

УДК 541.64:532.72

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ МИГРАЦИИ ФТАЛАТНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

© 2000 г. А. В. Дедов*, Е. Б. Баблюк**, В. Г. Назаров*

*Военный университет радиационной, химической и биологической защиты
107005 Москва, Бригадирский пер., 13

**Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей”
103787 Москва, ул. Садовая, 1, корп. 4

Поступила в редакцию 02.11.99 г.
Принята в печать 17.01.2000 г.

Предложена модель для прогнозирования кинетики миграции фталатных пластификаторов из ПВХ при повышенной температуре. Определены коэффициенты в уравнениях, адекватно описывающих кинетику миграции ингредиентов. Проведено сравнение значений эффективного коэффициента диффузии ингредиентов в полимере, рассчитанных по предложенному уравнению и традиционным методом. Показано, что они удовлетворительно согласуются между собой. При отсутствии информации о коэффициентах диффузии ингредиентов предложено моделировать кинетику миграции по известным значениям ММ пластификаторов.

ВВЕДЕНИЕ

Миграция пластификатора из ПВХ приводит к повышению температуры стеклования полимера и к ухудшению его свойств [1–5]. Моделирование процесса миграции во многом позволяет прогнозировать срок эксплуатации материала. Ранее для моделирования процесса миграции пластификаторов в различные среды контакта с ПВХ был использован подход Калверта–Билленгема [2, 3], разработанный на основе аналогии между процессами диффузии низкомолекулярных веществ и теплообмена. Для этого способа прогнозирования миграции ингредиентов необходимы значения коэффициентов диффузии и растворимости пластификаторов в полимере. Однако эти параметры определены только для относительно небольшого количества пластификаторов [4]. Другой подход [6, 7] основан на решении уравнений, полученных при исследовании кинетики миграции низкомолекулярных ингредиентов из полимеров. Эти уравнения имеют следующий вид:

$$\frac{M_t}{M_0} = k\tau^d \quad (1)$$

$$\frac{M_t}{M_0} = 1 - \exp\left(-\frac{\tau}{c}\right), \quad (2)$$

где M_t – количество пластификатора, мигрирующего из полимера за время τ ; M_0 – начальное содержание пластификатора в полимере; k , d и c – коэффициенты.

Уравнение (1) использовали для прогнозирования миграции стабилизаторов из эластомеров [7], уравнение (2) применяли для прогнозирования миграции пластификатора (диметилфталата) из ПВХ [6].

Цель настоящей работы – определение применимости приведенных выше уравнений для достоверного прогнозирования миграции ряда фталатных пластификаторов из ПВХ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Уравнения (1) и (2) использовали для обработки собственных экспериментальных данных [2] и результатов работы [5]. Методика эксперимента последней работы заключалась в помещении пленки, содержащей 50 мас. ч пластификатора (30% от массы образца) на 100 мас. ч ПВХ марки Corvic D65/8

Характеристики процесса миграции фталатных пластификаторов из ПВХ

Пластификатор	M	$k \times 10^2$, сут ^{-d}	d	c	$D \times 10^{11}$, см ² /с	
					по уравнению (3)	по уравнению (4)
Ди-(2-этилгексилфталат)	390	4.2	0.5	220	2.4	2.2
Дизооктилфталат	390	3.8	0.5	260	2.0	1.9
Динонилфталат	418	2.5	0.5	660	0.80	0.76
Дизодецилфталат	446	2.1	0.5	1020	0.42	0.40
Дитридецилфталат	530	0.6	0.5	13620	0.032	0.029

(фирмы ICI), а также стеарат кальция и сульфат свинца, между двумя пленками непластифицированного ПВХ. Затем определяли изменение массы исследуемого образца при его термостатировании при 70°C.

Значения коэффициентов k , d в уравнении (1) и c в уравнении (2), найденные при обработке экспериментальных данных стандартными методами, приведены в таблице.

Физический смысл коэффициента k очевиден из следующего преобразования уравнения (1): при $\tau = 1$ величина $k = M_t/M_0$, т.е. k определяет долю пластификатора, мигрирующего из ПВХ за единицу времени.

Данные таблицы показывают, что коэффициент d постоянен для использованных условий эксперимента и во всех случаях составляет 0.5. Подробно физический смысл коэффициентов k и d рассмотрен в работе [7]. Значение коэффициента d , равное или близкое к 0.5, также получено для описания миграции стабилизаторов из эластомера [7], скорость которой, как и в рассматриваемом случае, лимитируется диффузией ингредиента в полимере. Зависимость скорости миграции от диффузионных характеристик пластификатора в объеме ПВХ определена в работах [2, 3].

Обработка результатов, полученных при исследовании миграции диоктилфталата из ПВХ в воздух при 80°C гравиметрическим методом [2], дала значение коэффициента $k = 0.032$, что достаточно близко к значению k , полученному в настоящей работе для дизооктилфталата (таблица). С высокой степенью вероятности можно утверждать, что уравнение (1) является универсальным для прогнозирования процессов миграции плас-

тификаторов из ПВХ в различные среды с диффузионной лимитирующей стадией [2].

Физический смысл коэффициента c в уравнении (2) обсужден в работе [6], в которой было показано, что $c^{-1} = \pi^2 D/(L/2)^2$ (D – эффективный коэффициент диффузии пластификатора, L – толщина образца эластомера). При этом для двустороннего контакта получается выражение, достаточно близкое к известной интегральной форме второго закона Фика [8]

$$M_\tau = M_0 [1 - (8/\pi^2) \exp(-4\pi^2 D\tau/L^2)] \quad (3)$$

Уравнение (3) дает возможность рассчитать эффективный коэффициент диффузии пластификатора в ПВХ и сравнить с его соответствующими значениями, полученными традиционным способом из выражения [8]

$$D = 0.049 \frac{L^2}{\tau_{0.5}}, \quad (4)$$

где $\tau_{0.5}$ – продолжительность процесса миграции, соответствующая значению $M_t/M_0 = 0.5$.

Рассчитанные из уравнений (3) и (4) значения эффективного коэффициента диффузии достаточно близки между собой (таблица), но отличаются от значений, приведенных в работе [5]. Наблюдаемое расхождение величин, по-видимому, связано с методом расчета эффективного коэффициента диффузии с использованием выражения [5]

$$\frac{M_\tau}{M_0} = 2.26 \sqrt{\frac{D}{L^2}} \quad (5)$$

В уравнении (5) не отражена возможность одностороннего контакта пластифицированного образца ПВХ с непластифицированными. При анализе результатов работы [5] с учетом дву-

стороннего контакта различия между значениями D , полученными из уравнений (3) и (5), составили 15–25%, что вполне удовлетворительно.

Зависимость k от ММ пластификаторов в условиях эксперимента описывается следующим соотношением со степенью корреляции 0.92:

$$\lg k = 1 - 0.0062M \quad (6)$$

Формула (6) позволяет рассчитывать коэффициент k для различных фталатных пластификаторов (таблица) и прогнозировать кинетику их миграции из ПВХ при повышенной температуре с использованием уравнения (1) тогда, когда значения коэффициента диффузии пластификаторов в полимере неизвестны и поэтому применение уравнения (2) невозможно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тиниус К.М. Пластификаторы. М.: Химия, 1964.
2. Назаров В.Г., Дедов А.В., Семенов А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 12. С. 927.
3. Назаров В.Г., Дедов А.В., Семенов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 80.
4. Scott G. Developments in Polymer Stabilization. London: Appl. Sci. publ. 1980. V. 1. Ch. 5. P. 185.
5. Chamberlin R., Harrison A. // Polym. Age. 1972. № 9. Р. 331, 341.
6. Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е., Семенов С.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1551.
7. Дедов А.В., Баблюк Е.Б., Назаров В.Г. // Каучук и резина. 1998. № 5. С. 39.
8. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров (Методы исследований). М.: Химия, 1979.

Modeling of the Kinetics of Phthalate Plasticizer Outdiffusion from Poly(vinyl chloride)

A. V. Dedov*, E. B. Bablyuk**, and V. G. Nazarov*

*Military University of Radiation, Chemical, and Biological Defence,
Brigadirskii per. 13, Moscow, 107005 Russia

**Research Institute of Organic Semiproducts and Dyes, State Scientific Center of the Russian Federation,
ul. Sadovaya 1, korp. 4, Moscow, 103787 Russia

Abstract—A model for predicting the kinetics of outdiffusion of a phthalate plasticizer from PVC at elevated temperatures is proposed. The coefficients in equations describing the migration kinetics of these components are determined. The effective diffusion coefficients of the plasticizers in PVC calculated using the proposed model show satisfactory agreement with the values determined by the conventional method. If no data are available on the effective diffusion coefficients of the plasticizers, their migration kinetics can be modeled using the known values of the molecular masses of the components.