

2. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. // Химия полиуретанов. М., 1968.
3. Aechibald W. J. // J. Appl. Phys. 1947. V. 18. № 4. P. 362.
4. Ильяков Е. В., Фортунатов О. Г., Трэзгова А. В. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Реология и оптимизация процессов переработки полимерных материалов». Устинов, 1986. С. 19.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров
Центральный научно-исследовательский
институт химии и механики

Поступила в редакцию
16.05.91

УДК 541.64 : 678.84

© 1991г. В. Г. Назаров, А. В. Дедов, А. А. Семенов

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОТЕРЬ ПЛАСТИФИКАТОРОВ
ИЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Выполнена экспериментальная и теоретическая проверка применения математических моделей процесса потерь пластификаторов из материалов на основе ПВХ. В результате удалось скорректировать значения коэффициентов, полученных при решении уравнения, описывающего процесс потерь добавок различного назначения из полимерных материалов. При этом достигли достаточно высокого приближения расчетных и экспериментальных результатов, что свидетельствует о практической значимости модели. На основе одного из параметров модели исследована возможность прогнозирования характера механизма потерь пластификаторов, при этом учитывали изменение температуры и сред, контактирующих с пластифицированным материалом. Полученные данные свидетельствуют о возможности изменения диффузионного механизма потерь на механизм, зависящий от летучести пластификатора при переходе из области высоких температур в область нормальной температуры. В то же время при контакте с жидкостью или полимерным материалом потери пластификаторов в основном определяются их диффузией.

Срок эксплуатации материалов на основе пластифицированного ПВХ во многом зависит от потерь пластификаторов, что определяет практическую ценность моделирования этих процессов. Цель настоящей работы — оценка возможностей моделирования потерь пластификаторов из ПВХ при его контакте с различными средами.

Анализ существующих моделей, позволяющих прогнозировать потери пластификаторов [1—3], показывает, что они характеризуются рядом недостатков. Общим недостатком моделей является их эмпирический характер. Как правило, модели представляют собой математические зависимости с соответствующими коэффициентами, которые получены при обработке экспериментальных результатов исследований потерь определенных пластификаторов или группы однородных по химическому строению пластификаторов. Очевидно, модели обычно теряют свое значение при применении новых пластификаторов или при изменении условий эксплуатации (температуры и среды контакта). Частично последний фактор учтен в модели [1], в которой в регрессионных уравнениях в качестве переменных фигурируют содержание пластификатора, температура среды и время выдержки материала в среде. Кроме того, модели [1, 2] предназначены только для прогнозирования потерь в жидкие среды. Модель [3] можно использовать для прогнозирования потерь в воздух для случая, когда лимитирующей стадией процесса потерь является летучесть пластификатора.

Очевидно, что на практике возможны случаи, когда потери определяются преимущественно диффузией пластификатора в материале [3, 4].

Модели [1–3] также исключают возможность получения данных о лимитирующей стадии процесса потерь, которые необходимы, например, при поиске и выборе способа снижения потерь. В то же время в работе [5] предложена модель, исключающая многие перечисленные недостатки моделей [1–3]. При разработке модели [5] предположена аналогия между процессами потерь тепла и низкомолекулярных добавок из полимерных материалов. Заменой соответствующих характеристик, определяющих потери тепла, на характеристики потерь добавок, получено следующее уравнение для случая двустороннего контакта материала с воздухом

$$\frac{M_\tau}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2 \exp(-\beta_n^2 T)}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L^2 + L)}, \quad (1)$$

где M_τ – количество добавки, потерянное за время τ ; M_∞ – начальное содержание добавки в полимере; $T=D\tau/l$; $L=lV_0/(SD)$; D – коэффициент диффузии добавки в полимере; V_0 – летучесть чистой добавки; S – равновесная растворимость добавки в полимере; l – параметр, характеризующий толщину образца d и условия контакта со средой (при двустороннем контакте $l=d/2$, для одностороннего контакта $l=d$); $\beta \tan \beta = L$ и значения β табулированы в работе [6].

Опуская математические преобразования, подробно рассмотренные в работах [5, 7, 8], решение уравнения (1) можно записать в виде следующих простых выражений, служащих для определения времени потерь заданных количеств добавок:

$$\tau_i = a_i l^2 / D \quad \text{при } L > 10 \quad (2)$$

$$\tau_i = b_i l s / V_0 \quad \text{при } L < 0,6 \quad (3)$$

Заметим, что значения a_i и b_i зависят от выбранных значений M_τ/M_∞ в уравнении (1).

Видно, что выражение (2) описывает процессы потерь с лимитирующей стадией – диффузией добавок в материале, а выражение (3) описывает процессы потерь с лимитирующей стадией – летучестью добавки. Обращает на себя внимание отсутствие решения уравнения (1) для случая $10 > L > 0,6$, где, по оценке авторов работы [5], процесс потерь зависит от совместного влияния как диффузии, так и летучести добавок. Очевидно, определение значения L позволяет выявить природу лимитирующей стадии процесса потерь добавок, что дает возможность целенаправленного выбора способа снижения потерь и их прогнозирования.

В работе [5] показана принципиальная возможность использования выражений (2) и (3) при изменении сред, контактирующих с полимерным материалом. При этом предусматривается замена V_0 на характеристики растворимости добавок в жидкости S_∞ или растворимости в твердых телах S_τ .

Анализ литературы, посвященной развитию модели [5, 7–12] и ее проверке [7, 9, 10], показывает, что модель применяли только для прогнозирования потерь стабилизирующих добавок из полиолефиновых пленок и пластин в воздухе. Значения коэффициентов a_i и b_i получены только для $M_\tau/M_\infty=0,9$ (т. е. для 90%-ных потерь добавок от их начального содержания).

Практический интерес представляет применение модели [5] и для прогнозирования потерь относительно небольших количеств пластификаторов. Исходя из зависимости изменения свойств ПВХ-материалов от содержания пластификатора, особенно важна возможность прогнозировать время потерь для $M_\tau/M_\infty < 0,3$ [1, 3, 4].

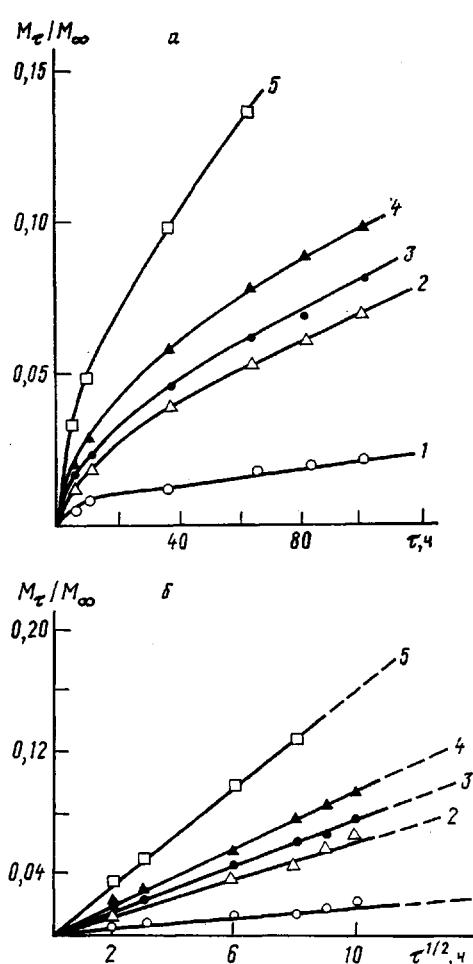


Рис. 1

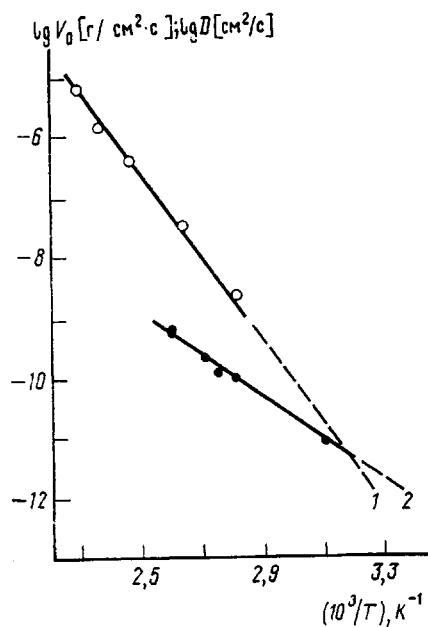


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические зависимости потерь ДОФ из образцов ПВХ в координатах $M_t/M_\infty - \tau$ (а) и $M_t/M_\infty - \tau^{1/2}$ (б) при 50 (1), 80 (2), 90 (3), 100 (4) и 115° (5)

Рис. 2. Температурные зависимости летучести чистого ДОФ (1) и его коэффициента диффузии в ПВХ (2)

В работе исследовали потери диоктилфталата (ДОФ) из образцов материала типа искусственной кожи — текстильная основа с двусторонним покрытием следующего состава (на 100 частей ПВХ): ПВХ марки ЕП6602С 100; ДОФ 400; хлорпарафин ХП-470 9; стеарат кальция 0,4; триоксид сурьмы 15; салициланилид 3; триамон 2.

Технология получения материала заключалась в нанесении ракельным способом состава на текстильную основу с последующим желированием при 180°. Аналогично получали покрытие на другой стороне основы. Изготовление материала осуществляли на промышленном агрегате АПХ-Б Тверского комбината «Искож».

Кинетические зависимости потерь ДОФ при различных температурах выдержки на воздухе представлены на рис. 1а. Данные зависимости трансформируются в линейные в координатах $M_t/M_\infty - \tau^{1/2}$ (рис. 1б), что соответствует потерям с диффузионной лимитирующей стадией [3, 4]. Линейный характер зависимостей дает возможность достаточно точно определить экспериментальное время потерь τ_p для ряда значений M_t/M_∞ , равных 0,1; 0,2 и 0,3. Сохранение линейности в данном интервале изменения M_t/M_∞ (0—0,3) подтверждается данными работ [3, 4].

Для выбора выражения, определяющего расчетное время потерь τ_p заданных количеств добавки при контакте образца с воздухом, необходимо рассчитать значение L по характеристикам D , V_0 и S . Однако в нашем случае задача облегчается известным характером лимитирующей стадии

Таблица 1

Влияние изменения концентрации ДОФ в материале на величину диффузии при различной температуре

T°	Значения $D \cdot 10^{10}$ (см ² /с) при M_t/M_∞				
	0,025	0,050	0,100	0,200	0,300
50	0,11	0,088	0,087	0,086	0,086
80	0,91	1,0	1,4	0,98	1,2
90	1,4	1,3	1,7	1,2	1,3
100	1,9	2,1	2,2	2,2	2,3
115	2,7	6,1	5,8	6,2	6,2

Таблица 2

Сравнение значений τ_a и τ_p при потере ДОФ из образцов с $l=0,1$ см *

T°	$D \cdot 10^{10}$, см ² /с	τ_a , сут	τ_p , сут	Δ^{**} , %	τ_a , мес	τ_p , мес	Δ^{**} , %	τ_a , мес	τ_p , мес	Δ^{**} , %
		$M_t/M_\infty = 0,1$				$M_t/M_\infty = 0,2$				$M_t/M_\infty = 0,3$
50	0,086	104	54	48	13,9	6,7	50	31,3	17,0	45
80	1,0	6,5	4,6	28	1,2	0,6	50	2,8	1,5	48
90	1,3	5,4	3,6	34	1,0	0,4	60	2,2	1,1	50
100	2,2	4,4	2,1	54	0,6	0,3	50	1,2	0,7	45
115	6,2	1,5	0,8	46	0,2	0,1	50	0,4	0,2	50

* Для двустороннего контакта образцов с воздухом $l=d/2$ или 0,1 см.

** Относительная ошибка Δ рассчитана из выражения $\Delta = \frac{\tau_a - \tau_p}{\tau_a} \cdot 100\%$.

потери ДОФ в воздухе, что связано с определением только значений D .

Температурная зависимость D представлена на рис. 2, при этом значения D получены из выражения $M_t/M_\infty = 2,26 \sqrt{D\tau/d^2}$ [3, 4]. Влияние изменения концентрации ДОФ в материале (интервал изменения M_t/M_∞ от 0 до 0,3) на D показано в табл. 1. Полученные результаты свидетельствуют о незначительной зависимости D от изменения концентрации в данном интервале M_t/M_∞ . Для расчета выбрано среднее значение D в указанном интервале изменения концентрации.

Перед проверкой работоспособности модели [5], которая заключается в сравнении τ_a с τ_p , необходимо получить значения a_i для M_t/M_∞ , равных 0,1; 0,2 и 0,3. Решения уравнения (1) для данных значений M_t/M_∞ представлены ниже.

M_t/M_∞	0,1	0,2	0,3
a_i	0,004	0,015	0,038

Результаты сравнения τ_a с τ_p приведены в табл. 2. В табл. 3 представлена аналогичная проверка для случая контакта пластифицированного ПВХ с полимерными материалами и жидкими средами по данным работ [3, 4]. В последнем случае потери также имели диффузионную лимитирующую стадию.

Анализ данных табл. 2 и 3 показывает, что относительная ошибка Δ между τ_a и τ_p находится в пределах 40–60%. В литературе [1, 2] не удалось обнаружить аналогичной проверки для других моделей, что исключает возможность сравнения точности модели [5] с моделями других авторов.

Учитывая длительный срок эксплуатации материалов, ошибка порядка 40–60% является значительной, что затрудняет практическое приме-

Таблица 3

Сравнение τ_0 с τ_p для различных сред, контактирующих с ПВХ

Пластифи- катор	Отношение пластифи- катор : ПВХ	T°	l , см	$D \cdot 10^{11}$, см ² /с	τ_0 , сут	τ_p , сут	$\Delta, \%$	τ_0 , мес	τ_p , мес	$\Delta, \%$	τ_0 , мес	τ_p , мес	$\Delta, \%$
					$M_\tau/M_\infty = 0,1$			$M_\tau/M_\infty = 0,2$			$M_\tau/M_\infty = 0,3$		
ДЭФ *	0,3	70	0,065	1,7	24,0	11,5	52	2,5	1,4	44	5,5	3,6	34
	0,5	70	0,062	6,1	6,0	2,9	52	0,8	0,4	50	1,7	0,9	46
	0,7	70	0,065	25,0	2,3	0,9	63	0,4	0,1	75	0,8	0,3	61
ДИОФ *	0,5	70	0,065	5,8	6,4	3,4	48	0,9	0,4	51	2,0	1,1	45
ДТДФ *	0,5	70	0,055	0,12	266,7	116,7	56	35,6	14,0	59	80,0	37,0	54
ДЭФ **	0,5	50	0,005	0,45	0,4	0,3	25	—	—	—	—	—	—
ПЭГЭ **	0,7	58	0,005	0,36	0,6	0,3	50	—	—	—	—	—	—

Примечание. ДЭФ — ди(2-этилгексил)фталат, ДИОФ — ди-изооктилфталат, ДТДФ — дитридецилфталат, ПЭГЭ — полиэтиленгликоль-ди(2-этилгексан).

* По работе [4] — контакт пластифицированного ПВХ с двумя образцами непластифицированного ПВХ.

** По работе [3] — контакт ПВХ с минеральным маслом и водой соответственно (время потерь определено только для $M_\tau/M_\infty = 0,1$).

нение модели [5]. Однако относительно узкие границы изменения ошибки позволяют откорректировать значения расчетного коэффициента a_i с целью приближения τ_p к τ_s для рассмотренных в работе пластификаторов. Коррекция выполнена удвоением значений a_i ; откорректированные значения приведены ниже.

M_τ/M_∞	0,1	0,2	0,3
a_i	0,008	0,030	0,075

Представляет научный интерес определение расчетным способом, по значению L , лимитирующей стадии процесса потерь ДОФ и сравнение полученного результата с характером потерь при проведении эксперимента. Для случая двустороннего контакта материала с воздухом имеем

$$L = \frac{lV_0}{SD} \quad (4)$$

Для 25° значение S по усредненному значению для ряда фталатных пластификаторов [2, 12] составляет 0,5 г/г, соответствующее значение V_0 получено экстраполяцией температурной зависимости летучести чистого ДОФ, также определенной в данной работе (рис. 3). Полученное значение L составляет 0,4. Для области высоких температур не удалось получить точных значений L , что связано с отсутствием данных по растворимости ДОФ при этих температурах. Однако анализ выражения (4) показывает возможность оценить значения L по отношению V_0/D (рис. 2). При 100° указанное отношение имеет значение порядка 100, что свидетельствует о выполнении условия $L > 10$. Другими словами, получено хорошее соответствие результатов расчета и эксперимента по определению лимитирующей стадии процесса потери ДОФ. Полученные значения L свидетельствуют об изменении лимитирующей стадии процесса потери ДОФ при переходе из области высоких температур в область нормальных температур эксплуатации, что ставит под сомнение правомерность экстраполяции результатов потерь ДОФ при высоких температурах в область нормальных температур. Оценочный расчет показывает, что переход из диффузионной стадии в переходную область ($10 > L > 0,6$) проходит при $\sim 65^\circ$ и переход из промежуточной области в область, где потери ДОФ определяются летучестью пластификатора, происходит при температуре $\sim 30^\circ$. При этом происходит замена выражения (2) на выражение (3).

Для контакта материала с жидкостью выражение для определения L имеет вид

$$L = \frac{lS_\infty}{SD}, \quad (5)$$

а для контакта с твердым полимерным телом

$$L = \frac{lS_\tau}{SD} \quad (6)$$

Данные по растворимости различных пластификаторов в ПВХ [2, 12], жидкостях [1, 2, 12] и в полимерах [2, 4, 12] показывают, что для реальных условий эксплуатации соответствующие значения S имеют порядок от 10^{-3} до 10^{-1} г/г, что несопоставимо с порядком D , который в зависимости от температуры и природы пластификатора находится в интервале 10^{-14} – 10^{-6} см²/с. Или, другими словами, в данных случаях L в основном определяется отношением $1/D$, которое практически всегда больше 10, что свидетельствует о диффузионном характере потерь пластификаторов при контакте пластифицированного материала с жидкостью или полимерным материалом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шефтель В. О., Катаева С. Е. // Миграция вредных химических веществ из полимерных материалов. М., 1978. С. 60, 73, 83.
2. Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Косовский Ю. Е. // Пластификаторы для полимеров. М., 1982. С. 179.
3. Quackenbos H. M. // Industr. and Engng Chem. 1954. V. 46. № 6. P. 1335.
4. Chamberlin R., Harrison A. C. // Polimer Age. 1972. V. 3. № 9. P. 331, 341.
5. Calvert P. D., Billingham N. C. // J. Appl. Polymer Sci. 1979. V. 24. № 3. P. 359.
6. Carslaw H. S., Jaeger J. C. // Conduction of Heat in Solids. Oxford, 1959. P. 105.
7. Назаров В. Г., Дедов А. В., Клитный Ф. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 4. С. 283.
8. Рудой В. М. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 3. С. 669.
9. Жиглецова С. К., Рудой В. М., Огарев В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 446.
10. Рудой В. М., Жиглецова С. К., Авербах К. О. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 1. С. 153.
11. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. // Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986. С. 45.
12. Герасименко А. А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений. Т. 2. М., 1987. С. 401.

Поступила в редакцию
2.05.91