Экстрагирование стабилизатора из жесткого и пластифицированного поливинилхлорида Extraction of the stabilizer from rigid and plasticized PVC

А.В. ДЕДОВ, Н.В. ЧЕРНУСОВА

A.V. DEDOV, N.V. CHERNOUSOVA

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина

A.N. Kosygin Russian state University

dedovs55@rambler.ru

Оценивали эффективность разработанной модели для прогнозирования кинетики экстрагирования стабилизатора из жесткого и пластифицированного поливинилхлорида. Получена высокая эффективность модели для прогнозирования кинетики экстрагирования стабилизатора из жесткого поливинилхлорида. Экстрагирование стабилизатора из пластифицированного поливинилхлорида протекает в две стадии, и кинетические зависимости не подчиняются уравнению модели.

Ключевые слова: поливинилхлорид, стабилизатор, пластификатор, экстрагирование

The efficiency of the developed model for predicting the kinetics of the stabilizer extraction from rigid and plasticized polyvinyl chloride was assessed. The model shows high efficiency in the predicting the kinetics of the stabilizer extraction from rigid polyvinyl chloride. The extraction of the stabilizer from the plasticized polyvinyl chloride proceeds in two stages and the kinetic dependences do not obey the model equation.

Keywords: polyvinyl chloride, stabilizer, plasticizer, extraction

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-1-2-19-20

Введение

Экстрагирование ингредиентов из поливинилхлорида (ПВХ) снижает свойства материала и изменяет состав экстрагента [1, 2]. При зависимости процесса от скорости диффузии ингредиента в ПВХ [3–5] для прогнозирования кинетики экстрагирования пластификаторов [3–6] предложена модель

$$\frac{M_t}{M_0} = k\tau^{0.5} \quad (1)$$

где M_t – количество ингредиента, кг, экстрагированное за время τ ; M_0 – начальное количество ингредиента в ПВХ, кг; k – коэффициент размерности, время^{-0.5}, который соответствует условной скорости десорбции в данной системе координат времени.

Уравнение (1) применяли для прогнозирования кинетики экстрагирования определенной доли пластификатора, после десорбции которой происходит стеклование ПВХ и уменьшается скорость диффузии пластификатора в стеклообразном ПВХ [7]. Кроме того, коэффициент k зависит от толщины полимерного материала (d), которую учитывали при использовании комплексного параметра $(kl)^{-1}$ (l – параметр, связывающий толщину материала и условия его контакта с окружающей средой, при одностороннем контакте $l = d$, при двустороннем контакте $l = d/2$) [3–6]. Увеличение параметра $(kl)^{-1}$ отражает снижение скорости экстрагирования, что вытекает из $(kl)^{-1} = \Pi$ (Π – постоянная для определенных условий экстрагирования) и $k = (\Pi l)^{-1}$.

Целью работы является применение предложенной модели для прогнозирования кинетики экстрагирования стабилизатора из пленок жесткого и пластифицированного ПВХ.

Объекты и методы исследования

Эффективность модели оценивали по результатам работы [8], связанной с исследованием кинетики экстрагирования гексаном стабилизатора из пленок жесткого и пластифицированного ПВХ. Пластифицированный ПВХ содержал 50% дибутилфталата (ДБФ). Для стабилизации жесткого и пластифицированного ПВХ использовали IRGASTAB 17 MOK (диоктил олова бис-2-этил гексил тгхиглюколат) в количестве 0,75, 1,5, 2,5 3,5 и 4,5%. Образцы пленок размером 2×2 см и толщиной 120 мкм получали из раствора ПВХ в тетрагидрофу-

ране. Экстрагирование проводили при температуре гексана, равной 40°C, в течение 14 суток. Содержание стабилизатора и ДБФ в гексане контролировали методом газовой хроматографии.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работе [8] кинетику экстрагирования стабилизатора и ДБФ оценивали зависимостями в системе координат M_t/M_0 – τ . В данной системе координат кинетические зависимости подчиняются степенному уравнению с несколькими переменными, зависящими от начального содержания стабилизатора. Кинетические зависимости экстрагирования стабилизатора из пленок жесткого и пластифицированного ПВХ в системе координат M_t/M_0 – τ представлены на рис. 1. На рис.1б также представлена кинетическая зависимость экстрагирования ДБФ, которая получена по данным работы [8].

В предложенной системе координат времени кинетические зависимости экстрагирования стабилизатора из пленок на основе жесткого ПВХ трансформируются в линейные, которые подчиняются уравнению (1). Кроме того, в данной системе координат кинетические зависимости экстрагирования ДБФ из пленок с различным содержанием стабилизатора отражаются общей линейной зависимостью (рис.1б зависимость 6).

Вид кинетических зависимостей показывает, что экстрагирование стабилизатора происходит в два этапа (рис.1б, зависимости 1–5). Участок кинетических зависимостей, который отражает начальный этап процесса, имеет экспоненциальный вид, что определяет переменную скорость экстрагирования. После приблизительно 1,5 суток начинается второй этап экстрагирования, кинетика которого отражается линейными участками зависимостей (рис.1б, пунктирные линии). Линейные участки кинетических зависимостей практически параллельны между собой, что соответствует постоянной условной скорости второго этапа экстрагирования, равной тангенсу угла наклона линейных участков. Причем постоянная условная скорость второго этапа получена при экстрагировании пленок с различным начальным содержанием стабилизатора.

Линейный вид кинетической зависимости экстрагирования ДБФ показывает, что за выбранный промежуток времени эксперимента процесс экстрагирования происходит без стеклования ПВХ. Таким

образом, стеклование ПВХ не является причиной двухэтапного процесса экстрагирования стабилизатора. Поэтому двухэтапный процесс экстрагирования стабилизатора определяется введением в состав пленки ДБФ.

Рис. 1. Кинетические зависимости экстрагирования из жесткого (а) и пластифицированного (б) поливинилхлорида при содержании стабилизатора 0,75 (1), 1,5 (2), 2,5 (3), 3,5 (4) и 4,5 (5) % и кинетическая зависимость экстрагирования дибутилфталата (б).

Рис. 2. Зависимость комплексного параметра (1) и отношения M_H/M_0 (2) от начального содержания стабилизатора в ПВХ.

Установлено неравномерное распределение пластификаторов по толщине пленок ПВХ и концентрирование ингредиента в поверхностном слое пленки [1, 2]. Вид кинетических зависимостей экстрагирования стабилизатора определяет, что такое распределение ДБФ приводит к неравномерному распределению стабилизатора и накоплению выделившегося стабилизатора на поверхности пленки. Следствием концентрирования стабилизатора на поверхности пленки является зависимость кинетики первого этапа экстрагирования не от скорости диффузии стабилизатора в ПВХ, а от скорости переноса стабилизатора в экстрагент.

В работе [9] приняты соответствие процессов переноса ингредиентов с поверхности полимера в воздух и экстрагент. Согласно принятому допущению, перенос ингредиента в экстрагент определяли скоростью растворения с размерностью $\text{кг}/(\text{м}^2\text{с})$, которая совпадает с размерностью скорости испарения [9]. Из размерности скорости растворения вытекает, что кинетические зависимости процесса не описываются линейной зависимостью в системе координат времени $\tau^{0.5}$ и не подчиняются уравнению (1). Кинетические зависимости экстрагирования, кинетика которого определяется

скоростью растворения ингредиента, имеют линейный вид в системе координат $M_t/M_0 - \tau$.

Зависимость $\lg[(k\ell)^{-1}]$ от C (рис. 3) подчиняется уравнению:

$$\lg \frac{1}{k\ell} = 3,2 - 0,2C \quad (2)$$

Уравнение (2) обеспечивает расчет комплексного параметра ($k\ell$) в зависимости от начального содержания стабилизатора в жестком ПВХ. Из комплексного параметра по известной толщине и условиям контакта пленок определяется коэффициент k , и из уравнения (1) рассчитывается время экстрагирования заданной доли стабилизатора.

Для прогнозирования кинетики экстрагирования стабилизатора из пластифицированного ПВХ практическое значение имеет моделирование кинетики второго этапа процесса. Отрезки кинетических зависимостей, которые отражают скорость второго этапа, в условиях эксперимента (и прежде всего для пленок заданной толщины) подчиняются уравнениям общего вида:

$$\frac{M_t}{M_0} = \frac{M_H}{M_0} + 0,072\tau^{0.5} \quad \text{при} \quad \frac{M_t}{M_0} > \frac{M_H}{M_0} \quad (3)$$

где M_H – количество стабилизатора, которое экстрагируется на начальном этапе процесса, кг; M_H/M_0 – доля стабилизатора, экстрагирование которой приводит к переходу ко второму этапу процесса, отн. ед.; 0,072 – постоянная, равная тангенсу угла наклона параллельных линейных участков кинетических зависимостей, или условная скорость второго этапа экстрагирования.

Зависимость параметра M_H/M_0 от начального содержания стабилизатора представлена на рис. 3. Зависимость получена с учетом выполнения условия, что при $C = 0$ отношение $M_H/M_0 = 0$. Для удобства масштаба показатели отношения M_H/M_0 увеличены в 10 раз. Зависимость M_H/M_0 от C имеет экспоненциальный вид, который показывает, что при $C > 5\%$ отношение M_H/M_0 стремится к постоянной величине. При $C < 5\%$ влияние начального содержания стабилизатора на отношение M_H/M_0 с высокой точностью описывается линейной зависимостью (рис. 3, пунктирная линия). Линейная зависимость параметра M_H/M_0 от C подчиняется уравнению:

$$\frac{M_H}{M_0} = 0,12C \quad C < 5\% \quad (4)$$

Ограничение уравнения 4 связано с возможным взаимодействием между пластификатором и стабилизатором. При начальном содержании стабилизатора больше 5% в поверхностном слое пленки происходит образование твердых частиц, которые адсорбируют пластификатор.

Литература

- Coltro L., Pitta J.B., Madaleno E. Performance evaluation of new plasticizers for stretch PVC films//Polymer Testing 2013. V.32. №2. P. 272–278.
- Haned ZI, Moulay S, Lacorte S. Migration of plasticizers from poly(vinyl chloride) and multilayer infusion bags using selective extraction and GC-MS//J. Pharm Biomed Anal. 2018. V.15. №7. P. 80–87.
- Dedov A.V. Extraction of plasticizer by fuels during storage in polymer tanks. Modeling of the kinetic of the process//Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2004. T.40. №3. P. 160–163.
- Dedov A.V. Modeling of plasticizer extraction from polyvinylchloride with vegetable oil //Fibre Chemistry. 2013. T. 45. № 2. C. 104–106.
- Dedov A.V. Modeling the vaporization kinetic of a polyvinylchloride plasticizer//Fibre Chemistry. 2013. T. 45. № 3. C. 155–157.
- Рыбаков Ю.Н., Дедов А.В., Чириков С.И. Снижение скорости экстрагирования пластификатора из поливинилхлорида при введении наноразмерного наполнителя// Материаловедение. 2016. №8. С. 45–47.
- Тареп А.А. Физико-химия полимеров. Под ред. А.А. Аскадского. М.: Научный мир. 2007. 573 с.
- Amara A., Zeddam C. Specific migration of IRGASTAB 17 MOK and DBF from rigid plasticized poly(vinyl chloride) into organic liquids//MATEC Web of Conferences 3. 01029. 2013
- Calvert P.D., Billingham N.C. Loss of additives from polymer: A theoretical model//Journal of Applied Polymer Science. 1979. V.24. N 3. P. 357–369.