

煅烧高岭土在 CIIR 药用瓶塞中的应用

程先忠^{1,3}, 沈上越¹, 徐世伦², 彭轩明³, 冉松林¹, 赵 欣³

(1. 中国地质大学 材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 石家庄第一橡胶股份有限公司, 河北 石家庄 050031; 3. 宜昌地质矿产研究所, 湖北 宜昌 443003)

摘要: 研究以煤系硬质高岭土为原料制备的超细煅烧高岭土在 CIIR 药用瓶塞中的应用, 并与美国煅烧高岭土产品进行对比。结果表明, 煅烧高岭土的粒径分布均匀, 粒径不大于 $2\ \mu\text{m}$ 的粒子质量分数为 0.71, 以其填充的 CIIR 胶料的硫化特性较好; 当煅烧高岭土用量为 100 份时, CIIR 硫化胶的各项物理性能均达到 YBB 0004—2002 标准要求, 并接近或超过美国产品水平, 可以替代进口产品。

关键词: 煅烧高岭土; CIIR; 补强

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ333.6 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2004)06-0348-04

近年来, 随着医药行业的飞速发展, 新型医药品种不断出现, 药品分装工艺及设备不断更新, 对医药包装材料的要求也越来越高。药品包装是药品质量的一部分, 其中瓶塞直接与粉针剂、输液药品接触, 其质量既关系到患者的生命安全, 又是影响药品质量的关键因素之一。橡胶瓶塞与药品的相容性对药品贮存寿命的影响也很大^[1]。欧美早在 20 世纪 70 年代初就开始使用纯度高、密封性好、生物惰性大的 IIR 和卤化丁基橡胶(XIIR)生产瓶塞。药用 IIR 瓶塞既要有橡胶制品的弹性和密封性, 又要与药品有良好的相容性。药品的特性不同, 对橡胶瓶塞的要求也不同。

国内将煅烧高岭土用作补强填充剂制造 CIIR 瓶塞才刚刚起步, 目前主要用作抗生素药品的包装材料^[2~4]。煅烧高岭土具有白度高、晶形好、光泽亮、粒径小、孔隙率大、磨耗小、理化性能稳定和绝缘性好、遮盖率大等特性, 以其作为主要补强填充剂的药用橡胶瓶塞具有吸湿率小、化学稳定性和气密性好、无生理毒副作用等显著特点, 可延长药品的保质期。随着国内 NR 瓶塞的逐步淘汰, IIR 瓶塞的需求量将增大。根据国家药品包装发展规划, 到 2010 年制药行业对 IIR 瓶塞的需

求量约为 245 亿只。因此, 深入细致地研究煅烧高岭土的应用具有重大意义。本工作主要根据国内一些橡胶瓶塞制品厂的需要, 利用南方煤系硬质高岭土制备煅烧高岭土, 并研究煅烧高岭土在 CIIR 药用瓶塞中的应用。

1 实验

1.1 原材料

CIIR, 牌号 1066, 医用级, 英国埃克森公司产品; 煅烧高岭土, 1 250 目, 宜昌创微微粉公司产品; 钛白粉, 牌号 BA01-01, 一级品, 上海东泰化工厂产品; 氧化锌, 牌号 BA01-05(1 型), 优级品, 广西柳州锌品股份有限公司产品; 凡士林, 医用级, 天津双盛化工厂产品; 硬脂酸, 牌号 1801, 一级品, 印度尼西亚产品; 炭黑, 工业品, 江汉油田天然气勘探开发处产品; 2402 树脂, 襄樊红卫化工厂产品。

1.2 试验配方

CIIR 100, 钛白粉 3, 2402 树脂 1.5, 凡士林 3, 硬脂酸 1, 氧化锌 5, 炭黑 适量, 煅烧高岭土 变量。

1.3 设备与仪器

XK-160 型开炼机, TDK55-100MB 型密炼机, 孟山都硫化仪, 原子吸收分析仪, 透射电子显微镜(TEM), 白度仪, 粒度分析仪。

作者简介: 程先忠(1963-), 男, 湖北武汉人, 宜昌地质矿产研究所副研究员, 中国地质大学在读博士研究生, 主要从事非金属矿在橡塑方面的应用研究。

1.4 试样制备

在 CIIR 的混炼过程中先后加入煅烧高岭土、硫化剂和其它助剂，再经过预成型，胶料在 $(177\pm 3)^\circ\text{C}$ 下硫化，硫化时间为 $3.67\sim 4.50\text{ min}$ 。除边、清洗，即制得 CIIR 瓶塞。

1.5 性能测试

胶料的各项性能均按相应的国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

煅烧高岭土的粒径分布如表 1 所示。

项 目	粒 径/ μm						
	<0.5	$0.5\sim 1$	$1\sim 2$	$2\sim 4$	$4\sim 6$	$6\sim 8$	$8\sim 10$
质量分数							
$\times 10^2$	22.5	16.5	32.2	11.8	8.4	6.2	2.4
累积质量分							
数 $\times 10^2$	22.5	39.0	71.2	83.0	91.4	97.6	100.0

从表 1 可以看出，煅烧高岭土的粒径分布均匀，颗粒直径均在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下，中位粒径为 $1.13\text{ }\mu\text{m}$ ，比表面积为 $3.9768\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。从粒径分布来看，该产品满足工业生产要求，即颗粒粒径不大于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的质量分数不小于 0.65，最大颗粒直径不大于 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。

煅烧高岭土中各种成分的质量分数如表 2 所示。

从表 2 可以看出，煅烧高岭土试样中有害金属的含量很小，其主要成分二氧化硅和三氧化二铝的含量均符合药用橡胶填料生产企业标准的要求。

2.2 结构形态

煅烧高岭土经过 950°C 的高温处理后变为无定形晶体，但仍保持片状结构，表面羟基消失，变成多孔蓬松结构的粉体。由于水的脱去，表面的官能团和活性点从羟基变为 $\text{Si}-\text{O}$ 键和 $\text{Al}-\text{O}$ 键，而 CIIR 中由于引入了氯原子，分子间的极性增强，引力增大，这样填料与橡胶的表面极性相近，易被胶料湿润，有利于分散，可起到较好的补强作用。

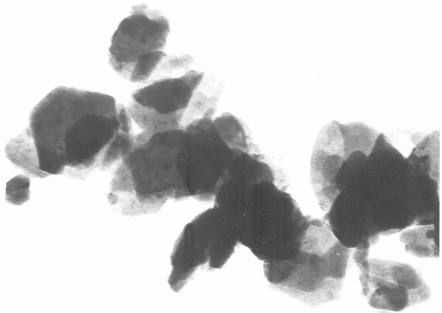
表 2 煅烧高岭土各成分的质量分数

成 分	试样	美国产品	指标 ¹⁾
二氧化硅	0.524 6	0.525 0	≤ 0.55
三氧化二铝	0.444 1	0.442 5	≥ 0.40
二氧化钛	0.008 3	0.016 7	$\leq 0.012\text{ 0}$
三氧化二铁	0.005 6	0.003 9	$\leq 0.006\text{ 0}$
氧化钙	0.001 7	0	微量
氧化镁	1.8×10^{-3}	5×10^{-5}	微量
氧化钾	2×10^{-3}	4×10^{-4}	微量
氧化钠	6.7×10^{-3}	3.2×10^{-3}	微量
铜	5×10^{-6}	1.1×10^{-6}	$\leq 5\times 10^{-5}$
铅	1.5×10^{-6}	3.4×10^{-6}	$\leq 4\times 10^{-5}$
锰	4×10^{-6}	2.4×10^{-6}	$\leq 5\times 10^{-5}$
锌	3.9×10^{-6}	4.4×10^{-6}	$\leq 5\times 10^{-5}$

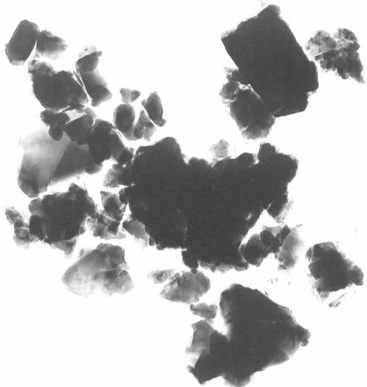
注：1)石家庄第一橡胶股份有限公司和湖北华强科技股份有限公司的企业标准。

粒径不大于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的粒子含量不同的煅烧高岭土 TEM 照片如图 1 所示。

从图 1(a)可以看出，煅烧高岭土颗粒的大小较为均匀，粒径为 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 。从图 1(b)可以看出，煅烧高岭土颗粒的大小不一致，粒径为 $0.5\sim$



(a)质量分数为 0.65(放大 6 000 倍)



(b)质量分数为 0.55(放大 4 000 倍)

图 1 粒径不大于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的粒子含量不同的煅烧高岭土 TEM 照片

5 μm 。粒径不大于 2 μm 粒子的含量越大,补强填料的比表面积越大,与 CIIR 的界面作用越大,粒径小的填料有利于改善胶料的性能^[5]。

片状煅烧高岭土由于形状系数较大,属于异轴结晶型矿物,在硫化胶拉伸时是异向排列^[6],能有效地阻止气体小分子在橡胶中的扩散。超细的煅烧高岭土粒径小,具有较好的耐气透性,外界气体分子只有沿着曲折的路径才能通过晶体层,因而提高了橡胶瓶塞的气密性。因此,煅烧高岭土是 CIIR 理想的补强填料。

2.3 硫化特性

选择粒子粒径不大于 2 μm 、质量分数为 0.55 和 0.71 的煅烧高岭土进行硫化特性试验,并与美国产品进行对比,结果如图 2 所示。

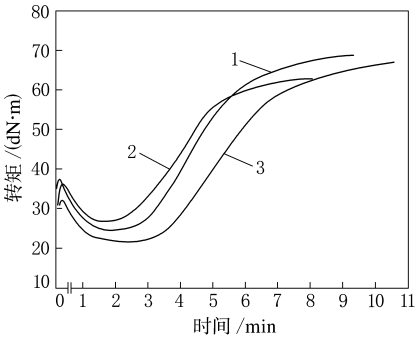


图 2 煅烧高岭土填充 CIIR 的硫化曲线(177 $^{\circ}\text{C}$)

1—美国产品(粒径 $\leq 2\ \mu\text{m}$ 、质量分数为 0.80);2—试样(粒径 $\leq 2\ \mu\text{m}$ 、质量分数为 0.71);3—煅烧高岭土(粒径 $\leq 2\ \mu\text{m}$ 、质量分数为 0.55)。

从图 2 可以看出,质量分数为 0.71 的煅烧高岭土试样填充胶的硫化曲线与美国产品填充胶相一致,转矩上升的幅度较大,随着硫化时间的延长,转矩很快达到最大值;质量分数为 0.55 的煅烧高岭土填充胶的硫化曲线较为平缓,达到最大扭矩的时间较长,硫化特性较差。因此,如果煅烧高岭土具有较窄的粒径分布及合适的粒径(不大于 2 μm)含量,就会有较大的比表面积,可在橡胶中充分分散,从而增大与橡胶分子的接触面积,保证橡胶制品在外力作用下不会因受力不均匀而导致胶塞发生针刺落屑的现象。

2.4 物理性能

2.4.1 煅烧高岭土粒径含量的影响

粒径不大于 2 μm 的粒子含量不同、但最大

粒径不大于 20 μm 的煅烧高岭土填充 CIIR 硫化胶的物理性能如表 3 所示。

表 3 粒径不大于 2 μm 的粒子含量对 CIIR 硫化胶物理性能的影响

项 目	粒子质量分数				技术
	0.55	0.65	0.71	0.85	指标 ¹⁾
邵尔 A 型硬度/度	50	52	53	54	50 $\pm$ 5
300%定伸应力/MPa	1.0	1.7	2.2	2.3	≥ 1.3
拉伸强度/MPa	4.2	5.4	7.6	7.8	≥ 4.8
拉断伸长率/%	810	850	880	890	≥ 815
压缩永久变形 ²⁾ /%	38	33	32	28	≤ 42
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	17.2	19.0	21.9	22.4	

注:1)行业标准 YBB 0004—2002;2)试验条件为 70 $^{\circ}\text{C}\times 22\ \text{h}$,压缩率为 40%。煅烧高岭土用量为 100 份。

从表 3 可以看出,随着粒径不大于 2 μm 的粒子质量分数的增大,硫化胶的各项物理性能均有所提高;当粒子质量分数为 0.55 时,硫化胶的 300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均达不到行业标准要求;当粒子质量分数不小于 0.65 时,硫化胶的各项性能均达到或超过指标要求。

由此可见,随着粒径不大于 2 μm 的粒子含量增大,对橡胶的补强性能提高;但是粒子粒径过小,会给大规模工业化生产带来困难,在实际操作中吃粉速度慢,混炼难,甚至在药用橡胶瓶塞成品中出现白色煅烧高岭土小颗粒,影响瓶塞的质量。这是由于无机填料中粒径不大于 2 μm 的粒子含量过大,粒径过小,产生了凝聚现象。因此选择适当的粒径含量,有利于保证药用橡胶瓶塞的质量。结合工业实际需要,认为煅烧高岭土粒径不大于 2 μm 的粒子质量分数为 0.70 比较合适。

2.4.2 煅烧高岭土用量的影响

不同用量煅烧高岭土对 CIIR 硫化胶物理性能的影响如表 4 所示。

从表 4 可以看出,随着煅烧高岭土用量的增大,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 变化不大,硫化胶的邵尔 A 型硬度和压缩永久变形增大,300%定伸应力和拉断伸长率减小。通过与美国产品进行对比,并参考行业标准 YBB 0004—2002(《药用氯化丁基橡胶瓶塞标准》)以及结合实际使用情况,认为煅烧高岭土的用量为 100 份较好。生产实践证明,增大胶料硬度可以有效提高瓶塞的耐磨性,减小瓶塞表面的微粒数量,提高产品的洁净度。

表 4 煅烧高岭土用量对 CIIR 硫化胶物理性能的影响

项 目	煅烧高岭土 ¹⁾ 用量/份					美国 产品 ²⁾
	90	95	100	105	110	
硫化仪数据(177℃)						
t_{10}/min	1.93	1.97	2.02	2.02	2.00	2.00
t_{90}/min	4.00	4.00	3.93	3.67	3.67	4.00
邵尔 A 型硬度/度	48	51	53	53	54	52
300%定伸应力/MPa	2.3	2.3	2.2	2.1	1.7	2.3
拉伸强度/MPa	7.8	7.7	7.6	7.5	7.5	7.3
拉断伸长率/%	930	920	880	845	840	830
压缩永久变形 ³⁾ /%	29	30	32	38	40	44

注:1)粒径 $\leq 2\text{ }\mu\text{m}$ 、质量分数为 0.71;2)粒径 $\leq 2\text{ }\mu\text{m}$ 、质量分数为 0.80,煅烧高岭土用量为 100 份;3)试验条件为 70℃ $\times$ 22 h,压缩率为 40%。

从表 4 还可以看出,试验用煅烧高岭土填充硫化胶的 300%定伸应力接近美国产品,拉伸强度、拉断伸长率、压缩永久变形等指标均优于美国产品,说明以煤系高岭土为原料制备的煅烧高岭土能够替代进口产品。

3 结论

(1)超细煅烧高岭土粒径小,具有较好的耐气透性,可提高橡胶瓶塞的气密性,因此它是 CIIR 理想的补强填料。

(2)以煤系高岭土为原料制备的煅烧高岭土的粒径分布均匀,粒径不大于 2 μm 的粒子质量分数为 0.71。填充这种高岭土的 CIIR 胶料的硫化特性较好,与美国产品水平相当。

(3)通过结合工业实际需要,煅烧高岭土粒径不大于 2 μm 的粒子质量分数为 0.70、用量为 100 份比较合适;以其填充硫化胶的各项物理性能均达到 YBB 0004—2002 标准要求,并接近或超过美国产品水平,可以替代进口产品。

参考文献:

[1] 颜 丽,刘千强. 浅谈医药包装用丁基橡胶瓶塞的优势[J]. 中国包装,2000,20(2):56-57.
[2] 李书春. 新型 TK-100 型高岭土在丁基橡胶药用瓶塞中的应用[J]. 橡胶工业,1994,41(6):361.
[3] 高志超. 抗生素橡胶塞吸湿性的改进[J]. 橡胶工业,1994,41(2):116.
[4] 程继刚,李吉生,史云集. 丁基橡胶药用瓶塞与天然橡胶药用瓶塞比较[J]. 橡胶工业,1996,43(1):38-39.
[5] 欧玉春. 刚性粒子填充聚合物的增强增韧与界面相结构[J]. 高分子材料科学与工程,1998,14(2):12-15.
[6] 刘伯元. 中国非金属矿开发与应用[M]. 北京:冶金工业出版社,2003. 97-100.

收稿日期:2003-12-14

双星研制出多功能连续自动冲切机

中图分类号:TQ330.4⁺91 文献标识码:D

近日,双星集团瀚海公司运动鞋厂成功研制出多功能胶鞋胶部件连续自动冲切机,使成型车间彻底取消了刀子和剪子。

此前,冲切胶部件使用电动冲切机,受设备自身功能的限制,只能冲切鞋包头,而且所采用的平面式冲刀需提前加热至工艺要求温度,在冲切过程中无法连续自动供热,每冲切 400 双左右的半成品后,需重新加热,频繁更换冲刀既影响生产效率,也容易带来质量隐患。为克服电动冲切机的弊端,该厂研制了气动冲切机。该机采用立体式冲刀,冲刀内侧设计了自动可调式持续加热线圈,使冲刀温度可根据工艺要求自由调整;冲切出的半成品弧度更为圆滑,提高了外观质量,半成品一次合格率提高了 10%,同时减少 7 名割梗子和包头工,节约了人工费用和购置新冲切机的费用。

(双星集团政宣处 王开良 阙世伟供稿)

双星集团瀚海公司研制成功

全能可调式大容量硫化车

中图分类号:TQ330.4⁺7;TS943.714 文献标识码:D

双星集团瀚海公司成功研制出全能可调式大容量硫化车,并取得了显著经济效益。

在将百叶硫化车挂钩改为平面放置后,由于每层间隔固定,不能随着鞋号的变化自由调节层距,硫化车最多只能放 7 层鞋,尤其是放小号鞋时,不能充分利用空间。为进一步合理利用车体空间,使硫化车效能达到最大,该公司对硫化车多次反复改进,研制成功全能可调式大容量硫化车。

该硫化车的车体空间得到了最大限度的利用,由原来可放 7 层鞋增大到 10 层,按每天产鞋 3.5 万双计算,每天可少硫化 50 车,每年可节省资金 8.5 万元,并提高生产效率 44%。该硫化车在方便操作的同时加快了鞋楦的周转,还可同时放置不同鞋号的鞋。

(青岛双星集团 张艾丽供稿)