

*Э. Р. РАХМАТУЛЛИНА, М. С. ЛИСАНЕВИЧ, Р. Ю. ГАЛИМЗЯНОВА,
Ю. Н. ХАКИМУЛЛИН, Н. А. МУКМЕНЕВА*

ВЛИЯНИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА РАДИАЦИОННУЮ СТОЙКОСТЬ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Казанский национальный
исследовательский технологический университет», Казань, Россия.
E-mail: hakim123@rambler.ru

Аннотация. Для производства стерильной одноразовой медицинской одежды и белья широкое распространение получили нетканые материалы на основе полипропилена (ПП). Стерилизация таких изделий, в основном, осуществляется облучением ускоренными электронами. Но у полипропилена есть существенный недостаток – он не обладает стойкостью к радиации. Для повышения радиационной стойкости ПП в состав композиций на его основе вводят стабилизаторы. Изучено влияние производных 3-х координированного фосфора на стойкость ПП к воздействию радиации. С использованием ТГА и оценки ПТР облученных и необлученных композиций показано, что применение смесевых стабилизирующих композиций на основе фосфорорганических стабилизаторов эффективно для повышения радиационностойкости полипропилена. Температура начала деструкции у композиций со стабилизаторами выше, а ПТР облученных композиций ниже, по сравнению с ПП, что свидетельствует о снижении деструкции полимера

Ключевые слова: полипропилен, нетканые материалы, стерилизация, ионизирующее излучение.

Для производства стерильной одноразовой медицинской одежды и белья (ОМОБ) широкое распространение получили нетканые материалы на основе полипропилена (ПП) [1-3]. Стерилизация ОМОБ, как правило, осуществляется двумя промышленными способами – облучением ионизирующим излучением (гамма-лучами и ускоренными электронами) или обработкой оксидом этилена [4]. В настоящее время производителями медицинской одежды предпочтение отдается радиационному методу стерилизации – более 50% медицинских изделий одноразового пользования стерилизуется ионизирующим излучением. У радиационного метода имеются следующие преимущества:

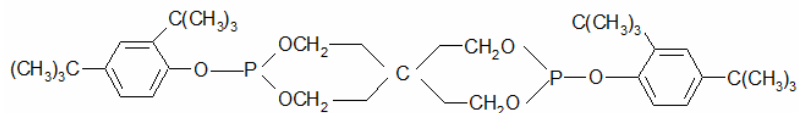
- стерилизация изделий осуществляется после их размещения в герметичных упаковках, что обеспечивает длительные сроки сохранения стерильности;
- после проведения стерилизации изделия не содержат канцерогенных веществ;
- стерилизации подлежат изделия, размещенные в заводской упаковке, поставляемой конечному потребителю;
- изделия могут применяться сразу после проведения процедуры стерилизации;

- при проведении стерилизации у изделий отсутствует непосредственный контакт с внешней средой, вследствие чего они не изменяют своих свойств [5].

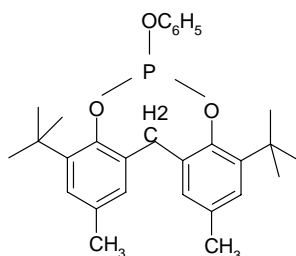
У нетканых материалов на основе полипропилена множество преимуществ – высокая эластичность, стойкость к действию кислот, щелочей и органических растворителей, гипоаллергенность, возможность придания гидрофобных или гидрофильных свойств, невысокая стоимость. Но в применении к медицинским изделиям, стерилизуемым ионизирующим излучением, имеется один существенный недостаток – отсутствие стойкости к радиации [6]. Таким образом, возникает необходимость повышения радиационной стойкости полипропиленового материала, предназначенного для изделий медицинского назначения. Известно, что для изделий медицинского назначения, в частности, стерильных нетканых полимерных материалов одноразового применения, используются определенные марки ПП, имеющие в своем составе определенное количество стабилизирующих добавок [7-10]. Однако, существенная потеря прочности нетканого материала после радиационной стерилизации может быть обусловлена недостатком стабилизатора. Поэтому, существует необходимость введение дополнительных стабилизирующих добавок и разработка радиационностойкой композиции на основе ПП.

В качестве стабилизаторов были выбраны производные 3-х координированного фосфора:

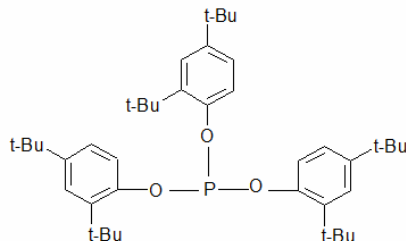
- дифосфит – 2,4-ди(трет-бутил-фениловый эфир)пентаэритритдифосфористой кислоты



- стафор 11 – (О-фенил-О,О-[2.2'-метиленис(6-трет-бутил-4-метилфенил)] фосфит)



- стафор 24 – (Irgafos 168) – три(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит)



С учетом реакционной способности инициирующих деструкцию центров в ПП были сформированы следующие стабилизирующие композиции: дифосфит+стафор 24; дифосфит+стафор 11; стафор 24+стафор 11. В качестве сокомпонентов выбраны производные 3-х координированного фосфора с различными функциональными группами, соотношение фосфитов во всех композициях составляло 1:1.

Смешение композиций на основе полипропилена (волоконная марка PP1562R, производство ОАО «Нижнекамскнефтехим»), содержащих указанные добавки производили в смесительной камере пластикордера «Vrabender». Процесс проводится при температуре 190 °С при скорости вращения роторов 60 об/мин в течении 3 минут. Затем экструзией получали полимерные пленки (Т = 170 °С). Полимерные пленки толщиной 0,3 мм подвергали воздействию гамма-излучения на установке «Пинцет» (укомплектованной источниками излучения кобальт 60) дозами от 20 до 60 кГр и РТУ* на основе ускорителя электронов дозами от 20 до 60 кГр.

Были использованы следующие методы исследования полученных полипропиленовых композиций – определение термостойкости полученных полимерных композиций с помощью термогравиметрического анализа (скорость нагрева 10°С/мин) Perkin Elemer sta 600, определение текучести расплава в соответствии с требованиями ГОСТ 11645-73 на установке ИИРТ-5м при нагрузке 2,16 кгс, Т = 190°С.

Как следует из представленных данных, введенные стабилизирующие смеси в большинстве своем повышают стабильность ПП (таблица 1). Если для облученного ПП температура начала деструкции составляет Т = 275°С, то введение стабилизирующих добавок введет к повышению температуры начала деструкции в интервале (300-304°С).

Таблица 1 – Термостойкость полученных полимерных композиций

Показатель	ПП	ПП + стафор 11 + дифосфит	ПП + стафор 11 + стафор 24	ПП + стафор 24 + дифосфит
Температура начала деструкции композиций облученных поглощенной дозой 40кГр, °С	275	300 (9%)	304 (10,5%)	303(10,1%)
В скобках приведено процентное соотношение изменения температуры начала деструкции стабилизированного полипропилена к нестабилизированному полипропилену.				

Одним из наиболее чувствительных к действию радиации показателей является предел текучести расплава (ПТР) композиции. ПТР облученных композиций существенно больше, чем у необлученных, вследствие уменьшения молекулярной массы ПП. Использование стабилизаторов приводит к уменьшению деструкции ПП и снижению ПТР облученных композиций (таблица 2). Наиболее эффективным является использование сочетания стабилизаторов дифосфит+стафор 24.

Таблица 2 – ПТР облученных и необлученных полипропиленовых композиций, стабилизированных различными добавками

№	Композиция	Значение ПТР, г/10 мин.			
		0 кГр	20 кГр	40 кГр	60 кГр
	ПП исходный	17,6	224	774	892
1	Дифосфит+Стафор 24	6,1	55	179	446
2	Дифосфит+Стафор 11	8,7	55	305	656
3	Стафор 24+стафор 11	11,3	79	349	416

Из приведенных результатов исследований можно сделать вывод, что применение смесевых стабилизирующих композиций на основе фосфорорганических стабилизаторов эффективно для повышения радиационностойкости полипропилена.

Литература

- [1] Хакимуллин Ю.Н., Вольфсон С.И., Галимзянова Р.Ю., Кузнецова И.В., Ручкин А.В., Абдуллин И.Ш. Нетканые материалы на основе полимеров, используемые для производства медицинской одежды и белья, стерилизуемой радиационным излучением: виды материалов, технологии производства // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 23. – С. 97-103.
- [2] Технический текстиль [Электронный ресурс]: Современные нетканые материалы для медицины. Российские реалии. – Электрон. дан. – СПб.: Российские торговые марки, 2005. – № 12. – Режим доступа: <http://www.rustm.net/catalog/article/74.html>, свободный. – Загл. с экрана.
- [3] Кузнецова И.В. Технический текстиль [Электронный ресурс]: Перспективы применения нетканых материалов в медицине. – Электрон. дан. – СПб.: Российские торговые марки, 2001. – № 12. – Режим доступа: <http://www.rustm.net/catalog/article/788.html>, свободный. – Загл. с экрана.
- [4] Травкина Л.С., Лисаневич М.С., Царева Е.Е., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н. Влияние ионизирующего излучения на свойства нетканых материалов медицинского назначения // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. – № 22. – С. 29-31.
- [5] Стерилизация гамма-излучением [Электронный ресурс] URL: <http://zaokvant.ru/services/sterilisation> (дата обращения: 31.01.2014)
- [6] Portnoy R.C. Polypropylene for Medical Applications. – Business Briefing: Medical Device Manufacturing & Technology, 2002. – С. 1-4.
- [7] Пилиповский В.И., Ярцев И.К. Полипропилен. – Л.: Химия, 1967. – 316 с.
- [8] Иванов В.С. Радиационная химия полимеров: учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1988. – 320 с.: ил.
- [9] Пиотровский К.Б. Основные вопросы проблемы стабилизации полимеров. – 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
- [10] Каргин В.А. Радиационная химия полимеров. – М.: Наука, 1973. – 455 с.

Summary

E. R. Rakhmatullina, M. S. Lisanevich, R. Yu. Galimzyanova, Yu. N. Khakimullin, N. A. Mukmeneva

EFFECTS OF ORGANOPHOSPHORUS STABILIZERS RADIATION RESISTANCE OF COMPOSITIONS BASED ON POLYPROPYLENE

To produce sterile disposable medical garments and linen widespread nonwoven material of polypropylene are used (PP). Such products are mainly sterilized by irradiation with accelerated electrons. However, the PP has a significant drawback - it is not radiation resistant. To increase the

radiation resistance of the PP based compounds stabilizers are administered. Studied the effect of 3-
x coordinated phosphorus resistance PP to radiation. By using TGA and evaluation MFI exposed
and unexposed compositions shown that the use of mixed stabilizing compositions based on
organophosphorus stabilizers effectively to enhance radiation-resistant polypropylene. The onset
temperature of degradation in compositions with stabilizers higher and MFR of the irradiated
formulations below, as compared with the PP, which indicates the reduction of polymer
degradation.

Key words: polypropylene nonwovens, sterilization, ionizing radiation.