

УДК 678. 074

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИСИЛОКСАНА

О.О. Николаев, В.П. Бритов, В.В. Богданов

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет) 198013, Московский пр. 26,
office@spti.spb.ru*

Разработан новый способ получения композиций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полисилоксана, заключающийся в предварительной температурной обработке полисилоксана для создания в нем частично сшитой трехмерной сетки, модифицированной низкомолекулярным компонентом. Предложен способ физико-химического модифицирования изделий из полисилоксанов и его композиций со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом, позволяющий получать изделия с различными свойствами на рабочих поверхностях.

Круг полимерных материалов, применяемых в такой специфической области медицины как эндопротезирование, весьма ограничен. Среди подобных материалов могут быть названы сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) и полисилоксаны (ПСН).

Сочетание таких свойств как биологическая инертность, высокие прочность и износостойкость, низкие значения ползучести под нагрузкой и коэффициента трения обеспечили СВМПЭ широкое применение в эндопротезировании, в частности, при изготовлении вкладышей протезов тазобедренных суставов. Однако с точки зрения функциональных возможностей протезов СВМПЭ имеет существенный недостаток - отсутствие эластичности. Более близкой имитацией естественных человеческих суставов могли бы быть вкладыши с требуемым сочетанием жесткости и эластичности в различных сечениях изделия в направлении, перпендикулярном действию нагрузок. Таким образом, необходимо создание изделий с градиентом свойств. Подобные протезы нового поколения можно изготовить только из композиционных материалов, однако, среди полимеров, потенциально приемлемых для их создания кроме СВМПЭ лишь некоторые марки ПСН допущены к применению в эндопротезировании.

ПСН по ряду свойств прямо противоположны СВМПЭ. Наряду с такими положительными характеристиками как способность сохранять эластические свойства в широком интервале температур, высокая термическая, термоокислительная и гидролитическая стабильность, биологическая инертность, низкая адгезия к живой ткани и высокая газопроницаемость они обладают низкой прочностью и твердостью.

Композиции на основе СВМПЭ и ПСН могли бы устранить недостатки обоих полимеров и явиться новым классом материалов медицинского назначения, обладающих,

помимо биоинертности, комплексом регулируемых физико-механических и эксплуатационных характеристик. Изменяя соотношение компонентов, условия их приготовления и способы модифицирования, можно было бы создавать материалы с градиентом свойств, регулировать в широких пределах их упругопрочностные характеристики. Это, в свою очередь, позволило бы разрабатывать протезы, имитирующие человеческие органы с большим приближением, чем существующие.

Химический состав и строение СВМПЭ и ПСН исключают возможность образования между ними химического соединения и наиболее приемлемым методом получения композиций на их основе могло бы явиться механическое смешение. Однако традиционные способы механического смешения не могут быть реализованы применительно к данной паре полимеров, так как в системе трудно создать необходимые условия приготовления композиций из-за низкой вязкости ПСН по сравнению с СВМПЭ.

Результатом этого являются низкие физико-механические показатели материала. Было высказано предположение, что решение проблемы заключается в изменении технологических свойств композиций на стадии смешения. Это позволило бы использовать существующую технологию смешения без разработки специального оборудования. В этой связи проанализированы возможные пути создания адгезионно-прочного соединения.

Существующие теории представляют адгезионную прочность как функцию многих переменных, при этом, практически, только температура, молекулярная масса (вязкость), давление и время являются параметрами, которые могут оказать влияние на адгезию рассматриваемой пары полимеров в процессе приготовления композиций.

Повышение температуры смешения, как правило, ведет к увеличению адгезионной прочности. Однако СВМПЭ при повышении температуры не переходит в вязкотекучее состояние, а ее влияние на вязкость полисилоксанов выражено крайне слабо. Для лучшего совмещения компонентов нужны значительные напряжения сдвига, обеспечить которые можно, повысив вязкость системы, что невозможно осуществить, понижая температуру. Эффект повышения вязкости обеспечивается при частичной подвулканизации полисилоксана. В этом случае роль температуры будет определяющей.

О необходимости увеличения напряжения сдвига при смешении рассматриваемых компонентов свидетельствуют также результаты оптического исследования частиц СВМПЭ и его смесей с полисилоксаном. Несмотря на то, что частицы СВМПЭ имеют достаточно развитую поверхность, на ней образуются полости, препятствующие затеканию полисилоксана.

На основании развитых выше представлений предложен способ получения композиций СВМПЭ и ПСН [1].

Суть способа заключается в следующем: ПСН фаза частично подвулканизовывается (при этом степень конверсии не должна превышать 25-50%) что обеспечивает повышение вязкости в 2-10 раз. В то же время необходимо подобрать такие режимы подвулканизации, чтобы при любых соотношениях компонентов обеспечить развитие требуемых сдвиговых напряжений. Схема выбора температуры вулканизации (диапазон температур - 120-150°C) изображена на рисунке 1.

На графике представлены две кривые. Одна иллюстрирует зависимость вязкости смеси ($\eta_{см.}$) от содержания СВМПЭ - кривая $\eta_{см.}=F(x)$, другая - зависимость вязкости смеси от температуры и времени подвулканизации. Если известна степень наполнения, то на кривой $\eta_{см.}=F(x)$ находится соответствующая точка (1). Далее находится величина вязкости смеси, на которую надо увеличить вязкость исходной системы (отрезок 1-2). На кривой $T=f(\eta_0, T_{подв.}, \tau_{подв.})$ находится точка, соответствующая данной дополнительной вязкости (3) и далее определяется температура подвулканизации.

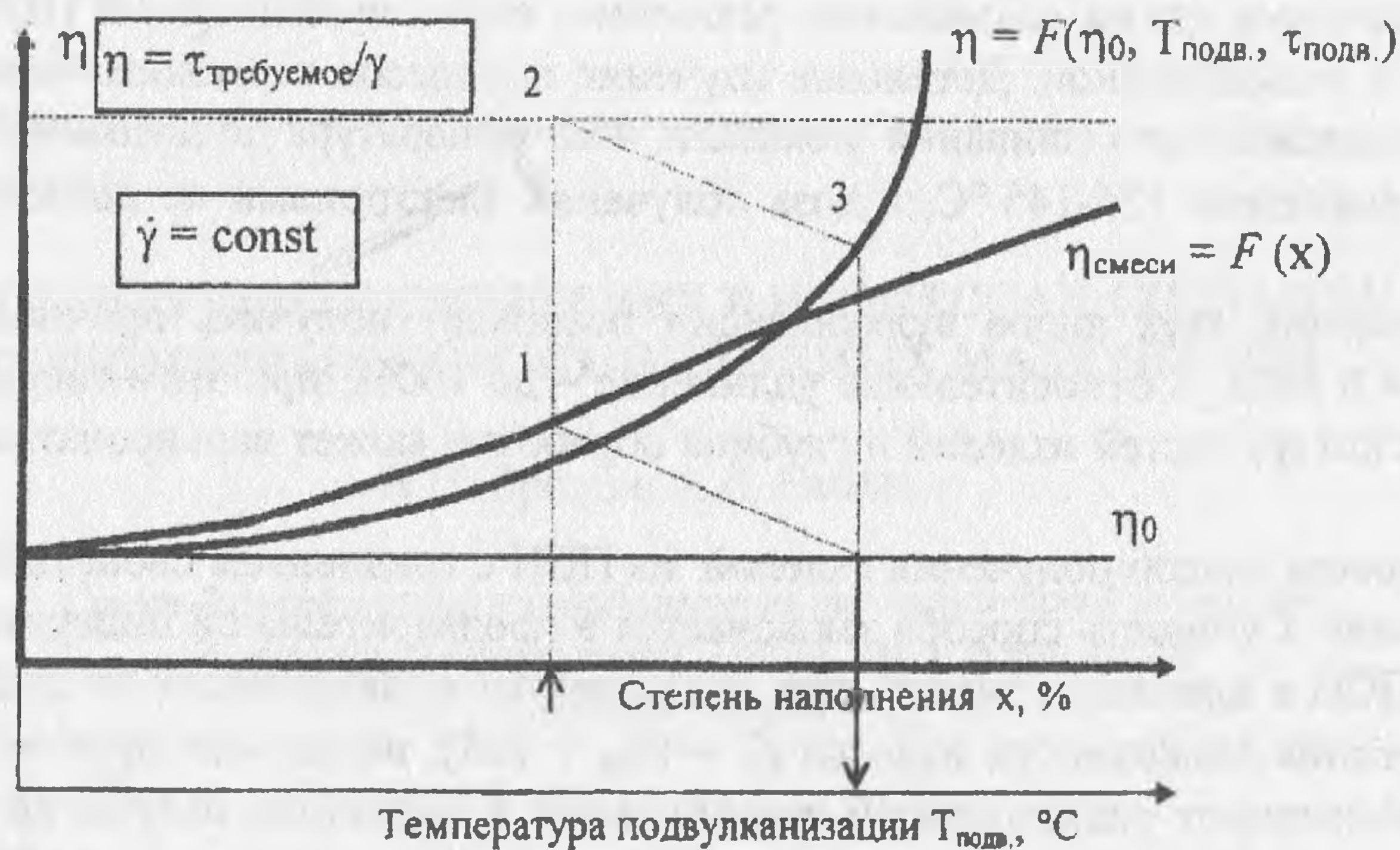


Рис. 1. Схема выбора режима подвулканизации.

Не менее важным, чем определение времени подвулканизации является выбор режимов приготовления композиции. В качестве критерия эффективности внешнего воздействия на систему традиционные представления о деформации сдвига неприемлемы, так как не учитывают напряжений сдвига, являющихся одним из важнейших факторов получения адгезионно прочного соединения. Нами был выбран критерий, представляющий собой по физическому смыслу плотность энергии деформирования и являющийся произведением напряжения сдвига на деформацию сдвига $\tau \cdot \gamma$. Здесь $\gamma = \dot{\gamma} \cdot t$, где $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, t — время воздействия). Данный критерий учитывает основные параметры, необходимые для получения качественной смеси, и является функцией технологических режимов переработки. Зная величину требуемой плотности энергии деформирования (в зависимости от содержания СВМПЭ она составляет от 950 до 600000 МДж/м³), можно определить значения технологических параметров для любого типа смесителя.

Сравнение данных традиционного способа смешения с разработанным показывает, что прочность композиции может быть увеличена в зависимости от содержания СВМПЭ от 10 до 100%.

Анализ физико-механических свойств разработанных композиций показывает, что, меняя соотношение компонентов, можно добиться требуемого сочетания твердости, прочности и эластичности материала [2]. Однако, в медицинской практике часто требуются изделия с так называемым градиентом свойств — различными показателями (в частности, твердости) на рабочих поверхностях, выполняющих различные функции. Разработанные полимерные композиции открывают новые возможности в создании подобных материалов. Они представляют, как было показано выше, гетерогенные системы, поэтому модифицирование с целью создания материалов с регулируемыми свойствами в принципе может проводиться как в отношении СВМПЭ, так и в отношении полисилоксана. Модифицирование СВМПЭ методами, приемлемыми для композиций медицинского назначения, весьма ограничено, тогда как модифицирование полисилоксана позволяет менять его свойства в широких пределах. Поэтому на первом этапе исследования были изучены возможности модифицирования ПСН.

Было высказано предположение, что возможно создание материалов с регулируемыми свойствами путем совмещения различных видов вулканизации ПСН - термохимической и радиационной. Детальное изучение процессов термохимической вулканизации и радиационного сшивания показали, что температура подвулканизации должна лежать в диапазоне 125-145 °С, а доза облучения электронами не должна превышать 40 Мрад.

Совмещение двух видов вулканизации позволяет получить прочность образцов ПСН до 14,0 МПа, а относительное удлинение – до 100%, при этом твердость обрабатываемых поверхностей изделий и глубина обработки может варьироваться в широких пределах.

Предложен способ получения изделий из ПСН с градиентом свойств на различных поверхностях. Сущность способа заключается в предварительной подвулканизации изделия из ПСН в диапазоне температур, выбираемом в зависимости от требуемой твердости «мягкой» поверхности изделия ($T \approx H_{ВМ} + 125$), после чего другую поверхность изделия подвергают радиационной вулканизации в диапазоне излучений 10-60 Мрад, добиваясь требуемой твердости ($\alpha \approx 0,88 \cdot H_{ВТ}$, где α – доза облучения). Таким образом могут быть получены изделия медицинского назначения, у которых одна из сторон по твердости близка к тканям человеческого тела, а другая имеет повышенную твердость и износостойкость.

Данный способ может быть распространен и на композиции СВМПЭ с ПСН. В результате экспериментальных исследований было установлено увеличение твердости образцов до 30%. При этом наблюдается незначительный рост прочности при резком падении относительного удлинения при разрыве (до 80%). Степень изменения физико-механических свойств существенным образом зависит от соотношения компонентов. Это связано с тем, что стойкость к радиационному облучению значительно выше у СВМПЭ, чем у ПСН. И, как следствие, физико-механические свойства полиэтилена изменяются в меньшей степени, а полисилоксана – в большей.

Так, твердость композиции изменяется тем сильнее от дозы облучения, чем больше содержание полисилоксана в композиции.

Разработанный способ приготовления композиций и их модифицирования положены в основу создания новых материалов и изделий на основе СВМПЭ, ПСН и их смесей, в том числе с градиентом свойств [3].

Крайним случаем изделий с градиентом свойств являются многослойные композиты. Созданная композиция СВМПЭ с ПСН благодаря своей структуре и свойствам входящих в ее состав компонентов позволяет получать многослойные изделия. В таких изделиях ПСН может быть совулканизован с эластомерной фазой композиции, а СВМПЭ - спекаться в пластмассовой. Проведенные эксперименты показали, что прочность соединений обоих типов определяется собственной прочностью слоев.

Список литературы

1. Патент 2119429 РФ, МКИ В29В ⁷/₃₈. Способ получения композиций сверхвысокомолекулярного полиэтилена с полисилоксаном / В.Б. Юрханов, А. Баракат (Сирийская Арабская Республика), В.П. Бритов, О.О. Николаев, Т.М. Лебедева, В.В. Богданов (Российская Федерация) - № 97100528; Заявл. 16.01.97; Опубл. 27.09.98., Бюл. 27-8с.
2. Композиции полисилоксанов со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом / О.О. Николаев, В.Б. Юрханов, В.П. Бритов, В.В. Богданов // Каучук и резина, 1998. - № 2. - С.13-16.
3. Изделия из полисилоксанов с градиентом свойств / В.П. Бритов, В.Б. Юрханов, О.О. Николаев, В.В. Богданов // Каучук и резина, 1999. - № 6. - С.8-11.