

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIII

№ 8

1981

УДК 541 (64+183)

## ДЕСОРБЦИЯ АНТИСТАТИКА ИЗ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Шевердяев О. Н., Иорданский А. Л., Полищук А. Я.,  
Афанасьев С. Р., Заиков Г. Е.*

В интервале температур 30—60° изучен процесс растворения антистатаика синтамида 5 в ПВХ. Показано, что в исследуемом интервале температур и концентраций происходит частичное совмещение антистатаика с полимером; несовместимая доля антистатаика выпотевает из ПВХ. Определены концентрации прочносорбированного синтамида 5. Измерена скорость высвобождения синтамида 5 из ПВХ, которая определяется диффузионными процессами и характеризуется коэффициентом диффузии. Определены коэффициенты диффузии и показано, что распределение антистатаика в ПВХ и его диффузия сопровождаются пластифицирующим эффектом.

Защита полимеров от статического электричества представляет большой практический интерес. Наиболее распространенным методом придачи антистатических свойств полимерным изделиям является введение в полимерную мембрану ПАВ-антистатиков. Введение антистатаика сопровождается ростом его концентрации в поверхностной зоне полимера, а затем десорбией из полимера в окружающую среду [1]. Для правильной оценки антистатических свойств данного полимерного изделия необходимо исследование механизма и скорости высвобождения антистатаика из полимерной матрицы. Следует отметить, что число работ, посвященных изучению этого вопроса на количественном уровне, крайне ограничено [2].

В настоящей работе исследуется десорбция антистатаика синтамида 5 из пленок ПВХ в этиловый и изопропиловый спирты при 30—60°.

В работе использовали пленки ПВХ, приготовленные следующим образом: навеску ПВХ заливали метилэтилкетоном в таком количестве, чтобы содержание ПВХ в растворе составляло 1% и после набухания ПВХ в течение 24 ч его растворяли при интенсивном перемешивании при 60°. Затем в полученный раствор добавляли антистатаик (моноэтаноламид СЖК, содержащий пять оксиэтильных групп) в количестве, необходимом для получения соотношения 5, 10, 15, 20 вес.ч на 100 вес.ч ПВХ, и растворяли при перемешивании при 40°. Приготовленный таким образом раствор наливали в стеклянную кювету с плоским дном и устанавливали строго горизонтально. При приготовлении пленок оказалось, что из слоя раствора толщиной 8 мм получается пленка толщиной 100 мкм.

Содержание синтамида 5 в пленках ПВХ определяли методом ИК-спектроскопии в области 1540 см<sup>-1</sup> (полоса поглощения Амид-1). Измерения проводили на спектрометрах UR-20 и ИКС-22. Концентрацию синтамида 5 в растворе определяли спектрофотометрически в области пика поглощения (310 нм) с помощью УФ-спектрометра «Spectromat-204». Кинетику десорбции определяли следующим образом: пленки ПВХ фиксированное время находились в спирте, затем их извлекали и осушали фильтровальной бумагой, после чего проводили измерение концентрации антистатаика в ПВХ, а затем концентрации раствора синтамида 5 в спирте. Толщину пленок измеряли микрометром.

Введение синтамида 5 в ПВХ приводит к появлению в ИК-спектре характерной полосы поглощения Амид-1, которая хорошо идентифициру-

ется на фоне спектра чистого ПВХ [3]. Зависимость оптических плотностей пленок ПВХ постоянной толщины с различным содержанием антостатика представлена на рис. 1, а. Линейная зависимость позволяет рассчитать концентрацию синтамида 5 в любой фиксированный момент времени  $t$ . Различие в толщине пленок в процессе их приготовления учитывали с помощью зависимости оптической плотности пленок от их толщины (рис. 1, б). Как видно, полученные результаты свидетельствуют о подчинении исследуемой системы полимер — антостатик уравнению Беера —

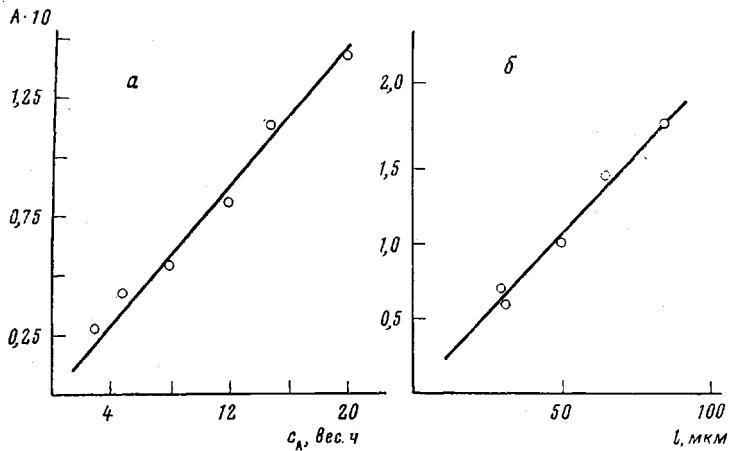


Рис. 1

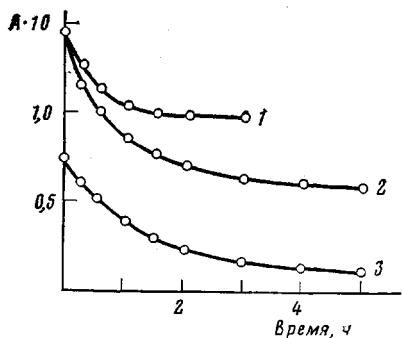


Рис. 2

Ламберта — Бугера, откуда следует, что

$$A = e \varepsilon c l, \quad (1)$$

где  $A$  — оптическая плотность образца,  $\varepsilon$  — коэффициент пропорциональности (экстинкция),  $c$  — концентрация антостатика в пленке и  $l$  — толщина пленки.

При контакте пленок ПВХ, содержащих синтамид 5, со спиртом наблюдается уменьшение оптической плотности пленок, что в соответствии с уравнением (1) свидетельствует об уменьшении концентрации антостатика в полимере. Типичные кинетические кривые, отражающие десорбцию синтамида 5 из ПВХ, представлены на рис. 2. Анализируя их, можно сделать следующие предварительные выводы. Во-первых, с ростом концентрации антостатика завершение десорбции происходит за более короткое время. Во-вторых, синтамид 5 никогда не вымывается полностью, т. е. в условиях эксперимента в ПВХ остается некоторое количество синтамида 5, которое не десорбируется и, по-видимому, прочно закрепляется в полимерной матрице. Остальная часть антостатика диффундирует из полимера

Рис. 1. Зависимость оптической плотности  $A$  пленок ПВХ от количества внесенного антостатика (толщина пленок  $5 \cdot 10^{-3}$  см) (а) и от их толщины (содержание антостатика 15 вес. ч на 100 вес. ч ПВХ) (б)

Рис. 2. Кинетические кривые десорбции антостатика из образцов ПВХ, содержащих 15 (1, 2) и 5 вес. ч (3) антостатика при 30 (1, 3) и 60° (2)

к поверхности и десорбируется. Как видно из рис. 2, время десорбции составляет 1–2 ч при 30°.

На рис. 3 представлены зависимости концентрации свободно диффундирующего и закрепленного антистатика от его исходной концентрации при различных температурах. Как видно из рисунка, для обоих типов зависимостей наблюдается линейная связь между вышеуказанными концентрациями практически при всех температурах эксперимента. Эти данные, в свою очередь, позволяют определить взаимную связь между обеими формами синтамида 5 в ПВХ. Аналитически эта связь может быть выражена системой алгебраических уравнений

$$c_1 = k_1 c \quad (2a)$$

$$c_2 = k_2 c, \quad (2b)$$

откуда получается

$$c_1 = k_c c_2, \quad (3)$$

где  $k_c = k_1/k_2$ ;  $c$  — полная концентрация антистатика в полимере;  $c_1$  — концентрация прочносorбированной части антистатика;  $c_2$  — концентрация антистатика, способного десорбироваться и  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_c$  — коэффициенты пропорциональности.

Температурная зависимость  $k_c$  удовлетворительно описывается уравнением

$$k_c = k_{oc} e^{\Delta H / RT}$$

( $k_{oc}$  — коэффициент пропорциональности при  $T \rightarrow \infty$ ;  $\Delta H$  — тепловой эффект;  $R$  — газовая постоянная и  $T$  — абсолютная температура), которое позволяет на основании экспериментальных данных рассчитать тепловой эффект растворения антистатика в ПВХ. Так, для синтамида 5 было получено значение  $\Delta H = 32$  кДж/моль.

Исследование механизма высвобождения синтамида 5 из ПВХ и измерение коэффициентов диффузии может быть проведено с использованием кинетических кривых, т. е. зависимости усредненной по объему раствора концентрации антистатика, десорбующегося из ПВХ, от времени (рис. 2). Для математического описания диффузии свободного синтамида 5 в ПВХ используется уравнение Фика (второй закон)

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2}, \quad (4)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии антистатика в полимере;  $c(x, t)$  — текущая концентрация антистатика в полимере, являющаяся функцией времени и расстояния, измеряемого по толщине пленки.

Однопараметрический (по координате) характер уравнения (4) обусловлен полученными экспериментальными данными, которые свидетельствуют о том, что концентрация антистатика в полимере не является функцией длины и ширины пленки.

Согласно работе [3], средняя по толщине концентрация антистатика в полимере  $c_t$  для случая, когда потоки десорбующегося вещества справа и слева от пленки равны между собой, определяется из уравнения

$$\ln \left( \frac{c_t}{c_1} - 1 \right) = \ln k - D \pi^2 t / l^2, \quad (5)$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности,  $l$  — толщина пленки.

Графическое решение этого уравнения в координатах  $\ln \left( \frac{c_t}{c_1} - 1 \right) - t$

позволяет рассчитать величину  $D$ . Как видно из рис. 4, наблюдается удовлетворительное описание кинетических кривых с помощью диффузионного

уравнения, что свидетельствует в пользу диффузионного механизма высвобождения синтамида 5 из ПВХ.

Значения  $D$  при различных концентрациях антисептика представляют экспоненциальную функцию

$$D = D_0 e^{\alpha c}, \quad (6)$$

что, по-видимому, связано с пластифицирующим действием антисептика. В связи с заметным пластифицирующим эффектом, сопровождающим диффузию синтамида 5, следует учитывать, что каждая следующая порция

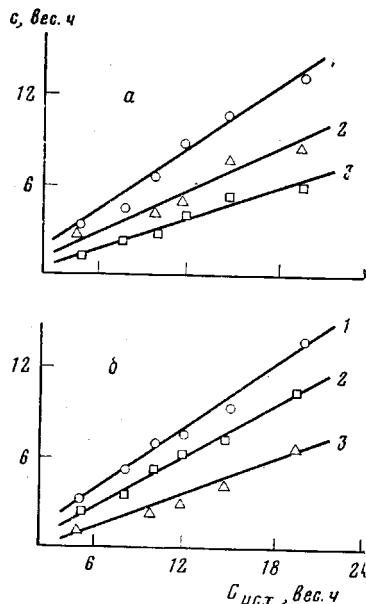


Рис. 3. Зависимость концентрации свободно-диффундирующего (а) и прочносorбированного антисептика (б) от исходной концентрации при 60 (1), 40 (2) и 30° (3)

Рис. 4. Графическое решение диффузионного уравнения при условии, что содержание антисептика в ПВХ составляет 10 (1), 15 (2) и 20 вес. ч (3)

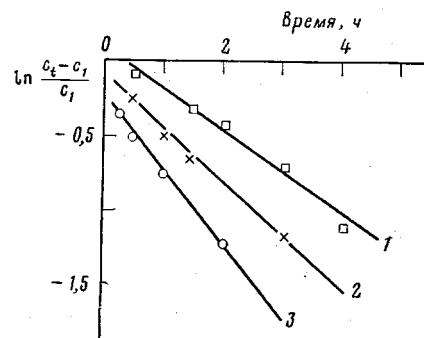


Рис. 3

Рис. 4

антисептика, введенная в ПВХ, будет высвобождаться из полимера легче, чем предыдущая.

Однако при рассмотрении диффузии синтамида 5 из ПВХ, возникает проблема неоднозначности диффузионного вещества, обусловленная, как указывалось ранее, наличием прочносвязанной и свободнодиффундирующей форм антисептика. Поэтому необходимо найти связь между диффузией антисептика в полимере и его растворимостью, т. е. распределением в ПВХ в целом.

Запишем уравнение (4) в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}, \quad (7)$$

где  $J$  — поток диффундирующего вещества, причем

$$J = -D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} - D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} \quad (8)$$

В уравнении (8) индексы 1 и 2 при коэффициентах диффузии присвоены соответственно неподвижной и подвижной формам.

Далее, полагая  $D_1/D_2 = \beta$  и преобразуя  $\frac{\partial c_1}{\partial x} = \frac{\partial c_1}{\partial c_2} \cdot \frac{\partial c_2}{\partial x}$  с учетом (3),

получим

$$J = -D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} (1 + k_c \beta) \quad (9)$$

Поскольку  $c = c_1 + c_2$ , можно записать, что  $c_2 = \frac{c}{1 + k_c}$ , откуда получим

$$J = -D_2 \frac{1 + k_c \beta}{1 + k_c} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (10)$$

При больших различиях в значениях  $D_1$  и  $D_2$   $\beta \rightarrow 0$ , поэтому уравнение (10) приводится к более простой форме

$$J = -D_2 \frac{1}{1 + k_c} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (11)$$

С другой стороны, из уравнений (4) и (7) получим

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (12)$$

где  $D$  – эффективный коэффициент диффузии, характеризующий процесс в целом.

Сравнивая выражения (11) и (12), окончательно запишем

$$D_2 = (1 + k_c) D$$

Расчетные данные для коэффициентов диффузии свободного антистатика представлены в таблице. Важно отметить, что коэффициенты диффузии превышают эффективные коэффициенты диффузии, а величина коэффициента  $(1 + k_c)$  может быть определена из уравнения (3).

**Коэффициенты диффузии антистатика при  $60^\circ$  и его различной исходной концентрации**

Исходная концентрация антистатика, вес. ч	$D \cdot 10^{10}$	$D_2 \cdot 10^{10}$	Исходная концентрация антистатика, вес. ч	$D \cdot 10^{10}$	$D_2 \cdot 10^{10}$
	см <sup>2</sup> /с	см <sup>2</sup> /с		см <sup>2</sup> /с	см <sup>2</sup> /с
5	5,5	8,3	12	10,0	14,0
8	6,0	9,0	15	14,0	21,0
10	6,4	9,6	20	18,0	27,0

#### ЛИТЕРАТУРА

- Шифтель В. О., Катаева Е. Е. Миграция вредных химических веществ из полимерных материалов. М.: Химия, 1978, с. 189.
- Василенок Ю. И. Защита полимеров от статического электричества. Л.: Химия, 1975, с. 188.
- Роджерс К. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968.

Всесоюзный заочный  
политехнический институт

Поступила в редакцию  
12.IX.1980

**DESORPTION OF ANTISTATIC FROM POLYVINYL  
CHLORIDE FILMS**

*Sheverdyaev O. N., Jordanskii A. L., Polishchuk A. Ya.,  
Afanas'ev S. R., Zaikov G. Ye.*

**S u m m a r y**

The process of dissolution of antistatic syntamide-5 in PVC has been studied in the 30-60° temperature range. The partial compatibility of antistatic with a polymer in the studied range of temperatures and concentrations was shown with the exudation of incompatible fraction of antistatic from PVC. The concentrations of strongly sorbed syntamide-5 were determined. The rate of the evolution of syntamide-5 was measured being determined by diffusion processes and characterized by its coefficient of diffusion. The coefficients of diffusion were determined, and it was shown that the distribution of antistatic in PVC and its diffusion were accompanied by the plasticizing effect.

---