

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–пластикатов. В настоящее время мировая промышленность производит достаточно большой ассортимент пластификаторов, среди них основной удельный вес занимают эфиры фталевой кислоты, в частности ди-2-этилгексилфталат, диизононилфталат 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 HCl и структурирования макромолекул. Поэтому одной из задач стабилизации полимеров ВХ является снижение скорости элиминирования HCl 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 (t) определяли по времени индукционного периода изменения цвета индикатора «конго-красный» при выделении 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 (N<sub>2</sub> 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 "эхо-стабилизации" 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 0C 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 0С, 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.
Прочность при разрыве, кгс/см <sup>2</sup>	201	210
Относительное удлинение, %	223	227
Температура хрупкости, 0С	-30	выд. -30
Термостабильность, при 180 0С, час	2ч.	2ч.50мин
Цветостабильность, мин	25	38
ПТР, г/10 мин, Н=16,6кгс, 180 0 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.