

УДК 541.64:532.72

## О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ МИГРАЦИИ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

© 2001 г. А. В. Дедов, В. Г. Назаров

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

Поступила в редакцию 22.11.2000 г.

Принята в печать 08.02.2001 г.

Оценена применимость известных эмпирических уравнений для описания кинетики миграции диоктилфталата из ПВХ. Возможность изменения лимитирующей стадии процесса ограничивает применимость эмпирических уравнений для прогноза миграции пластификатора при температурах, лежащих ниже экспериментальной. Температура, при которой происходит изменение лимитирующей стадии процесса, определяется геометрическими размерами изделия и условиями его контакта с окружающей средой. Лимитирующая стадия при миграции диоктилфталата из пленок ПВХ при нормальной температуре определяется летучестью пластификатора с поверхности полимера, тогда как при повышенных температурах лимитирующая стадия процесса определяется скоростью диффузии диоктилфталата в полимере.

### ВВЕДЕНИЕ

Миграция пластификаторов из ПВХ приводит к увеличению температуры стеклования полимера, что ухудшает физико-химические и эксплуатационные свойства материала и способствует его преждевременному разрушению [1]. Кроме того, сам пластификатор может загрязнять окружающую среду.

В работе [2] для прогнозирования миграции диоктилфталата (ДОФ) из пленок ПВХ при различной температуре на воздухе использовали подход, предложенный в работе [3] и затем получивший подтверждение и развитие в ряде работ [4–8]. Лимитирующей стадией миграции является перенос ингредиента, происходящий с минимальной скоростью. Результаты работы [2] показали, что при снижении температуры при контакте ПВХ с воздухом существует вероятность изменения лимитирующей стадии процесса с диффузионной, обусловленной переносом ингредиента из объема полимера к его поверхности, на стадию, зависящую от испарения пластификатора с поверхности полимера. Диффузия как лимитирующая стадия начинает определять кинетику миграции пластификатора выше 60°C, тогда как ниже 30°C превалиру-

ющую роль играет испарение ДОФ с поверхности ПВХ. В переходной области от 30 до 60°C кинетика миграции одновременно определяется потоком ДОФ в полимере и с поверхности материала. Недостатком подхода [3] является то, что для определения лимитирующей стадии процесса миграции необходимо знать коэффициенты диффузии и равновесной растворимости ингредиентов в полимере и их летучесть. Литературные данные [9] показывают, что такие характеристики в полном объеме определены для относительно небольшого количества пластификаторов.

Другой, отличный от работы [3], подход к моделированию процесса миграции низкомолекулярных ингредиентов из полимеров основан на применении эмпирических уравнений, полученных при обработке экспериментальных данных по кинетике процессов миграции. Так, в работах [10, 11] предложены уравнения

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

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

где  $M_\tau$  – количество пластификатора, мигрирующего из образца полимера за время  $\tau$ ;  $M_0$  – на-

E-mail:nazarof@cityline.ru (Назаров Виктор Геннадьевич).

чальное количество пластификатора в образце;  $k$ ,  $d$  и  $c$  – коэффициенты.

Однако уравнения (1) и (2) применяли без учета изменения лимитирующей стадии процесса миграции низкомолекулярных ингредиентов из полимеров при варьировании температуры.

Цель настоящей работы – анализ применимости уравнений (1) и (2) для моделирования кинетики миграции ДОФ в условиях изменения лимитирующей стадии процесса.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование уравнения (1) для обработки экспериментальных результатов работы [2] показало, что величина коэффициента  $d$  постоянна и равна 0.5. Температурные зависимости коэффициентов  $k$  и  $c$  представлены на рис. 1.

Анализ полученных результатов показывает, что линейный характер температурных зависимостей коэффициентов уравнений (1) и (2) сохраняется лишь до определенной температуры. Так, для коэффициента  $k$  это имеет место в температурном интервале 33–100°C. Ниже 33°C  $k < 0$  и уравнение (1) теряет физический смысл. Для коэффициента  $c$  линейный характер температурной зависимости сохраняется в диапазоне 60–120°C.

Найденное значение температуры, при которой  $k = 0$ , хорошо согласуется с полученной независимым способом в работе [2] температурой, ниже которой скорость миграции определяется испарением ДОФ с поверхности пленок ПВХ. Тогда можно полагать, что изменение лимитирующей стадии миграции ДОФ должно приводить к варьированию вида уравнения (1) или значения коэффициента  $k$ , последнее обусловлено изменением характера его температурной зависимости. В то же время в переходной области (от 30 до 60°C [2]) кинетика миграции ДОФ адекватно описывается уравнением (1).

Для коэффициента  $c$  в уравнении (2) отклонение от линейного характера его температурной зависимости наблюдается при снижении температуры образцов до границы переходной области миграции ДОФ (рис. 1). В отличие от коэффициента  $k$ , линейный характер зависимости коэффициента  $c$  сохраняется при относительно высоких температурах.

Таким образом, использование уравнений (1) и (2) не решает полностью проблему определения лимитирующей стадии процесса миграции ДОФ из ПВХ. Если достоверно установлено, что скорость миграции определяется диффузией ДОФ в полимере, то целесообразно применять уравне-

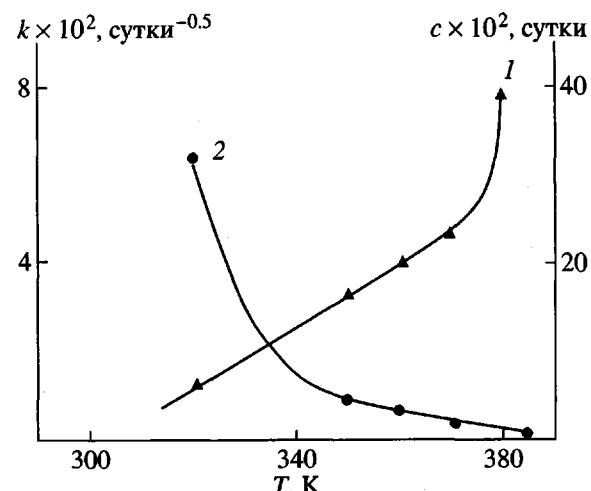


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов  $k$  (1) и  $c$  (2).

ние (2). Кинетика миграции пластификатора из ПВХ в переходной области более точно описывается уравнением (1).

Возможность определения лимитирующей стадии миграции ингредиентов из полимеров проанализирована в работе [3]. При контакте материала с воздухом уравнение для определения лимитирующей стадии процесса основано на расчете параметра  $L$

$$L = \frac{IV}{SD}, \quad (3)$$

где  $l$  – геометрический параметр, связывающий толщину  $d$  образца полимера и условия его контакта с окружающей средой (при двустороннем контакте  $l = d/2$ , при одностороннем  $l = d$ );  $V$  – летучесть чистого ингредиента;  $S$  – коэффициент равновесной растворимости ингредиента в полимере, характеризующий максимально возможное количество растворенного в полимере пластификатора при данных условиях;  $D$  – коэффициент диффузии ингредиента в полимере.

В соответствии с работой [3] при  $L > 10$  кинетика миграции ингредиентов определяется их диффузией в полимере, при  $L < 0.6$  – испарением ингредиентов с поверхности полимера, при  $0.6 < L < 10$  процесс миграции протекает в переходной области.

Эффективность применения параметра  $L$  для определения лимитирующей стадии процесса миграции низкомолекулярных ингредиентов из полимеров обоснована в работах [6, 7].

Согласно работе [3], был принят ряд допущений, одно из них – это предположение о постоянст-

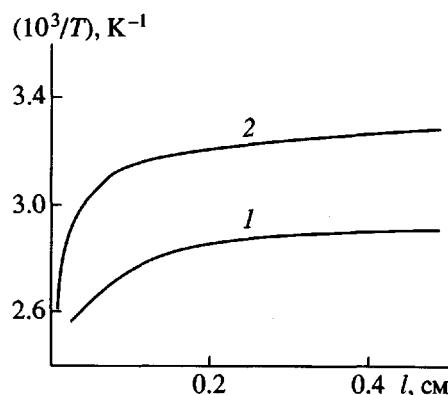


Рис. 2. Зависимости температур изменения лимитирующей стадии процесса миграции ДОФ из ПВХ от параметра  $l$ . Пояснения в тексте.

венных значений  $D$  в течение всего процесса миграции ингредиентов из полимеров. Такое допущение предполагает использование табулированных (как правило, усредненных) значений  $D$  ингредиентов. Определение концентрационных значений  $D$  ингредиентов в полимерах является самостоятельной задачей и, с одной стороны, может повысить точность прогнозирования кинетики миграции ингредиентов, а, с другой, – приводит к значительному усложнению экспериментальных исследований и расчетов.

Температурные зависимости характеристик, определяющих потоки ингредиентов в полимере и с его поверхности, дают возможность рассчитать изменение параметра  $L$  при варьировании температуры.

Температурные зависимости  $V$  и  $D$  (при отношении содержания ДОФ к ПВХ как 1 : 1), согласно работе [2], имеют следующий вид:

$$\lg V = 10.64 - 6.88 \frac{10^3}{T} \quad (4)$$

$$\lg D = -0.06 - 3.51 \frac{10^3}{T} \quad (5)$$

Коэффициент равновесной растворимости фталевых пластификаторов в ПВХ близок к 1 г/г [9] и незначительно изменяется в рассматриваемом температурном диапазоне по сравнению со значительными изменениями  $V$  и  $D$ .

Величины  $V$ ,  $D$  и  $S$  зависят от природы полимера и ингредиента и при данной температуре постоянны, в то время как  $l$  определяется формой изделия из полимера и может изменяться в значительных пределах. Поэтому для анализа уравнения (3) удобно использовать отношение  $L/l$ . Тог-

да, подставляя величины  $V$  и  $D$  из формул (4) и (5) в выражение (3) можно получить

$$\lg \frac{L}{l} = 26.07 - 7.83 \frac{10^3}{T} \quad (6)$$

Решения уравнения (6), полученные для определяющих изменение лимитирующей стадии значения  $L = 0.6$  и 10, представлены на рис. 2 в виде зависимостей температуры перехода от одной лимитирующей стадии процесса к другой от параметра  $l$ . В области ниже кривой 1 значения  $l$  и температуры, позволяющей рассчитать по уравнениям (4) и (5) величины  $V$  и  $D$ , отвечают условию  $L > 10$ , что соответствует диффузионной лимитирующей стадии миграции ДОФ из ПВХ. Область выше кривой 2 характеризует стадию, зависящую в основном от испарения пластификатора с поверхности полимера. Между кривыми 1 и 2 находится переходная область.

Зависимости, представленные на рис. 2, показывают вид лимитирующей стадии миграции ДОФ из ПВХ при заданных температуре и размерах изделия. Так, пересечения кривых 1 и 2 с прямой, параллельной оси абсцисс ( $T = \text{const}$ ), определяют значения  $l$ , при которых происходит изменение лимитирующей стадии процесса миграции. Например, при 20°C для изделий из ПВХ с  $l < 0.45$  см (толщиной менее 0.45 см при одностороннем контакте с воздухом или менее 0.9 см при двустороннем) кинетика миграции ДОФ определяется летучестью ингредиента с поверхности полимера. Для изделий с  $l > 0.45$  см процесс миграции ДОФ протекает в переходной области.

В данном случае для  $l = 0.15$  см (толщина пленок 0.3 см при двустороннем контакте с воздухом) из рис. 2 следует, что выше 70°C миграция ДОФ из ПВХ лимитируется диффузией ингредиента в полимере, ниже 40°C – его летучестью с поверхности полимера. Характерно, что значения температур изменения лимитирующей стадии миграции достаточно близки к соответствующим величинам, полученным при анализе отклонения от линейного характера температурных зависимостей коэффициентов  $k$  и  $c$  (рис. 1).

Для использования эмпирических уравнений при моделировании кинетики миграции ДОФ из ПВХ необходимо определение лимитирующей стадии процесса. Возможность экстраполяции результатов ускоренных испытаний (при высоких температурах) кинетики миграции пластификатора из полимера ограничена возможностью изменения лимитирующей стадии процесса при варьировании температуры. Предложенный метод анализа лимитирующей стадии миграции ДОФ из ПВХ поз-

воляет осуществлять выбор способов регулирования скорости миграции ингредиентов из полимеров [2], что связано с разнообразием известных методов снижения скорости диффузии ингредиентов в полимере.

Предложенный анализ поведения пластификаторов в полимерах может быть использован для исследования процессов миграции различных низкомолекулярных ингредиентов из полимеров.

#### 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. 33. № 12. С. 927.
3. Calvert P., Billingham N. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 24. № 3. P. 357.
4. Жиглецова С.К., Рудой В.М., Огарев В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 4. С. 446.
5. Рудой В.М. // Докл.АН СССР. 1985. Т. 280. № 3. С. 669.
6. Назаров В.Г., Дедов А.В., Климчук Ф.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 4. С. 283.
7. Назаров В.Г., Дедов А.В. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 2. С. 316.
8. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986.
9. Scott G. Developments in Polymer Stabilization. London: Applied Sci. Publ., 1980. V. 1. Ch. 5. P. 185.
10. Дедов А.В., Баблюк Е.Б., Назаров В.Г. // Каучук и резина. 1998. № 5. С. 39.
11. Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е., Семенов С.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1551.

### On the Regularities of Plasticizer Migration from Poly(vinyl chloride)

A. V. Dedov and V. G. Nazarov

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

**Abstract**—The applicability of the well-known empirical equations to the description of the kinetics of diethyl phthalate migration from PVC was studied. The validity of empirical equations for predicting the plasticizer migration at temperatures below the experimental one is limited because of a probable change in the limiting stage of the process. A temperature at which the limiting stage of the process changes is determined by the geometric sizes of a sample and the conditions of its contact with environment. At room temperature, the limiting stage of diethyl phthalate migration from PVC films is controlled by the plasticizer volatility from the polymer surface, whereas at increased temperatures this stage is determined, by the diethyl phthalate diffusion rate in a polymer.