

YBX

中国医药包装协会标准

YBX-XXXX-XXXX

药用胶塞用合成聚异戊二烯橡胶

Yaoyong Jiaosaiyong Hecheng Juyiwuerxi Xiangjiao

Polyisoprene- rubber for medical rubber stopper

(征求意见稿)

201x-xx-xx 发布

201x-xx-xx 实施

中国医药包装协会 发布

前 言

药用胶塞用合成聚异戊二烯橡胶是指用于生产加工药用胶塞、垫片等橡胶配件，以异戊二烯单体进行溶液聚合生产的顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶。

本标准对药用胶塞用合成聚异戊二烯橡胶的检验方法及性能指标进行规定。

本标准的附录为规范性附录。

本标准依据 GB/T 1.1 规则进行编写。

本标准由中国医药包装协会提出。

本标准由中国医药包装协会归口。

本标准主要起草单位：山东省药用玻璃股份有限公司。

本标准参与起草单位：青岛科技大学高性能聚合物及成型技术教育部工程研究中心、青岛伊科思新材料股份有限公司、茂名鲁华化工有限公司、湖北华强科技有限责任公司、石家庄第一橡胶股份有限公司、江苏博生医用新材料股份有限公司、江苏华兰药用新材料股份有限公司。

本标准主要起草人：郑述玲、王京菊、陈冬梅、吴国旭、崔广军。

本标准于 201x 年 xx 月 xx 日首次发布。

药用胶塞用合成聚异戊二烯橡胶

警告：使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准无意涉及因使用本标准可能出现的安全问题，使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了药用胶塞用合成聚异戊二烯橡胶的技术要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、运输和贮存的要求。

本标准适用于生产药用胶塞、垫片等橡胶配件使用的合成顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶。

2 规范性引用文件

下列文件对于本标准的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 1.1 标准化工作导则 第一部分：标准的结构和编写

GB/T 1232.1 未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分：门尼粘度的测定

GB/T 11202 橡胶中铁含量的测定 1,10-菲罗啉光度法

GB/T 7043.1 橡胶中铜含量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸锌光度法

GB/T 26125 电子电气产品 六种限用物质的测定

GB/T 24131 生橡胶 挥发分含量的测定

GB/T 4498 橡胶灰分的测定

GB/T 3516 橡胶 溶剂抽出物的测定

GB/T 7764 橡胶鉴定 红外光谱法

GB/T 528 硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定

GB/T 529 硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定（裤形、直角形和新月形试样）

ISO 2303 非充油溶液聚合型异戊二烯橡胶（IR）评价方法

3 技术要求

产品技术指标应符合表1的要求。

表1 药用胶塞用合成聚异戊二烯橡胶技术指标

项目	指标	检验方法
外观	无色、白色到淡黄色胶块，色泽均匀， 无杂质、油污	目测
生胶门尼粘度 ML (1+4) 100°C/MU	75-84	GB/T 1232.1
批次内门尼粘度偏差/MU	±4	
* 铁含量/% ≤	0.003	GB/T 11202
* 铜含量/% ≤	0.0001	GB/T 7043.1

* 铅含量/%	≤	0.0001	GB/T 26125
* 铬含量/%	≤	不得检出	GB/T 26125
挥发分/%	≤	0.7	GB/T 24131
灰分/%	≤	0.5	GB/T 4498
* 防老剂 264 含量/%	≤	1.0	附录 A
* 丙酮萃取物/%	≤	2.0	GB/T 3516
鉴别- 红外光谱图		与标准图谱基本一致	GB/T 7764
*顺式-1,4-含量/%	≥	90.0	附录 B
*物理性能	拉伸强度/MPa	≥ 21.5	附录 C 、GB/T 528
	扯断伸长率/%	≥ 428	

注 1: 表 1 中未列入的不同规格橡胶的门尼粘度标准, 以使用厂家要求及橡胶生产厂商标称值及控制范围为准。

注 2: 药用胶塞用合成聚异戊二烯橡胶应满足医药包装材料的相关要求, 不得使用 GB 9685 规定以外的抗氧剂。

4 试验方法

4.1 外观

将样品除去包装, 切成 1-3kg 小块, 在自然光线明亮处, 正视目测。

4.2 生胶门尼粘度

按 GB/T 1232.1 中规定的方法进行测定。

4.3 铁含量

按 GB/T 11202 中规定的方法进行测定。

4.4 铜含量

按 GB/T 7043.1 中规定的方法进行测定。

4.5 铅含量

4.5.1 制样方法: 称取 0.25-0.28g 样品, 精确至 0.1mg; 加入适量的浓硝酸/浓盐酸=3/1 混合酸液, 进行 190℃×10min 微波消解, 冷却至常温后, 用去离子水定容至 25mL。

4.5.2 测试方法及条件: 见 GB/T 26125。

4.6 铬含量

4.6.1 制样方法: 称取 0.25-0.28g 样品, 精确至 0.1mg; 加入适量的浓硝酸/浓盐酸=3/1 混合酸液, 进行 190℃×10min 微波消解, 冷却至常温后, 用去离子水定容至 25mL。

4.6.2 测试方法及条件: 见 GB/T 26125。

4.7 挥发分

按 GB/T 24131 中规定的 5 “烘箱法” 进行测定。

4.8 灰分

按 GB/T 4498 中规定的方法进行测定。

4.9 防老剂 264 含量

按附录 A 规定的方法进行测定。

4.10 丙酮萃取物

按 GB/T 3516 中规定的方法 B 进行测定。

4.11 鉴别-红外光谱图

按 GB/T 7764 中规定的 7.1.2 中“火焰热解”方法进行测定。

4.12 顺式-1, 4-含量

按附录 B 规定的方法进行测定。

4.13 物理性能

按附录 C 规定的方法进行测定，试验配方参照 ISO 2303。

5 检验规则

5.1 检验分类

产品检验分为全项检验和部分检验。

5.2 全项检验

有下列情况之一时，应按标准的要求，进行全项检验。

- 1) 原辅材料、工艺、设备发生重大变化时；
- 2) 新产品试制阶段；
- 3) 停产六个月以上，恢复再生产时；
- 4) 国家质量监督机构提出检验要求时；
- 5) 部分项目检验与全项检验有较大差异时；
- 6) 正常生产/使用期间，产品全项检验每半年进行一次。

5.3 部分检验

产品生产后，生产、使用企业在原料产地、添加剂、生产工艺等没有变更的情形下，可按标准对除“*”外的项目进行检验。

5.4 抽样

5.4.1 以相同原材料、相同工艺、同一时间段内连续生产的质量稳定均一的相同规格品种橡胶为一批。

5.4.2 抽样方案

按批抽样。从整批胶包中随机选取一组橡胶，其数量（胶包数）应符合表 3 的规定。

表 3 整批胶选取样品数的规定

整批橡胶的包数	选取样品的包数
<40	4
40~100	7
>100	10

5.4.3 取样方法

胶包平放在清洁的平台上，去掉其一组对角上的包装材料，用不带润滑剂的干燥、清洁的刀切取这组对角，切割方向垂直于胶包表面，切得每一份样为直三棱柱形，重量为 600g~1000g，如不立即进行测试，应将其放入容积不超过样品体积两倍的密封容器或包

装袋中备用。

5.5 判定

检验结果中若有一项指标不符合本标准要求时，则按两倍量重新采样复验。复验项目指标符合本标准要求时，判定为合格；复验结果即使有一项指标不符合本标准要求时，则判整批产品不合格。

6 标志、包装、运输和贮存

6.1 标志

包装后产品应清晰的注明产品名称、商标、生产日期、批号、净含量、生产单位名称、地址、等级、产品标准编号等。

6.2 包装

选用两层以上合适的包装材料，内包装宜采用易于剥落，或使用可溶解不会对产品造成污染的材料；外包装应坚实耐用，保证在储存、运输、搬运过程的防护。

6.3 运输

运输时应用干燥、清洁的车厢装运，盖好篷布，防止阳光照射或雨水淋湿导致橡胶发霉变质。

6.4 贮存

应将产品贮存在避光、清洁、干燥、通风良好且温度适宜的仓库中；产品应距离热源至少 1m 以上。

7 质量保证期

产品自生产日期起，质量保证期为 2 年。超过 2 年的，重新检验合格后方可继续使用。

(规范性附录)
防老剂 264 含量测定

A. 1 原理

用乙醇将样品中防老剂 264 抽提出来, 与磷钼酸在碱性条件下作用, 钼离子改变价数, 而使溶液呈现蓝色, 然后在紫外分光光度计波长 680nm 处, 用 1cm 比色皿进行比色测量。

A. 2 仪器

A. 2. 1 紫外分光光度计 (带 1cm 比色皿)。

A. 2. 2 抽出式磨口冷却器, 磨口烧瓶 (50ml)。

A. 2. 3 水浴锅。

A. 2. 4 容量瓶 (25ml, 50ml, 100ml), 移液管 (1, 5, 10ml), 棕色试剂瓶 (100ml) 等。

A. 3 试剂

除非另有说明, 在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

A. 3. 1 磷钼酸: 称取 4. 0g 磷钼酸溶于 100ml 乙醇溶液中, 滤除混浊物, 贮于棕色瓶中, 溶液为黄色, 如变成黄绿色, 应重新配制。

A. 3. 2 氨水: 配成 2. 5% 的水溶液 (1+9)。

A. 3. 3 无水乙醇。

A. 3. 4 防老剂 264: 标准品, 纯度大于 99. 5%。

A. 4 操作步骤

A. 4. 1 264 标准溶液的配制

称取 0. 3g (精确至 0. 2mg) 防老剂 264, 置于 100ml 容量瓶中, 用无水乙醇溶解并稀释至刻度。用移液管吸取此溶液 5ml, 注入 100ml 容量瓶中, 用无水乙醇稀释至刻度。此溶液含防老剂 264 为 0. 15mg/ml。

A. 4. 2 标准曲线的绘制

取 25ml 容量瓶 7 个, 分别加入标准溶液 0 ml, 0. 5ml, 1. 0ml, 2. 0ml, 3. 0ml, 4. 0 ml, 5. 0ml, 再用移液管加入 4ml 4% 磷钼酸乙醇溶液和 10ml 2. 5% 氨水, 用蒸馏水稀释到刻度, 显色 10min 后, 立刻在紫外分光光度计上用 1cm 比色皿于 680nm 处测其吸光度。以测得的吸光度 (减去空白) 为纵坐标, 其相对应的浓度为横坐标绘制标准曲线。

A. 4. 3 样品分析

将样品在实验室开炼机上制成厚约 0. 25-0. 50cm 的胶片, 取约 2. 5g 胶片剪成 1mm 以下的细条备用。准确称取样品 1. 0g (准确至 0. 1mg), 放入索氏提取器, 加入 60ml 无水乙醇, 在 100℃-130℃ 加热回流 60min (至少虹吸 6 次), 将抽提液移入 100ml 容量瓶中, 用无水乙醇稀释至刻度。然后再用移液管吸取 5ml 抽提液置于 25ml 容量瓶中, 以空白溶液为参比溶液, 按标准曲线绘制的相同步骤进行比色测定。

A. 5 结果表示

样品中防老剂 264 的含量 (h) (%) 按式 (1) 计算:

$$h = \frac{T \cdot V \cdot A}{B \cdot W} \quad (1)$$

式中：

T —— 样品溶液测得的光密度在工作曲线上查得防老剂浓度 (g/ml)；

V —— 样品抽提液的总体积 (ml)；

A —— 比色时样品稀释的总体积 (ml)；

B —— 比色时取样品抽提液的体积 (ml)；

W —— 样品重量 (g)。

注：其它非污染型防老剂如复配防老剂（防老剂 1076 与 1520 按质量比 1:1 复配）的检测方法可参考防老剂 264 的检测方法进行。

(规范性附录)
顺式-1,4-含量测定

B.1 原理

本方法利用傅里叶变换红外光谱仪来测定异戊橡胶中 1,4 构型的含量，是基于用一个已知 1,4 构型含量的钛系异戊橡胶做标准样品，采用 ATR 法来测定标准样品和待测样品的红外谱图，通过对其特征峰进行面积积分来求得待测样品中 1,4 构型的含量。

1,4 构型和 3,4 构型，其特征峰分别在 840 cm^{-1} 和 889 cm^{-1} ，以钛系异戊橡胶 SKI-3S 为标准样品，其 1,4 构型的含量为 98%。

B.2 仪器和工具

B.2.1 傅里叶变换红外光谱仪:分辨率 4 cm^{-1} ，扫描次数 32，扫描范围 $4000\text{ cm}^{-1}\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 。

B.2.2 配套 ATR 附件

B.2.3 剪刀

B.3 操作步骤

采用 ATR 法，进行完背景扫描后将样品置于附件 ATR 上进行标准样品和待测样品扫描，分别得到标准样品和待测样品的红外光谱图。

B.5 计算和结果

B.5.1 将傅里叶变换红外光谱仪测试所得的红外光谱图，在 840 cm^{-1} 和 889 cm^{-1} 波长处的特征峰分别进行面积积分，所得的数据填于表 B 中。

表 B 红外光谱仪测得的数据处理表

样品名称	峰面积		1,4 构型的含量%	3,4 构型的含量%
	1,4 构型	3,4 构型		
标准样品	A_1	A_2	Y_1	$1-Y_1$
待测样品	B_1	B_2	X_1	$1-X_1$

B.5.2 计算公式

按下式计算待测样品中顺式-1,4-的含量。

对于标准样品：

$$\frac{A_1}{A_2} \times K = \frac{Y_1}{1-Y_1}$$

其中 Y_1 为 98%，根据标准样品红外谱图的特征峰积分结果求得校正因子 K。根据大量实验，最终确定 K 值。

对于待测样品：

$$\frac{B_1}{B_2} \times K = \frac{X_1}{1-X_1}$$

根据待测样品红外谱图的特征峰积分结果求得 X_1 ，即待测样品中顺式-1,4-的含量。所得结果以%表示，保留至一位小数。

附录 C

(规范性附录)

合成聚异戊二烯橡胶物理性能的测试方法

C.1 范围

本附录规定了合成聚异戊二烯橡胶硫化胶拉伸应力应变性能所用的标准材料、标准试验配方、设备及操作方法。

C.2 原理

采用标准的混炼配方、混炼设备和混炼程序制备混炼胶试样，然后采用标准的硫化设备和硫化方法制备硫化试片，再将硫化试片制成一定的拉伸试样，在拉力试验机上进行拉伸应力应变性能测试。

C.3 仪器设备及试剂

C.3.1 电子天平：量程 1000g，精度 0.01g；

C.3.2 烘箱：最高温度 250℃，温控精度 1℃；

C.3.3 开放式炼胶机；

C.3.4 硫化设备；

C.3.5 拉力试验机；

C.4 试剂材料

C.4.1 硬脂酸

C.4.2 氧化锌：间接法

C.4.3 硫磺

C.4.4 标准参比炭黑 3#

C.4.5 硫化促进剂TBBS

该产品应为粉状，最初甲醇不溶物质量分数应小于0.3%。该促进剂应在室温下贮存于密闭容器内，并每6个月检查一次甲醇不溶物含量，若超过0.75%，则应废弃。

C.5 混炼胶试样制备

C.5.1 概述

试验胶料的配料、混炼和硫化设备及操作程序按GB/T 6038进行。

C.5.2 标准试验配方

标准试验配方见表C.1。

表 C.1 异戊橡胶混炼基本配方和混炼配方

材料名称	基本配方, phr
异戊橡胶	100.00
硬脂酸	2.00
氧化锌	5.00
硫磺	2.25
标准参比炭黑3#	35.00

TBBS	0.70
总计	144.95

C.5.3 配合剂及配料

炭黑使用前应置于125℃±3℃的烘箱中加热1h。在调节过程中，炭黑深度不超过10mm。调节好的炭黑在混炼前应贮存在一个密闭防潮容器中。

C.5.4 混炼设备

前后辊筒速比1:1.35，前后辊筒直径160mm的开放式炼胶机。

C.5.5 混炼程序

在整个混炼过程中调节开炼机辊筒表面温度始终保持70℃±5℃，在混炼期间应保持良好的堆积胶，如在规定的辊距下达不到这种效果，应对辊距稍作调整。具体混炼程序见表C.2。

表 C.2 异戊橡胶混炼程序

序号	操作	保持时间 Min	累计时间 Min
1	生胶在辊距为0.5mm的辊筒间通过两次，不包辊，然后逐渐将辊距调到1.4mm，包辊。	2	2
2	加入硬脂酸，从开炼机每边进行一次3/4割刀。	2	4
3	加入氧化锌和硫磺，从开炼机每边进行两次3/4割刀。	3	7
4	加入一半炭黑，从开炼机每边进行两次3/4割刀。	3	10
5	加入其余炭黑以及散落在盘里的炭黑，从开炼机每边进行三次3/4割刀。	5	15
6	加入促进剂TBBS，从开炼机每边进行三次3/4割刀。	3	18
7	从开炼机上取下胶料。将辊距调到0.5mm，使打卷胶料竖直通过辊筒6次。	2	20
8	将胶料制成厚约6mm的胶片，检查胶料质量，如果胶料质量与理论值之差大于2.90g或者小于-8.70g，则弃去该胶料，重新混炼。	/	/
9	将胶料制成厚约2.2mm的胶片用于制备试片。	/	/

C.6 混炼胶的环境调节

制成的混炼胶片在硫化前应按照GB/T 6038第8.1条的规定进行调节。

C.7 硫化胶试样的制备及拉伸应力应变性能的测试

C.7.1 硫化设备应符合GB/T 6038第8.2条的规定。硫化过程应符合GB/T 6038第8.3条的规定。

C.7.2 试片在135℃下硫化，硫化时间为30min。

C.7.3 硫化试片在测试前应在标准实验室温度23℃±2℃下调节16h~96h。

C.7.4 按GB/T 528规定测定硫化橡胶拉伸应力应变性能，采用哑铃型2号裁刀制备试样。

