

填料对药用聚异戊二烯橡胶胶料及制品性能影响的研究

刘海洪, 蒋峰, 王瑞红

(郑州翱翔医药科技股份有限公司, 河南 郑州 450001)

摘要: 研究填料种类对不同硫化体系药用聚异戊二烯橡胶(IR)胶料及制品性能的影响。结果表明: 在过氧化物硫化体系胶料中, 填料的酸碱性对胶料的硫化特性有明显影响, 使用碱性填料滑石粉Mistron CB、碱性白炭黑MG和改性煅烧高岭土Burgess 2211的胶料交联密度明显高于使用酸性填料煅烧高岭土的胶料; 在硫黄硫化体系胶料中, 使用碱性填料改性滑石粉Mistron CB和改性煅烧高岭土Burgess 2211的胶料交联度与使用酸性填料煅烧高岭土的胶料没有明显差异; 单独使用沉淀法白炭黑VN3, 胶料的变形大, 胶料没有实际应用意义; 药用IR胶料中优先采用过氧化物硫化体系, 优化并用不同酸碱性填料, 采用高温(175~185℃)硫化, 制品具有优异的抗臭氧分解性能、耐灭菌性和耐老化性能等。

关键词: 聚异戊二烯橡胶; 药用橡胶制品; 填料; 硫化体系

聚异戊二烯橡胶(IR)是由异戊二烯单体经溶液聚合而得, 简称异戊橡胶, 因其分子结构与天然橡胶相同, 俗称合成天然橡胶, 是合成橡胶中综合性能较好的胶种之一。用齐格勒型催化剂生产的IR顺式结构质量分数为0.98; 用锂型催化剂生产的IR顺式结构质量分数为0.92。IR可以用于生产输液用胶塞、真空采血器用胶塞、塑料容器密封用橡胶垫片、留置针用肝素帽橡胶垫、注射器用橡胶活塞、针头护帽等药用橡胶制品。这些药用橡胶制品通常要求耐受高压蒸汽灭菌、环氧乙烷灭菌和一定剂量的 γ 射线灭菌; 具有很强的抗臭氧分解性能和耐老化性能, 不容易雾化或产生斑点。

为了保证药用IR制品的质量, 其胶料选择合适的硫化体系和填料尤为关键。本工作研究填料对硫黄硫化体系和过氧化物硫化体系药用IR胶料及制品性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

药用IR307, 美国科腾聚合物公司产品; 煅烧

高岭土(1250目), 陕西蒲白高岭土有限责任公司产品; 滑石粉Mistron CB, 美国Imerys Talc公司产品; 碱性白炭黑MG, 美国NYCO公司产品; 沉淀法白炭黑VN3, 国联硅业化学股份有限公司产品; 改性煅烧高岭土Burgess 2211, 美国Burgess颜料公司产品; 硫化剂DCP, 阿科玛化学有限公司产品; 纳米氧化锌, 山东兴亚新材料有限公司产品; 不溶性硫黄IS80, 台翔化工有限公司产品; 四硫化双五亚甲基秋兰姆(促进剂TRA), 濮阳蔚林化工股份有限公司产品; 防老剂1076, 迪比喜化学有限公司产品。

1.2 配方

过氧化物硫化体系IR胶料配方见表1。硫黄硫化体系IR胶料配方见表2。

1.3 主要设备与仪器

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

表1 过氧化物硫化体系IR胶料配方

份

组分	配方编号				
	HM1	HM2	HM3	HM4	HM5
IR307	100	100	100	100	100
煅烧高岭土	60	0	0	0	0
滑石粉Mistron CB	0	60	0	0	0
碱性白炭黑MG	0	0	60	0	0
沉淀法白炭黑VN3	0	0	0	60	0
改性煅烧高岭土Burgess 2211	0	0	0	0	60
硬脂酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硫化剂DCP	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
合计	161.3	161.3	161.3	161.3	161.3

表2 硫黄硫化体系IR胶料配方

份

组分	配方编号				
	A1	A2	A3	A4	A5
IR307	100	100	100	100	100
煅烧高岭土	60	0	0	0	0
滑石粉Mistron CB	0	60	0	0	0
碱性白炭黑MG	0	0	60	0	0
沉淀法白炭黑VN3	0	0	0	60	0
改性煅烧高岭土Burgess 2211	0	0	0	0	60
硬脂酸	1	1	1	1	1
纳米氧化锌	5	5	5	5	5
不溶性硫黄IS80	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
防老剂1076	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
促进剂TRA	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
合计	170.3	170.3	170.3	170.3	170.3

化仪, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品; GT-7001-F2-PC型拉力试验机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; UV-2401型紫外分光光度计, 日本岛津公司产品。

1.4 试样制备

IR在开炼机中塑炼3次, 缓慢分批加入填料等粉料, 最后加入硫化剂和促进剂, 混炼均匀, 打三角包8次, 薄通15遍, 辊速比1.2, 辊温保持在50℃以下, 下片厚度4 mm。用平板式硫化机硫化试样, 压力21 MPa。

1.5 性能测试

胶料各项性能按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 填料的理化性能

药用IR胶料用填料要求纯度高、重金属(铅、铬、铜)含量低、惰性较强、洁净度较高, 煅烧高岭土、滑石粉、碱性白炭黑、沉淀法白炭黑等是首选品种。填料的pH值和粒径对胶料性能有明显影响, 为了使胶料综合性能达到要求, 可根据情况

将这几种填料按照不同比例并用,以获得性能平衡的胶料。填料的理化性能如表3所示。从表3可以看出,滑石粉Mistron CB、碱性白炭黑MG和改性煅烧

高岭土Burgess 2211呈碱性,普通煅烧高岭土呈酸性;碱性白炭黑MG和沉淀法白炭黑VN3由无定形二氧化硅组成,粒径比其他几种填料的粒径小得多。

表3 填料的理化性能

项目	煅烧高岭土	滑石粉Mistron CB	碱性白炭黑MG	沉淀法白炭黑VN3	改性煅烧高岭土Burgess 2211
二氧化硅含量/%	51.2	55.8~61.4	83.0	98.0	51.7
氧化铝含量/%	44.8	0.3	9.5		43.2
氧化铁含量/%	0.56	0.04			0.60
二氧化钛含量/%	0.96				2.00
氧化镁含量/%		28~31			
白度/%	86	86			90
平均粒径/nm	2820	2200	11~100	11~100	1500
挥发分含量/%	≤0.2	≤0.2	6.0	4.0~7.0	≤0.5
pH值	6.4	8.5	10.1	5.4~7.0	9.5
折射率	1.62	1.59	1.46	1.5	1.62

2.2 填料对胶料性能的影响

2.2.1 过氧化物硫化体系胶料

过氧化物硫化体系IR胶料的硫化特性和物理性能如表4所示。从表4可以看出:使用碱性填料即滑石粉Mistron CB、碱性白炭黑MG和改性煅烧高岭土Burgess 2211的HM2, HM3和HM5配方胶料的交联密度明显比使用酸性填料普通煅烧高岭土的HM1配方胶料高,其中HM3配方胶料的交联密度最高;使用碱性填料的HM2, HM3和HM5配方胶料的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均比使用酸性填料的HM1配方胶料高;滑石粉Mistron CB、碱性白炭黑MG和改性煅烧高岭土Burgess 2211虽然都是碱性填料,但是由于填料本身分子结构不同, pH值也略有差异,胶料的硫化特性和物理性能差别很大;使用沉淀法白炭黑VN3的HM4配方胶料的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度比其他几种胶料都高,但是值得注意的是,单独使用沉淀法白炭黑VN3的胶料压缩永久变形很大,胶料实际应用意义不大。在实际生产中,通常需要将不同填料并用,以取得胶料性能的平衡。

2.2.2 硫黄硫化体系胶料

硫黄硫化体系IR胶料的硫化特性和物理性能

如表5所示。从表5可以看出:使用碱性填料滑石粉Mistron CB和改性煅烧高岭土Burgess 2211的A2和A5配方胶料的交联密度与使用酸性填料普通煅烧高岭土的A1配方胶料差异不大,但由于填料粒径不同,使用滑石粉Mistron CB和改性煅烧高岭土Burgess 2211的A2和A5配方胶料定伸应力、拉伸强度和撕裂强度都比使用普通煅烧高岭土的胶料高;虽然使用沉淀法白炭黑VN3的A4配方胶料的300%定伸应力和撕裂强度较高,但是压缩永久变形达到81%,胶料实际应用意义不大。

在药用IR制品生产中,胶料使用过氧化物硫化体系以及上述几种常用填料,可以采用高温(175~185℃)硫化,不易出现硫化返原现象;胶料使用硫黄硫化体系以及上述几种常用填料,通常采用低温(150~160℃)硫化,如果高温硫化,容易出现硫化返原现象。

2.3 成品化学性能

用试验配方胶料制成输液用IR垫片,按照国家药品包装容器(材料)标准YBB 00232004《药用合成聚异戊二烯垫片》测定其4个关键化学指标,结果如表6和7所示。从表6和7可以看出:采用硫黄硫化体系胶料生产药用IR垫片,易因加入有

表4 过氧化物硫化体系IR胶料的性能

组分	配方编号				
	HM1	HM2	HM3	HM4	HM5
硫化仪数据 (180 °C)					
$M_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	2.22	2.68	3.90	28.71	2.56
$M_H / (\text{dN} \cdot \text{m})$	9.99	11.22	23.37	48.01	11.88
t_{10} / min	0.58	0.52	0.55	0.35	0.52
t_{90} / min	5.42	5.58	4.57	4.15	5.62
硫化胶性能 (180 °C × 1.4 t_{90})					
邵尔A型硬度/度	45	56	60	81	53
100%定伸应力/MPa	0.62	1.40	0.93	1.86	1.06
300%定伸应力/MPa	1.20	3.70	2.40	3.30	2.90
拉伸强度/MPa	4.78	6.00	9.50	14.60	8.40
拉断伸长率%	1237	680	1293	1532	736
压缩永久变形/%	9.4	16.8	11.5	25.8	4.5
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	22	37	39	54	32

表5 硫黄硫化体系IR胶料的性能

组分	配方编号				
	A1	A2	A3	A4	A5
硫化仪数据 (180 °C)					
$M_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	2.08	2.52	5.03	26.22	2.29
$M_H / (\text{dN} \cdot \text{m})$	9.34	10.06	22.91	37.92	10.71
t_{10} / min	1.12	0.78	0.52	0.33	0.92
t_{90} / min	3.40	2.43	2.72	3.68	2.68
硫化胶性能 (180 °C × 1.4 t_{90})					
邵尔A型硬度/度	46	54	53	76	51
100%定伸应力/MPa	0.12	0.98	0.70	1.79	0.72
300%定伸应力/MPa	0.15	2.70	1.35	2.66	1.86
拉伸强度/MPa	11.30	12.20	6.97	9.26	13.00
拉断伸长率%	2454	1647	1464	1588	1621
压缩永久变形/%	19.3	44.8	23.4	81.0	11.4
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	30	57	27	45	52

机促进剂造成紫外吸光度和易氧化物超标,产品澄清度较低,通常需要进行酸碱高压抽提处理工艺,以提高产品的澄清度;采用过氧化物硫化体系胶料生产药用IR垫片,胶料配方简单,产品化学性能较好。

3 结论

(1) 在过氧化物硫化体系胶料中,填料的酸

碱性对胶料的硫化特性有明显影响,使用碱性填料滑石粉Mistron CB、碱性白炭黑MG和改性煅烧高岭土Burgess 2211的胶料交联度比采用酸性填料普通煅烧高岭土的胶料明显要高。而在硫黄硫化体系胶料中,使用碱性填料滑石粉Mistron CB和改性煅烧高岭土Burgess 2211的胶料交联度与使用酸性填料煅烧高岭土的胶料没有明显差异。过氧化物体系和硫黄体系胶料单独采用沉淀法白炭黑VN3,都出

表6 过氧化物硫化体系药用IR垫片的化学性能

项目	配方编号					指标
	HM1	HM2	HM3	HM4	HM5	
紫外吸光度	0.011	0.015	0.013	0.015	0.012	≤0.30
易氧化物/mL	0.02	0.06	0.06	0.08	0.14	≤3.0
澄清度	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	≤2.0
pH值变化值	0.2	0.15	0.2	0.1	0.1	≤1.0

表7 硫黄硫化体系药用IR垫片的化学性能

项目	配方编号					指标
	A1	A2	A3	A4	A5	
紫外吸光度	1.008	1.609	1.877	2.331	0.693	≤0.30
易氧化物/mL	1.91	3.19	2.99	3.51	1.10	≤3.0
澄清度	<1.0	<2.0	<1.0	<2.0	<1.0	≤2.0
pH值变化值	0.44	0.25	0.13	0.59	0.29	≤1.0

现胶料变形太大的情况,胶料没有实际应用意义。

(2) 在药用IR制品生产中,胶料采用过氧化物硫化体系,胶料配方简单,制品化学性能优异,洁净度高;胶料采用硫黄硫化体系,需要加入氧化锌和秋兰姆类促进剂,制品易出现紫外吸光度和易

氧化物超标,需要酸碱高压抽提处理。

(3) 药用IR制品胶料可以优选过氧化物硫化体系,优化并用不同的酸碱性填料,采用高温(175~185℃)硫化,制品具有优异的抗臭氧分解性能、耐灭菌性和耐老化性能等。

Influence of Filler on the Properties of Medical IR Compounds and Products

Liu Haihong, Jiang Feng, Wang Ruihong

(Zhengzhou Aoxiang Pharmaceutical Packing Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In this study, the influence of different fillers on the properties of medical IR compounds and products was investigated. The experimental testing results showed that in peroxide cured compounds, the acidity or basicity of the filler showed significant influence on the curing characteristics. The compounds filled with alkaline filler talc Mistron CB, alkaline silica or modified calcined kaolin Burgess 2211 achieved a much higher crosslink degree than the compounds filled with acidic calcined kaolin. In sulfur cured compounds, the crosslink degree didn't show much difference among using different fillers. When the compound was filled with only precipitated silica VN3, it showed large deformation and had no practical use. The medical IR rubber products were usually cured using peroxide at high temperature (175~185 °C), with optimized filler combination to achieve excellent ozone resistance, sterilization property and anti-aging properties.

Keywords: IR; medical rubber product; filler; curing system