

110-L甲基乙烯基硅橡胶的性能及其在医用橡胶制品中的应用

庄元玮

(上海新亚医用橡胶厂 200052)

摘要 通过 110-L甲基乙烯基硅橡胶与通用牌号 110甲基乙烯基硅橡胶用于医用橡胶制品的性能对比,考察了 110-L硅橡胶的加工性能和成品性能。结果表明,它适用于制造医用橡胶制品,且其挥发分含量低的优点尤为突出,其加工性能和成品性能与 110硅橡胶无明显差别。

关键词 硅橡胶,低挥发分,医用橡胶制品

甲基乙烯基硅橡胶是一种以 Si-O-Si 为主键的半无机高分子弹性体,由于其优异的生理惰性、与生物组织和血液良好的相容性和稳定的化学性能及优良的耐老化性能,被广泛地用于各种医用导管、整形材料及制品、人工脏器、药物载体等。

随着高科技工业发展,目前国内热硫化硅橡胶由于挥发分质量分数高,难以满足一些高科技医用产品的要求。上海树脂厂在消化吸收国内外先进生产技术的基础上,以二甲环硅氧烷(DMC-1, DMC-2或 D₄)和甲基乙烯基环硅氧烷(VMC)为原料, B型硅油作封端剂,四甲基氢氧化铵作催化剂,经二次真空脱水,连续开环聚合,开发出 110-L甲基乙烯基硅橡胶(以下简称为 110-L胶)。该产品具有透明度高、色泽好、无机械杂质、挥发分质量分数低等优点。我厂将 110-L胶试用于医用制品,并通过与通用牌号 110甲基乙烯基硅橡胶(以下简称为 110胶)对比考察了其加工工艺性能和成品性能。

1 实验

1.1 主要原材料

110胶,上海树脂厂产品; 110-L胶样品,

上海树脂厂提供; H₂O气相法白炭黑,德国威克公司产品; 2₂气相法白炭黑,沈阳化工厂产品; GY-20-93羟基硅油,晨光化工研究院二分厂产品; 2, 5-二甲基-2, 5-双(叔丁基过氧基)己烷,江苏常熟市化工研究所产品。

1.2 主要设备

XK-400A型开炼机,上海橡机一厂产品; XJ-G-65型单螺杆挤出机,呼和浩特橡塑机械厂产品; JJ-2型电子静电加速器,上海先锋电机厂产品。

1.3 试验配方

配方 1: 甲基乙烯基硅橡胶(110-L胶或 110胶) 100; H₂O气相法白炭黑 20; 2₂气相法白炭黑 20; 羟基硅油 0.5

配方 2 在配方 1 的基础上加 1.5份 2, 5-二甲基-2, 5-双(叔丁基过氧基)己烷

1.4 性能测试

硅橡胶基本性能测试按上海树脂厂企业内部标准进行,胶料物理性能测试按 GB/T 528-93, GB/T 529-91, GB/T 531-92, GB 3512-89进行,成品化学和生物性能测试按 YY 0031-90进行。

2 结果与讨论

2.1 基本性能

110-L胶与 110胶的基本性能和指标值

对比见表 1

表 1 两种硅橡胶的基本性能及相应指标

性能	指标	110胶	110-L胶
外观	无色透明 无机械杂质	无色透明 无机械杂质	无色透明 无机械杂质
k(挥发分) %	≤ 2.0	1.94	0.90
相对分子质量	45万~70万	63万	52万
k(乙烯基) %	0.13~0.20	0.14	0.16
溶解性(甲苯中)	全溶	全溶	全溶

由表 1 可知, 110-L 胶挥发分明显低于 110 胶, 相对分子质量略低, 其它性能基本相同。

2.2 工艺

2.2.1 混炼

为考察 110-L 胶的混炼性能, 将 110 胶和 110-L 胶分别按配方 1 在开炼机上混炼, 经薄通混匀后, 停放 144 h 以上, 返炼至均匀, 记录混炼和返炼时间。

两种胶料吃粉时间为一车生胶 (12.5 kg) 25~30 min, 基本相同。停放 144 h 后, 110-L 胶料返炼至均匀的时间为 15 min, 110 胶料为 22 min, 说明 110-L 胶料的结构化程度得到较明显改善。不易结构化的胶料在生产过程中有利于提高设备的利用率, 节约能源、加工费用和保持生产工艺的稳定。

2.2.2 挤出

医用管类橡胶制品品种多, 占医用制品的比例大, 应用较广。硅橡胶的加工性能满足制作管类制品的要求是必要的。

将混炼胶按配方 2 充分返炼后通过单螺杆挤出机挤出, 在 0.4 MPa 的蒸汽压力下, 经 152℃×60 min 交联后制得医用输血管。以 2 mm×0.5 mm 规格计, 110 胶料的挤出膨胀率为 8.9%, 110-L 胶料为 8.2%。交联后收缩率均为 2.2%。两种胶料挤出性能基本相同。应用于入模导管时, 观察了两种胶料的入模和出模情况、产品外观光洁度等, 结果均无明显差异。

2.3 硫化胶及成品性能

2.3.1 硫化胶物理性能

将按配方 2 混炼的胶料, 硫化制成标准试样, 测试其物理性能, 数据见表 2。

表 2 硫化胶物理性能

性能	110胶	110-L胶	指标*
邵尔 A 型硬度 / 度	58	52	50~60
拉伸强度 / MPa	8.0	8.5	≥ 7.0
扯断伸长率 %	500	620	≥ 300
扯断永久变形 %	8	8	< 12
撕裂强度 / (kN·m ⁻¹)	19	20	> 15
200℃×72 h 老化后			
拉伸强度 / MPa	7.0	7.8	≥ 5.5

注: * 我厂内部技术指标。

由表 2 可知, 110 和 110-L 胶料物理性能均符合我厂内部技术指标要求。与 110 胶料相比, 110-L 胶料硬度偏低, 扯断伸长率有所提高, 这是由于 110-L 胶料相对分子质量较小的缘故。相对分子质量低的硫化胶由于分子链链段较短, 分子间相对滑动较容易而使扯断伸长率有所提高。

2.3.2 成品的化学和生物性能

制得的医用输血管化学和生物性能的测定结果见表 3。

表 3 医用输血管成品的化学和生物性能

性能	110胶 成品	110-L胶 成品	指标
溶出物外观	无色透明	无色透明	无色透明
pH 值变化	0.4	0.4	≤ 1.5
蒸发残留物 / (mg·mL ⁻¹)	0.03	0.01	≤ 0.05
高锰酸钾消耗量 / mL	2.2	0.7	≤ 6.5
k(重金属) %	≤ 0.000	≤ 0.000	≤ 0.000 1
紫外线吸收度 (220 nm)	0.15	0.10	≤ 0.3
异常毒性	无	无	无

由表 3 可知, 两种胶料的成品性能均符合标准, 110-L 胶成品的蒸发残留物和高锰酸钾 (浓度为 0.002 mol·L⁻¹) 消耗量明显低于 110 胶成品, 这与 110-L 胶的挥发分较低相一致。因此, 110-L 胶应用于医用橡胶制品, 特别是制作对溶出物有特殊要求的产品。

有明显优势。

2.4 辐射交联硫化胶物理性能和成品外观

将按配方 1 混炼所得的胶料分别制成标准试样和用螺杆挤出机挤出成 $2\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 胶管,然后移至辐照场,以 $5.0 \times 10^6\text{ rad}$ 剂量的 γ 射线进行辐射交联。观察成品外观,测试物理性能,数据见表 4。

表 4 辐射交联胶料的物理性能

性能	110胶	110-L胶
邵尔 A 型硬度	55	52
拉伸强度 /MPa	7.5	7.5
扯断伸长率 /%	500	550
扯断永久变形 /%	8	8
撕裂强度 /($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	18	20
200 °C × 72 h 老化后		
拉伸强度 /MPa	7.0	7.5

由表 4 可知,与化学交联相比,辐射交联

的 110-L 胶管拉伸强度和扯断伸长率有所下降,且其外观透明度有所提高,其它物理性能均符合要求。

3 结论

(1) 110-L 胶硫化胶的物理性能及成品的化学和生物性能均符合医用制品要求。其挥发分质量分数低的优点使其可用于生产对溶出物要求严格的医用橡胶制品。

(2) 110-L 胶的混炼、挤出等工艺性能符合制作医用管类制品的要求。

(3) 110-L 胶适用于多种方法交联。采用辐射交联的成品外观的透明度较 110 胶有所改善,其它性能符合要求。

收稿日期 1997-02-28

大型隔震橡胶垫及其硫化温度的测定

隔震橡胶垫是联合国工业发展组织 (UNIDO) 着力推广的高新应用研究技术之一,它是高层房屋建筑、铁路、桥梁等构筑物的一种新型弹性支座,也是建筑基础隔震的主要构件。这种支座可消散大量的振动能量,对建筑物或构筑物起着隔震、减震作用。实践证明了这种高阻尼特性隔震橡胶垫的可靠性。

隔震橡胶垫是由多层橡胶和钢板交替叠置硫化而成,不同的建筑物、桥梁、铁路要有不同的结构设计,同时还要有足够的垂直刚度和隔震所需的水平位移能力,以及相应的使用寿命,因此,要根据不同使用要求设计出相应的系列产品。

由于这种隔震橡胶垫产品尺寸较大(直径 400 mm,高 142 mm),在原材料和胶料配方确定之后,其硫化工艺条件一直影响着正常生产。虽在较低温度下进行了足够时间的硫化,但还是经常发生外缘胶料过度硫化而内部欠硫的现象,因此试产品在按标准检测时,从未达到标准的实用要求。尽管进行了各

方面的调整与改善,但仍未解决根本问题。为此,我们对硫化过程中各部位的硫化温度分布进行了测定。使用 JLW-12 型硫化测温仪,以 12 组热电偶埋置在该产品不同部位,在硫化过程中测定产品最高和最低受热部位,再根据随机附带的阿累尼乌斯方程式通过计算机制作的“相对硫化速度表”进行简单的查表,以获得最高、最低受热部位的硫化程度的试验参数,在胶料配方和金属材料不变的情况下,根据测温试验结果对硫化时间、硫化加热方式与出模后硫化效应的利用等方面进行适当调整,使硫化时间由原来的 4 h 缩短到现在的 2.6 h,结果使外缘胶料的过硫化程度保持在所用胶料的硫化平坦范围内,彻底解决了内部欠硫现象。

通过本次硫化温度的测定,硫化周期缩短 1/3,提高了硫化设备的使用率,降低了能耗,产品质量得到明显改善。该产品按照调整后硫化工艺条件硫化后,顺利通过了标准检测,可完全满足用户的使用要求。

(化工部北京橡胶工业研究设计院
傅彦杰供稿)