

主要参考文献

[1] 郑国锴主编, 生物显影技术, 12—113 页, 人民教育出版社, 1979 年。

[2] 中国医学科学院第七研究室主编, 同位素技术及其在生物医学中的应用, 123—138 页, 科学出版社, 1977 年。

[3] 潘恩炽、董愚得, 植物生理学, 66 页, 人民教育出版社, 1980 年。

新型防噪声硅橡胶耳塞的研究*

曹 永 兴 周 庆 立

(南京大学化学系)

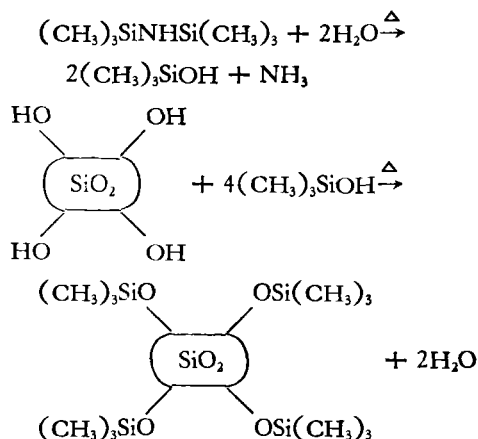
耳塞是防噪声重要而又经济方便的措施。当前, 国内外的防噪声耳塞种类繁多, 其中以美国的 V-51R 型和日本的劳研式为代表, 平均隔声值分别为 24 及 22 分贝; 国内的防噪声耳塞隔声效果不够好, 佩戴时感到不够舒适, 塞紧时感到压痛。我们知道, 耳塞的隔声效果主要决定于两个因素: (1) 耳塞与耳腔的密合程度, 密合性愈好, 隔声愈佳; (2) 耳塞材料的性质。前者比较重要。因此, 国外高质量的耳塞是在佩戴者的耳道中直接成型的。其形状和大小完全和耳道密合一致, 隔声效果好, 佩戴时也比较舒适。我们与中国人民解放军第二军医大学协作, 进行了一系列提高 RTV 硅橡胶性能的研究, 最后研制成一种符合制作耳塞用的硅橡胶——NH-78RTV 硅橡胶。

NH-78RTV 硅橡胶的研制

RTV 硅橡胶的化学结构是末端带羟基的聚二甲基硅氧烷, 分子量 3—6 万。聚二甲基硅氧烷的分子在自由状态时呈螺旋弹簧状, 分子间引力很小, 受力易相互错移, 所以粘度小, 流动性好。但硫化成橡胶后, 其强度很低, 不适于制造耳塞。通常是在硅橡胶中加入相当数量的颗粒极细, 比表面很大的合成二氧化硅(俗称白炭黑)作补强剂以提高机械强度。但是, 加入这种白炭黑后硅橡胶的粘度往往变得很大, 失去原来的流动性, 有时甚至会产生结构化(即硅橡胶与白炭黑产生

反应, 完全失去流动性)。这种硅橡胶不适于作注入耳腔中成型的材料。分析产生这种现象的原因, 是由于气相法制得的白炭黑表面上带有羟基, 并吸附有少量的氯化氢, 因此呈酸性。在酸性催化下, 硅橡胶末端的羟基可以和白炭黑的羟基起反应, 使粘度变得很大。

为了克服上述缺点, 国外曾提出^[1]对白炭黑进行表面处理, 其作用原理可用下式表示:

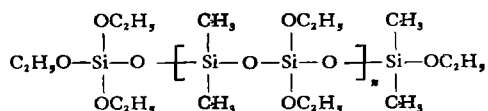


经过这样处理后的白炭黑, 其表面的羟基被三甲基硅氧基 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$ 置换了。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$ 是一个憎水基团, 它的结构与硅橡胶相似, 所以经过这样处理后的二氧化硅具有憎水性, 对硅橡胶有很好的亲合力, 能非常均匀地分散在硅橡胶中。在 100 份(重量)硅橡胶

* 中国人民解放军第二军医大学海医系高文元、肖建平参加部分工作。

中加入 20 份(重量)这种白炭黑,仍能保持良好的流动性。

在选择交联剂方面,我们发现偶联剂二氯甲基三乙氧基硅烷反应速度比通常用的正硅酸乙酯快,可以减少催化剂辛酸亚锡的用量,同时发现固化后的硅橡胶也比较柔软。为了进一步提高硅橡胶的抗撕强度和进一步增柔,另外加入聚甲基烷氧基硅烷(分子量 1200—1600),其结构式为:



式中 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 基团可以和硅橡胶的羟基缩合生成 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ 链(交联),这些交联点比较均匀地集中分布在相邻的若干链节上,故能改变抗撕强度和柔软性,满足了防噪声耳塞的要求。

新型硅橡胶耳塞的制作与测试

一、NH-78RTV 硅橡胶的成分

1. 含有补强填料的端羟基聚二甲基硅氧烷,包装于金属软管或塑料口袋中。

2. 复合交联剂,含有机硅偶联剂和聚甲基烷氧基硅烷,包装于安瓿瓶中。

3. 催化剂——辛酸亚锡,包装于小铅锡软管中。

二、NH-78RTV 硅橡胶固化后的性能

固化条件: 室温 15—25 分钟;扯断力

$(\text{kg}/\text{cm}^2): \leq 20$

伸长率(%): $=$ 或 ≤ 400 ;直角撕裂

$(\text{kg}/\text{cm}): \leq 6$

硬度(邵氏 A): 15—25。

三、新型硅橡胶耳塞的制作方法

1. 打开制作器(图 1),用小号镊子钳取沾有少量凡士林的棉团,涂擦外耳道,然后将干净棉花塞入外耳道 1/3 处,以保护鼓膜。

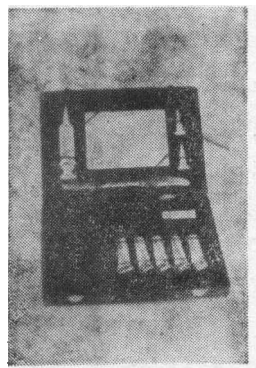


图 1 耳塞制作器

2. 在调料板上注入一支硅橡胶,然后加入一支交联剂一号和催化剂二号一滴,用刀快速调匀。

3. 将调匀的胶迅速装入注射器内,注入耳甲腔(见图 2-a)

4. 当胶灌注 1/2 耳甲腔时,将预先准备好的耳塞柄插入胶内(见图 2-b),继续灌注,直至与耳甲腔平齐为止(见图 2-c)。

5. 经 15—20 分钟后,耳塞制成(见图 2-d)。

四、硅橡胶耳塞的性能测试

1. 耐温试验 将新型硅橡胶耳塞置于

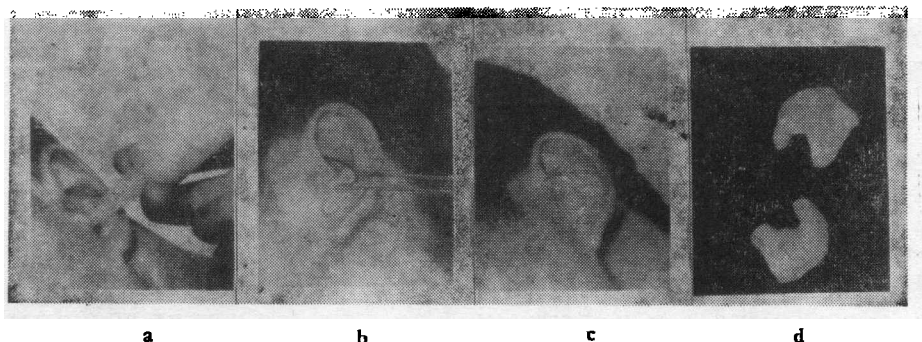


图 2 耳塞的制作过程

135℃ 烘箱中烤一周以上时间,其性能保持不变。再置于 -30℃ 低温冰箱中十天,性能亦不变。

2. 隔声值测试 测试对象为 28 名听力正常的中、青年,外耳道检查均正常,听力曲线都在 $\pm 10\text{dB}$ 以内。在隔声室内进行测试,隔声室隔声量平均为 50dB。测试仪器为校准的 DZ-IB 电子测听仪,测听频率分别为 250 Hz、500 Hz、1 KHz、2 KHz、4 KHz、6 KHz、8 KHz 七种,用连续上升和衰减法反复测试三次,取中间值为听阈。首先测试裸耳听阈,休息 15 分钟后,再测试戴耳塞后听阈。为避免声波固体传导和耳机压迫耳塞,耳机声源距离外耳道口 3 厘米。比较使用耳塞夹(类似于耳机的弹簧夹。如图 3 所示)和不使用耳塞夹的测试结果(表 1),由于弹夹的内压力,更加强了密闭性。



图 3 耳塞夹

表 1 新型硅橡胶耳塞隔声值

频率 (Hz)	250	500	1000	2000	4000	6000	8000	平均值
隔声值 (dB)								
不使用耳塞夹	21.3	24.5	28.1	31.1	38.3	40.2	48.2	32.3
使用耳塞夹	37.2	35.9	29.4	31.8	40.3	46.3	49.3	38.4

3. 舒适度 50 名柴油机试车工,在气温 35℃ 下连续佩戴耳塞八小时,主观感觉舒服 20 人,较舒服 26 人,反映难受 4 人。另十名轮机兵,佩戴耳塞在 122 dB 的机舱内工作二小时,均能完成全部操作内容,能听到指挥铃声和异常机器杂声,不影响工作。

讨论

一、较好的密闭性

Fox^[2] 认为,所有耳塞不管结构如何,只要能达到较好的密闭,其隔声值几乎相等。Howard^[3] 比较了 16 位佩戴 V-51R 型耳塞和用自己手指、手掌等堵塞外耳道口的隔声值,发现后者隔声效果好,他认为这是由于手指等的密闭性好造成的。我们在试验中也发现,同样一个模压耳塞,不同的人佩戴,其密闭性也不一样,隔声值相差 20 分贝以上。新型硅橡胶耳塞是以流体在外耳道内直接成型,它与佩戴者的外耳道完全吻合,能充满包括皮肤皱折在内的一切耳道间隙,因此它的密闭性好。

二、良好的适应性形状

一般模压制成的耳塞在塞紧以后隔声值虽有所提高,但多数会带来疼痛和难受。这是由于和耳形不相适应的耳塞塞紧以后,在它的不适应部位产生集中压强,使软组织较薄的外耳道皮肤产生疼痛。新型硅橡胶耳塞是一种软度较好的弹性体,它的形状、大小完全适合佩戴者的耳形。在塞入外耳道后,它对四壁皮肤产生的是均匀压强。又由于耳塞质地柔软,进一步缓冲了均匀压强,所以长时间佩戴,多数人感觉舒适。

三、较厚的隔声层

根据质量定律,物体的隔声量随着物体厚度的增加而增大,因此耳塞隔声层的厚度与隔声效果也有明显关系。Von Gierke 曾证明^[4],将耳塞隔声层从 0.5 克增加到 3.5 克,耳塞中低频隔声值会明显提高。事实证明,在密闭性好的基础上,适当增厚耳塞隔声层能提高隔声值。

一般模压制成的耳塞,由于与耳形不相适应,不能增加外耳道口外的隔声层厚度。新型硅橡胶耳塞是根据佩戴者的耳形分别灌制的,它既能增加耳塞隔声层,特别是外耳道外耳甲腔部分的隔声层厚度,又能适合耳甲腔形状,因此,它的隔声效果就比较明显。

综上所述,新型硅橡胶耳塞经测试和现场使用证明,它在强噪声环境下能有效地预防听觉疲劳,保护听力,对预防噪声损害将发挥一定的积极作用。

参 考 文 献

[1] Boonstra, B. B, Cochrane, H. and Dannenberg,

E. M., *Rubber Chemistry and Technology*, 48, 558 (1975).

[2] Fox, M., *Indus. med.*, 39, 19 (1970).

[3] Holland, J. R. and Howard, H., *J. Acoust. Soc. AM.*, 41, 1545 (1967).

[4] Von Gierke, H. E., *Noise Control*, 2, 37 (1956).

6101 环氧树脂及其涂料浸泡水的致突变性鉴定

肖传方 朱培斌 康凤娥 李文娣

(北京医学院卫生系)

6101 环氧树脂(E-44)被广泛用作油漆涂料和粘合剂,国外有报道^[1],其单体——环氧氯丙烷和某些环氧树脂系致突变物。本实验对北京市油漆厂生产的6101环氧树脂及其涂料浸泡水的致突变性进行了鉴定。

一、显性致死突变试验^[2]

1. 材料

(1) 0.8% 6101 环氧树脂乳化液,分子量400—500(平均450),软化点12—20℃,环氧值0.41—0.47当量/100克,有机氯 $\leq$ 0.02当量/100克,无机氯 $\leq$ 0.001当量/100克,挥发成份 $<10\%$ 。由北京油漆厂提供。

(2) 涂料的浸泡水 将配制的底漆涂于玻璃片上,干后再涂一层面漆,制成涂料片。然后按比容面积2000平方厘米/升(此比容面积比实际在水管内的大100倍)在室温下用自来水浸泡7天后备用。自来水水质有关指标是有机胺0.1毫克/升,环氧氯丙烷未检出,耗氧量9.3毫克/升,亚硝酸盐0.12毫克/升。

(3) 实验用动物为北京医学院动物室自繁小白鼠。

2. 方法

选体重35—42克(鼠龄12周)健康雄性小白鼠40只,随机分成4组。第一组为阴性

对照,自由饮用自来水7天。第二组自由饮用浸泡水7天。第三组用0.8%6101乳化液,每天按体重的1%灌胃一次,共灌7天。第四组为阳性对照组,用甲基磺酸甲酯60毫升/公斤灌胃4天。然后选择性成熟未交配过的雌性健康小鼠(鼠龄8—12周,体重33—40克),按雌雄2:1同笼7天。这样,用同一批雄鼠陆续同5批雌鼠交配,每批雌鼠于雌雄同笼后的第18天剖腹,检查活胎数、死胎数、早期吸收胎数和着床数,按下式计算出显性致死突变指数。

显性致死突变指数(%)

$$= \frac{\text{早期吸收胎数} + \text{死胎数}}{\text{总着床数}} \times 100$$

3. 结果

实验结果见表1。

阳性对照组,雄性小白鼠经口给甲基磺酸甲酯60毫克/公斤4天后,第一交配周期受孕率为0,为中毒反应。第二交配周期显性致死突变指数为51.61,第三交配周期为12.00,阴性对照组显性致死突变指数为1.77—7.32,两者差异显著。甲基磺酸甲酯对小鼠的显性致死突变指数的高峰在第二周期。浸泡水的显性致死突变指数为3.92—6.94,0.8%6101环氧树脂为6.00—8.98,后