

# BIMSM 在橡胶制品中的应用

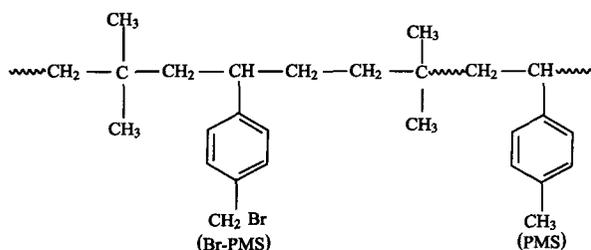
刘欣然, 李淑环

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

**摘要:**简介溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物(BIMSM)在非轮胎橡胶制品中的应用。BIMSM 不含低聚物和残留防老剂, 药物浊度很低, 可满足医用胶塞超洁净度的要求。天然橡胶与 BIMSM 并用[并用比(70~80)/(20~30)]的减震制品刚度降低, 耐热性和耐臭氧性改善, 压缩永久变形减小, 使用寿命延长。BIMSM 在散热器胶管、蒸汽胶管以及压敏黏合剂中应用效果好。

**关键词:** 溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物; 医用胶塞; 减震橡胶制品; 胶管; 压敏黏合剂

溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物(BIMSM)是美国埃克森公司继卤化丁基橡胶(XIIR)之后推出的新一代异丁烯基弹性体, 商品名为Exxpro。BIMSM 是对甲基苯乙烯(PMS)与异丁烯在低温和路易斯酸作催化剂的条件下进行阳离子共聚, 然后溴化而成。在自由基溴化过程中, 共聚物部分取代对甲基苯乙烯基团转化成可硫化和功能化的溴化对甲基苯乙烯(Br-PMS)基团<sup>[1~3]</sup>。BIMSM 的结构如下:



可以看出, BIMSM 是完全饱和的三元共聚物, 主链是异丁烯、侧链是 PMS(1~8 mol PMS/100 mol 异丁烯单体)和 Br-PMS(0.5~2.5 mol Br-PMS/100 mol 异丁烯单体)。

与 XIIR 相比, BIMSM 的气密性能、耐热性能、耐臭氧性能、动态性能、洁净性能、黏合性能及与通用二烯烃橡胶的相容性好。下面简介 BIMSM 在非轮胎橡胶制品中的应用。

## 1 医用胶塞

根据国家药监局国药管注[2000]462号文件规定, 注射用青霉素钠盐、青霉素锌盐、氨青霉素、硫链霉素等抗生素和输液制剂, 口服液生物制品, 血液制品等包装于 2004 年底一律停止使用普通天然橡胶胶塞, 全部改为丁基橡胶胶塞。目前国内外的这些药品包装均已使用 XIIR(CIIR 或 BIIR)胶塞。

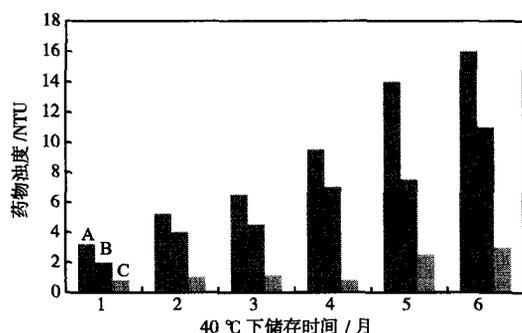
近年来, XIIR 胶塞已满足不了“超洁净度”的要求。这是因为在 XIIR 生产过程中, 会产生 C<sub>13</sub>~C<sub>21</sub> 环状低聚物和溴化低聚物, 而且还存在一些残留添加剂(例如防老剂 BHT、防老剂 1010、环氧大豆油、硬脂酸钙等), 这些低聚物和添加剂的迁移和挥发对药物浊度影响很大。为此, 开发出覆膜胶塞, 这些覆膜胶塞可满足低浊度的要求。但是, 聚四氟乙烯等覆膜材料和覆膜设备价格高, 技术难度较大。

BIMSM 是超洁净的弹性体, 不含低聚物和防老剂, 见表 1<sup>[4]</sup>。由胶塞-药物储存浊度试验可知, 在胶塞用弹性体中, BIMSM 胶塞的浊度最低, 可与覆膜胶塞媲美, 见图 1 和 2(试验药物为抗生素头孢呋辛, 胶塞长 20 mm)。因此, BIMSM 是很有发展潜力的新一代医用胶塞材料。

埃克森公司提供的 BIMSM 医用胶塞胶料参

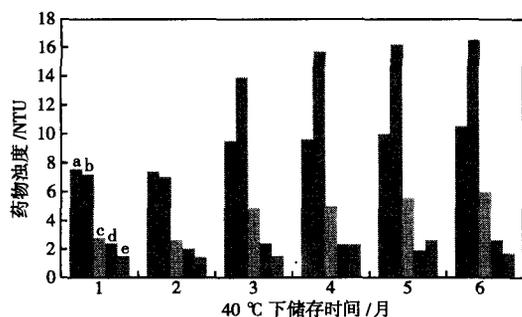
表1 BIMSM 及其医用胶塞低聚物和添加剂残余物含量

项 目	生 胶			BIMSM 胶塞
	BIMSM	CIIR	BIIR	
C <sub>13</sub> ~C <sub>21</sub> 低聚物含量/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	0	1900	2250	500
防老剂BHT含量/%	0	0.05	<0.1	0.03
防老剂1010含量/%	0	0	<0.05	<0.01
硬脂酸钙含量/%	1.3	1.2	2.0~2.5	
环氧大豆油含量/%	0	0	1.3	



A—BIIR2211; B—BIIR2211-1; C—BIMSM。

图1 BIMSM与BIIR的药物浊度比较



a—NR; b—IIR; c—BIIR; d—覆膜BIIR; e—BIMSM。

图2 BIMSM与几种弹性体的药物浊度比较

考配方<sup>[5]</sup>为: BIMSM3434, 100; 煅烧高岭陶土, 80; 钛白粉, 4; 正丁烯-异丁烯共聚物, 5; 1# 硫化剂(六亚甲基二胺氨基甲酸盐), 0.75; 合计, 189.75。该配方胶料性能见表2。

## 2 减震橡胶制品

汽车发动机橡胶悬置是典型的橡胶减震制品, 一般使用天然橡胶(NR)制造, 原因是NR有良好的动态性能、加工性能和与金属的黏合性能, 较低的成本。近年来, 汽车机舱温度不断升高, 而NR耐热性能较差, 已不能很好满足使用要求。

表2 BIMSM 医用胶塞胶料物理性能

项 目	数值
硫化仪数据(180℃)	
M <sub>L</sub> /(dN·m)	1.8
M <sub>H</sub> /(dN·m)	8.4
M <sub>L</sub> -M <sub>H</sub> /(dN·m)	6.6
t <sub>50</sub> /min	2.4
t <sub>90</sub> /min	11.0
硫化胶性能(180℃×11 min)	
邵尔A型硬度/度	46
100%定伸应力/MPa	1.8
200%定伸应力/MPa	2.6
300%定伸应力/MPa	3.2
拉伸强度/MPa	4.5
拉断伸长率/%	550

三元乙丙橡胶(EPDM)和氢化丁腈橡胶(HNBR)悬置已开发和使用的, 但是由于HNBR价格较高, EPDM与金属黏合较难, 目前全面推广较困难。

由于BIMSM具有优良的耐热性能, 与NR并用可提高胶料耐热性能的同时, 又降低动态刚度, 可以满足发动机悬置要求<sup>[6]</sup>。NR/BIMSM与NR悬置胶料性能对比见表3<sup>[7]</sup>。表中, NR/BIMSM并用胶配方为NR, 80; BIMSM, 20; 氧化锌, 2; 硬脂酸, 0.5; 炭黑N550, 35; 炭黑N774, 20; 石蜡油, 5; 促进剂CZ, 2; 硫黄, 0.5; 硫化剂Vultac5(烷基苯酚二硫化物), 1.5。NR胶料配方为NR, 100; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 2; 石蜡, 0.5; 防老剂4010NA, 2; 炭黑N550, 35; 炭黑N774, 20; 芳烃油, 5; 凡士林, 0.5; 促进剂CZ, 2; 硫黄, 3.5。可以看出, 70~80份NR与20~30份BIMSM并用, 胶料的刚度降低, 耐热性能改善, 压缩永久变

表3 BIMSM/NR与NR悬置胶料性能比较

项 目	NR/BIMSM并用比		NR
	80/20	70/30	
压缩永久变形(100℃×22h)/%	39	38	52
125℃×70h老化后			
拉断伸长率保持率/%	43.5	42.2	10.2
tanδ	0.165	0.188	0.107
Δtanδ <sup>1)</sup>	0.027	0.019	0.080
K'/(N·mm <sup>-1</sup> )	730	800	850
ΔK'/(N·mm <sup>-1</sup> )	220	210	310

注: tanδ为损耗因子, K'为动刚度。1) Δtanδ=150℃×140h老化后的tanδ-老化前的tanδ; 2) ΔK'=150℃×140h老化后的ΔK'-老化前的ΔK'。

形减小,从而使橡胶悬置的使用寿命延长。BIMSM在减震制品领域有良好的应用前景。

### 3 胶管

BIMSM具有很好的耐热性能<sup>[8]</sup>。试验<sup>[9]</sup>得出,BIMSM的耐热性能优于XIIR,与过氧化物硫化的乙丙橡胶相当,BIMSM可在汽车散热器胶管和蒸汽胶管中应用。BIMSM与BIIR散热器胶管胶料性能对比见表4<sup>[10]</sup>。表中,BIMSM胶料配方为生胶,100;氧化锌,0.5;促进剂DPTT,1;炭黑N326,30;炭黑N770,30;硅烷处理陶土,20;石蜡油,15;脂肪酸混合物,3;低相对分子质量聚乙烯,4;硬脂酸,2。除氧化锌用量为5份、促进剂DM用量为2份、促进剂TMTD用量为1份外,BIIR胶料配方其余组分同BIMSM胶料配方。可以看出,BIMSM胶料的性能优于BIIR胶料。

表4 散热器胶管胶料性能对比

项 目	BIMSM	BIIR
邵尔 A 型硬度/度	55	57
拉伸强度/MPa	12.65	10.14
拉断伸长率/%	569	780
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	39.3	40.9
压缩永久变形(150℃×70h)/%	34.5	90.8
150℃×168h热空气老化后		
邵尔 A 型硬度变化/度	+10	+12
拉伸强度保持率/%	83.6	43.7
拉断伸长率保持率/%	61.5	42.2
165℃×168h热空气老化后		
邵尔 A 型硬度变化/度	+16	+8
拉伸强度保持率/%	67.6	14.3
拉断伸长率保持率/%	50.8	32.7
103℃×336h冷却液浸泡后		
邵尔 A 型硬度变化/度	-3	-11
拉伸强度保持率/%	101.8	97.0
拉断伸长率保持率/%	91.4	82.8
质量变化率/%	+3.46	+4.96
体积变化率/%	+2.73	+4.46

注:1)冷却液为乙二醇/水(体积比50/50)溶液。

### 4 压敏黏合剂

BIMSM添加增黏树脂,并以三亚乙基四胺

(TETA)为交联剂,溶于适当溶剂(例如甲苯),制成固形物约25%的胶液,再将胶液涂覆在有机硅处理的聚酯隔离膜上制得压敏胶黏带。BIMSM压敏黏合剂配方实例1<sup>[11]</sup>:BIMSM,100;增黏树脂Regalrez 6108(美国Eastman公司产品),100;交联剂TETA,0.12。此黏合剂对难黏合的EPDM有良好的黏合性能,优于目前常用的聚丙烯酸酯(ACM)压敏黏合剂,适用于将EPDM部件固定在车辆上。BIMSM压敏黏合剂配方实例2:BIMSM,100;增黏剂Regalrez 6108,100;交联剂TETA,0.14;液体异丁烯橡胶(Vistanex LM-MS,美国Tonex公司产品),10。这2个配方的BIMSM压敏黏合剂黏合性能见表5,表中ACM压敏黏合剂为市售产品。

表5 BIMSM与ACM压敏黏合剂黏合性能对比

项 目	BIMSM配 方1黏合剂	BIMSM配 方2黏合剂	ACM 黏合剂
黏合强度(180°剥离)/(kN·m <sup>-1</sup> )			
室温			
EPDM 密实胶	2.14	1.84	0.70
EPDM 海绵	0.71	1.81	0.29
80℃			
EPDM 密实胶	0.66	0.42	0.02
EPDM 海绵	0.51		0.02
静态剪切时间(90℃)/min		>5000	3

### 5 结语

BIMSM在分子结构上有两大特点:①分子链完全饱和;②侧链上含有活性较高、功能化的Br-PMS基团。BIMSM除具有IIR和XIIR优良的气密性和动态阻尼性能外,还表现出较好的耐热性能、耐臭氧性能和耐候性能,在减震橡胶制品、胶管等非轮胎橡胶制品中应用效果良好;而BIMSM的超洁净性能(无低残留聚物和防老剂)使其在医用胶塞领域有很大的发展前景。

### 参考文献:

- [1] Kenneth W P, Hsien C W, Chung T C, et al. Para-alkylstyrene/isooolefin copolymers and functionalized copolymers thereof [P]. USA; USP 5162445, 1992-11-10.
- [2] Robert N W, Kenneth W P, Michael F M, et al. Production of

- polyisobutylene copolymers[P]. USA; USP 6444768, 2002-09-03.
- [3] Hsien C W, Andy H T, Walter H W. Commercial isobutylene-based elastomers[A]. 中国化工学会橡胶专业委员会, 2004年国际橡胶会议论文集(A卷)[C]. 北京: 中国化工学会橡胶专业委员会, 2004.
- [4] Wai K W. Impact of elastomer extractables in pharmaceutical stoppers and seals-material supplier perspectives [J]. Rubber World, 2009, 240(4): 20
- [5] ExxonMobil Chemical Company. Model formula for a pharmaceutical closure EXXPRO specialty elastomer grade 3433 [Z]. USA; ExxonMobil Chemical Company, 2005.
- [6] 谢忠麟. 非轮胎橡胶制品用特色弹性体 I [J]. 橡胶工业, 2008, 55(5): 314.
- [7] Matthew B M, Kenneth O M. Elastomer blended approach to extend heat life of natural rubber based engine mounts[J]. Rubber World, 1998, 217(5): 41.
- [8] McElrath K O, Measmer M B. Reversion resistant Exxpro elastomer compounds [A]. 150th Meeting of the Rubber Division ACS. USA; 1996. No. 5.
- [9] Roges J E, Waddell W H. A review of isobutylene-based elastomers used in automotive applications[J]. Rubber World, 1999, 219(5): 24.
- [10] Bernard J C, Robert C K, Donard F K, *et al.* Hose composition [P]. USA; USP 5246778, 1993-09-21.
- [11] Takeda S. Pressure sensitive adhesive composition and adhesive product using the same [P]. European; WO 99/54421, 1999-10-28.

## 海外消息

### 在轮胎博览会上固铂展出系列新品

固铂轮胎公司在2012年全球轮胎博览会上展出了系列新品, 包括CS3旅行乘用车轮胎和Mastercraft Courser AXT轻卡/SUV轮胎等产品。

CS3旅行乘用车轮胎在设计时运用了StabilEdge技术, 有助于提高轮胎在干路面上的操纵稳定性。该款轮胎具有良好的转向性能和驾驶舒适性能。胎面采用5条纵向条纹结构, 有助于提高轮胎在湿滑路面上的牵引性能。与此同时, 胎面花纹的变节距设计可有效地降低轮胎噪声。胎面胶配方与胎面断面结构优化设计保证了胎面磨耗更均匀, 延长了轮胎的使用寿命。

Mastercraft Courser AXT轻卡/SUV轮胎是一款针对全天候路况下使用的高性能轮胎。这

款轮胎最大的特点是具有良好的牵引性能, 可装配在直径为15~20英寸(381~508 mm)的轮辋上面。

固铂还推出一些商用载重汽车轮胎, 如Roadmaster RM230 WB轮胎是一款适用于水泥搅拌车、自卸车和长途车辆用的公路/非公路轮胎, 目前常用的2种规格为385/65R22.5和425/65R22.5; Roadmaster RM254轮胎是一款适用于中长途车辆的驱动轮胎, 该款轮胎具有良好的耐磨性能和牵引性能以及出色的制动性能; Roadmaster RM851轮胎是一款通过美国环保署SmartWay认证的中长途和长途车辆驱动轮胎, 具有非常高的燃油效率。

尚 轮

### 倍耐力 P Zero 轮胎配套宝马 X5 和 X6

倍耐力轮胎公司将向宝马 X5 和 X6 车型提供原配轮胎——P Zero 轮胎。该轮胎规格为285/35R21(前轮)和325/30R21(后轮)。由于采用独特的花纹结构, P Zero 轮胎具有强大的驱动力和制动力, 还具有抗水漂、低噪声、耐磨等性能, 同时在湿滑路面上的排水性能和抓着性能大幅提高, 超高速行驶时操控性能稳定。

P Zero 系列轮胎已成为高端轮胎市场的主导产品, 更奠定了倍耐力在世界同行中的领军地位。舒适、动力强劲、安全可信的特点使 P Zero 系列轮胎成为法拉利、兰博基尼、奥迪、阿斯顿-马丁、玛莎拉蒂、宾利、捷豹、梅赛德斯、阿尔法-罗密欧、宝马、保时捷等多款顶尖车型的原配轮胎。

罗永浩