http://pmse.scu.edu.cn

氯化丁基橡胶表面复合功能涂层的结构设计及性能调控

李 元, 田春林, 陈 蓉, 郭少云

(先进高分子材料全国重点实验室 四川大学高分子研究所 橡塑材料复合成型技术四川省工程研究中心, 四川 成都 610065)

摘要: 氯化丁基橡胶(CIIR)医用胶塞残留的低分子量组分易在极性药液中浸出并引发药物降解,带来安全隐患。在CIIR表面喷涂涂层能解决这一问题,但CIIR的高交联度和低表面极性给涂层构筑带来极大挑战。文中采用氧等离子体处理对CIIR表面进行活化改性,并在CIIR表面喷涂聚二甲基硅氧烷(PDMS)阻隔层作为解决方案。研究了不同功率和处理时间对PDMS/CIIR复合涂层性能的影响,发现在功率200 W, 10 min处理条件下,复合涂层的粘接强度达到1B等级,远高于未处理PDMS/CIIR涂层(5B等级)。另外,添加涂层后,复合材料水蒸气透过量从0.0637 g/(m^2·24 h)降至0.0321 g/(m^2·24 h)(约降低50%),氧气透过系数从42.65 cm^3/(m^2·24 h·0.1 MPa)降至35.06 cm^3/(m^2·24 h·0.1 MPa)(约降低18%),吸光度从0.026降至0.011,显示出良好的粘接和双向阻隔性能。本文为高端医药包装中CIIR基阻隔涂层的设计提供了新思路和技术支撑。

关键词: 氯化丁基橡胶;氧等离子体;聚二甲基硅氧烷;界面

中图分类号: TQ333 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)06-0051-11

氯化丁基橡胶(CIIR)具有优异的气密性和化学稳定性,广泛用作医药包装领域的弹性密封材料。然而,在高端注射剂及敏感制剂的长期贮存条件下,CIIR仍存在潜在的界面安全隐患。一方面,CIIR中残留的低分子量组分(如未完全反应的单体、增塑剂等)可能通过扩散迁移进入药液,增加可提取物和可浸出物(E&L)风险[1~6];另一方面,对于强极性药物体系(如紫杉醇制剂),其与CIIR中氯官能团之间可能发生界面化学反应,引发表面氯原子解离生成Cl^-,在一定条件下对药物分子分解起到催化或促进作用,从而影响制剂的稳定性与安全性[7~9]。为降低上述风险,在药液与CIIR之间构建一层稳定、惰性且具有优良阻隔性能的功能涂层成为优选方案。其中,聚二甲基硅氧烷(PDMS)具有良好的生物安全性、化学稳定性及阻隔性能,可作为构建CIIR表面功能阻隔涂层的潜在材料。然而,硫化后的CIIR高度交联且表面极性官能团匮乏,本征表面能低、润湿性差,PDMS涂层在其表面易出现浸润不足、界面缺陷甚至脱层等问题。通过表面改性可在CIIR表面引入极性基团或活性位点,提高表面能与润湿性,增强PDMS涂层的物理吸附与化学键合作用,从而实现更稳定的界面粘接。因此,CIIR表面改性对于PDMS涂层与CIIR的粘接很重要。

针对CIIR表面改性,Lawson等[10]用强氧化剂三氯异氰尿酸(TCICA)处理硫化后的CIIR表面,XPS未检出TCICA或其反应残留物,表明硫化后CIIR几乎不发生TCICA诱导的氯化官能化反应,硫化后CIIR的表面活化较为困难。周晏云等[11]采用未硫化CIIR溶液对CIIR表面进行涂覆,并将其与经底涂剂/胶黏剂预处理的不锈钢热压复合。结果表明,该方法可显著提升CIIR和不锈钢界面粘接强度,但该研究仅限于界面粘接,未涉及CIIR表面涂层。郭新霞等[12]等用H^+/$KMnO_4$溶液对CIIR进行化学刻蚀,引入更高表面粗糙度及含氧极性基团,并

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0095
收稿日期: 2025-12-24
通讯联系人: 陈蓉, 主要从事含氟高分子材料高性能化及功能化研究, E-mail: rongchen@scu.edu.cn

在此基础上施加粘接剂,显著提升了 CIIR 与阻燃涂层的界面粘接强度,但其界面粘接仍然通过额外添加的粘接剂实现,未涉及涂层直接与 CIIR 喷涂黏附的研究。另外,Martinez-Martinez[13]等利用化学气相沉积在不添加粘接剂的条件下在 CIIR 表面沉积数百纳米的 SiO_2 薄膜,显著提升了表面疏水性和润滑性,但无法对 CIIR 阻隔性能提升。综上所述,探索一种适用于硫化后 CIIR 表面的绿色环保表面活化方法并实现阻隔涂层的有效附着十分重要。

气体等离子体改性是一种无溶剂、低温且可在线实施的表面处理方法,可在不显著影响基体本体性能的前提下,改变材料表层数十纳米的化学组成和微观形貌[14]。研究表明,氧等离子体能在橡胶等聚合物表面引入 —OH , C═O 和 C—O 等含氧极性基团,并伴随轻微刻蚀增加表面粗糙度,从而提高表面能和有效接触面积,显著增强涂层或胶黏剂与基体的粘接强度[15]。若在不显著影响 CIIR 基体性能的条件下,实现表面含氧官能团的适度引入并同步调控微观粗糙度,则有望改善 PDMS/CIIR 的润湿与界面结合,从而提升 PDMS/CIIR 复合涂层的粘接强度及其阻隔性能,但目前针对该体系的相关研究报道仍相对较少。

因此,本文选择氧等离子体对 CIIR 胶片表面进行活化改性,系统研究了处理功率与时间对 CIIR 表面化学组成、微观形貌及润湿性的影响。在此基础上,在改性 CIIR 表面构建 PDMS 功能涂层,重点考察了表面改性对 PDMS/CIIR 界面粘接强度与复合涂层阻隔性能的影响,建立了“等离子体处理参数-CIIR 表面特性-PDMS/CIIR 界面粘接与阻隔性能”的关联。为药用 CIIR 胶塞表面构筑稳定 PDMS 功能层提供了理论依据和工艺指导。

1 实验部分

1.1 主要原料

氯化丁基橡胶:片材,厚度 5 mm,湖北恒天药业包装有限公司;聚二甲基硅氧烷:乙烯基封端,黏度为 4000 mPa·s,意大利 Zhermack 公司;无水乙醇(纯度 99.9%)、乙酸乙酯(纯度 99.5%):成都市科隆化学品有限公司。以上化学品均未二次提纯。

1.2 试验样品的制备

CIIR 胶片按需裁剪为 300 mm×300 mm,置于质量比为 1∶1 的无水乙醇和乙酸乙酯混合液烧杯中,经 100 W 超声波洗涤 30 min 后取出并烘干,烘干后的样品放入等离子体改性处理设备(自制,频率为 13.56 MHz,氧气流量为 10 mL/min,腔体工作压强为 2 Pa,腔体温度为室温)进行冷等离子体处理。分别采用不同处理功率(100 W, 200 W, 300 W)和处理时间(5 min, 10 min, 20 min)对样品进行表面处理。

1.2.1 PDMS 预聚体溶液的制备:将端乙烯基硅油(组分 A)、含活泼硅氢键硅油和铂催化剂体系共混物(组分 B)和乙酸乙酯按照质量比 5∶1∶5 混合,将其在行星式搅拌器中以 1000 r/min 的转速搅拌 10 min,得到 PDMS 预聚体溶液。

1.2.2 PDMS/CIIR 复合涂层的成型制备:采用小型喷枪将上述 PDMS 预聚体溶液喷涂于氧等离子体处理后的 CIIR 胶片上,在 120 ℃鼓风烘箱干燥 10 min,得到完全固化的 PDMS/CIIR 样品。每片 CIIR 样品所用 PDMS 预聚体溶液体积为 5 mL,保持喷涂次数、喷涂距离和固化条件一致,以保证各样品涂层厚度为 20 μm 左右,且具有较好一致性。

1.3 测试与表征

1.3.1 扫描电子显微镜表征:采用扫描电子显微镜(SEM,Nova Nano SEM 450 型,美国 FEI 公司)对不同条件氧等离子处理的样品表面微观形貌进行观察。测试前样品表面进行喷金处理,加速电压为 20 kV。

1.3.2 激光共聚焦显微镜表征:采用激光共聚焦显微镜(CLSM,LSM700 型,德国蔡司),50 倍物镜对样品表面粗糙度进行测试。

1.3.3 X 射线光电子能谱仪分析:采用 X 射线光电子能谱仪(XPS,K-Alpha 型,美国 Thermo Scientific)对各样品进行元素扫描,并对样品 O 1s 谱进行单独测试和分峰处理,以分析样品等离子体处理前后表面化学结构组成的变化。以单色化 AlKa 源(Mono AlKa)为 X 射线源,能量为 1486.6 eV,电压为 12 kV,束流为 6 mA。

1.3.4 水接触角测试:将改性前后的 CIIR 片材平整黏贴在载玻片上,使用光学接触角测定仪(DSA30 型,德国 KRUSS)对样品表面水接触角(WCA)进行

测试。测试液体为去离子水,每个样品取不同部位测试 5 次,取平均值。

1.3.5　粘接性能测试:按国标 GB/T 9286—2021,采用刃距为 1 mm 的多刃切割刀在 PDMS/CIIR 试样上划切至底材,先纵向后横向交叉切割形成十字方格,在切割区域黏贴标准胶带并用手指压实,静置 1 min 后平稳撕起胶带,观察方格脱落情况,并按国标 GB/T 9286—2021 评定涂层附着力等级。

1.3.6　阻水性能测试:采用水蒸气透过测试仪(Labthink C306H 型,济南兰光)对复合涂层的水蒸气阻隔性进行测试。测试标准参照国标 GB/T 1037—2021,测试样的直径为 35 mm,测试条件为 38 ℃,90% RH。每组样品进行 3 次试验,结果取平均值。

1.3.7　阻氧性能测试:采用氧气透过率测试仪(Labthink VAC-V2 型,济南兰光)对复合涂层的氧气阻隔性能进行测试。测试标准参照国标 GB/T 1037—2021,测试样品的直径为 50 mm,测试条件为 38 ℃,90% RH。每组样品进行 3 次测试,结果取平均值。

1.3.8　吸光度测试:将面积相同的纯 CIIR 和经过 200 W, 10 min 处理后喷涂 PDMS 的 CIIR 样品分别放入 2 个 100 mL 锥形瓶中,各加入 50 mL 去离子水,确保样品完全浸没,煮沸 5 min,冷却至室温后取出,得到 2 种供试液。同时,将去离子水作为空白对照液进行测试。采用紫外分光光度计(UV7 型,美国梅特勒托利多)对上述 2 种供试液的吸光度进行测试。测试标准参照依据《中国药典》2020 年版第四部通则 0401“紫外-可见分光光度法”,每组样品进行 3 次测试,记录谱图中最大的吸收度值,结果取平均值。

2　结果与讨论

2.1　氧等离子处理工艺对 CIIR 表面形貌的影响

选择氧等离子体处理功率为 200 W,研究处理时间对 CIIR 表面形貌的影响,结果如 Fig.1 所示。未处理 CIIR 表面较为平整,仅可见少量加工划痕。处理 5 min 后,低倍下表面观察到轻微起伏,高倍图中可见少量分散的小颗粒和细小凹凸不平区域。处理时间延长至 10 min 时,表面粗糙度进一步增加,局部出现微米级裂纹和孔洞。20 min 时,这些裂纹逐渐连结并延伸,呈现较为连续的网状开裂形貌。总体来看,随处理时间延长,CIIR 表面由平整逐渐向粗糙、多缺陷演变,说明氧等离子体对其表面形貌具有显著影响。

选择等离子体处理时间为 10 min,研究氧等离子体功率对 CIIR 表面形貌的影响,结果如 Fig.2 所示。100 W 处理后,表面出现轻微起伏和局部浅裂纹,高倍图中可见少量细小缺陷。功率升至 200 W 时,表面粗糙度进一步增加,裂纹数量和长度明显增多,并伴有局部微孔和剥落痕迹。300 W 条件下,表面完整性进一步下降,高倍图中可见较大尺寸的裂纹及局部凸起。总体来看,随等离子体功率升高,CIIR 表面由相对平整逐渐演变为粗糙、多裂纹和多

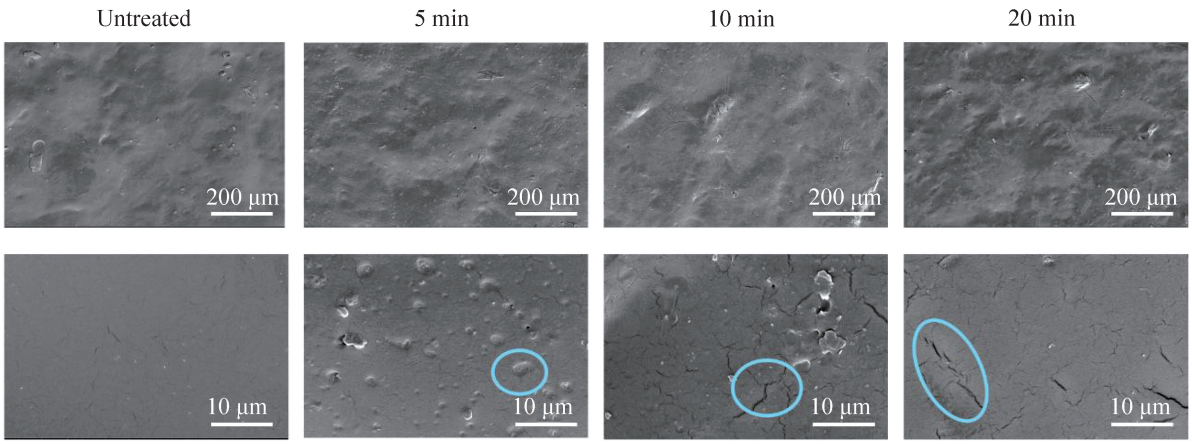


Fig. 1　SEM images of CIIR surface with different treated time at O_2 plasma treated power of 200 W

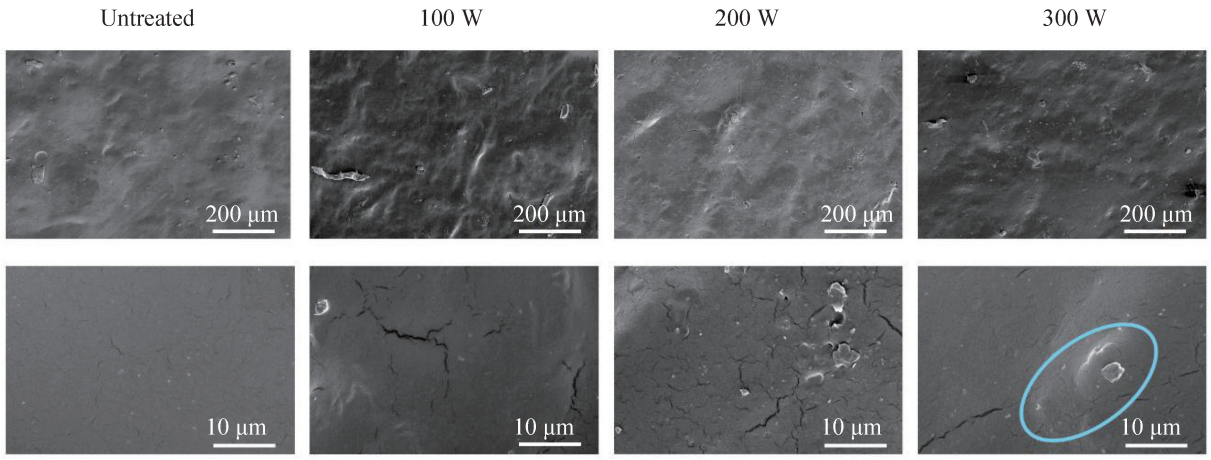


Fig. 2 SEM images of CIIR surface with different treated powers at O_2 plasma treated time of 10 min

缺陷形貌,表明时间和功率均对其表面形貌具有显著的调控作用。

为了进一步定量表征氧等离子体对 CIIR 胶片表面的刻蚀程度,采用激光共聚焦测量其表面粗糙度。Fig.3 为处理时间为 10 min 时,不同功率下 CIIR 胶片的三维形貌及粗糙度变化。可以看出,未处理样品粗糙度最小,随着处理功率由 100 W 提高至 300 W,表面粗糙度(R_a)逐渐增大,R_a 由 2.035 μm 增加至 2.808 μm。在等离子体处理功率固定为 200 W 时(Fig.4),处理时间由 5 min 延长至 20 min,表面粗糙度同样呈单调增加趋势。综合激光共聚焦和 SEM 结果可知,氧等离子体功率和处理时间的增加均会加剧 CIIR 表面的刻蚀和粗糙化,使其由相对平整逐渐演变为粗糙,并出现较多缺陷。

2.2 氧等离子处理工艺对 CIIR 表面化学结构的影响

为探究氧等离子体处理对 CIIR 表面化学组成的影响,采用 XPS 对不同处理条件下的样品进行了表征,结果如 Fig.5 和 Tab.1 所示。Fig.5(a)为不同等离子体处理功率和时间条件下 CIIR 表面的 XPS 元素谱图,可看出,处理前后 CIIR 表面主要由 C,O,Si,Mg 和 Ca 等元素构成,未引入新的元素。随处理功率和时间的增加,表面 O 元素含量整体升高,O/C 比值增大。对 O 1s 高分辨谱进行分峰拟合(Fig.5(b))可知,其主要由无机氧($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$),C—O 和 Ca—O 三部分组成。未处理样品中 C—O 组分比例最低(约 5.8%),100 W 处理 10 min 时 C—O 含量升至约 6.3%,在 200 W 处理 10 min 时

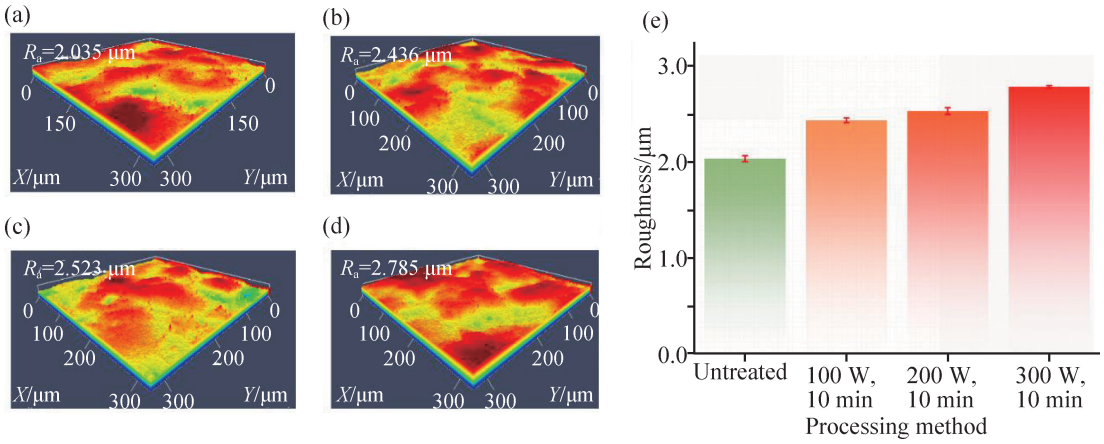


Fig. 3 Surface morphology images of CIIR treated with different treated powers at O_2 plasma treated time of 10 min ((a) untreated; (b) 100 W, 10 min; (c) 200 W, 10 min; (d) 300 W, 10 min); (e) roughness variation trends with different treated powers at O_2 plasma treated time of 10 min in a column chart

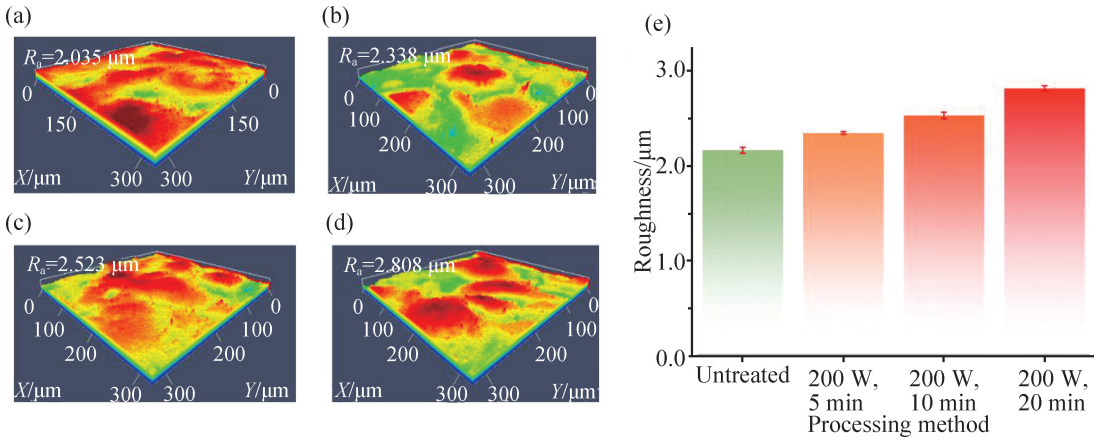


Fig. 4　Surface morphology images of CIIR treated with different treated time at O_2 plasma treated power of 200 W ((a) untreated; (b) 200 W, 5 min; (c) 200 W, 10 min; (d) 200 W, 20 min); (e) roughness variation trends with different treated time at O_2 plasma treated power of 200 W in a column chart

Tab. 1　Relative content of each element on the surface of CIIR with different plasma treatment powers and time

	C/%	O/%	Si/%	Ca/%	Mg/%
Untreated	70.7	16.6	9.4	1.7	1.6
100 W, 10 min	70.9	17.1	10.0	1.6	0.3
200 W, 5 min	65.8	19.0	14.1	0.6	0.5
200 W, 10 min	65.1	20.0	13.1	0.9	0.9
200 W, 20 min	70.8	17.7	10.5	0.7	1.0
300 W, 10 min	63.0	18.3	14.6	3.1	1.0

达到最大值(约 19.8%),20 min 时仍保持在较高水平;300 W 处理 10 min 时 C—O 含量略有下降,但仍高于空白样。与此同时,300 W 处理 10 min 样品中 Si 和 Ca 的原子分数明显增大,说明更多无机填料暴露于表面。综合 SEM、激光共聚焦和 XPS 结果可知,随着氧等离子体功率增大和处理时间延长,CIIR 表面发生刻蚀粗糙化,由相对平整逐渐演变为粗糙、多裂纹形貌。同时表面极性含氧基团(C—O,C═O)含量增加,并伴随一定程度的无机相暴露。二者共同作用,使 CIIR 表面由“平滑/低极性”逐渐向“粗糙/高极性”转变,为后续 PDMS 涂层的润湿铺展和界面粘接提供了有利条件。

2.3　不同氧等离子体处理工艺对 CIIR 表面润湿性的影响

Fig.6 展示了不同氧等离子体处理条件下 CIIR 胶片的水接触角变化。未处理样品接触角为 111.9°,表现出明显疏水性。经氧等离子体处理 5 min 后,水接触角降至 93.4°;随着处理时间延长至 10 min,水接触角进一步降至 86.0°(Fig.6(a))。但在处理 20 min 时水接触角回升至 106.2°,显示出先降后升的变化趋势。这是因为水接触角受材料表面化学组成和微观形貌共同影响[16~18],氧等离子体处理可在 CIIR 表面引入含氧极性基团,提高表面极性并促进水滴铺展,使接触角降低;同时,等离子体刻蚀会使表面粗糙化并产生裂纹、孔洞等缺陷(Fig.1),且极性基团增幅减弱,因此,接触角升高。在处理时间固定为 10 min 时,随处理功率由 100 W 提高至 200 W,水接触角由 92.6° 进一步降至 86.0°(Fig.6(b))。当功率升至 300 W 时,水接触角回升至 93.7°,同样呈现先降后升的变化趋势。这是由于处理过程中表面极性基团增多与表面刻蚀共同作用导致。在中等功率或时间下,表面含氧极性基团(如

C—O)增加更明显(Tab.1),因此接触角下降;而当功率过高或处理时间过长时,样品表面刻蚀加剧、缺陷增多(Fig.1~Fig.4),且极性基团增幅减弱,故接触角回升,因此,接触角的变化反映了等离子体处理过程中极性基团引入与表面刻蚀的竞争与平衡。总的来说,等离子体处理后样品的接触角均低于未处理样品,说明等离子体处理能够有效提升 CIIR 表面润湿性。

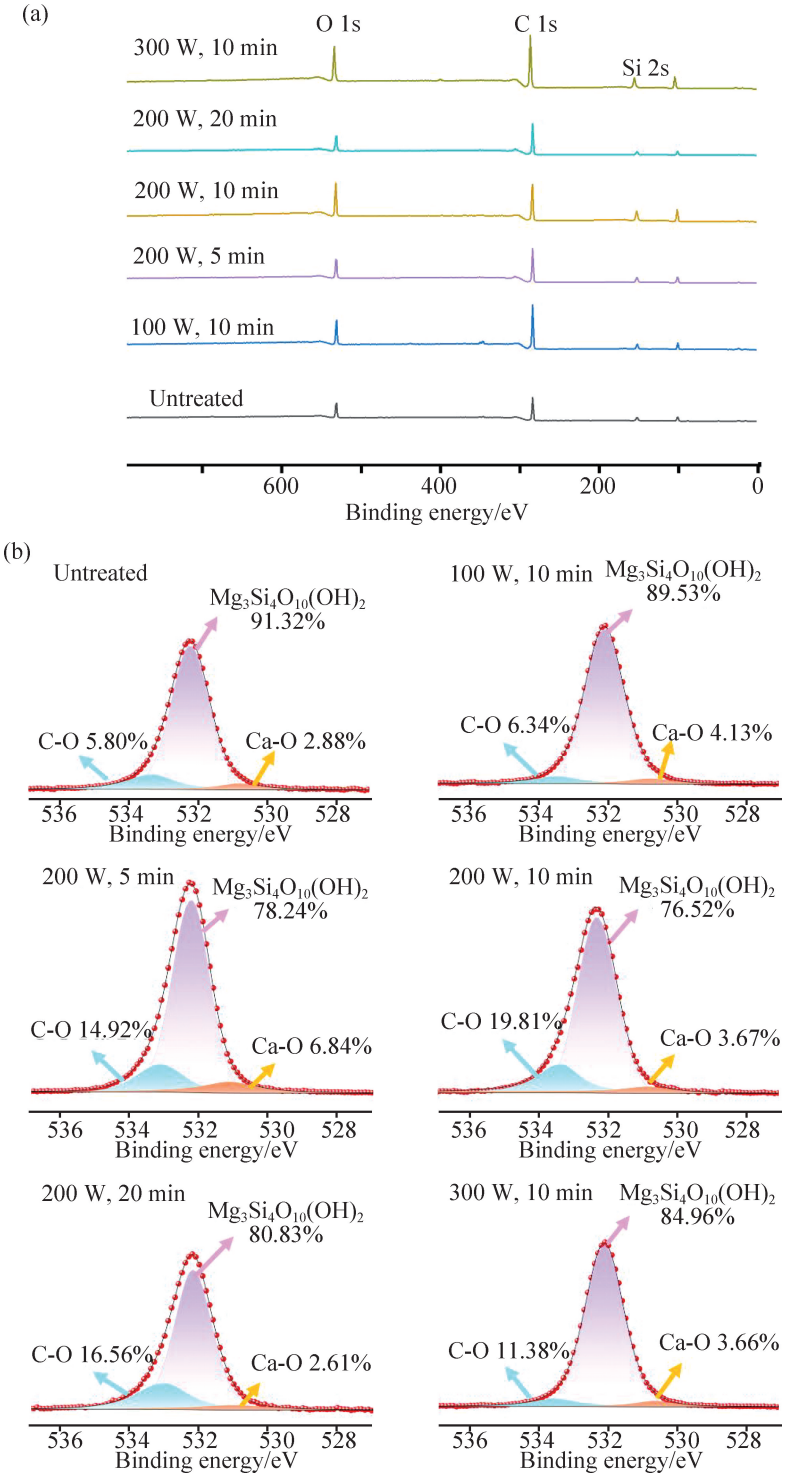


Fig. 5 (a) Total XPS spectra of the surface of CIIR with different plasma treatment powers and time; (b) O 1s spectra of the surface of CIIR with different plasma treatment powers and time

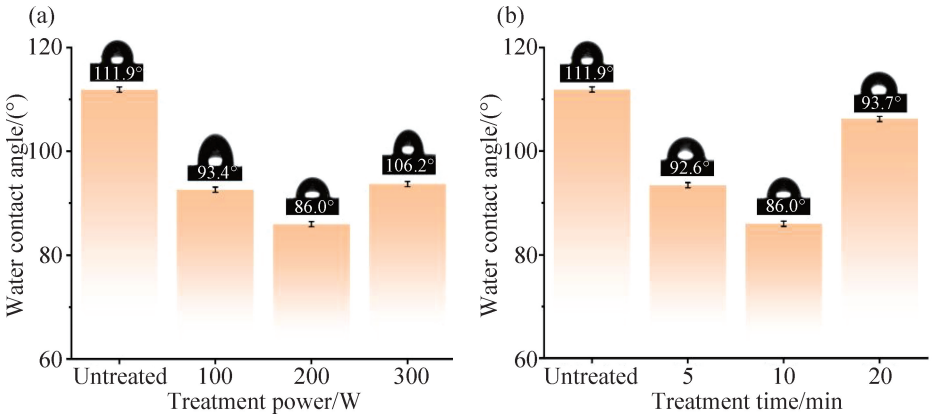


Fig. 6　(a) Effects of different treatment powers on wettability at a treatment time of 10 min; (b) effects of different treatment time on wettability at a treatment power of 200 W

2.4　不同氧等离子体处理工艺对 PDMS/CIIR 粘接性能的影响

为了验证氧等离子体处理后的 CIIR 与 PDMS 的界面粘接效果,将 PDMS 预聚体喷涂在氧等离子体处理后的 CIIR 表面,烘箱热固化 120 ℃ 30 min 至 PDMS 完全固化。结果如 Fig.7 所示,未经氧等离子体处理的 CIIR 表面的 PDMS 涂层出现了大面积的脱落,说明两者间的界面粘接强度较低,参考国标 GB/T 9286—2021 可知其粘接强度为 5B。一方面,这是因为硫化后的 CIIR 表面极性基团较少(Fig.3(b)),化学惰性高,无法与乙烯基封端-活泼硅氢催化反应体系的 PDMS 产生有效化学键;另一方面是因为 CIIR 胶片是在生产过程中通过 2 个表面极为光滑的模具热冲压制得的,使得 CIIR 胶片表面的粗糙度较低(Fig.2)。与未经氧等离子体处理的胶片相比,低功率(100 W)处理的 CIIR 与 PDMS 界面粘接性能较差,100 W, 5 min 样品粘接强度为 5B 级,说明短时间低功率的处理工艺对 PDMS 与 CIIR 间的粘接性能提升不明显。随着处理时间延长,CIIR 与 PDMS 的粘接强度增加,100 W, 10 min 样品和 100 W, 20 min 样品分别达到 4B 级和 3B 级,说明氧等离子体处理对 PDMS/CIIR 之间的粘接具有一定的提升效果,归因于这 2 种处理工艺的 CIIR 表面较之未处理样品粗糙度(2.035 μm)分别提升了 0.431 μm 和 0.626 μm(Fig.4), C—O 含量分别提升了 5.55% 和 6.97%,有利于与 PDMS 体系的浸润。

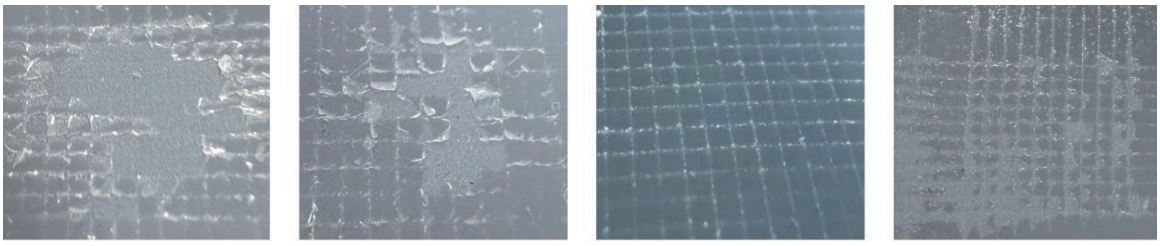


Fig. 7　Effects of different treatment powers on adhesion performance at O_2 plasma treatment time of 10 min

基于此,为了探究最佳的氧等离子体处理工艺,分别对 CIIR 进行了 200 W 不同时间的处理。如 Fig.8 所示, 200 W, 10 min 处理工艺对 CIIR 与 PDMS 的粘接提升最显著,粘接强度达到 1B 级,表面 C—O 键含量高达 19.8%,这归因于高能氧自由基和激发态氧分子轰击 CIIR 表面,导致 CIIR 表面惰性 C—H 键断裂,生成表面自由基,这些自由基与氧等离子体中的活性基团(O^- 和 O^+)反应,在 CIIR 表面引入含氧官能团,表面极性显著增强,表面能提升,有利于与 PDMS 体系的浸润和接触,同时,氧等

离子体的刻蚀效应使 CIIR 表面微观粗糙度增加,有效接触面积扩大,增强了机械锚固效应。然而,当氧等离子体处理功率过高或时间过长时,CIIR 表面极性基团减少(仍比未处理样品表面极性基团含量高),粗糙度增大,表现出 CIIR/PDMS 复合涂层的剥离面积增大,粘接性能下降,这可能是因为过度的等离子体轰击使 CIIR 表面发生了深度氧化,主链断裂加剧,形成了粗糙度较大的弱边界层,PDMS 涂层粘接在脆弱的氧化层上,这种弱边界层在应力作用下优先破坏,从而使得 PDMS/CIIR 之间无法牢固粘接。这与相关文献得到的结论一致,Ohkubo 等[19]的研究表明,通过热辅助等离子体处理可以显著提高橡胶类材料与 PTFE 的粘接强度,其机理涉及弱边界层(WBL)的刻蚀与表面交联行为,发现在过度处理条件下弱边界层仍会劣化粘接性能,这与本文中观察到过度氧等离子体处理后 CIIR 表面主链断裂导致粘接强度下降的机理一致。因此,适度的表面含氧官能团引入和粗糙度提升是增强 PDMS/CIIR 界面相互作用的关键因素。

值得注意的是,文献中关于 CIIR 与 PDMS 粘接强度的实验研究较少,多集中于 CIIR 与其他材料(如金属或塑料)的粘接性能。本文填补了这一空白,通过测量不同氧等离子体处理条件下的粘接强度变化,深入分析了表面极性和粗糙度对粘接性能的影响,突显了本文在橡胶材料表面改性和粘接技术上的先进性。

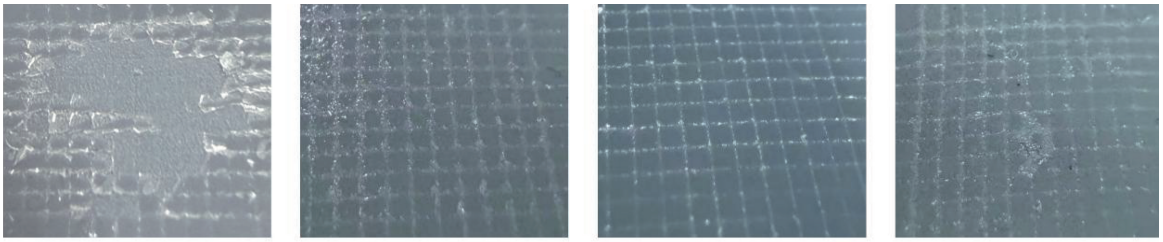


Fig. 8 Effects of different treatment time on adhesion performance at O_2 plasma treatment power of 200 W

2.5 不同氧等离子体处理工艺对 PDMS/CIIR 阻隔性能的影响

为探究不同氧等离子体处理工艺对 PDMS/CIIR 复合涂层阻隔性能的影响,对各样品进行阻水阻气性能测试。如 Tab.2 所示,与未处理样品相比(透水量 0.0637 g/(m^2·24 h),透气系数 42.65 cm^3/(m^2·24 h·0.1 MPa)),添加涂层后样品的阻水和阻气性能均有不同程度提升。综合比较可见,采用 200 W, 10 min 的等离子体处理工艺材料阻隔提升最为显著,透水量降至 0.0321 g/(m^2·24 h),较未处理降低约 49.6%;透气系数降至 31.43 cm^3/(m^2·24 h·0.1 MPa),较未处理降低约 26.3%。当功率进一步升高或处理时间延长时,阻隔性能提升幅度减弱并出现回升趋势。一是因为 PDMS 硅氧烷主链赋予其极低表面能(约 20~22 mN/m)与强疏水性,有效抑制液态水浸润吸附,同时 PDMS 涂层可填充 CIIR 基体表面微观缺陷与孔隙,延长渗透路径,增加传质阻力。二是因为在合适功率/时间(如 200 W, 10 min)下,CIIR 表面含氧极性基团增加(Tab.1)、接触角降低(Fig.6),PDMS 润湿铺展改善,同时适度粗糙化增强了界面机械嵌合作用,使涂层与 CIIR 界面结合更充分,从而使透水量与透气系数同步下降。相关文献亦证实,PDMS 及其衍生物在防腐[20]、防污[21]和食品包装[22]等保护涂层中具备优异阻隔性能。相反,高功率或长时间处理会加剧表面刻蚀,SEM 可见裂纹、孔洞等缺陷增多,界面更易出现局部弱结合或微脱黏,导致界面完整性下降,阻隔性能提升幅度减弱。因此,阻隔性能的变化反映了表面极性基团引入与粗糙度变化的平衡,存在最优处理工艺。

Tab. 2　Barrier properties of PDMS/CIIR composite coatings treated with different oxygen plasma treatment processes

Sample	Water permeability /(g·m^{-2}·(24 h)$^{-1}$)	Vapor permeability coefficient /(cm^3·m^{-2}·(24 h)$^{-1}$·(0.1 MPa)$^{-1}$)
Pure CIIR	0.0637±0.0045	42.65±1.75
100 W, 10 min	0.0493±0.0027	36.75±0.89
200 W, 5 min	0.0356±0.0011	35.06±0.96
200 W, 10 min	0.0321±0.0020	31.43±0.63
200 W, 20 min	0.0467±0.0016	35.21±0.75
300 W, 10 min	0.0488±0.0009	35.97±1.08

2.6　吸光度测试

由于 CIIR 在加工过程中可能残留部分低分子量助剂、寡聚物或其他可迁移组分,这些物质浸入去离子水后会引起溶液对特定波长光吸收的变化,因此,供试液吸光度可作为衡量低分子量组分浸出程度的间接指标。吸光度越高,表明体系中可浸出物含量越高。为验证喷涂 PDMS 涂层对 CIIR 浸出行为的影响,对喷涂 PDMS 涂层后的 CIIR 样品及纯 CIIR 进行了吸光度测试。如 Tab.3 所示,空白样(去离子水)吸光度为 0.001,而未经处理的纯 CIIR 吸光度为 0.026,明显高于空白样,这表明纯 CIIR 胶片中存在低分子量组分渗出。经过氧等离子体处理并喷涂 PDMS 后的复合涂层的吸光度为 0.011,这表明 PDMS 涂层有效减少了 CIIR 加工过程中残留的低分子量组分的浸出,结合 200 W, 10 min 氧等离子处理后的 PDMS/CIIR 复合涂层对水和氧气的优异阻隔性能(Tab.2),说明该涂层具有双向阻隔作用,能有效提高胶塞的阻隔稳定性和化学安全性,在药品包装防护中具有实用价值。

Tab. 3　Absorbance of pure CIIR film and CIIR film coated with PDMS after oxygen plasma treatment of 200 W for 10 min

Sample	Absorbance
Blank sample	0.001±0.001
Pure CIIR	0.026±0.001
200 W, 10 min	0.011±0.002

3　结论

针对高端医药包装中 CIIR 密封材料存在潜在浸出风险、表面极性低难以实现阻隔涂层有效粘接的问题,本文通过调控氧等离子体冷处理功率与时间对 CIIR 表面进行协同形貌/化学改性,并在其上喷涂 PDMS 阻隔层,在保证基体本征性能与药用安全性的前提下,实现了 CIIR 界面粘接与气体阻隔性能的显著提升。结果表明,适度氧等离子体处理可在 CIIR 表面引入含氧极性官能团并形成有利于机械嵌合作用的粗糙结构,其中 200 W, 10 min 为优选工艺条件,所得 PDMS/CIIR 复合涂层附着力等级可达 1B,水蒸气透过量由纯 CIIR 的 0.0637 g/(m^2·24 h)降至 0.0321 g/(m^2·24 h),氧气透过系数由 42.65 降至 35.06 cm^3/(m^2·24 h·0.1 MPa),吸光度由 0.026 降至 0.011,表明涂层不仅能有效阻隔外界水蒸气和氧气的侵入,还能抑制低分子量组分的浸出,实现了内外双向阻隔。本文为高端医药包装领域 CIIR 基高阻隔复合涂层的界面设计与工程应用提供了新的思路和可行的工艺途径。

参考文献:

[1] Seidl A, Hainzl O, Richter M, *et al*. Tungsten-induced denaturation and aggregation of epoetin alfa during primary packaging as a cause of immunogenicity[J]. Pharmaceutical Research, 2012, 29: 1454-1467.

[2] Richter C, Lipperheide C, Lipke U, *et al*. Impact of extractables from rubber closures on protein stability under heat stress[J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2018, 130: 22-29.

[3] Qi L, Liu J, Ronk M, *et al*. A holistic approach of extractables and leachables assessment of rubber stoppered glass vial systems

for biotechnology products[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2021, 110: 3580-3593.

[4] Rodríguez Fernández M J, Serrano Lopez D R, Torrado J J. Effect of primary packaging material on the stability characteristics of diazepam and midazolam parenteral formulations[J]. Pharmaceutics, 2022, 14: 2061.

[5] Behera P K, Kumar A, Mohanty S, *et al*. Overview on post-polymerization functionalization of butyl rubber and properties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61: 16910-16923.

[6] Gallegos A, Liu J, Ronk M, *et al*. Recommendation of single time point leachables testing for lyophilized biotechnology products stored in rubber stoppered glass vial systems[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2022, 111: 1599-1604.

[7] Waugh W N, Trissel L A, Stella V J. Stability, compatibility, and plasticizer extraction of taxol (NSC-125973) injection diluted in infusion solutions and stored in various containers[J]. American Journal of Hospital Pharmacy, 1991, 48: 1520-1524.

[8] Liu J C T, De La Peña R, Tocol C, *et al*. Reconstitution of early paclitaxel biosynthetic network[J]. Nature Communications, 2024, 15: 1419.

[9] Yu D L, Lou Z P, Ma F Y, *et al*. The interactions of paclitaxel with tumour microenvironment[J]. International Immunopharmacology, 2022, 105: 108555.

[10] Lawson D F, Kim K J, Fritz T L. Chemical modifications of rubber surfaces: XPS survey of the reactions of trichloroisocyanuric acid at the surfaces of vulcanized elastomers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1996, 69: 245-252.

[11] 周晏云, 王俊红, 张振龙, 等. 氯化丁基橡胶与不锈钢界面粘接性能研究[J]. 纤维复合材料, 2008, 25(4): 52-54.
Zhou Y Y, Wang J H, Zhang Z L, *et al*. Study on the adhesion properties of chlorinated butyl rubber to stainless steel interfaces[J]. Fiber Composites, 2008, 25(4): 52-54.

[12] 郭新霞, 窦文静, 顾尧. 酸化高锰酸钾溶液处理的氯丁橡胶表面的黏合性能研究[J]. 橡胶工业, 2023, 70(8): 570-577.
Guo X X, Dou W J, Gu Y. Study on the adhesion properties of chloroprene rubber surfaces treated with an acidified potassium permanganate solution[J]. Rubber Industry, 2023, 70(8): 570-577.

[13] Martinez-Martinez D, De Hosson J T M. On the deposition and properties of DLC protective coatings on elastomers: a critical review[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 258: 677-690.

[14] Chu P K, Chen J Y, Wang L P, *et al*. Plasma-surface modification of biomaterials[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2002, 36: 143-206.

[15] Wilson D J, Rhodes N P, Williams R L. Surface modification of a segmented polyetherurethane using a low-powered gas plasma and its influence on the activation of the coagulation system[J]. Biomaterials, 2003, 24: 5069-5081.

[16] Agrawal G, Negi Y S, Pradhan S. Wettability and contact angle of polymeric biomaterials [M]//Characterization of polymeric biomaterials. Woodhead Publishing, 2017: 57-81.

[17] Wang G, Wang E, Huang Q, *et al*. Effects of cationic and anionic surfactants on long flame coal seam water injection[J]. Fuel, 2022, 309: 122233.

[18] Mirchi V, Dejam M, Alvarado V. Interfacial tension and contact angle measurements for hydrogen-methane mixtures/brine/oil-wet rocks at reservoir conditions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47: 34963-34975.

[19] Ohkubo Y, Ishihara K, Sato H, *et al*. Adhesive-free adhesion between polytetrafluoroethylene (PTFE) and isobutylene-isoprene rubber (IIR) via heat-assisted plasma treatment[J]. RSC Advances, 2017, 7: 6432-6438.

[20] 张凡军, 张玲玉, 贺媛媛, 等. 聚二甲基硅氧烷-水性聚氨酯的合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(7): 41-47.
Zhang F J, Zhang L Y, He Y Y, *et al*. Synthesis and properties of polydimethylsiloxane containing waterborne polyurethane[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(7): 41-47.

[21] Bi S, Xu K, Shao G, *et al*. Mechanically robust antifouling coating with dual-functional antifouling strategy by infiltrating PDMS into plasma-sprayed porous Al_2O_3-Cu coating[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 159: 125-137.

[22] 云雪艳, 张茹茹, 王洋样, 等. 超疏水聚乳酸薄膜表面结构的调控及对酸奶的黏附作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(12): 100-109.
Yun X Y, Zhang R R, Wang Y Y, *et al*. Construction of super-hydrophobic poly (lactic acid) and its adhesion effect of yogurt[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(12): 100-109.

Structural Design and Performance Regulation of Functional Surface Coatings for Chlorinated Butyl Rubber

Yuan Li, Chunlin Tian, Rong Chen, Shaoyun Guo

(*State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Polymer Research Institute, Sichuan University, Sichuan Provincial Engineering Research Center of Plastic/Rubber Complex Processing Technology, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: Low molecular weight residues in chlorinated butyl rubber (CIIR) medical stoppers can leach into polar pharmaceutical solutions, leading to drug degradation and significant safety concerns. While applying a coating to the CIIR surface presents a potential solution, the highly crosslinked structure and low surface polarity make coating adhesion difficult. In this study, oxygen plasma treatment was used to activate and modify the surface of CIIR, enabling the subsequent deposition of a polydimethylsiloxane (PDMS) barrier layer. The influence of plasma power and treatment time on the performance of the PDMS/CIIR composite coating was systematically evaluated. Under optimal conditions (200 W, 10 min), the composite coating achieves a bond strength rating of 1B, which is a marked improvement over the unmodified PDMS/CIIR coating (5B). Furthermore, after modification, the water vapor transmission rate of the composite decreases from 0.0637 g/(m^2·24 h) to 0.0321 g/(m^2·24 h) (approximately 50% reduction), while the oxygen transmission rate decreases from 42.65 cm^3/(m^2·24 h·0.1 MPa) to 35.06 cm^3/(m^2·24 h·0.1 MPa) (approximately 18% reduction), the absorbance decreases from 0.026 to 0.011, demonstrating excellent adhesion and bidirectional barrier performance. This study provides new insights and technical support for designing CIIR-based barrier coatings in high-end pharmaceutical packaging.

Keywords: chlorobutyl rubber; oxygen plasma; polydimethylsiloxane; interface