

УДК 678.07:538.221:621.317.4

***СМЕСЕВЫЕ МАГНИТНЫЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ (ТЭП) ДЛЯ
ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ***

Кисель Л.О., Красовский В.Н., Королев Д.В., Суворов К.А.

**Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт
(Технический университет)**

Эластомерные магнитные материалы (ЭММ) используются при производстве ряда изделий промышленного и медицинского назначения, в основном там, где в наибольшей степени реализуются их преимущества перед керамическими магнитами: отсутствие хрупкости, гибкость, легкость механической обработки [1, с. 215-229; 2, с.208; 3, с. 136-155]. Изготовление ЭММ и изделий из них осуществляется по традиционной технологии: смешение каучуков и ингредиентов, каландрование или шприцевание заготовок, вулканизация изделий, затем, в случае магнитотвердых материалов, - намагничивание. Одной из наиболее энерго- и трудоемких стадий является вулканизация. Исключение ее из технологического процесса возможно с применением в качестве полимерной основы ЭММ термопластов или ТЭП. Однако эти материалы имеют ограничения в применении: в случае термопластов из-за повышенной жесткости, а в случае ТЭП - из-за пониженной теплостойкости.

В числе основных требований, предъявляемых к ЭММ медицинского назначения, одним из существенных является устойчивость при эксплуатации в биологическом интервале температур (36-40)⁰С.

В настоящее время за рубежом быстрыми темпами растет производство смесевых ТЭП, преимуществами которых являются высокие физико-механические свойства и широкий интервал работоспособности [4]. Данная работа посвящена изучению смесевых магнитных ТЭП на основе ряда каучуков и полиизобутилена. На рис. 1 приведены результаты

определения прочности материалов (соотношение каучука и ПИБ 2:3, содержание наполнителя - 91 % мас.) при 20 и 40 °С. Видно, что максимальные свойства имеет материал на основе комбинации ХК каучука и ПИБ.

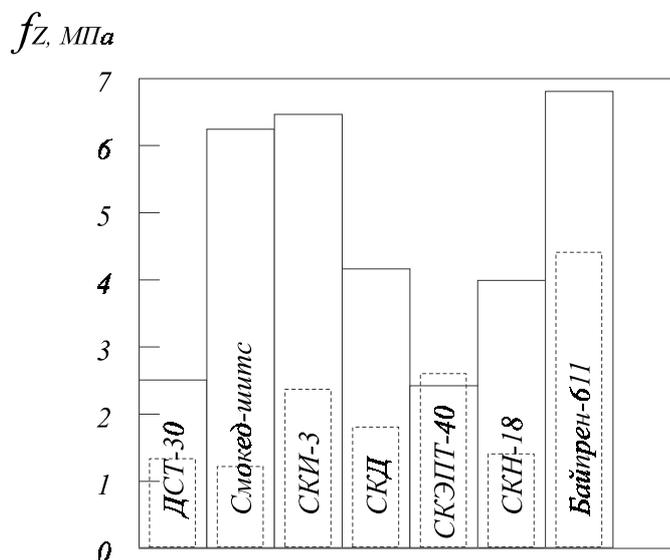


Рис. 1. Зависимость условной прочности при растяжении f_z от типа каучука: — - при 20 °С, - - - - - при 40 °С

На рис.2 представлены зависимости свойств опытных резин от соотношения ХК и ПИБ. Как следует из данных рис.2 прочность при +20 °С и +40 °С при увеличении содержания ХК увеличивается, относительное удлинение при разрыве, резко снизившееся при изменении содержания ХК от 0 до 20 мас.ч., затем практически не изменяется.

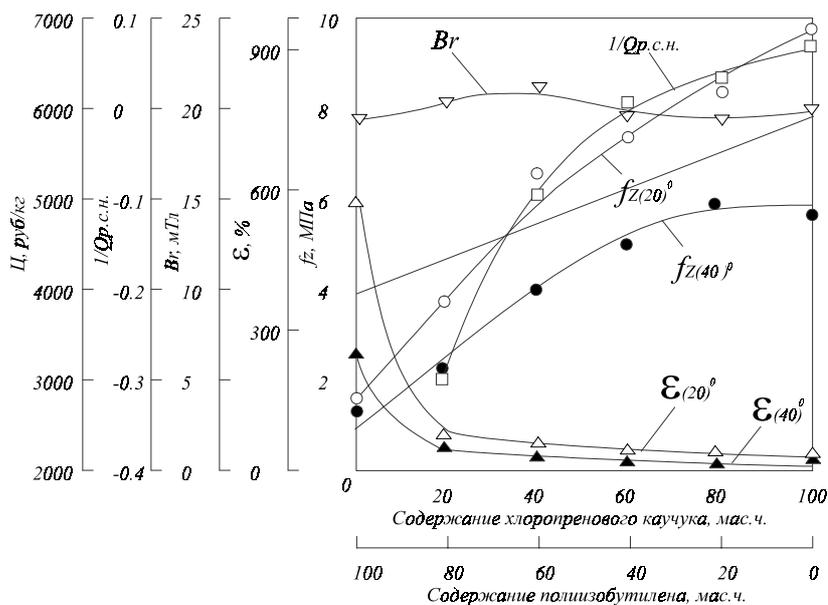


Рис. 2. Зависимость условной прочности при растяжении f_z (20°C) и f_z (40°C), относительного удлинения при разрыве ε (20°C) и ε (40°C); величины, обратной равновесной степени набухания $1/Q_{p.c.n.}$; остаточной магнитной индукции B_r при толщине намагничиваемого образца 1 мм и стоимости Ц одного кг смеси ХК и ПИБ от их соотношения в материале

Проведено изучение структурообразования методом равновесного набухания. При увеличении содержания ХК появляется пространственная сетка, что, вероятно, можно объяснить возникновением связей в комплексах "каучук-наполнитель". В случае неполярного полимера образец растворился в толуоле, а с появлением в составе полярного ХК образцы набухают не растворяясь. Некоторое снижение массы при начальных концентрациях ХК может быть объяснено экстракцией не связанного магнитного наполнителя. Взаимодействие между каучуком и наполнителем реализуется, по-видимому, в процессе изготовления резиновой смеси, когда ее температура достигает $70-90^{\circ}\text{C}$ при автогенном разогреве, и носит характер реакции вулканизации ХК оксидами железа и бария, являющимися, как известно [5, с.24], структурирующими веществами средней активности.

Принимая во внимание соотношение цен на каучук и ПИБ, и ограничивая прочность при 20°C значениями 6-7 МПа, можно считать все

концентрации ХК в интервале 40-60 мас.ч. приемлемыми для получения изделий медицинского назначения. При этом следует отметить, что значения остаточной магнитной индукции практически не зависят как от типа полимера, так и соотношения каучука и ПИБ, что согласуется с данными работы [6].

Концентрационные зависимости физико-механических свойств ЭММ при содержании магнитного наполнителя от 0 до 90 %мас. изучены достаточно хорошо для широкого круга полимерных основ [7, с.118-121]. Однако наилучшие магнитные свойства наблюдаются при максимальных концентрациях наполнителя. Особый интерес состоит, таким образом, в изучении изменения физико-механических свойств при концентрациях 88-95 %мас.

Смещение композиций осуществлялось двумя способами:

- в одну стадию: сначала на вальцах распускался ПИБ, затем вводились ХК и магнитный наполнитель в дозировках от 88 до 95 %мас.

- в две стадии: сначала готовилась маточная смесь каучука и ПИБ, затем в нее вводился магнитный наполнитель в дозировках от 88 до 95 %мас.

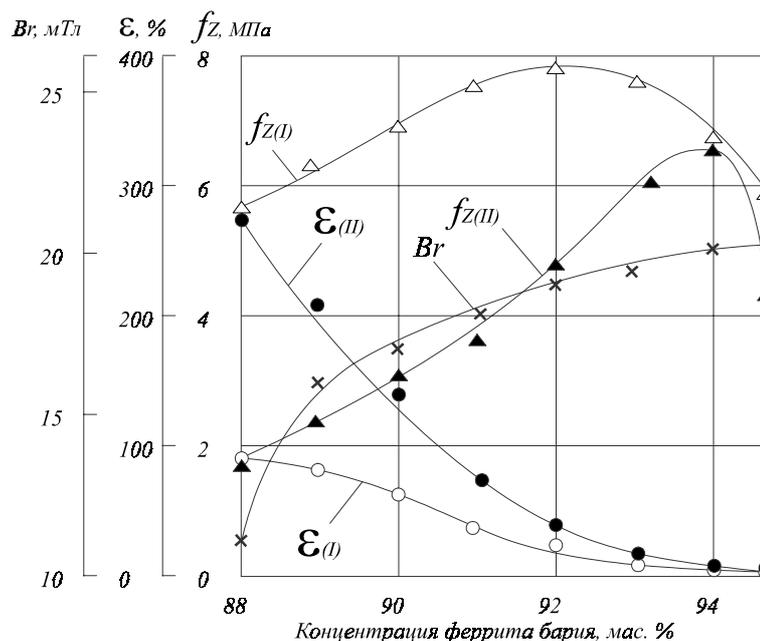


Рис. 3. Зависимость условной прочности при растяжении f_z и относительного удлинения при разрыве ε при I и II способах изготовления и остаточной магнитной индукции B_r при толщине намагничиваемого образца 1 мм от содержания порошка феррита бария

На рис.3 приведены концентрационные зависимости свойств материалов с содержанием магнитного наполнителя 88-95 %мас. Видно, что физико-механические показатели в значительной степени зависят от способа изготовления смеси. При одностадийном способе выше прочность, но ниже эластичность по сравнению с двухстадийным способом. Наиболее интересным является факт роста прочности с увеличением концентрации магнитного наполнителя. Следует отметить, что факт наличия максимума прочности в области предельных дозировок наполнителя наблюдался и ранее для электропроводящих полимерных материалов в работах [8] для графита, [9] для порошка шунгита, [7] для порошка магнитомягкого феррита 600НН. В работах [8] и [9] увеличение прочности относили на счет образования бесконечного проводящего кластера в полимерной матрице. Совершенно очевидно, что таким образом может быть объяснена высокая электрическая проводимость материалов. Однако наличие роста прочности в области предельных дозировок неэлектропроводящего порошка феррита бария заставляет искать другое объяснение этого явления.

Попытка установления механизма усиления резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков с различным содержанием нитрила акриловой кислоты магнитомягким никель-цинковым ферритом марки 600НН приведена в работе [7, с.118-121]. Для этого проведено исследование изменения прочности резин на основе СКН-40 с содержанием ферритовых порошков с разной степенью дисперсности. Установлено, что наибольшее увеличение прочности наблюдается при наличии порошка со степенью дисперсности 2,5 м²/г. Из этого делается

вывод, что увеличение прочности можно объяснить появлением межмолекулярного взаимодействия полярных каучуков с порошками магнитомягких ферритов. Однако порошки со степенью дисперсности $S_A=2,5 \text{ м}^2/\text{г}$ вряд ли могут обеспечить существенное усиление, так как более грубодисперсны, чем самые малоактивные минеральные наполнители: мел, каолин, тальк, диатомит и др. [10, с.258-266]. Кроме того, если имеется максимум в области предельных дозировок, объясняемый межмолекулярным взаимодействием, то неясно отсутствие максимума в области 40-50 мас.ч., характерного для большинства наполнителей [11].

По-видимому, получаемые материалы как в нашем случае, так и известные из литературных данных, при предельных концентрациях наполнителя представляют собой композиции, где полимерная связка играет роль адгезива между плотно упакованными частицами дисперсного наполнителя. Со снижением концентрации связки нарушается однородность адгезионного слоя, что приводит к снижению прочности при содержании наполнителя свыше 92-94 %мас.

Анализируя данные рис.3 можно сделать вывод, что наиболее приемлемыми дозировками наполнителя для смесевых ТЭП на основе хлоропренового каучука и ПИБ являются 90-92 %мас.

Таким образом, сконструирована полимерная основа смесевых магнитных ТЭП, изучен процесс структурообразования при различных концентрациях ХК и ПИБ в матрице, показано наличие пространственной сетки, густота которой растет с увеличением содержания ХК. Подтверждено, что остаточная магнитная индукция не зависит от типа полимера. Определены оптимальные концентрации наполнителя с магнитными свойствами, проведена попытка объяснения максимума прочности при дозировках наполнителя 90-94 %мас.

С использованием проведенных исследований разработан материал для магнитотерапевтических листовых аппликаторов, защищенный патентом РФ [12]. Аппликаторы выпускаются серийно Русско-германским совместным предприятием "ROTTECH" г. Санкт-Петербург в соответствии с лицензией Минздрава России.

Список литературы

1. Рабкин Л.И. Феррокомпозиты: (Физика, технология, свойства).- СПб: ЛОНИИС, НИИ "Домен", 1992.- 248 с.
2. Преображенский А.А., Бишард Е.Г. Магнитные материалы и элементы.- М.: Высш. шк., 1986.- 352 с.
3. Алексеев А.Г., Корнев А.Е. Магнитные эластомеры.- М.: Химия, 1987.- 240 с.
4. Вольфсон С.И., Хусайнов А.Д., Киммельблат В.И. // Междунар. конф. по каучуку и резине 27.09 - 01.10.1994 г.: Препринты докладов. Том 3, 1994. С. 249-256.
5. Захаров Н.Д. Хлоропреновые каучуки и резины на их основе.- М.: Химия, 1978.- 272 с.
6. Алексеев А.Г., Улитина О.Н., Корнев А.Е. // Известия вузов. Химия и химическая технология. Т. XVI, No 2, 1973. С. 276-279.
7. Алексеев А.Г., Корнев А.Е. Эластичные магнитные материалы. М.: Химия, 1976.- 200 с.
8. Шевченко В.Т., Пономаренко А.Т. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1336-1349.
9. Смолякова С.А., Девикина Л.И., Рожкова Н.Н. //В кн.: Актуальные проблемы геологии, петрологии и геохимии Балтийского щита.- Петрозаводск: Карельский научный центр АН СССР, 1990. С. 136-141.
10. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины: (Изд. 4-е перераб. и доп.)- М.: Химия, 1978.- 528 с.

11. Усиление эластомеров//Под ред. Дж. Крауса.- М.: Химия, 1968.
С. 263-340.

12. Кисель Л.О., Красовский В.Н., Михайлов В.В., Кирьянова В.В.
Способ получения магнитотерапевтического эластомера.- Патент 2088260
(Россия) по заявке 95112364 от 19.07.95. МКИ А 61 К 41/00.
Зарегистрирован в Гос. реестре 27.08.97.