

Влияние обработки поливинилхлорида на процесс десорбции пластификатора

Effect of the treatment of polyvinyl chloride on the plasticizer desorption process

А.В. ДЕДОВ

A.V. DEDOV

ООО «ИНТЦ ПОИСК»

LLC "INTC POISK"

dedovs55@rambler.ru

Рассмотрены подходы к обоснованию способов снижения потерь пластификаторов при экстрагировании из поливинилхлорида. Предложены параметры оценки эффективности способов снижения потерь, связанных с обработкой поливинилхлорида ультрафиолетовым излучением. Установлено влияние времени облучения на механизм экстрагирования пластификаторов спиртами и кинетику экстрагирования.

Ключевые слова: пластификатор, экстрагирование, обработка

The approaches to justification of ways to reduce the loss of plasticizers in the extraction of polyvinylchloride are considered. The parameters for evaluating the effectiveness of ways to reduce losses associated with the treatment of polyvinyl chloride with ultraviolet radiation are proposed. The influence of the irradiation time on the mechanism of extraction of plasticizers with alcohols and the kinetics of extraction has been established.

Keywords: plasticizer, extraction, processing

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-31-33

Десорбция пластификатора из поливинилхлорида (ПВХ) приводит к повышению температуры стеклования полимера со снижением эксплуатационных свойств и негативному воздействию выделившегося пластификатора на человека и окружающую среду. Процесс десорбции включает стадию переноса пластификатора из объема к поверхности ПВХ и стадию переноса выделившегося пластификатора с поверхности в окружающую среду. Стадия с минимальной скоростью переноса пластификатора является лимитирующей стадией процесса [1]. Способ снижения потерь пластификатора зависит от лимитирующей стадии процесса.

Если лимитирующей стадией является стадия переноса пластификатора из объема к поверхности, то кинетика десорбции определяется скоростью диффузии пластификатора в ПВХ [1]. Если лимитирующей стадией является стадия переноса выделившегося пластификатора с поверхности ПВХ, то кинетический параметр зависит от фазового состояния окружающей среды. При испарении в качестве кинетического параметра используется летучесть пластификатора, при экстрагировании – скорость растворения пластификатора в экстрагенте, а при миграции (контакт с твердым материалом, способным поглощать выделившийся пластификатор) – скорость диффузии пластификатора в твердом теле [1]. Способы снижения скорости диффузии пластификатора в ПВХ могут отличаться от способов снижения скорости переноса с поверхности полимерного материала в окружающую среду.

В случае зависимости кинетики десорбции от скорости диффузии пластификатора в ПВХ процесс протекает в две стадии [2–5]. После десорбции определенной доли пластификатора происходит стеклование ПВХ, и скорость диффузии пластификатора в стеклообразном ПВХ уменьшается, что соответствует переходу ко второй стадии [6]. При сохранении границы раздела фаз ПВХ – окружающая среда, что достигается при испарении, миграции и частично при экстрагировании, доля пластификатора, десорбция которой приводит к переходу ко второй стадии процесса, зависит только от температуры окружающей среды.

При экстрагировании в условиях встречного потока экстрагента в ПВХ доля пластификатора, десорбция которой приводит к переходу ко второй стадии, зависит не только от температуры, но и от взаимодействия в объеме набухшего слоя компонентов системы ПВХ – пластификатор – экстрагент. Такое взаимодействие может привести к тому, что доля пластификатора, потеря которой приво-

дит ко второй стадии экстрагирования, может отличаться от этой доли процесса при постоянной границе раздела фаз [3–5].

Двухстадийный процесс десорбции пластификатора из ПВХ отражается кинетическими зависимостями в системе координат $M_\tau/M_0 - \tau^{0,5}$ (где M_τ – количество пластификатора, кг, десорбированное за время τ , M_0 – начальное количество пластификатора в ПВХ, кг) [2–5]. Условный вид кинетических зависимостей десорбции пластификаторов из ПВХ в данной системе координат представлен на рис. 1 (зависимость 1).

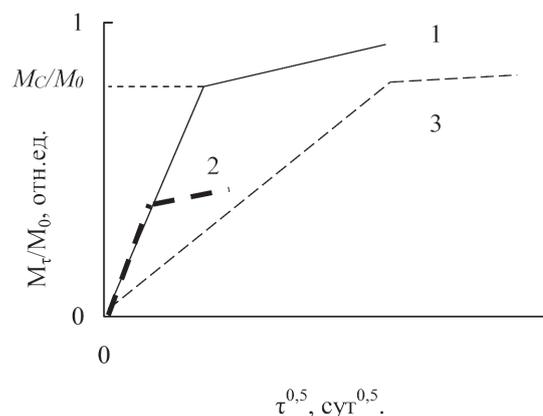


Рис. 1. Условный вид кинетических зависимостей десорбции пластификаторов из исходного ПВХ (1) и обработанного ПВХ при реализации подхода 1 (2) и подхода 2 (3) (пояснение в тексте).

В данной системе координат кинетические зависимости процесса десорбции состоят из двух линейных отрезков, тангенс угла наклона которых соответствует условной скорости первой и второй стадий. Точка пересечения линейных отрезков соответствует доле пластификатора, десорбированного на первой стадии, потеря которой приводит к переходу ко второй стадии процесса (рис. 1, зависимость 1) [2–5].

Практическое значение имеет обоснование способа снижения потерь пластификатора на первой стадии, условная скорость которой выше условной скорости второй стадии и за время которой десорбируется значительная часть пластификатора. Начальный отрезок кинетических зависимостей в системе координат $M_\tau/M_0 - \tau^{0,5}$ (рис. 1) описывается уравнениями общего вида:

$$M_t/M_0 = k\tau^{0.5} \text{ при } M_t/M_0 = M_C/M_0 \quad (1)$$

где k – коэффициент размерности, время^{-0,5}, который соответствует условной скорости десорбции на первой стадии процесса; M_C – количество пластификатора, десорбированного на первой стадии, кг; отношение M_C/M_0 определяет долю пластификатора, который десорбируется на первой стадии (на рис. 1 показан способ определения отношения M_C/M_0) [7–10].

Применение уравнения (1) ограничено зависимостью коэффициента k от толщины полимерного материала, которая влияет на параметр M_0 , в то время как параметр M_t не зависит от толщины. Такое соотношение между параметрами M_0 и M_t определяет зависимость отношения M_t/M_0 от толщины материалов [10–13]. В работах [2–5, 11] для оценки зависимости коэффициента k от толщины полимерного материала обосновано применение комплексного параметра $(k\ell)^{-1}$, где ℓ – параметр, связывающий толщину полимерного материала и условия контакта с окружающей средой, при одностороннем контакте $\ell = d$, а при двустороннем контакте $\ell = d/2$. Размерность комплексного параметра, в данном случае $\text{сут}^{0.5} \times \text{мм}^{-1}$, соответствует квадратному корню из времени потерь всего количества пластификатора ($M_t/M_0 = 1$) из материала толщиной 1 мм. Увеличение $(k\ell)^{-1}$ отражает снижение скорости десорбции пластификатора, что соответствует $(k\ell)^{-1} = \Pi$ (где Π – постоянная для определенных условий десорбции) и $k = (\Pi\ell)^{-1}$.

Из кинетической зависимости десорбции (рис. 1, зависимость 1) вытекают два подхода к снижению потерь пластификаторов. Первый подход связан с разработкой способов уменьшения потерь на первой стадии. При реализации данного подхода уменьшается отношение M_C/M_0 или время первой стадии при постоянной условной скорости этой стадии ($k = \text{const}$). При реализации такого подхода кинетические зависимости десорбции соответствуют зависимости 2 на рис. 1. Второй подход связан с разработкой способов снижения условной скорости первой стадии ($k \neq \text{const}$) при выполнении условия $M_C/M_0 = \text{const}$. При реализации данного подхода кинетика десорбции отражается зависимостью 3 на рис. 1. Практическое значение имеет способ, при реализации которого достигается одновременное уменьшение параметров M_C/M_0 и k или, соответственно, увеличение параметра $(k\ell)^{-1}$.

Целью работы является применение параметров $(k\ell)^{-1}$ и M_C/M_0 для оценки способа уменьшения потерь пластификатора из ПВХ после воздействия на полимерный материал ультрафиолетового излучения.

Предложенные параметры использовали для обработки экспериментальных результатов работы [12], связанной с исследованием кинетики экстрагирования спиртами диоктилфталата (ДОФ) из пленок на основе суспензионного ПВХ. Высокая растворимость ДОФ в спиртах обеспечивает быстрое удаление выделившегося пластификатора с поверхности пленки. Поэтому в условиях эксперимента кинетика экстрагирования зависит от скорости диффузии ДОФ в ПВХ. Экстрагирование ДОФ протекает в условиях встречного потока спирта в ПВХ. Использовали образцы размером 20×50 мм и толщиной 2,5 мм состава 50 мас.ч. ДОФ и 3 мас.ч. стабилизатора на 100 мас.ч. ПВХ. Молекулы ДОФ имели радиоактивные изотопы углерода. Кинетику экстрагирования определяли по изменению радиоактивности спирта.

Для обработки ПВХ использовали лампу мощностью 15 Вт, обеспечивающую ультрафиолетовое излучение (УФ-излучение) длиной волны 254 нм, и расположенную на расстоянии 10 см от поверхности образца. При обработке УФ-излучением протекают два процесса, такие как сшивка макромолекул поверхностного слоя пленки, что снижает скорость диффузии пластификатора в модифицированном слое, и деструкция, которая увеличивает скорость диффузии в этом слое.

В работе [12] долю ДОФ, экстрагированного из ПВХ за определенное время, оценивали параметром, который при использовании принятого обозначения переменных имеет вид M_t/M_∞ (где M_∞ – количество пластификатора, экстрагируемое из ПВХ за бесконечное время эксперимента, $M_\infty \leq M_0$). При таком подходе к оценке кинетики экстрагирования ДОФ возникает дополнительная переменная, такая как M_∞ , величина которой зависит от химической природы и температуры экстрагента [12]. В то же время выбор параметра для оценки доли экстрагированного ДОФ влияет на $(k\ell)^{-1}$ и M_C/M_0 .

Экспериментальные данные работы [12] использовали для расчета отношения M_t/M_0 , на основе которых получили кинетические зависимости в системе координат $M_t/M_0 - \tau^{0.5}$ и установили значения параметров $(k\ell)^{-1}$ и M_C/M_0 . Зависимости $(k\ell)^{-1}$ и M_C/M_0 от времени облучения представлены соответственно на рис. 2 и 3.

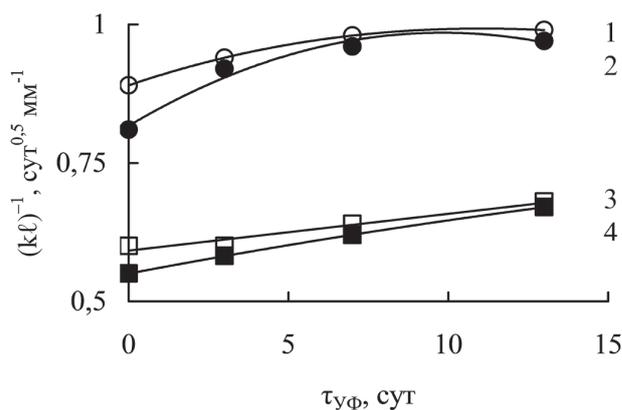


Рис. 2. Зависимости параметра $(k\ell)^{-1}$ от времени действия УФ-излучения при экстрагировании ДОФ из ПВХ метанолом (1), этанолом (2), *n*-пропанолом (3) и *n*-бутанолом (4).

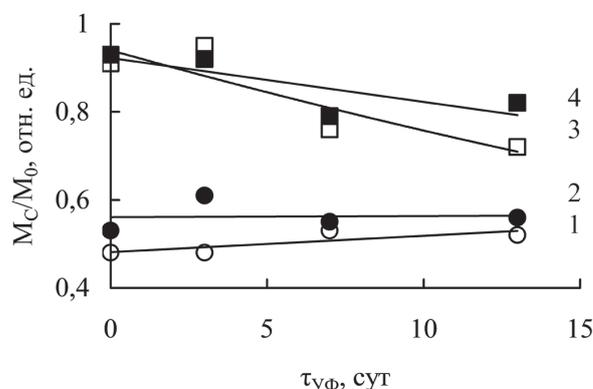


Рис. 3. Зависимости M_C/M_0 от времени действия УФ-излучения при экстрагировании ДОФ из ПВХ метанолом (1), этанолом (2), *n*-пропанолом (3) и *n*-бутанолом (4).

Обработка УФ-излучением приводит к одновременному изменению параметров $(k\ell)^{-1}$ и M_C/M_0 . Кроме времени облучения, изменение этих параметров зависит от химической природы экстрагента (рис. 2 и 3).

Обработка УФ-излучением в течение 7 суток при экстрагировании метанолом и этанолом обеспечивает 10–15% увеличение параметра $(k\ell)^{-1}$, что соответствует уменьшению условной скорости первой стадии. Дальнейшее увеличение времени обработки от 7 до 13 суток практически не влияет на параметр $(k\ell)^{-1}$, при времени обработки более 13 суток происходит снижение параметра $(k\ell)^{-1}$ и соответственно возрастание потерь на первой стадии экстрагирования. При экстрагировании *n*-пропанолом и *n*-бутанолом увеличение времени обработки приводит к непрерывному возрастанию параметра $(k\ell)^{-1}$, величина которого при 13 сутках облучения на 30% превышает величину этого параметра для необработанного ПВХ (рис. 2). При экстрагировании метанолом и этанолом увеличение времени обработки приводит к непрерывному возрастанию M_C/M_0 , что соответствует увеличению доли ДОФ, которая экстрагируется на первой стадии процесса. При экстрагировании *n*-пропанолом и *n*-бутанолом обработка в течение 13 суток приводит к 15–20% снижению параметра M_C/M_0 или уменьшению доли, экстрагируемой на первой стадии (рис. 3).

Представленные данные (рис. 2, 3) отражают влияние продолжительности облучения на соотношение между процессом сшивки макромолекул поверхностного слоя ПВХ и процессом формирования дефектности в модифицированном поверхностном слое, которые протекают параллельно и в противоположных направлениях влияют на кинетику экстрагирования. Формирование дефектов, размеры и количество которых зависят от времени обработки, является следствием изменения химического состава макромолекул ПВХ под действием облучения и релаксации модифицированного слоя.

Влияние химической природы экстрагента на зависимости параметра $(k\ell)^{-1}$ от времени облучения свидетельствует о том, что дефекты поверхностного слоя имеют размеры, соизмеримые с размерами молекул этанола. При времени облучения менее 7 суток преобладает процесс сшивки, что отражается снижением параметра $(k\ell)^{-1}$ при экстрагировании различными спиртами. При времени обработки больше 7 суток процесс формирования дефектности начинает преобладать над процессом сшивки, что приводит к возрастанию переноса метанола и этанола в ПВХ. Возрастание встречного потока этих спиртов в ПВХ приводит к увеличению скорости экстрагирования ДОФ и отражается снижением параметра $(k\ell)^{-1}$ (рис. 2). Непрерывное увеличение параметра $(k\ell)^{-1}$ при росте времени облучения, которое наблюдается при экстрагировании *n*-пропанолом и *n*-бутанолом (рис. 2), свидетельствует о том, что в процессе обработки не происходит увеличение размеров дефектов, а рост переноса метанола и этанола в ПВХ является следствием повышения количества дефектов постоянного размера.

Размеры дефектов обеспечивают перенос в ПВХ метанола и этанола, которые оказывают пластифицирующее действие и частично заменяют экстрагированный ДОФ. Отмеченное действие сорбированного метанола или этанола отражается возрастанием M_C/M_0 с увеличением времени облучения (рис. 3). В то же время микродефекты не доступны для переноса *n*-пропанола и *n*-бутанола, а сшивка поверхностного слоя снижает перенос этих спиртов в ПВХ. Следствием уменьшения переноса спиртов с относительно большими молекулами является снижение доли ДОФ, которая экстрагируется на первой стадии (рис. 3).

Выводы

- параметры $(k\ell)^{-1}$ и M_C/M_0 можно использовать для оценки эффективности УФ-излучения для снижения потерь пластификатора при экстрагировании;
- количественная оценка эффективности обработки УФ-излучением на кинетику экстрагирования зависит от химической природы спирта;
- в процессе обработки УФ-излучением на поверхности полимера формируются микродефекты, размеры которых определяют перенос спирта в ПВХ и не изменяются при увеличении времени обработки.

Литература

1. Calvert P.D., Billingham N.C. Loss of Additives from Polymers: A Theoretical Model //Journal of Applied Polymer Science. 1979. V. 24. №3. P. 357–369.
2. Дедов А.В. Особенности моделирования кинетики экстрагирования пластификаторов из поливинилхлорида //Пласт. массы. 2005. №2. С. 42–43.
3. Дедов А.В. Экстрагирование пластификатора топливами при хранении в полимерных баках. Моделирование кинетики процесса //Химия и технология топлив и масел. 2004. №3. С. 29–30.
4. Дедов А.В. Поливинилхлорид медицинского назначения с низкой скоростью экстрагирования пластификатора // Научно-технические технологии. 2014. Т.15. №3. С. 39–42.
5. Власенко Е.А., Горкавенко В.В., Дедов А.В. Кинетика экстрагирования пластификатора топливом и маслом из полимерного бака // Научно-технические технологии. 2015. Т.16. №7. С. 47–50.
6. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. Под ред. А.А. Аскадского. М. Научный мир. 2007. 573 с.
7. Назаров В.Г., Столяров В.П., Баблюк Е.Б. Моделирование процесса миграции пластификаторов из эластомера //Высокомол. соед. 2000. А. Т.42. №1. С. 124–128.
8. Дедов А.В., Назаров В.Г., Баблюк Е.Б. Моделирование кинетики миграции фталатных пластификаторов из поливинилхлорида// Высокомол. соед. 2000. Б. Т.42. №5. С.884–886.
9. Дедов А.В., Назаров В.Г. О закономерностях миграции стабилизаторов из модифицированных полимеров//Высокомол. соед. А. 2001. Т.43. №9. С.1574.
10. Дедов А.В., Назаров В.Г. Моделирование процесса миграции дибутилфталата из поливинилхлорида//Высокомол. соед. 2002. Т.44. Б. №4. С. 729.
11. Дедов А.В. Эмпирическая модель для прогнозирования кинетики десорбции ингредиентов из полимерных материалов различной толщины//Пласт. массы. 2016. №3–4. С.32–34.
12. Papispryrides C.D. Flexible poly(vinyl chloride) sheets: 1/ Interrelations between ultra-violet irradiation and plasticizer migration into alcohols//Polymer. 1986. V.27. №12. P. 1967–1970.