开炼机上混炼,然后预成型,在185℃下硫化,硫化时间为 t_{90} ,除边、清洗即得IIR胶塞。

1.5 性能测试

各项物理性能均按照相应国家标准测试。

胶料气密性用氧气透过率表示,在氧气透过率测试仪上按照ASTM D 3985—2005《用电量传感器测定氧气在塑料薄膜和板上透过率的试验方法》进行测试。

IIR胶塞性能按照YBB 0005—2005《注射用无菌粉末用卤化丁基橡胶塞》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 纳米复合材料增强气密性的机理

胶料气密性与填料在其中的分散程度及取向密切相关。在纳米复合材料中,具有高度取向的层状填料排列有序,直接阻止气体通过,阻隔机理如图1所示^[8]。很明显,利用纳米材料和复合技术可以降低材料的气体透过性,从而增强材料的气密性。因此可以用BIMSM/高岭土纳米复合材料提高IIR胶塞的气密性,这也为在保持IIR胶塞物理性能不变的情况下减小针刺厚度,从而改善穿刺落屑性能和终端使用性能提供了理论依据。

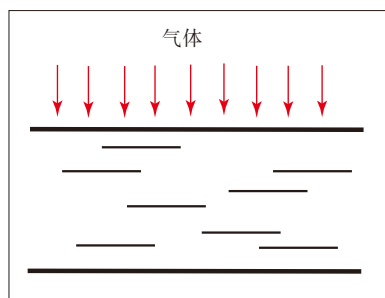


图1 大长径比和高度取向填料气体阻隔机理示意

2.2 BIMSM/高岭土纳米复合材料性能

BIIR,BIMSM和BIMSM/高岭土纳米复合材料的硫化曲线如图2所示,3种胶料的性能如表2所示。

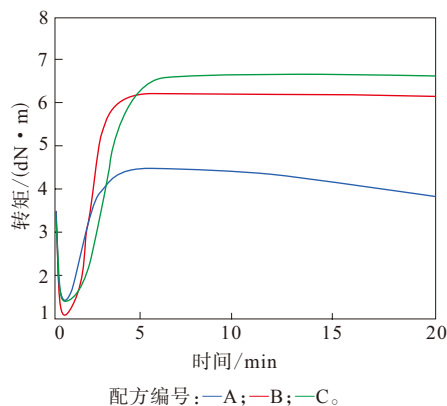


图2 BIMSR, BIMSM和BIMSM/高岭土纳米复合材料的硫化曲线 (185℃)

表2 BIMSR, BIMSM和BIMSM/高岭土纳米复合材料的性能

项 目	配方编号		
	A	B	C
硫化特性 (185℃, 摆角0.5°)			
$M_H - M_L / (dN \cdot m)$	3.6	5.8	6.9
t_{10} / min	2.0	2.7	3.3
t_{90} / min	10.3	7.2	11.9
邵尔A型硬度/度	44	52	58
300%定伸应力/MPa	2.9	4.4	5.9
拉伸强度/MPa	7.9	7.6	7.8
拉断伸长率/%	792	818	759
撕裂强度(哑铃形)/(kN·m ⁻¹)	29	37	43
氧气透过率/[cm ³ ·(m ² ·d) ⁻¹]	215	183	131

从图2可以看出,BIMSM/高岭土纳米复合材料的硫化曲线具有较好的平坦性,而BIIR胶料硫化曲线存在返原现象,说明BIMSM/高岭土纳米复合材料具有较好的稳定性。

从表2可以看出,BIMSM/高岭土纳米复合材料的定伸应力和撕裂强度最大,拉断伸长率和氧气透过率最小。这些正是具有表面效应、体积效应和比表面积效应的纳米高岭土赋予BIMSM纳米复合材料优异物理性能的具体表现,尤其是氧气透过率与BIIR和BIMSM胶料相比降幅较大,说明BIMSM/高岭土纳米复合材料能有效提高气密性。

2.3 老化对BIMSM/高岭土纳米复合材料气密性的影响

BIIR, BIMSM和BIMSM/高岭土纳米复合材料老化前后的氧气透过率如表3所示。

表3 材料老化前后的氧气透过率 $\text{cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$

项 目	配方编号		
	A	B	C
老化前	215	183	131
100℃×7 d老化后	204	174	122
125℃×3 d老化后	161	138	114

从表3可以看出,老化后,BIIR胶料的氧气透过率变化最大,BIMSM/高岭土纳米复合材料的氧气透过率变化最小,说明BIMSM/高岭土纳米复合材料的热稳定性非常好。

2.4 IIR胶塞的性能

用试验配方A,B和C生产IIR胶塞20-A,分别记为胶塞A,B和C。为了更好地说明BIMSM/高岭土纳米复合材料对IIR胶塞气密性的影响,特将胶塞C的厚度从1.8 mm减小到1.3 mm,胶塞A和B厚度仍为1.8 mm。胶塞的性能如表4所示。

表4 胶塞的性能

项 目	胶塞A	胶塞B	胶塞C	指标
穿刺落屑/粒	4	3	0	≤5(每100针)
穿刺力/N	4.6	4.2	2.8	≤10
自密封性	无渗漏	无渗漏	无渗漏	无渗漏
密合性	无渗漏	无渗漏	无渗漏	无渗漏

从表4可以看出,胶塞C在厚度减小28%时自密封性和密合性均不受影响,表明BIMSM/高岭土纳米复合材料明显增强了IIR胶塞的气密性,这与D. J. Lohse^[8]和B. Rodgers等^[9]的研究结果相吻

合。与此同时,由于厚度减小,胶塞C的穿刺落屑明显减少,穿刺力明显减小。综上所述,BIMSM/高岭土纳米复合材料明显改善了IIR胶塞的穿刺落屑等性能和终端使用性能。

3 结语

BIMSM/高岭土纳米复合材料具有优异的气密性和耐热老化性能,能改善药用IIR胶塞的穿刺落屑性能,减小穿刺力,提高终端使用性能,且胶塞厚度减小,胶料用量减小。

参考文献:

- [1] 梁星宇. 丁基橡胶应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 11-14.
- [2] Waddell W H, Tsou A T. Butyl Rubber[A]. Rodgers M B. Rubber Compounding, Chemistry and Application[C]. New York: Marcel Dekker, 2004: 141-145.
- [3] Wong W K. Impact of Elastomer Extractables in Pharmaceutical Stoppers and Seals[J]. Rubber World, 2009, 240(3): 20-29.
- [4] 曾永兰, 赖红, 周国民. 丁基橡胶塞包装药品的临床使用情况调查分析[J]. 中国药业, 2006, 15(14): 42-43.
- [5] 代高峰. 一种新型异丁烯类弹性体在医药瓶塞中的应用[J]. 特种橡胶制品, 2010, 31(4): 30-34.
- [6] Chakraborty S, Kar S, Dasgupta S, et al. Effect of Mineral Oil on Properties of SBR-Organoclay Nanocomposites[J]. Rubber World, 2010, 243(1): 35-38.
- [7] 代高峰. 纳米高岭土在药用卤化丁基橡胶瓶塞中的应用[J]. 世界橡胶工业, 2011, 38(3): 1-4.
- [8] Lohse D J. Butyl Nanocomposites with Reduced Air Permeability: Theory and Practice [J]. Rubber World, 2009, 240(6): 36-38.
- [9] Rodgers B, Jacob S, Bharat B, et al. Effect of Aging on Permeability Properties of Bromobutyl Based Innerliner Compounds[J]. Rubber World, 2010, 242(6): 22-30.

收稿日期: 2015-08-06

Application of Brominated Isobutylene-Methyl Styrene Copolymer/Kaolin Nanocomposite in Pharmaceutical Butyl Rubber Stopper

HUANG Huanyu¹, DAI Gaofeng^{1,2}, LIU Minying², LIANG Mingwei¹

(1. Zhengzhou Aoxiang Pharmaceutical Technology Co., Ltd., Dengfeng 452483, China; 2. Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The application of brominated isobutylene-methyl styrene copolymer (BIMSM)/kaolin nanocomposite in pharmaceutical butyl rubber stopper was studied. The results showed that, BIMSM/kaolin nanocomposite had excellent tightness and thermo aging resistance, the fragmentation resistance and tightness of pharmaceutical butyl rubber stopper produced by BIMSM/kaolin nanocomposite were improved

significantly, while stopper thickness could be reduced.

Key words: brominated isobutylene-methyl styrene copolymer; kaolin; nanocomposite; tightness; butyl rubber; stopper

万吨级废轮胎粉碎新装备通过鉴定

中图分类号:X783.3;TQ330.4⁺93 文献标志码:D

2015年12月23—24日,中国石油和化学工业联合会组织专家在安徽桐城对浙江菱正环保科技有限公司自主研发的万吨级H'63低噪智能废轮胎粉碎生产线及成套装备进行了科技成果鉴定。鉴定专家认为,该设备克服了传统废轮胎粉碎设备自动化程度低、效能低、噪声高及能耗高等缺点,整体技术达到国际先进水平。

万吨级H'63低噪智能废轮胎粉碎技术及装备在常温常压下工作,摒弃了传统的高温高压处理工艺,具有绿色环保、低碳节能、安全可靠、性能稳定、节省人工等特点。该装备采用负压悬浮技术与涡流差压增强收集技术,将细小纤维、粉尘与胶粉进行分离收集。废轮胎经该装备处理后,钢丝、纤维、胶粉均能被充分利用且无废弃物产生。以生产细度为40目的胶粉为例,其他同类装备处理1 t废轮胎耗电量在600 kW·h以上,而该装备耗电量仅为347.5 kW·h,生产出的胶粉金属质量分数小于 4×10^{-5} ,纤维粉尘质量分数小于 1×10^{-4} 。

浙江菱正环保科技有限公司对该装备拥有自主知识产权,并在多方面进行了创新。新设备采用液压控制装置,裁断拉丝一体机可一次完成废轮胎胎圈裁断与钢丝自动化分离;破碎机刀具母体采用高硬度钢材,并针对撕碎机刀具设计了角度可调的钩状齿形刀刃结构,其硬度和耐磨性显著提高,使用寿命延长,具有节能、安全、挂胶少的特点。该装备还配置了Internet通讯模块,便于监管,实现实时数据采集、多点安全控制以及设备远程监控。

该成套装备已在安徽微威胶件集团有限公司等相关企业推广使用,效果良好。

(摘自《中国化工报》,2015-12-28)

橡胶硫化促进剂TBBS制备方法

中图分类号:TQ330.38⁺5 文献标志码:D

由内蒙古科迈化工有限公司申请的专利(公开号 CN 104610193A,公开日期 2014-05-13)

“橡胶硫化促进剂TBBS制备方法”,提供了一种促进剂TBBS(NS)的制备方法:(1)粗品2-巯基苯并噻唑(MBT)合成。采用熔融硫黄直接投料,取消二硫化碳溶硫工序,降低了生产安全隐患。(2)粗品MBT合成促进剂NS。将熔融态粗品MBT加入到装有水的开启搅拌的氧化釜中,搅拌后降温,将水排出。氧化釜中加入叔丁胺水溶液,搅拌均匀后加入双氧水氧化合成,后期滴加次氯酸钠,使用硫酸铵与碘化钾溶液判定终点。反应结束后进行抽滤,滤饼以叔丁胺水溶液洗涤,然后以水洗至中性,干燥后得到合格的促进剂NS。该方法以粗品MBT为原料直接合成促进剂NS,使用绿色环保的双氧水作为氧化剂,省去了MBT精制过程,产生含盐废水少,对环境污染小。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种耐热油耐高温丁腈橡胶及其制备方法

中图分类号:TQ333.7;TQ336.4⁺2 文献标志码:D

由长兴金程橡胶有限公司申请的专利(公开号 CN 104610595A,公开日期 2014-05-13)

“一种耐热油耐高温丁腈橡胶及其制备方法”,涉及的丁腈橡胶(NBR)配方为:NBR 100,聚偏氟乙烯 20~40,炭黑 50~70,邻苯二甲酸二异壬酯 10~30,氧化锌 3~5,硬脂酸 1~5,橡胶助剂 1~5,过氧化二异丙苯 2~4,助交联剂(三烯丙基氰脲酸酯或三烯丙基异氰脲酸酯) 1~1.5。该NBR在高温热空气以及高温润滑油环境下的耐老化性能提高,特别是耐低温性能明显改善,能替代丙烯酸酯橡胶。

(本刊编辑部 赵 敏)