

УДК 541.64:532.72

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ДЕСОРБЦИИ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИКАТОВ

© 2006 г. Е. В. Быстрицкая*, О. Н. Карпухин*, А. А. Крючков**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Всероссийский научно-исследовательский институт кабельной промышленности
111024 Москва, ш. Энтузиастов, 5

Поступила в редакцию 10.03.2005 г.

Принята в печать 10.07.2005 г.

Предложена качественно новая методика оценки параметров десорбции пластификаторов из ПВХ-пластиков путем количественного описания в рамках развитой кинетической модели данных ТГА при линейно возрастающей температуре до начала химического превращения ПВХ. Показано, что полученные оценки удовлетворительно описывают десорбцию пластификатора из кабельных изделий из ПВХ при реальной многолетней (более десяти лет) эксплуатации. Метод позволяет сократить в десятки раз время испытаний, с нескольких месяцев до 1–2 дней.

Десорбция пластификатора является одним из основных процессов старения пластифицированного ПВХ. При температурах, близких к комнатной, и в отсутствие солнечного света ухудшение практически важных свойств изделий из ПВХ-пластиков при хранении или эксплуатации определяется в основном потерей пластификатора [1, 2]. Десорбция пластификаторов играет также важную роль при климатическом старении этих материалов [3]. Для определения скорости десорбции и прогнозирования данного процесса в условиях эксплуатации можно использовать традиционный метод ускоренного теплового старения при нескольких постоянных температурах с последующей экстраполяцией результатов, например, по закону Аррениуса. При этом максимальная температура испытаний не должна превышать 100°C, так как при более высоких температурах становится заметным вклад в старение термического дегидрохлорирования [4]. Соответственно для таких испытаний требуется, как минимум, несколько месяцев.

В настоящей работе изучена возможность использования ТГА для быстрой оценки кинетических параметров десорбции пластификатора и прогнозирования этого процесса в реальных условиях эксплуатации. Показана применимость

используемой модели для описания кинетики многолетнего старения изделий из ПВХ-пластиков.

Измерения методом ТГА выполняли на образцах различных ПВХ-пластиков, содержащих пластификатор диоктилфталат (ДОФ). Характеристики образцов приведены в табл. 1.

Все образцы имели форму прямоугольных пластин толщиной 0.5–1 мм и массой 10–15 мг. Тепловое старение при постоянной температуре

Таблица 1. Образцы для измерений методом ТГА

Образец	Материал	Удельная поверхность, мм^{-1}	Концентрация ДОФ, мас. %
П-1	Пластикат И 40-13 [5]	3.88	30
П-2	Пластикат И 40-13А [5]	4.20	24
П-3	Пластикат О-40 [5]	2.88	30
K-1	Оболочка кабеля КВВГ*	5.42	17.5
K-2	Оболочка кабеля КВВГ*	4.00	17.5

* Материал оболочки содержит ~% минерального наполнителя [6].

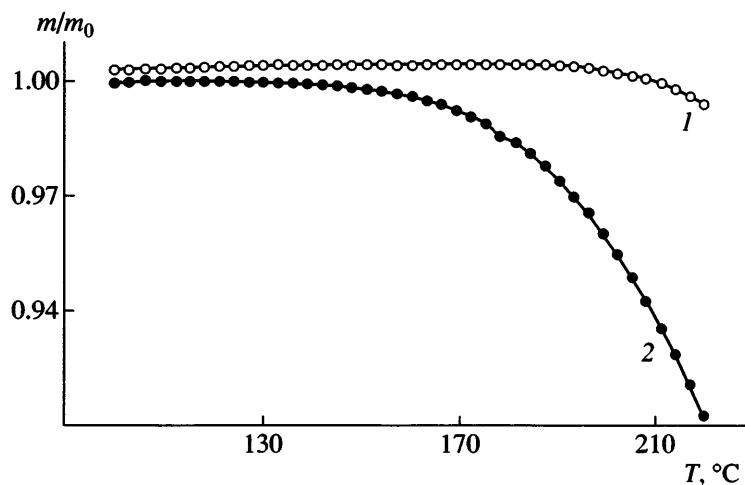


Рис. 1. Термограммы ТГА чистого ПВХ (1) и пластиката П-1(2). Скорость нагревания 3 град/мин.

90°C проводили на образцах пластиката И 40-13 в виде пластин размером 100 × 100 мм и толщиной 0.35–1.2 мм с начальной концентрацией ДОФ 32 мас. %. Для определения содержания пластификатора образцы пластикатов растворяли в ТГФ и находили концентрацию ДОФ в растворе методом жидкостной хроматографии. Измерения методом ТГА осуществляли на термогравиметрическом анализаторе 951 с термическим анализатором 1090B фирмы “DuPont Instruments” в токе азота. Компьютерную обработку результатов выполняли методом нелинейной регрессии с помощью специализированной программы “Kinetic Trunk” [7].

ТГА-термограмма чистого ПВХ в инертной атмосфере имеет резкий пик потери массы при 270–280°C, обусловленный процессом дегидрохлорирования. При температурах ниже 220°C никаких заметных изменений массы не наблюдается. В то же время, как показано на рис. 1, пластикат, содержащий 30 мас. % ДОФ, в интервале 100–200°C теряет около 10% исходной массы, и это, очевидно, связано с десорбцией пластификатора. Данный участок термограммы использовали для определения кинетических параметров процесса десорбции.

Процесс десорбции низкомолекулярного вещества из полимера в газовую фазу включает две последовательные стадии: диффузию из объема к поверхности и испарение с поверхности [8]. Соотношение скоростей этих двух стадий зависит от геометрии и размеров образца. Скорость испарения прямо пропорциональна величине поверхнос-

ти [8], т.е. для тонкой плоской пластины характерное время испарения прямо пропорционально ее толщине. Характерное время диффузии для той же пластины в соответствии с законом Фика пропорционально квадрату толщины. Таким образом, с уменьшением толщины пластины скорость диффузии растет быстрее, чем скорость испарения, и процесс испарения становится лимитирующей стадией.

На рис. 2 показана зависимость массовой доли ДОФ в пластикате c от приведенного времени прогревания t/h для пластин разной толщины h при 90°C. В таких координатах данные для образцов разной толщины ложатся на одну зависимость. Следовательно, процесс десорбции лимитируется испарением с поверхности. Согласно ра-

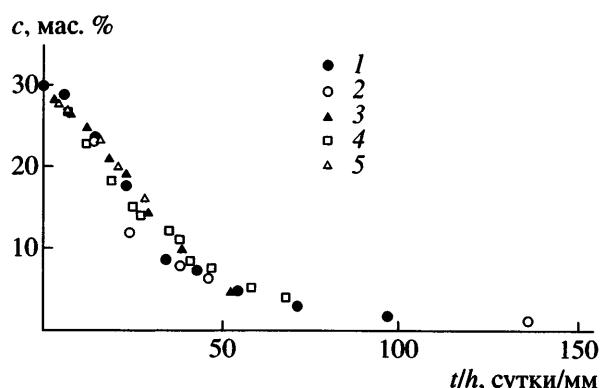


Рис. 2. Зависимость концентрации пластификатора от приведенного времени прогревания при 90°C для образцов пластиката И 40-13 толщиной $h = 0.35$ (1), 0.5 (2), 0.65 (3), 1.0 (4) и 1.2 мм (5).

Таблица 2. Результаты компьютерной обработки ТГА-термограмм ПВХ-пластикатов методом нелинейной регрессии

Образец	Оценка дисперсии ошибки измерения	Оценки параметров	
		E , кДж/моль	$\ln(k)^*$, мм/мин
П-1	7.48×10^{-7}	75.5 ± 1.0	-5.40 ± 0.008
П-2	8.54×10^{-7}	75.8 ± 1.0	-5.44 ± 0.021
П-3	2.18×10^{-7}	77.2 ± 0.8	-5.316 ± 0.006
К-1	2.44×10^{-8}	73.5 ± 0.4	-5.890 ± 0.003
К-2	2.44×10^{-8}	72.3 ± 0.4	-5.471 ± 0.004

* При 200°C.

боте [8], кинетическое уравнение для процесса испарения можно записать в виде

$$-dy/dt = kSc_V, \quad (1)$$

где $y = m/m_0$ – приведенная текущая масса образца, S – удельная поверхность (мм^{-1}), c_V – текущая объемная доля пластификатора, k – константа скорости испарения, которая в данном случае имеет размерность $\text{мм}/\text{с}$.

Предполагается, что концентрация пластификатора в поверхностном слое равна средней по образцу, т.е. диффузия не лимитирует процесс. Известно [1, 4], что десорбция пластификаторов из ПВХ-пластикатов сопровождается усадкой. Будем считать, что объем образца равен сумме объемов полимера и пластификатора, а плотность образца в ходе десорбции не изменяется (т.е. значения плотности полимера и пластификатора близки). Тогда объемную долю пластификатора c_V в уравнении (1) можно заменить массовой долей c . Изменение величины c в ходе процесса будет связано с изменением массы выражением

$$c = 1 - (1 - c_0)/y \quad (2)$$

(c_0 – начальная массовая доля пластификатора). Используя формулы (1) и (2), можно окончательно записать кинетические уравнения для изменений массы пластиката

$$-dy/dt = kS(1 - (1 - c_0)/y) \quad (3)$$

и массовой доли пластификатора

$$\begin{aligned} dc/dt &= -(1 - c_0)/y^2 dy/dt = -kSc(1 - c_0)/y^2 = \\ &= -kSc(1 - c)^2/(1 - c_0) \end{aligned} \quad (4)$$

Следует отметить, что при малых концентрациях пластификатора уравнение (4) сводится к обычному экспоненциальному закону, который часто применяют для описания десорбции низкомолекулярных добавок из полимеров. Однако содержание пластификаторов в ПВХ-пластикатах обычно составляет десятки процентов. В ходе десорбции пластификатора объем существенно изменяется, что вызывает заметные отклонения кинетики от традиционной экспоненты.

Уравнение (3) использовали для обработки методом нелинейной регрессии термограмм ТГА образцов пластикатов, перечисленных в табл. 1. При этом полагали, что константа скорости испарения зависит от температуры по закону Аррениуса

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad (5)$$

где k_0 и E – соответственно предэкспонент и энергия активации испарения, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная. Кроме того, учитывалось, что в режиме ТГА температура растет с постоянной скоростью V , т.е.

$$T = T_0 + Vt$$

Для всех образцов, кроме П-2, термограммы снимали при скорости нагревания 2.73 град/мин, и для обработки использовали участок 100–220°C. Для образца П-2 скорость нагревания составляла 10 град/мин, и обрабатывали участок при 150–250°C. В уравнение (3) подставляли величины начальной концентрации ДОФ, измеренные хроматографически. Результаты обработки термограмм представлены в табл. 2 и на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что уравнение (3) с аррениусской зависимостью константы скорости испарения хорошо описывает низкотемпературные участки термограмм ТГА различных ПВХ-пластикатов. Кинетические параметры десорбции, энергия активации и константа скорости при 200°C достаточно близки для образцов с разным составом и разной удельной поверхностью. Даже присутствие в составе пластиката почти 40 мас. % минерального наполнителя существенно не влияет на кинетику десорбции ДОФ. Увеличение скорости нагревания до 10 град/мин для образца П-2 и соответствующий сдвиг термограммы к более высоким температурам не повлияли на оценки

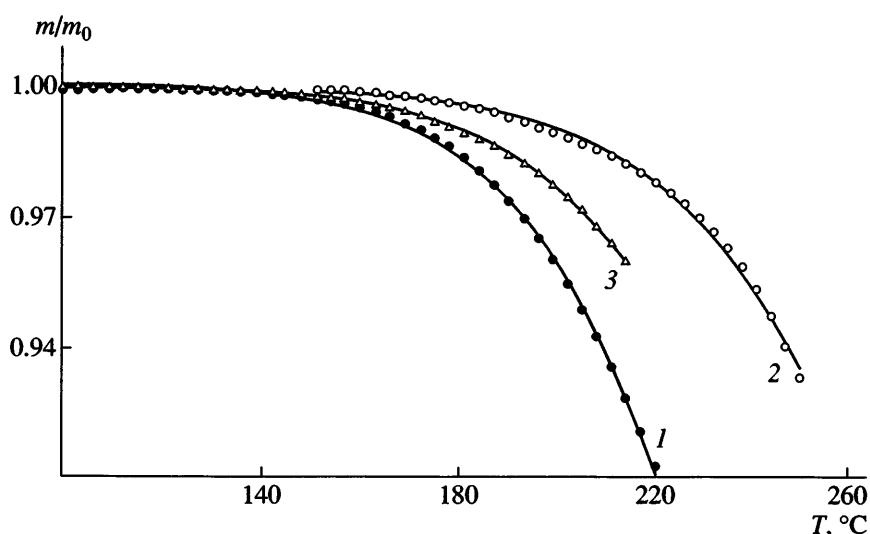


Рис. 3. Термограммы ТГА для ПВХ-пластиков П-1 (1), П-2 (2) и К-1 (3). Точки – результаты измерения, сплошные кривые – расчет. $c_0 = 30$ (1), 24 (2) и 17.5 мас. % (3). Скорость нагревания 2.73 (1, 3) и 10 град/мин (2).

параметров. Тем не менее, как видно на рис. 3, для этого образца выше 220°C наблюдаются небольшие, но заметные отклонения результатов измерения от расчетной кривой. Поэтому мы полагаем, что при исследовании кинетики десорбции методом ТГА лучше использовать более низкие скорости нагревания.

Следует отметить, что даже при небольшой скорости нагревания методом ТГА удается зарегистрировать только начальную стадию процесса испарения пластификатора (~25–30% от исходной концентрации). Более глубокие стадии перекрываются с термическим дегидрохлорированием. По этой причине, в частности, необходимо точное определение начальной концентрации пластификатора независимым методом. Применимость получаемых из данных ТГА оценок кинетических параметров, да и самой математической модели на более глубоких стадиях десорбции может вызывать определенные сомнения. Проверить их можно только экспериментом при постоянной температуре. На рис. 4 представлены данные по десорбции ДОФ из образцов пластика П-1 (И 40-13) при 90°C. Кривые для образцов разной толщины рассчитаны по уравнениям (4) и (5) с параметрами, полученными при обработке термограммы ТГА образца П-1. Видно, что результаты достаточно хорошо согласуются с прогнозом даже при уменьшении концентрации ДОФ в 5–6 раз. Только при остаточной концентрации

ДОФ менее 5% процесс несколько замедляется по сравнению с расчетом. Это торможение может быть связано, например, с переходом материала в стеклообразное состояние. С потерей пластификатора температура стеклования пластика расчет [9] и при концентрации ДОФ 5% приближается к температуре эксперимента.

Наибольший практический интерес представляет проверка возможности использования данных ТГА для прогноза десорбции пластификатора

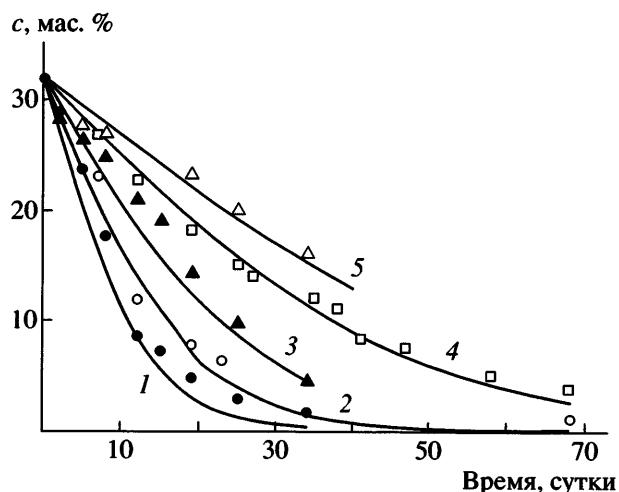


Рис. 4. Кинетика десорбции ДОФ из образцов пластика И 40-13 с толщиной 0.35 (1), 0.5 (2), 0.65 (3), 1.0 (4) и 1.2 мм (5) при 90°C. Сплошные кривые – прогноз по данным ТГА.

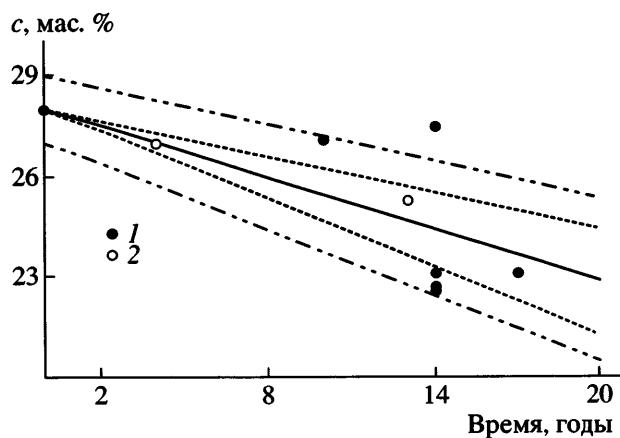


Рис. 5. Прогноз десорбции ДОФ из оболочки кабеля толщиной 1.5 мм при 20°C. Сплошная кривая – среднее значение прогноза, пунктирные и штрихпунктирные кривые – границы доверительных интервалов на уровне достоверности 0.95. Точками показаны результаты измерения концентрации ДОФ в оболочках кабелей АПВ (1) и АВВГ (2), снятых с эксплуатации. Пояснения в тексте.

ра в реальных условиях эксплуатации, т.е. при температурах, близких к комнатной.

На рис. 5 представлен прогноз десорбции ДОФ из оболочки электрокабеля с внешним диаметром 17 и толщиной 1.5 мм при 20°C. Прогноз проведен по результатам обработки термограммы ТГА образца П-1. На графике представлена кинетика изменения среднего значения концентрации пластификатора (сплошная линия), а также границы доверительных интервалов на уровне достоверности 0.95. Более узкий доверительный интервал построен в предположении, что исходная концентрация ДОФ точно равна 28 мас. %. Более широкий интервал получается, если предположить, что исходная концентрация может колебаться от 27 до 29 мас. %. Точками на том же графике показаны результаты измерения остаточной концентрации ДОФ в оболочках кабелей двух разных марок (АПВ и АВВГ) после различных сроков многолетней эксплуатации в отапливаемых помещениях.

В целом результаты прогноза достаточно хорошо согласуются с реальными данными. Это доказывает, что в условиях эксплуатации, как и при ускоренных испытаниях, лимитирующей стадией процесса десорбции является испарение с поверхности, которое описывается уравнениями (3)–(5).

Точность прогноза, как видно из рисунка, сильно зависит от точности определения начальной концентрации. В то же время в промышленных изделиях одной и той же марки начальная концентрация пластификатора может заметно колебаться. Именно этим, по нашему мнению, объясняется довольно значительный разброс экспериментальных точек на рис. 5. Следует также отметить, что за 15–20 лет эксплуатации оболочка кабелей теряет менее трети исходного пластификатора и сохраняет эластичность. Можно предполагать, что на более глубоких стадиях процесс десорбции будет замедляться из-за перехода материала в стеклообразное состояние.

Полученные результаты подтверждают, что метод ТГА можно использовать для прогнозирования десорбции пластификаторов из ПВХ-пластикатов, хотя и с некоторыми ограничениями. Во-первых, в условиях, на которые делается прогноз, как и в режиме ТГА, процесс десорбции должен лимитироваться испарением, что справедливо только для образцов (и изделий) с достаточно большой удельной поверхностью. Во-вторых, начальная концентрация пластификатора должна быть измерена независимым методом. В-третьих, оценки кинетических параметров испарения, получаемые при обработке термограммы ТГА, применимы только в температурной области, расположенной выше точки стеклования. При этом следует учитывать, что с потерей пластификатора температура стеклования полимера возрастает.

В заключение отметим, что вся описанная выше процедура, включая определение начальной концентрации пластификатора, запись термограммы ТГА и компьютерную обработку результатов, занимает не более двух дней, в то время как на проведение традиционных ускоренных испытаний при постоянных температурах требуются месяцы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982.
2. Брагинский Р.П. Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 4. С. 889.

3. Бочкарев Р.Н., Филатов И.С. Старение материалов на основе поливинилхлорида в условиях холодного климата. Новосибирск: Наука, 1990.
4. Минскер К.С., Козлов Б.Ф., Заиков Г.Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М.: Наука, 1982.
5. Пластикат поливинилхлоридный для изоляции и защитных оболочек. ГОСТ 5960-72.
6. Изделия кабельные. Информационно-технический сборник. М.: Стандартэлектро, 1993. № 1632/1682.
7. Bystritskaya E.V., Pomerantsev A.L., Rodionova O.Ye. // J. Chemometrics. 2000. V. 14. P. 667.
8. Crank J. The Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1975.
9. Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975.

Thermogravimetric Analysis as Applied to Prediction of Plasticizer Desorption from Flexible Poly(vinyl chloride) Compounds

E. V. Bystritskaya*, O. N. Karpukhin*, and A. A. Kryuchkov**

* Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginaya 4, Moscow, 119991 Russia

** All-Russia Research Institute of Cable Industry,
sh. Entuziastov 5, Moscow, 111024 Russia

Abstract—A fundamentally new procedure was proposed for evaluating the parameters of plasticizer desorption from flexible PVC compounds by quantitative description in terms of a developed kinetic model, of TGA data obtained under the conditions of a linear rise in temperature up to the onset of chemical transformation. The obtained estimates were shown to satisfactorily describe the desorption of a plasticizer from PVC cables in the course of their actual long-term (longer than ten years) service. The method proposed makes it possible to shorten the duration of testing from several months to 1–2 days.