

Для производства стерильной одноразовой медицинской одежды и белья широкое распространение получили нетканые материалы на основе полипропилена [1-3]. Стерилизации таких изделий, как правило, осуществляется радиацией, так как это наиболее эффективный и экологически чистый метод. Используется также газовая стерилизация – обработка изделий оксидом этилена, но этот метод несет в себе риски загрязнения одежды и белья токсинами [4]. У изделий из нетканых материалов на основе полипропилена (ПП) множество преимуществ – высокая эластичность, стойкость к действию кислот, щелочей и органических растворителей, гипоаллергенность, возможность придания гидрофобных или гидрофильных свойств, невысокая стоимость и один существенный недостаток – отсутствие стойкости к радиации [5]. Известно, что ионизирующее излучение инициирует деструкцию полипропилена и его сополимеров по радикальному механизму [6]. Деструкция проявляется в значительном уменьшении таких физико-механических показателей полипропилена, как относительное удлинение и прочность. Кроме того, благодаря присутствующему в полимере кислороду возможны автоокислительные реакции, которые, могут продолжаться длительное время после облучения изделий [6, 7], способствуя разрушению материала. Для уменьшения термоокислительной и радиационной деструкции ПП в состав полимерной композиций вводятся стабилизаторы [6, 8, 9]. Механизм защиты стабилизаторов различен и зависит от химической структуры стабилизатора и облучаемого вещества, а также от условий облучения (температуры, мощности дозы, среды). Один из типов радиационной защиты (механизм «губки») – перенос энергии от облученного вещества к добавке без существенных химических изменений в веществе. Такими свойствами обладает обширный класс ароматических углеводородов. Электронная структура ароматических углеводородов обеспечивает излучательную и безызлучательную диссипацию энергии без разрыва химических связей. Продолжительность защиты определяется радиационной стойкостью ароматических углеводородов. Более того, в отдельных случаях продукты радиолиза ароматических углеводородов сохраняют некоторую способность к защите полимера от ионизирующего излучения [8]. Распространенный тип радиационной защиты заключается в том, что стабилизатор (АН) отдает атом Н свободному радикалу $R\cdot$, превращаясь в менее активный радикал и регенерируя исходную молекулу [9]: Примерами таких стабилизаторов являются полизамещенные фенолы, а наиболее эффективны производные 2,6-ди-трет-бутил- и 4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенолов, бис- и трифенолы подобного строения (с CH_2 и особенно S-звеньями), триазинтрионы с триалкил(окси)бензильными группами в 1,3,5-положениях. Несмотря на большое количество известных соединений подобного действия, в мире проводится поиск новых эффективных стабилизаторов [10, 11]. Целью работы был подбор и изучение влияния ряда стабилизаторов на

радиационную стойкость ПП: - 2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутил-фенол) (АО-2246); - трис (2,4-трет-бутил-фенил) фосфит (ФОС-1); - О-фенил, О, О-[2, 2-метилен бис(6-трет-бутил-4-метил-фенил)фосфит] (ФОС-2) Смешение композиций на основе полипропилена (волоконная марка PP1562R, производство ОАО «Нижнекамскнефтехим»), содержащих указанные добавки производили в смесительной камере пластикордера «Brabender». Процесс проводится при температуре 170°С при скорости вращения роторов 60 об/мин в течении 3 минут. После смешения извлекали ПП и пропускали через лабораторные вальцы (Т=100°С), затем экструзией получали полимерные пленки (Т=170°С). В смесевых стабилизаторах соотношение индивидуальных компонентов составляло 1:1. Полимерные пленки толщиной 0,3 мм подвергали воздействию γ -облучения на радиационно-технологической установке непрерывного типа, использующей ионизирующее излучение радионуклидов Со60 (установка РВ-1200). Поглощенная доза ионизирующего излучения составляла 3 и 5 МРад. Исследование образцов проводилось до и после радиационной обработки. Для оценки эффективности стабилизаторов изучалось модельное ингибированное окисление композиций на основе ПП и стабилизаторов различной природы, как индивидуальных и смесевых. Окисление образцов ПП проводилось в статическом приборе для определения поглощения кислорода. Полученные результаты приведены в таблице 1. Из полученных результатов следует, что стабилизирующее действие добавок для необлученного полимера является более высоким по сравнению с радиационно-облученным ПП. Исходный полипропилен, как облученный, так и необлученный окисляется чрезвычайно быстро, в течение 10-16 минут. При введении в полимер индивидуального фенольного антиоксиданта, индукционный период окисления ПП достигает 117 мин., в то время как для облученного ПП эта величина снижается втрое (41 мин.). Индивидуальные стабилизаторы (ФОС-1, ФОС-2) проявляют низкую эффективность: их индукционные периоды равны соответственно 15 и 36 мин – до облучения, 10 и 24 мин – после облучения. Использование смесевых стабилизирующих композиций (АО 2246 и ФОС-1) и (АО 2246 и ФОС-2) значительно увеличивает индукционный период окисления ПП, как до облучения – 254 и 275 мин, так и после – 62 и 73 мин. Четко прослеживается влияние концентрации стабилизаторов на величину индукционного периода. Так с увеличением концентрации смесевых стабилизаторов (АО 2246 и ФОС-1) и (АО 2246 и ФОС-2) с 0,15 до 0,3% индукционный период соответственно равен 422 и 443 мин – до облучения, 133 и 154 мин – после облучения. Таблица 1 – Влияние стабилизаторов на продолжительность индукционного периода термоокисления (τ) ПП до и после радиационного облучения

Исследуемые композиции

Индукционный период τ , мин (до облучения)	Индукционный период τ , мин (после облучения)
Без стабилизатора	16
АО 2246 [0,15]*	117
ФОС-1 [0,15]	15
ФОС-2 [0,15]	36
АО 2246 + ФОС-1 [0,15]	254
АО 2246 + ФОС-2 [0,15]	275
АО 2246 + ФОС-1 [0,3]	422
АО 2246 + ФОС-2 [0,3]	443

АО 2246 + ФОС-1 [0,3] 422 133 АО 2246 + ФОС-2 [0,3] 443 154 * в квадратных скобках [0,15] приведено содержание стабилизатора в % Сравнение величин индукционного периода окисления ПП в присутствии добавок показывает: - снижение эффективности добавок в облученном ПП; - зависимость эффективности от концентрации смесевых добавок - уменьшение концентрации ведет к снижению величины индукционного периода, то есть к увеличению скорости окисления. Данные термического окисления согласуются с данными термогравиметрического анализа, представлены на рисунке 1. Рис. 1 - ТГА-кривые образцов радиационно-облученного ПП: 1 - без стабилизатора до облучения; 2 - без стабилизатора; 3 - АО-2246 + ФОС-2 [0,3]; 4 - АО-2246 + ФОС-1 [0,3] Облученные образцы ПП теряют вес при более низкой температуре по сравнению с образцами до облучения. Введение стабилизаторов сдвигает температуру начала потери веса в более высокую область. Из данных физико-механических испытаний, следует, что с увеличением дозы облучения относительное удлинение образцов ПП с индивидуальными добавками резко уменьшается (таблица 2). Использование смеси ФОС-1+АО-2246 приводит к сохранению относительного удлинения при дозе 3 МРад, причем с увеличением концентрации стабилизатора этот результат улучшается. Такой же эффект наблюдается при вводе смесового стабилизатора ФОС-2+АО-2246. Таблица 2 -

Изменение физико-механических характеристик образцов ПП, стабилизированных индивидуальными добавками и двойными смесями №

Компоненты стабилизирующей смеси	Дозировка, в масс.ч. на 100 масс. ч. ПП	Доза облучения, Мрад	Условная прочность при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %
1 АО-2246	0,3	0	28,5	600
3	30,5	20	5	29,6
2 ФОС-1	0,3	0	24,0	540
3	28,1	30	5	25,6
3 ФОС-2	0,3	0	28,5	600
3	30,5	20	5	32,3
4 АО-2246	ФОС-1	0,15	0,15	0
3	30,6	644	3	28,54
5	518,6	5	28,6	465,71
5	АО-2246	ФОС-1	0,25	0,25
0	31,08	620	3	29,4
5	540	5	29,75	480
6	АО-2246	ФОС-2	0,25	0,25
28,79	665	3	30,4	620
5	26,95	376		

Таким образом, применение смесевых стабилизирующих композиций на основе фенольных и фосфорорганических стабилизаторов приводит к эффективной стабилизации свойств полипропилена