

УДК 541.64:546.22

Л. Б. Степанова, Л. Р. Латыпова, И. Т. Габитов,
Р. М. Ахметханов, Р. Р. Набиев, А. В. Опаркин, Т.Р. Дебердеев

ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ НЕТОКСИЧНЫХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИКАТОВ

Ключевые слова: трибутилцитрат, 4-метил-2,6 диизоборнилфенол, пластификатор, антиоксидант, нетоксичные пленки.

Рассмотрена проблема подбора эффективных химикатов-добавок, необходимых для переработки и эксплуатации полимерных изделий. Разработана рецептура пленки пищевого и медицинского назначения с использованием нетоксичного пластификатора – трибутилцитрата. Изучена возможность повышения термо- и цветостабильности пленок с использованием малотоксичного антиоксиданта – 4-метил-2,6 диизоборнилфенола. При этом физико-механические характеристики (прочность на разрыв и относительное удлинение при разрыве) сохраняются на достаточно высоком уровне.

Keywords: tributylcitrate, 4-methyl-2, 6 diisobornilphenol, plasticizer, antioxidant, non-toxic film.

The problem of selection of the effective chemical additives necessary for processing and maintenance of polymer products is considered. The formulation of a film of food and medical purpose with use of non-toxic plasticiser – tributyl citrate is developed. Possibility of increase thermo- and colour stability of films with use of a low-toxic antioxidant – 4-methyl-2,6 diisobornilphenol is studied. Thus stress-strain properties (tensile at break and the elongation at break) remain at rather high level.

Объем выпуска крупнотоннажного полимера–поливинилхлорида ежегодно возрастает, что обусловлено его дешевизной и возможностью переработки в широкий ассортимент материалов и изделий (трубы, листы, профили, пленки, кабельные пластикаты и др.). Непрерывный рост производства ПВХ остро ставит проблему подбора эффективных химикатов-добавок, без которых невозможна переработка и эксплуатация полимерных изделий. К таким вспомогательным веществам относятся в первую очередь термо-, свето-, механохимические стабилизаторы, наполнители и пластификаторы [1]. Введение в ПВХ пластификаторов, в основном сложных эфиров органических и неорганических кислот, позволяет значительно снизить температуры стеклования, улучшить морозостойкость ПВХ–пластиков.

В настоящее время мировая промышленность производит достаточно большой ассортимент пластификаторов, среди них основной удельный вес занимают эфиры фталевой кислоты, в частности ди-2-этилгексилфталат, диизонилфталат и диизодецилфталат. Они обладают хорошими пластифицирующими свойствами и пластифицированные ими поливинилхлоридные композиции широко применяются в производстве различных изделий и материалов. Однако при производстве нетоксичных ПВХ-композиций, предназначенных для получения материалов контактирующих с пищевыми продуктами или медицинскими препаратами, химикатам-добавкам предъявляются повышенные требования, в частности по показателю «токсичность» [2]. Круг нетоксичных стабилизирующих добавок весьма ограничен и главное они, как правило, являются соединениями с низкой стабилизирующей эффективностью. Это создает значительные проблемы при переработке нетоксичных композиций. Кроме того,

важнейшим показателем качества полимерного пленочного материала наряду с термической стабильностью является его цветостабильность.

Основными химическими превращениями, протекающими при деструкции полимеров ВХ, и соответственно, ухудшающими их качество, являются процессы элиминирования НС1 и структурирования макромолекул. Поэтому одной из задач стабилизации полимеров ВХ является снижение скорости элиминирования НС1 и ингибирование процесса структурирования макромолекул. Известно, что стабилизация ПВХ при его жидкофазной термоокислительной деструкции заключается в надежной защите пластификатора от окислительного действия кислорода [3].

Нами при разработке рецептур пленки пищевого и медицинского назначения с использованием нетоксичного пластификатора – трибутилцитрата изучена возможность повышения термо- и цветостабильности пленок с использованием малотоксичного антиоксиданта – 4-метил-2,6 диизоборнилфенола.

Экспериментальная часть

Поливинилхлорид. В работе использовали образцы суспензионного поливинилхлорида (ПВХ С 7059 М с константой Фикентчера $K_f = 70,4$).

Антиоксидант. 4-метил-2,6 диизоборнилфенол– марки «х.ч.».

Трибутилцитрат. Синтезирован по реакции этерификации лимонной кислоты бутанолом. Содержание основного вещества 99,0%.

Термоустойчивость композиций на основе ПВХ оценивали по показателю «время термостабильности». Время термостабильности ПВХ (τ) определяли по времени индукционного периода изменения цвета индикатора «конго-красный» при выде-

лении HCl во время деструкции полимера (175°C) согласно ГОСТ 14041-91.

Скорость дегидрохлорирования ПВХ определяли при термической экспозиции образцов полимеров по количеству выделившегося HCl методом непрерывного дегидрохлорирования в токе газа-носителя. Деструкцию полимеров ВХ в токе газа-носителя (N₂ или воздух) проводили в реакторе Вартмана.

Показатели «прочность при разрыве» и «относительное удлинение при разрыве» определяли в соответствии с ГОСТ 14236-81 на разрывной машине «Testometrik M350-5AT».

Цветостабильность – визуально по времени до появления окрашивания пленки при термоэкспозиции (180°C).

Показатель текучести расплава ПТР– по ГОСТ 11645-73 (Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов) на приборе ИИРТ-1М.

Обсуждение результатов

Введение 4-метил-2,6 диизоборнилфенола в ПВХ, пластифицированный трибутилцитратом (40 мас.ч / 100 мас.ч. ПВХ), приводит к резкому снижению скорости термоокислительного дегидрохлорирования полимера, а также к переводу процесса дегидрохлорирования из автокаталитического в стационарный режим. Кинетические кривые термического дегидрохлорирования полимеров в присутствии 4-метил-2,6 диизоборнилфенола, представленные на рисунке 1, имеют линейный вид. Максимальное снижение скорости дегидрохлорирования пластифицированного полимера наблюдается при содержании 4-метил-2,6 диизоборнилфенола 0,5-0,8 ммоль/моль ПВХ и не изменяется при дальнейшем увеличении содержания антиоксиданта. Видно, что антиоксидант- 4-метил-2,6 диизоборнилфенол эффективно защищает пластификатор от окисления, который в свою очередь за счет сольватационной стабилизации замедляет процесс дегидрохлорирования поливинилхлорида, тем самым повышая термоустойчивость полимера (известный эффект "экстабилизации" ПВХ) [3,4]. Эффект антиокислительного действия 4-метил-2,6 диизоборнилфенола может выражаться в уменьшении скорости накопления гидропероксидов при поливинилхлорида, пластификатора.

Результаты экспериментальных исследований по стабилизации пластифицированного трибутилцитратом поливинилхлорида в условиях термоокислительного распада имеют практическое значение для разработки новых пластифицированных полимерных композиций на основе ПВХ.

Стабилизированный 4-метил-2,6 диизоборнилфенолом трибутилцитрат вводили в рецептуру ПВХ пленки пищевого и медицинского назначения. ПВХ композиции вальцевали на лабораторных вальцах при температуре 165 °С в течении 10 минут. При вальцевании композиций технологических затруднений не возникало.

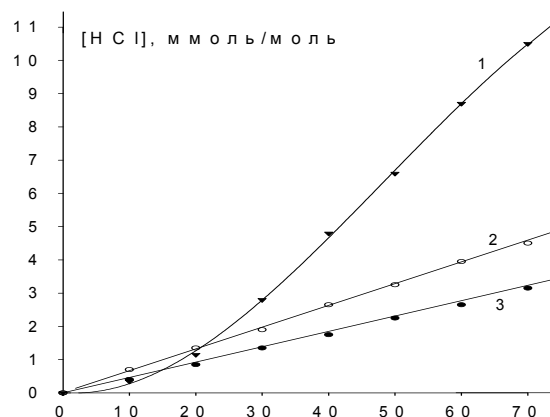


Рис. 1 - Кинетические кривые дегидрохлорирования ПВХ, пластифицированного трибутилцитратом (40 мас.ч./100 мас.ч. ПВХ) в присутствии антиоксиданта 4-метил-2,6 диизоборнилфенола (содержание антиоксиданта 1 - 0; 2 - 0,5; 3 - 0,8 ммоль/моль ПВХ), (175 °С, воздух, 3,3 л/ч.)

Как видно из результатов (табл.1), введение 4-метил-2,6 диизоборнилфенола в количестве 0,8 мас.ч./100 мас.ч. ПВХ в стабилизированные ПВХ-пластики позволяет значительно повысить важнейшие показатели полимерных композиций «Время термостабильности» и «Цветостабильность».

Таблица 1 – Результаты испытаний пленки пищевого и медицинского назначения

Наименование показателей	Антиоксидант	
	Отс.	0,8 мас. ч на 100 мас.ч. пластификатора
Прочность при разрыве, кгс/см ²	201	210
Относительное удлинение, %	223	227
Температура хрупкости, °С	-30 выд.	-30 выд
Термостабильность, при 180 °С, час	2ч.	2ч.50мин
Цветостабильность, мин	25	38
ПТР, г/10 мин, Н=16,6кгс, 180 °С	11,6	12,3

При этом физико – механические характеристики – «Прочность на разрыв» и «Относительное удлинение при разрыве» сохраняются на достаточно высоком уровне.

В целом, использование антиоксиданта- 4-метил-2,6 диизоборнилфенола позволяет эффективно ингибировать процесс окисления трибутилцитрата и повысить технологические и эксплуатационные свойства нетоксичных ПВХ-пленок.

Литература

1. *Минскер, К.С.* Деструкция и стабилизация поливинилхлорида/ Минскер К.С., Федосеева Г.Т. // Москва.: Химия, 1972.- 420 с.
2. Химические добавки к полимерам (справочник) М.: Химия, 1981. - С. 264.
3. *Минскер, К.С.* Окислительная термодеструкция пластифицированного поливинилхлорида/ К.С. Минскер, М.И. Абдуллин, В.Г. Калашников, В.П. Бирюков, Г.М. Тросман, А.В. Сальников // Высокомолекулярные соединения. - 1980. – А. - т. 22. - №9.- С. 2131-2136.
4. *Минскер, К.С.* Эффект «эхо-стабилизации» при термодеструкции поливинилхлорида / Минскер К.С., Абдуллин М.И. // Доклады АН СССР. - 1982. - Т.263. - 1. - С.140-143

© **Л. Б. Степанова** - соискатель, инженер I кат. ОАО «Каустик», г.Стерлитамак; **Л. Р. Латыпова** – асп. УГНТУ, г. Уфа; **И. Т. Габитов** – асп. БГУ, г. Уфа; **Р. М. Ахметханов** – д-р хим. наук, декан химического факультета БГУ, г. Уфа, **Р. Р. Набиев** – асп. каф. технологии переработки пластмасс и композитных материалов КНИТУ; **А. В. Опаркин** - студент КНИТУ; **Т. Р. Дебердеев** – д-р техн. наук, проф. каф. технологии переработки пластмасс и композитных материалов КНИТУ.