

УДК 541.64:532.72

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МИГРАЦИИ ДИБУТИЛФТАЛАТА ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА¹

© 2002 г. А. В. Дедов, В. Г. Назаров

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

Поступила в редакцию 15.06.2001 г.

Принята в печать 22.11.2001 г.

Определены температурные зависимости параметра, отражающего характер лимитирующей стадии процесса миграции (диффузии или испарения с поверхности) дибутилфталата из поливинилхлорида. Обоснована возможность использования результатов ускоренных испытаний при высокой температуре для достоверного прогнозирования процесса миграции пластификатора в условиях эксплуатации. Установлено влияние начального содержания пластификатора в полимере на изменение лимитирующей стадии миграции при варьировании температуры окружающей среды.

Миграция низкомолекулярных ингредиентов из полимеров приводит к изменению свойств материалов [1, 2]. Так, при миграции пластификаторов из ПВХ негативные изменения свойств связаны с увеличением температуры стеклования полимера [2].

Механизм миграции включает стадии диффузии ингредиента из объема к поверхности полимера и его удаления (испарения) с поверхности. Кинетика процесса может лимитироваться или диффузией ингредиента в полимере, или скоростью его удаления с поверхности материала. Возможен также достаточно редкий случай, когда кинетика процесса определяется одновременно диффузией и скоростью удаления ингредиента с поверхности полимера.

Необходимость выявления лимитирующей стадии миграции связана с возможностью ее изменения при переходе от высокой температуры ускоренных испытаний к нормальной температуре хранения и эксплуатации [3]. Возможность изменения лимитирующей стадии миграции ставит под сомнение достоверность общепринятого метода экстраполирования экспериментальных данных [2, 3]. Задача определения лимитирующей стадии связана также с целенаправленным выбором способа

снижения скорости миграции ингредиентов из полимеров, так как способы уменьшения потока ингредиента в объеме полимера могут отличаться от способов снижения его потока с поверхности.

Для определения лимитирующей стадии миграции ингредиентов из полимеров в воздух обосновано [3–5] использование значений параметра L , рассчитываемого, согласно работе [1], из уравнения

$$L = \frac{IV}{SD}, \quad (1)$$

где l – параметр, связывающий толщину d полимера и условия его контакта с окружающей средой (при двустороннем контакте $l = d/2$, при одностороннем $l = d$), см; V – летучесть чистого ингредиента, $\text{г}/\text{см}^2 \text{с}$; S – коэффициент равновесной растворимости ингредиента в полимере, $\text{г}/\text{г}$; D – коэффициент диффузии ингредиента в полимере, $\text{см}^2/\text{с}$.

Выполнение условия $L > 10$ соответствует определяющей зависимости кинетики миграции ингредиентов от их диффузии в полимере, условие $L < 0.6$ отражает зависимость кинетики миграции от скорости испарения ингредиентов с поверхности полимера, при $0.6 < L < 10$ процесс миграции протекает в переходной области, и его скорость одновременно определяется как диффузией ингредиента в полимере, так и его испарением.

Уравнение (1) используется для расчета L при определенной температуре, а при подстановке в него температурных зависимостей V , D и S появ-

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Интеграция" (направление 3.2, проект 40).

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

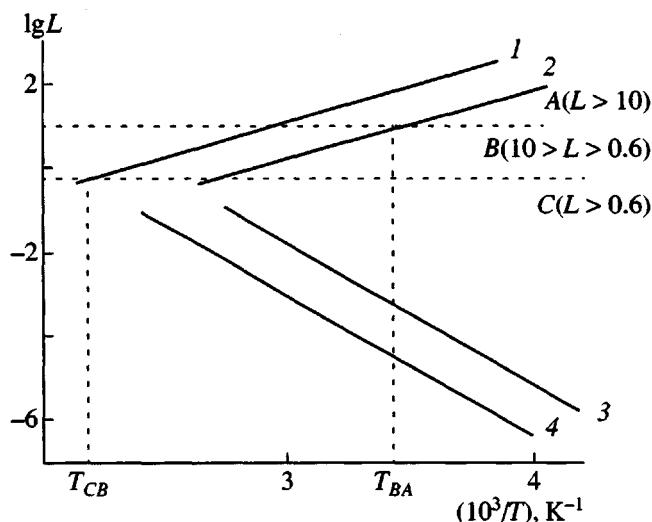


Рис. 1. Температурные зависимости параметра L для системы ДБФ–ПВХ при различных значениях параметров c и l . $c = 10$ (1, 2) и 80 мас. % (3, 4); $l = 1.0$ (1, 3) и 0.05 см (2, 4). Пояснения в тексте.

ляется возможность определить влияние температуры на лимитирующую стадию миграции ингредиентов из полимеров.

Цель настоящей работы – исследование температурных зависимостей параметра L , отражающего характер лимитирующей стадии миграции дигидрофталата (ДБФ) из ПВХ при различных значениях начального содержания пластификатора в полимере.

Температурные зависимости летучести и коэффициента диффузии ДБФ в ПВХ достаточно полно представлены в литературе [2, 6]. Особенностью использования ДБФ для пластификации ПВХ является большой диапазон значений начальных концентраций ингредиента в полимере, что влияет на величину D [6]. Это обстоятельство обусловливает учет не только температурной зависимости D , но и одновременно его зависимости от начального содержания ДБФ. Так, в работе [6] исследованы температурные зависимости D при начальном содержании ДБФ в ПВХ 10, 40, 60 и 80 мас. %. Обработка этих данных приводит к зависимости коэффициента диффузии от двух переменных

$$\lg D = 10.35 - 0.16c + \frac{7000}{T} - \frac{70c}{T}, \quad (2)$$

где c – начальная концентрация ДБФ в ПВХ, мас. %; T – температура, К.

Температурная зависимость летучести ДБФ [2] имеет вид

$$\lg V = 5.2 - \frac{4800}{T} \quad (3)$$

Величина равновесной растворимости ДБФ в ПВХ при 25°C составляет 1 г/г и незначительно изменяется при повышении температуры до 90°C [2, 6], что позволяет упростить уравнение (1) за счет равенства $S = 1$.

Температурные зависимости параметра L в координатах $\lg L - 1/T$ являются линейными (рис. 1). На рис. 1 представлены температурные зависимости параметра L при начальном содержании ДБФ в ПВХ 10 и 80 мас. %, что отвечает граничным значениям содержания ДБФ в ПВХ работы [6], и выбранных значениях $l = 0.05$ и 1.0 см. Принятые для расчета величины l соответствуют наиболее распространенным на практике значениям толщины пленок и конструкционных материалов из ПВХ.

Область A на рис. 1 отвечает значениям L , отражающим миграцию ингредиента с диффузионной лимитирующей стадией, область B – миграцию, зависящую в равной степени от потоков ингредиента в объеме и с поверхности полимера, и область C – миграцию, скорость которой лимитируется испарением пластификатора с поверхности ПВХ. Точки пересечения температурных зависимостей L с прямыми, для которых $L = 0.6$ и 10, позволяют определить температуру изменения лимитирующей стадии процесса миграции ДБФ из ПВХ при выбранных величинах c и l .

Анализ уравнения (1) при подстановке в него соответствующих величин из уравнений (2) и (3) показывают, что при $c \geq 40$ мас. % выполняется условие $L < 0.6$ при температуре ниже 160°C. Сохранение лимитирующей стадии процесса миграции ДБФ из ПВХ допускает экстраполирование результатов ускоренных испытаний процесса в область традиционных температур эксплуатации ПВХ и изделий из него.

Из рис. 1 следует, что варьирование температуры при $c = 10$ мас. % и определенных значениях l приводит к изменению лимитирующей стадии миграции ДБФ. Такой вывод связан с тем, что при изменении температуры наблюдается переход значений параметра L из области величин, определяющих зависимость кинетики миграции от диффузии ДБФ в ПВХ (область A) в область величин, показывающих зависимость кинетики в равной степени от диффузии и летучести пластификатора. Изменение лимитирующей стадии миграции пластификатора ограничивает возмож-

ность использования результатов ускоренных испытаний для прогнозирования поведения ДБФ в нормальных условиях.

Значения температуры перехода величин параметра L (рис. 1) из области C в область B (T_{CB}) и из области B в область A (T_{BA}) в зависимости от величины l выражаются уравнениями

$$\lg \frac{1000}{T_{CB}} = 0.33 - 0.09 \lg l \quad (4)$$

$$\lg \frac{1000}{T_{BA}} = 0.44 - 0.075 \lg l \quad (5)$$

Уравнения (4) и (5) можно использовать для достоверного выбора температуры ускоренных испытаний изделий различной толщины. Результаты, полученные при таких температурных режимах, можно экстраполировать в нормальные условия хранения и эксплуатации полимеров.

Представляет интерес определить значения l , при которых наблюдается сохранение лимитирующей стадии миграции при снижении температуры с высокой до нормальной. Такие значения l получаются при подстановке в уравнения (4) и (5) температуры хранения или эксплуатации ПВХ.

Для температуры 20°C при $l < 60$ мкм значения параметра L соответствуют определяющей зависимости кинетики миграции от летучести пластификатора (область C на рис. 1). Температура ускоренных испытаний может быть увеличена по мере уменьшения значений l в соответствии с уравнением (4). При 660 мкм $< l < 60$ мкм миграция ДБФ протекает в области значений параметра L , отражающих зависимость кинетики процесса одновременно от диффузии и летучести ингредиента (область B на рис. 1). В этом диапазоне значений l максимальная температура ускоренных испытаний составляет величину 85°C, и для сохранения лимитирующей стадии процесса миграции она должна уменьшаться при снижении l .

Исследовалось влияние начального содержания ДБФ в ПВХ на характер лимитирующей стадии миграции ингредиента. Такая задача сводится к определению значений температуры и начального содержания ДБФ в ПВХ, при которых достигаются величины параметра $L = 0.6$ и 10. Решение уравнения (1), полученное в виде граничных кривых при этих значениях L и выбранных величинах l , представлено на рис. 2. Обозначения на рис. 2 областей со значениями параметра L соответствуют обозначениям на рис. 1.

Анализ рис. 2 показывает, что при $c < 10$ мас. % значения параметра L отражают процесс миграции с диффузионной лимитирующей стадией, в то

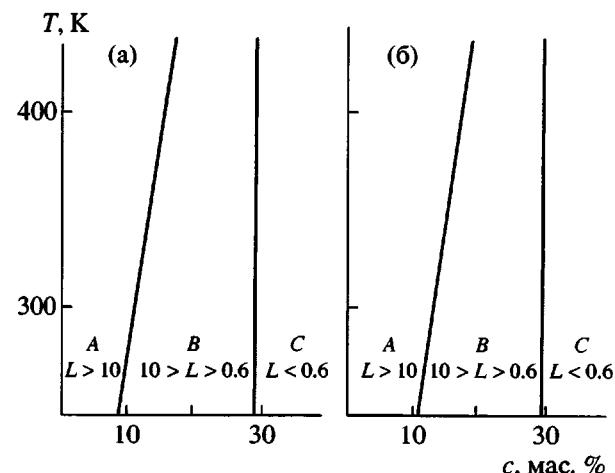


Рис. 2. Зависимости температуры изменения лимитирующей стадии процесса миграции ДБФ от начального содержания пластификатора в ПВХ при $l = 50$ мкм (а) и $l = 1.0$ см (б). Пояснения в тексте.

время как при $c > 30$ мас. % процесс лимитируется испарением ингредиента с поверхности полимера.

Полученные результаты позволяют проводить целенаправленный выбор способа снижения скорости миграции ДБФ из ПВХ. Так, химическая модификация поверхности полимера [7] будет эффективно уменьшать скорость диффузии пластификатора при начальном содержании ДБФ менее 10 мас. %. При увеличении содержания пластификатора роль поверхностной модификации будет снижаться.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Calvert P., Billingham N. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 24. № 3. P. 357.
2. Тиниус К.М. Пластификаторы. М.: Химия, 1964.
3. Назаров В.Г., Дедов А.В., Семенов А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 12. С. 927.
4. Назаров В.Г., Дедов А.В., Клитный Ф.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 4. С. 283.
5. Назаров В.Г., Дедов А.В. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 2. С. 316.
6. Штаркман Б.Н. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975.
7. Назаров В.Г., Дедов А.В., Семенов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 80.

Modeling of the Process of Dibutyl Phthalate 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 temperature dependences of the parameter accounting for the character of the rate-determining step of the process of dibutyl phthalate migration (diffusion or evaporation from the surface) from poly(vinyl chloride) were determined. The use of the results of accelerated tests at a high temperature for reliable prediction of the plasticizer migration process under normal service conditions was substantiated. The effect of the initial plasticizer content in the polymer on change of the limiting step of migration by varying temperature of the environment was revealed.