

Е.М., Штейнберг, Е. А. Сергеева, Л. А. Зенитова,
И. Ш. Абдуллин

ПРИМЕНЕНИЕ И ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИСУЛЬФОНА. ОБЗОР

Ключевые слова: полимерный материал, полисульфон, производство полисульфона.

Приведены основные свойства и синтез полисульфона, данные о производстве в России, США и стран Западной Европы. Рассмотрено применение полисульфона в промышленных областях, с подробным изучением применения полисульфона в медицине.

Key words: polymer materials, polysulfone, manufacture of polysulfone.

Describes the main properties and synthesis of polysulfone, data on production in Russia, the U.S. and Western Europe. The application of polysulfone in industrial areas, a detailed study of polysulfone in medicine.

Введение

В соответствии с основными направлениями деятельности Правительства Российской Федерации на период до 2012 года и Концепцией долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации на период до 2020 года одним из главных направлений перехода к инновационному социально ориентированному типу экономического развития страны является создание условий для улучшения качества жизни российских граждан, в том числе за счет обеспечения высоких стандартов жизнеобеспечения.

Основной задачей достижения этих целей является ускоренное развитие российской медицинской промышленности и создание условий для ее перехода на инновационную модель развития, что должно поднять уровень обеспеченности организаций здравоохранения и граждан Российской Федерации медицинской техникой и изделиями медицинского назначения (в первую очередь российского производства) до средневропейского уровня.

Одним из основных инструментов решения этих задач станет федеральная целевая программа «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности Российской Федерации на период до 2020 года и дальнейшую перспективу» [1]. В результате в Российской Федерации будет запущен рыночный механизм расширенного инновационного воспроизводства в медицинской промышленности.

Необходимость принятия стратегических решений в области организации отечественной медицинской промышленности обусловлена следующими проблемами:

- нарастание отставания указанной отрасли промышленности в части технологического уровня производственных мощностей для организации выпуска конкурентоспособной импортозамещающей продукции;

- недостаток государственного стимулирования российских предприятий медицинской промышленности по разработке и производству на территории Российской Федерации инновационной медицинской техники и изделий медицинского назначения в структуре потребления лечебно-профилактическими учреждениями системы здравоохранения усиливает ее зависимость от иностранных производителей и ведет к увеличению государ-

ственных расходов. Поэтому, первоочередная задача медицинской промышленности России – это обеспечение внутреннего рынка необходимой медицинской техникой и товарами медицинского назначения.

Согласно экспертным оценкам российские производители медицинской техники проигрывают в рыночной конкуренции не только крупнейшим мировым корпорациям, разрабатывающим новейшую инновационную медицинскую технику, но и производителям воспроизведенных медицинских инструментов и приборов для их производства из Китая и Индии [2].

Одним из проявлений научно-технического прогресса и связанного с ним процесса технического перевооружения современных производств являются разработка и внедрение новых видов конструкционных материалов, главным образом – полимеров и полимерных композиционных материалов (ПКМ).

Современные полимерные материалы обладают целым рядом преимуществ по сравнению с традиционными конструкционными материалами, что позволяет увеличивать производительность и срок службы оборудования, следовательно, повышать рентабельность производства, создавать конкурентные преимущества. В некоторых случаях свойства полимеров настолько уникальны, что альтернативы их применению просто не существует, в особенности, если мы говорим о полимерах нового поколения, внедренных в широкую практику в последнее десятилетие. Многие ПКМ биологически нейтральны, а определенная их часть допускает стерилизацию в автоклаве, что определяет их широкое применение в медицине.

Среди материалов, которые можно потенциально использовать для изготовления медицинских хирургических инструментов многократного применения были выделены следующие:

- полиэфиркетон и его модификации;
- полисульфон и его модификации;
- полибутилентерефталат;
- полиформальдегид;
- полиамид.

При этом для создания ПКМ представляется возможным наполнение данных полимеров волокнистым наполнителем. Для упрочнения полимерных

материалов используется армирование различными волокнами. В этой связи определялись тенденции рынка как полимерных материалов, так и стекло-, угле-, базальто- и органоволокон волокон и ПКМ с их применением.

Динамика и прогноз рынка, динамика цен сделаны по данным РОССТАТа (справочники - промышленность России, цены в России, Российский статистический ежегодник, Россия в цифрах). Конкурентный анализ, в том числе анализ цен производителей, а также анализ потребителей, проводился по волокнистым наполнителям, а именно стекло-, угле-, органоволоконкам и др., а также стекло-, угле-, органопластикам и др. Тренды построены с использованием методики экспоненциального сглаживания.

Полисульфон

Вторым материалом, который можно потенциально использовать для изготовления медицинских хирургических инструментов является полисульфон и его модификации.

Полисульфон – это неусиленный, аморфный полимер, главными характеристиками которого являются его высокие термические, электрические и механические свойства, типичные для кристаллического полимера. В сравнении с полиэфирсульфоном, данный материал обладает более низкими термическими свойствами, хотя их уровень высок в сравнении с большинством других конструкционных пластмасс.

Полисульфоны обладают высокой стойкостью к воздействию высоких температур, гидролизу, химическому воздействию и пару. Механические свойства полисульфонов: высокие прочность на растяжение, изгиб, коэффициент упругости. Полисульфоны - диэлектрики. Прозрачны, устойчивы к термической и термоокислительной деструкции, к радиационным воздействиям. Высока стойкость полисульфонов к образованию трещин при высоких напряжениях вплоть до 150 °С. Предел текучести полисульфонов на 20 – 30% больше, чем у поликарбонатов и полиамидов.

Для полисульфонов характерно постоянство диэлектрических свойств в широком диапазоне температур и частот. Уникальна электрическая прочность полисульфонов.

Полисульфоны стойки к действию минеральных кислот, щелочей, растворов солей, спиртов, алифатических углеводородов, масел, эфиров, смазок, однако в хлорированных углеводородах и амидных растворителях они растворяются. Действие кетонов, сложных эфиров, ксилола вызывают растрескивание полисульфонов. Температура формования полисульфонов выше температуры формования большинства других термопластов. Полисульфоны отличает очень малая усадка, которая равномерна при формовании. Термический коэффициент расширения полисульфонов в два раза меньше, чем коэффициент большинства термопластов, что позволяет изготавливать из них детали сложной конфигурации, имеющие небольшие допуски на размеры. Полисульфоны второго поколения – полиэфирсульфоны и полиарилсульфоны позволяют по-

лучить термопластичные материалы с рабочими температурами длительной эксплуатации 200 °С и выше. На рисунке рис.1 приведены сравнительные данные по температуростойкости различных полимеров по сравнению с полисульфонами.

Полисульфоны не предотвращает действие ультрафиолетовых лучей, поэтому они не подходят для наружного использования. Стоимость данного материала выше, чем у стандартных конструкционных пластмасс.

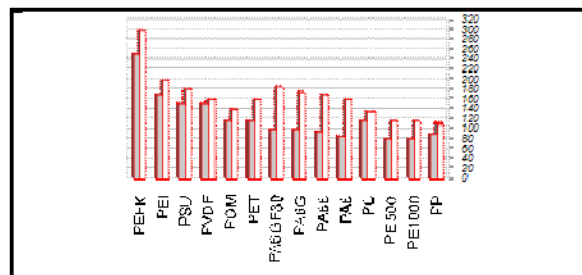


Рис. 1 - Сравнительные данные по температуростойкости различных полимеров по сравнению с полисульфонами

Использование в электротехнике: очень высокие изоляционные и диэлектрические свойства полисульфонов делают данный материал незаменимым во многих областях электротехники: печатные платы, катушки, изоляторы.

Использование в механике: данный материал используется там, где требуются высокие эксплуатационные характеристики, как, например, подшипники и высокоточные зубчатые передачи, функционирующие в условиях низких и высоких температур.

Использование в химии: использование данного материала в области химии является идеальным благодаря высокой его химической и термической стойкости. Хорошая стойкость к воздействию минеральных кислот, щелочей и солевых растворов. Полисульфон разрушается эфирами, соединениями хлора и ароматическими углеводородами.

Полисульфоны используются для некоторых конструкций и герметизации ядерных реакторов в зонах максимальной радиации. Полые волокна из полисульфонов и пленки из сульфированных полисульфонов используют в качестве мембран для обратного осмоса. Пористые полупроницаемые анизотропные пленки из полисульфонов на подложке применяют в качестве мембран для микро- и ультрафильтрации.

Использование в контакте с пищевыми продуктами: данный материал физиологически инертный, поэтому он используется для деталей, пребывающих в контакте с пищевыми продуктами, даже в условиях высокой температуры [3].

Использование в медицине: благодаря, стерилизуемости, гидролитической стабильности, нетоксичности, химстойкости, прозрачности некоторые марки полисульфонов используются для деталей искусственного сердца.

Сферы потребления полисульфонов: машиностроение -10 %, строительство - 15-16%, медицина-20%, электротехника/ электроника-15-16% , автомобилестроение -19-20% [4].

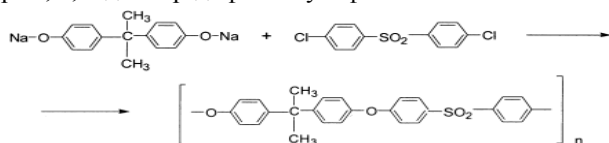
Применение полисульфонов в медицине

Полисульфоны используются в качестве стандартных имплантатов для контурной пластики:

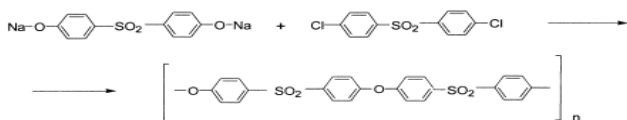
- в челюстно-лицевой хирургии для морфогенеза тканей;
- при протезировании зубов;
- в качестве материала мембраны диализатора [5].

Получение

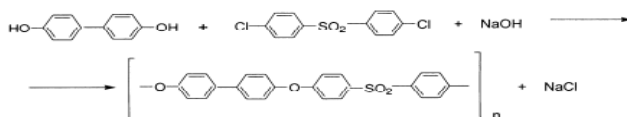
Синтез ароматических полисульфонов осуществляется методом ароматической нуклеофильной поликонденсации в апротонных растворителях. В качестве растворителей, как правило, используют диметилсульфоксид, диметилацетамид, N-метилпирролидон, диметилсульфон, дифенилсульфон. Для получения щелочных солей бисфенолов применяют гидроокись натрия или углекислый калий [6]. Поликонденсацию ведут при температуре 160 – 320⁰С в зависимости от применяемого растворителя и реакционной способности мономеров. Полисульфон получают взаимодействием щелочной соли бисфенола-А с сульфосодержащим мономером, 4,4'-дихлор-дифенилсульфоном:



Полиэфирсульфон получают реакцией 4,4'-диоксидифенил-сульфона в виде щелочной соли с 4,4'-дихлордифенилсульфоном:



Полифенилсульфон получают реакцией 4,4'-диоксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона[6]:



Производство полисульфонов

В России разработаны и производятся полисульфоны (разработчик ВНИИХим, НИИПМ, опытно-промышленное производство – Шевченковский завод пластмасс, г. Шевченко, Казахстан) первого поколения с атомами кислорода и группами C(CH₃)₂ в макромолекуле и материалы на их основе. Базовые марки полисульфонов представлены в таблице 1 [8].

Таблица 1 - Отечественные марки полисульфонов и области их использования

Марка	ТУ	Применение
ПСН	ТУ6-05-1969-84	
ПС-ТП	ТУ-6-05-1969-84	Плавкие предохранители
ПСК-1	ТУ 6-05-211-1017-81	Пленочный клей; пленочное связующее -клей ВК-36;
ПСА-ф-1, ПСФ-150, ПСФ-150-1, ПСА-ф-1	ТУ 6-05-211-1454-88	Композиции с Ф-4МБ и TiO ₂ для изготовления точных деталей
ПС-КС, ПСФ-КМ наполнением 25% масс. стекловолокна и TiO ₂ ;	ТУ 6-05-211-14-12-85	-
ПСФ-ТП	-	Получение нитей.

Мировое производство полисульфона, полиэфирсульфона и полифенилсилоксана на сегодняшний день составляет 55 тыс. тонн в год. Полиарилсульфоны выпускают фирмы Solvay Advanced Polymers, BASF, Sumitomo и JDA Degussa. Полисульфоны ранее производились в Казахстане, солидные практические наработки по технологии этих полимеров имеются у российских ученых. Зарубежные фирмы производят большой ассортимент полисульфонов и материалов.

В 2006 г. произведено различными фирмами около 45 000 т полисульфонов.

Фирма Амоко, единственный производитель сульфоновых полимеров в США.

С третьего квартала 1998 года фирма начала работы по увеличению мощности полисульфонов с 16 тыс. т/год до 24 тыс. т/год.

В 2007 году в США экспорт сульфоновых полимеров составил 5,2 тыс. тонн. Из этого количества 31% (1,6 тыс.т) для Бельгии, 26% (1,4 тыс.т) для Пуэрто-Рико, 19% (1,1 тыс.т) для Японии. В Западной Европе единственным производителем сульфоновых полимеров является фирма БАСФ, которая выпускает полисульфон и полиэфирсульфон под марками Ultrasou-S и Ultrasou- E.

Общие объемы производства сульфоновых полимеров в Западной Европе представлены в таблице 2 [6].

Таблица 2

Год	Объем производства, тыс.т
1980	0,6
1988	2,0
1991	1,15
1995	1,4
1997	1,6
2001	2,4
2006	6,075
2010	8,017

Импорт сульфоновых полимеров в Западную Европу из США практически стабилен и составляет 1600–2500 тонн ежегодно.

Анализ приведенных данных свидетельствует о стабильности постоянного роста производства и потребления полисульфоновых полимеров на мировом рынке. При этом наибольший прирост объемов потребления отмечается в таких областях промышленности, как электроника, электротехника, пищевая и медицинская [9].

Работа выполнена при поддержке ГК министерства промышленности и торговли РФ Г 03-47-12 «Организация исследований, разработок и опытно-промышленного производства нового поколения материалов, в том числе полимерных композиционных, для медицинских инструментов многократного применения» Шифр «4.4-Поликомполит».

Литература

1. Концепция долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации на период до 2020 года.

2. Романов С.А. Рейтинг предприятий, выпускающих медицинские инструменты, по показателям выпуска за 2007 год // Ремедиум. 2009. №5.
3. www.omniaplastica.ru/psu.html
4. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов
5. <http://www.referun.com>
6. Туманова Ю.В.,. Полиуретановая композиция медицинского назначения. Сообщение 1/ Зенитова Л.А.//Вестник Казан. технол. ун-та.-2012.-№8.-С.63-67/
7. Болотина Л.М., Чеботарев В.П., патент РФ № 2 063 404, 1994
8. www.proektant.org/index.php?topic=1714.0
9. Даутова А.Н. Производство медицинских инструментов из металлозамещающих полимерных материалов. Обзор. / В.В. Янов, Л.А Зенитова // Вестник Казан. технол. ун-та.-2012.-№8.-С.87-92.

© Е. М. Штейнберг – студ. КНИТУ; Е. А. Сергеева – д-р техн. наук, проф. каф. МПТ КНИТУ, katserg@rambler.ru; Л. А. Зенитова – д-р техн. наук, проф. той же кафедры; И. Ш. Абдуллин – д-р техн. наук, проф., проректор КНИТУ, abdullin-i@kstu.ru.