

Э. Р. Рахматуллина, Р. Ю. Галимзянова, М. С. Лисаневич, Е. С. Кузнецова,
Ю. Н. Хакимуллин, Н. А. Мукменева

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Ключевые слова: полипропилен, нетканые материалы, стабилизаторы, ионизирующее излучение, радиация.

Оценено влияние стабилизаторов на свойства композиций на основе полипропилена, облученных ионизирующим излучением дозами 3 и 5 МРад.

Keywords: polypropylene, nonwoven, stabilizer, ionization radiation, beaming.

The effect of the stabilizers on the properties of compositions based on polypropylene exposed to ionizing radiation doses of 3 and 5 Mrad.

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.

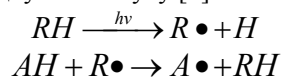
Для уменьшения термоокислительной и радиационной деструкции ПП в состав полимерной композиции вводятся стабилизаторы [6, 8, 9].

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[•], превращаясь в менее активный радикал и регенерируя исходную молекулу [9]:

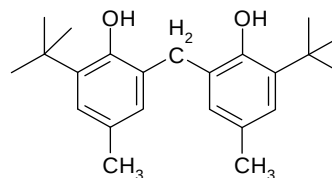


Примерами таких стабилизаторов являются полизамещенные фенолы, а наиболее эффективны производные 2,6-ди-трет-бутил- и 4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенолов, бис- и трифенолы подобного строения (с CH₂ и особенно S-звеньями), триазинтрионы с триалкил(окси)бензильными группами в 1,3,5-положениях.

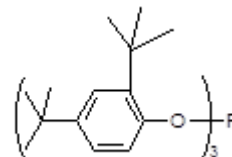
Несмотря на большое количество известных соединений подобного действия, в мире проводится поиск новых эффективных стабилизаторов [10, 11].

Целью работы был подбор и изучение влияния ряда стабилизаторов на радиационную стойкость ПП:

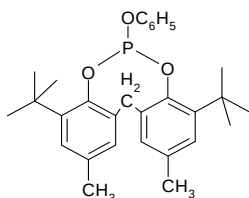
- 2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутил-фенол) (АО-2246);



- 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 (T=100 °С), затем экструзией получали полимерные пленки (T=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 ^{60}Co (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	10
АО 2246 [0,15]*	117	41
ФОС-1 [0,15]	15	10
ФОС-2 [0,15]	36	24
АО 2246 + ФОС-1 [0,15]	254	62
АО 2246 + ФОС-2 [0,15]	275	73
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.

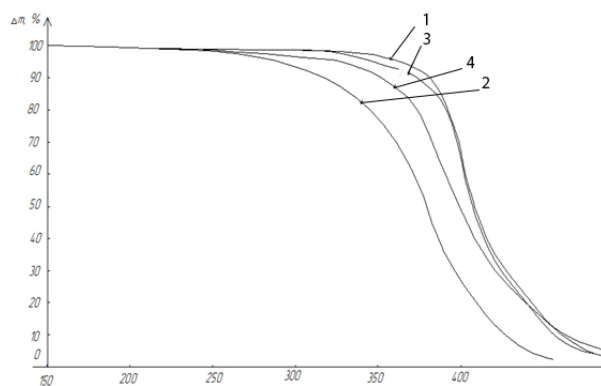


Рис. 1 – ТГА-кривые образцов радиационно-облученного ПП: 1 – без стабилизатора до облучения; 2 – без стабилизатора; 3 – АО-2246 + ФОС-2 [0,3]; 4 – АО-2246 + ФОС-1 [0,3]

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	18
2	ФОС-1	0,3	0	24,0	540
			3	28,1	30
			5	25,6	28
3	ФОС-2	0,3	0	28,5	600
			3	30,5	20
			5	32,3	17
4	АО-2246 ФОС-1	0,15 0,15	0	30,6	644
			3	28,54	518,6
			5	28,6	465,71
5	АО-2246 ФОС-1	0,25 0,25	0	31,08	620
			3	29,4	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 смесовых стабилизирующих композиций на основе фенольных и фосфорорганических стабилизаторов приводит к эффективной стабилизации свойств полипропилена.

Литература

1. Хакимуллин, Ю.Н. Нетканые материалы на основе полимеров, используемые для производства

медицинской одежды и белья, стерилизуемой радиационным излучением: виды материалов, технологии производства / Ю.Н. Хакимуллин, С.И. Вольфсон, Р.Ю. Галимзянова, И.В. Кузнецова, А.В. Ручкин, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №23. – С. 97-103.

2. Технический текстиль [Электронный ресурс]: Современные нетканые материалы для гигиены и медицины. Российские реалии. – Электрон. дан. – С-Пб., Российские торговые марки, 2005. – № 12 – Режим доступа: <http://www.rustm.net/catalog/article/74.html>, свободный. – Загл. с экрана.
3. Технический текстиль [Электронный ресурс]: Перспективы применения нетканых материалов в медицине / И.В. Кузнецова – Электрон. дан. – С-Пб., Российские торговые марки, 2001. – №12. – Режим доступа: <http://www.rustm.net/catalog/article/788.html>, свободный. – Загл. с экрана.
4. Промышленная стерилизация радиационным или газовым методом белья медицинского одноразового – что безопасно для здоровья человека? [Электронный ресурс] / А.М. Довбня, В.Л. Уваров. – Электрон. дан. – [М]. – Режим доступа: <http://sterilization.biostime.ru/gmp-technical-solutions>, свободный. – Загл. с экрана.
5. Portnoy, R.C. Polypropylene for Medical Applications / R.C. Portnoy. – Business Briefing : Medical Device Manufacturing & Technology, 2002. – 1-4 с.
6. Иванов, В.С. Радиационная химия полимеров: учебное пособие для вузов / В.С. Иванов. – Л.: Химия, 1988. – 320 с.: ил.
7. Process for the production of a gamma-radiation resistant polypropylene fibre for a radiation sterilizable non-woven fabric: пат. 0667406 European patent: EP19950300857 19950213 / Makipirtti simo [FI]; Bergholm heikki [FI]; заявитель Suominen Oy J. W. [FI]; заявл. 09.02.96 ; опубл. 16.08.95.
8. Пиотровский, К.Б. Основные вопросы проблемы стабилизации полимеров / К.Б. Пиотровский. – М.: Химия, 1978. – 365 с.3. M.L. Cerrada, V. Rodrigues-Amor, E. Perez. Controlling of Degradation Effects in Radiation Processing of Polymers, IAEA, VIENNA, 2009, s 163
9. Каргин, В.А. Радиационная химия полимеров / В.А. Каргин. – М.: Наука, 1973. – 455 с.
10. Radiatooon Resistants Polypropylene Resins: Patent 5,376,716, United States Patent: IPC C08L 23\16, Kasinath Nayak, George C. Allen, Roger Merill, all of Odessa, Tex.; assigne Rexene Products Company, Dallas, Tex.; Priority № 937,563; Priority Data: 31.08.1992; Publication: 27.12.1994.
11. Radiatooon Resistants Polypropylene Useful in Medical Applications: Patent 2005/056661, World Intellectual Property Organization: IPC C08L / NAYAK, Kasinath [US/US]; 2 Lousiana Cove, Odessa, Texas 79762 (US). CUMMIGS, Gerald [US/US]; 4230 Lazy Creek Drive, Tyler, Texas 75707 (US). MERILL, Roger [US/US]; 4309 Kirkwood Drive, Odessa, Texas 79762 (US); Priority № 60/527,795 Priority Data: 8.12.2003; Publication: 23.06.2005.

© Э. Р. Рахматуллина - аспирант кафедры технологического оборудования медицинской и легкой промышленности КНИТУ; Р. Ю. Галимзянова – к.т.н., асс. той же кафедры; М. С. Лисаневич – к.т.н., асс. той же кафедры, lisanevichm@gmail.com; Е. С. Кузнецова – магистрант той же кафедры; Ю. Н. Хакимуллин – д.т.н., проф. каф. химической технологии переработки эластомеров КНИТУ; Н. А. Мукменева – д.х.н., проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ.