

УДК 678.743.22:746.222-139

Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВПЛИВ ПРИРОДИ ТЕРМОПЛАСТУ-МОДИФІКАТОРА НА МІГРУВАННЯ ПЛАСТИФІКАТОРА З ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ ПЛАСТИКАТІВ

© Ларук Ю.В., Левицький В.Є., 2013

Встановлено вплив природи полістирольного модифікатора і диестерфталатного пластифікатора на змочуваність полівінілхлориду пластифікатором та ступінь його мігрування з об'єму матеріалу.

Ключові слова: полівінілхлорид, мігрування, пластифікація, модифікування, полістирол, АБС пластик.

The effect of polystyrene modifier and diesterphthalic plasticizer nature on wettability of PVC by plasticizer and degree of its migration from the volume of the material is established.

Key words: polyvinyl chloride, migration, plasticization, modification, polystyrene, ABS plastic.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Сьогодні широкого використання у різноманітних галузях промисловості набули матеріали на основі пластифікованого полівінілхлориду (ПВХ). Як пластифікатори для ПВХ найчастіше використовують: естери фталевої кислоти (близько 80 % від загальної кількості), адипінові естери (5 %), тримелітові естери (2 %), фосфатні естери (1,5 %), себацінові естери (3 %), епоксидні (3 %), полімерні пластифікатори (2 %) [1].

Під час експлуатації в різних умовах виробів з полівінілхлоридних пластикатів на основі диестерів фталевої кислоти спостерігається вивільнення пластифікатора з об'єму матеріалу [2]. Це призводить до зміни компонентного складу матеріалу і тим самим до зміни експлуатаційних характеристик – насамперед фізико-механічних і теплофізичних. У цьому разі зростає крихкість, з'являються внутрішні напруження, відбувається зменшення лінійних розмірів виробу [3].

На нашу думку, одним з технологічних методів усунення або ж істотного зменшення цього негативного впливу є фізичне модифікування таких матеріалів термопластами різної природи, які

мають підвищену технологічну сумісність як до полівінілхлориду, так і до пластифікаторів. Для здійснення такого модифікування вбачається доцільним введення термопласту-модифікатора в композицію внаслідок його розчинення у пластифікаторі з подальшим суміщенням з ПВХ. Використання як модифікаторів термопластів, які є розчинними в пластифікаторі, крім впливу на ступінь його мігрування з ПВХ композицій дасть можливість направлено регулювати експлуатаційні властивості пластиків, насамперед пластично-пружні, міцнісні і теплофізичні.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для виробництва пластифікованих ПВХ матеріалів найчастіше використовують естери фталевої кислоти, зокрема, фталати октилових спиртів (диоктилфталат, диізооктилфталат) – 52 %; фталати спиртів C_9 і C_{10} (диізононілфталат (ДІНФ), диізодецилфталат) – 31 %; дибутилфталат (ДБФ) – 10 % [1].

Домінування диоктилфталату (ДОФ), насамперед, пов'язано з його високою технологічною сумісністю з ПВХ, помірною леткістю, стійкістю до екстракції водою і олівами, порівняно високими експлуатаційними характеристиками пластиків на його основі за низьких температур, а також з техніко-економічними показниками. Заміна ДОФ на інші пластифікатори не завжди можлива, оскільки переважно не вдається досягнути гнучкості і прозорості пластикату, та призводить до достатньо відчутного збільшення ціни продукту [4]. Естерні пластифікатори на основі спиртів C_9 і C_{10} завдяки вищій молекулярній масі забезпечують понижене мігрування під час експлуатації і відсутність запаху в готових виробах [4, 5].

Водночас, як показали сучасні дослідження [5], естерфталатні пластифікатори є не токсичними, не мають шкідливої дії на організм людини і повністю задовільняють санітарно-гігієнічним нормам.

Мета роботи. Метою цієї роботи є встановлення впливу природи і вмісту полістирольного модифікатора на фізико-хімічні закономірності процесу мігрування диестерфталатного пластифікатора з полівінілхлоридних матеріалів.

Результати досліджень та їх обговорення. Під час пластифікації ПВХ диестерами фталевої кислоти, зокрема дибутилфталатом, диоктилфталатом, вирішальне значення мають явища, пов'язані з термодинамічною сумісністю компонентів, яку деякою мірою можна охарактеризувати змочуваністю поверхні дрібнодисперсних частинок полімеру рідкими пластифікаторами. Зазначимо, що ці чинники значною мірою впливають на вивільнення (мігрування) пластифікатора з полівінілхлоридних пластиків під час експлуатації виробів на їхній основі.

Для встановлення впливу природи полімеру-модифікатора (суспензійний полістирол (ПС) чи акрилонітрилбутадієн стирольний пластик (АБС)) на мігрування пластифікатора з ПВХ пластиків проведено дослідження кінетичних закономірностей вивільнення пластифікатора залежно від його природи.

Результати досліджень з встановлення впливу полістирольного модифікатора на процес мігрування пластифікатора з ПВХ матеріалів наведено на рис. 1.

Як бачимо, попереднє розчинення ПС чи АБС пластику у пластифікаторі незалежно від його природи призводить до істотного зниження значення мігрування.

Зазначимо, що найменші значення мігрування пластифікатора спостерігаються у разі ДІНФ, а найвищі – для ДБФ, що очевидно пов'язано, як з молекулярною масою пластифікатора, так і його спорідненістю з ПВХ.

Зі збільшенням вмісту пластифікатора в ПВХ композиціях значення його мігрування зростає (рис. 2). Чим більше пластифікатора міститься у композиції, тим відсоткове значення його мігрування більше.

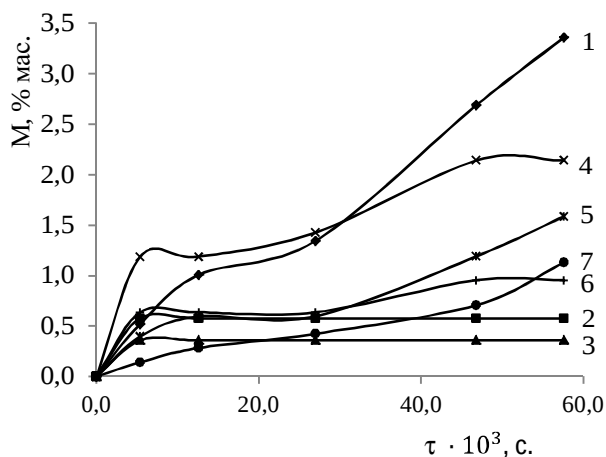


Рис. 1. Кінетика вивільнення пластифікатора з ПВХ матеріалів залежно від природи пластифікатора 1, 5, 6 – ДБФ; 2, 7 – ДОФ; 3 – ДІНФ; 4 – ДБФ:ДІНФ=(1:1) і полімерного модифікатора (5 – АБС, 6, 7 – ПС)
Вміст пластифікатора – 23 %;
Вміст модифікатора – 2,1 %.

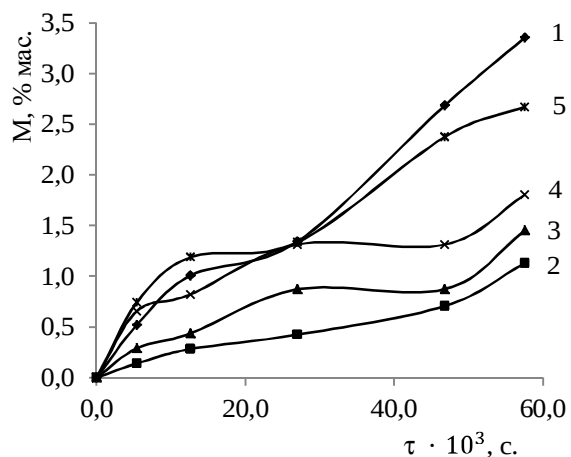


Рис. 2. Кінетика вивільнення ДБФ з ПВХ матеріалів залежно від його вмісту: 1 – 3 – 23 %, 4 – 44 %, 5 – 51 % і вмісту суспензійного ПС: 1 – 0 %, 2 – 2,1 %, 3 – 3,1 %, 4 – 6,6 %, 5 – 7,4 %

Як бачимо (рис. 3), на граничне значення мігрування істотно впливає природа пластифікатора та полімеру-модифікатора, який попередньо в ньому розчинений, а також вміст модифікатора (рис. 4).

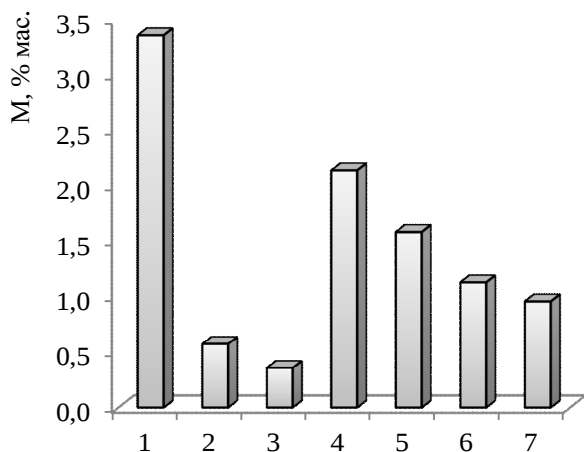


Рис. 3. Граничні значення мігрування пластифікатора (24 год / 90 °C) з ПВХ матеріалів залежно від природи пластифікатора 1, 5, 6 – ДБФ; 2, 7 – ДОФ; 3 – ДІНФ; 4 – ДБФ:ДІНФ=(1:1) і полімерного модифікатора (5 – АБС, 6, 7 – ПС). Вміст пластифікатора – 23 %; вміст модифікатора – 2,1 %

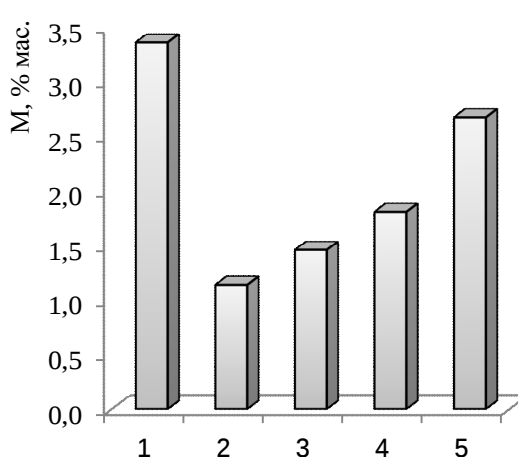


Рис. 4. Вплив суспензійного ПС на граничні значення мігрування ДБФ з ПВХ пластикату.
Вміст ДБФ: 1 – 3 – 23 %, 4 – 44 %, 5 – 51 %.
Вміст ПС: 1 – 0 %, 2 – 2,1 %, 3 – 3,1 %, 4 – 6,6 %, 5 – 7,4 %

Вплив полімеру-модифікатора, який розчинений в пластифікаторі, найбільше проявляється у разі більшого вмісту пластифікатора в ПВХ композиції. Зниження ступеня мігрування пластифікатора є, очевидно, наслідком підвищення його сумісності з ПВХ.

У цій роботі вплив полімерного модифікатора на сумісність компонентів у ПВХ пластикаті досліджували за змочуваністю ПВХ поверхні розчинами модифікаторів у пластифікаторі.

Дослідження, спрямовані на встановлення впливу природи пластифікатора і полімерного модифікатора, який в ньому розчинений, на змочуваність ПВХ поверхні, проводились за крайовим кутом змочування θ , що є характеристикою гідрофільності (гідрофобності) поверхні матеріалу. Одержані результати наведено в таблиці.

Як бачимо, кут змочування пластифікатором полівінілхлоридної поверхні та робота адгезії W_a при цьому значною мірою залежить від природи пластифікатора та розчиненого в ньому полімеру.

Потрібно зазначити, що значення змочуваності ПВХ поверхні досліджуваними пластифікаторами зростає у ряду пластифікаторів: ДБФ – ДІНФ – ДОФ, про що свідчить значення кута змочуваності поверхні та значення роботи адгезії. У цьому разі використання суміші пластифікаторів призводить до усереднення значення кута змочування.

Уведення полімеру в кількості 2 мас. % в пластифікатор, незалежно від його природи, призводить до зменшення значення кута змочування, тобто до підвищення змочуваності полівінілхлоридної поверхні.

Змочуваність полівінілхлоридної поверхні розчинами полімерних модифікаторів у диестерах фталевої кислоти

Пластифікатор	Полімер, %		Значення	
	ПС	АБС	$\cos \theta$	Робота адгезії W_a , мДж/м ²
ДБФ	–	–	0,7254	58,66
	2	–	0,8099	61,54
	5	–	0,8972	64,50
	10	–	0,8359	62,42
	–	2	0,7512	59,54
	–	5	0,9407	65,98
	–	10	0,8815	63,97
ДОФ	–	–	0,9175	61,74
	2	–	0,9790	63,72
	5	–	0,9264	62,03
	10	–	0,9330	62,24
ДІНФ	–	–	0,8340	56,85
ДБФ+ДІНФ	2	–	0,9079	59,14
	5	–	0,9052	59,06
	10	–	0,9583	60,71
	–	2	0,8077	56,04
	–	5	0,7372	53,85

Радше це є наслідком зміни сумісності пластифікатора з ПВХ під впливом полімерного модифікуючого додатку. Такі зміни в значеннях змочуваності поверхні особливо яскраво простежуються з результатів дослідження, наведених на рис. 5 і 6.

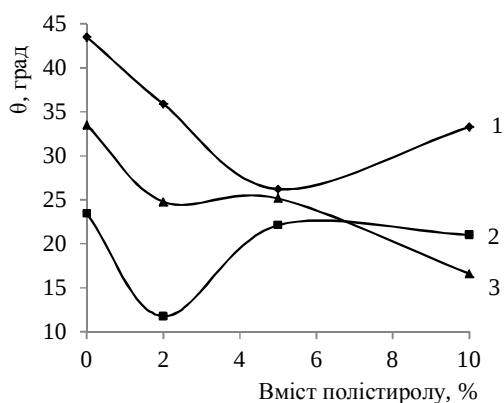


Рис. 5. Вплив вмісту суспензійного ПС в розчині на кут змочування ПВХ поверхні пластифікаторами: 1 – ДБФ; 2 – ДОФ; 3 – ДБФ : ДІНФ = 1:1

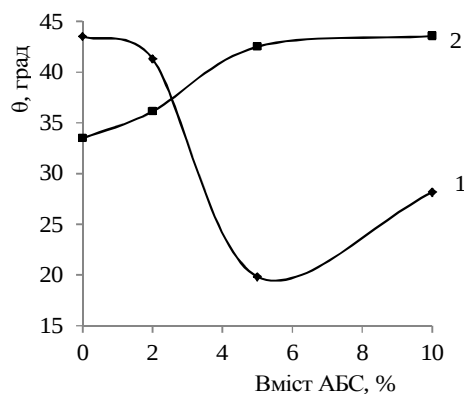


Рис. 6. Вплив вмісту АБС пластику в розчині на кут змочування ПВХ поверхні пластифікаторами: 1 – ДБФ; 2 – ДБФ : ДІНФ = 1:1

Зниження значення кута змочування пластифікатора до ПВХ поверхні під час введення полімерного модифікатора, зокрема суспензійного ПС, дає змогу зробити висновок про покращення сумісності компонентів у системі. Для пластифікаторів лінійної будови: ДБФ і ДОФ спостерігається екстремальний характер залежності кута змочування від вмісту ПС в пластифікаторі з мінімальними значеннями за 1,5 – 3 мас. % і 4 – 6 мас. % відповідно.

Зазначимо дещо інший характер впливу ПС на залежність значення кута змочування полівинілхлоридної поверхні сумішшю пластифікаторів ДБФ і ДІНФ від вмісту ПС, а саме, відчутне його зниження зі збільшенням вмісту полімеру, що свідчить про підвищення сумісності компонентів у таких системах.

Водночас використання як полімерного модифікатора АБС пластику призводить до збільшення крайового кута змочування ПВХ поверхні сумішшю пластифікаторів ДБФ і ДІНФ зі збільшенням вмісту модифікатора (рис. 6).

Поряд з цим, у разі збільшення вмісту АБС пластику в ДБФ спостерігається подібний ефект, як у разі використання модифікуючого додатку ПС – екстремальний характер залежності з мінімальними значеннями за 4 – 6 мас. % вмісту полімеру. Це, очевидно, свідчить про однотипний вплив полімерного модифікатора незалежно від його природи на сумісність компонентів системи ПВХ – пластифікатор у разі використання ДБФ.

Такі особливості процесу змочування ПВХ поверхні досліджуваними пластифікаторами свідчать про істотний вплив природи та вмісту полімерного модифікатора на сумісність ПВХ і пластифікатора та, радше, пов'язані зі зміною термодинамічних характеристик системи.

Звернемо увагу, що незалежно від природи пластифікатора змочуваність поверхні зростає від більш гідрофобної політетрафторетиленової до менш гідрофобної полівинілхлоридної (рис. 7).

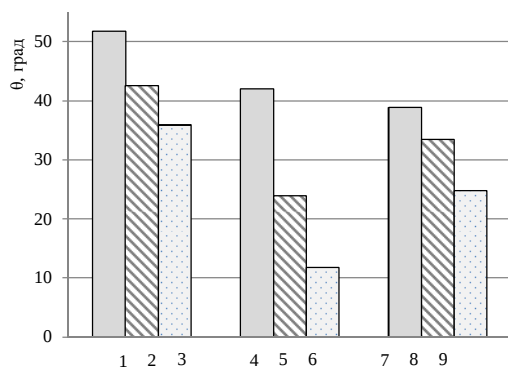


Рис. 7. Вплив типу основи на кут змочування поверхні пластифікаторами: 1-3 – ДБФ; 4-6 – ДОФ; 7, 8 – ДІНФ; 9 – ДБФ : ДІНФ = 1:1. 3, 6, 9 – пластифікатор містить 2 мас. % ПС; Основа: 1, 4, 7 – політетрафторетилен; 2, 3, 5, 6, 8, 9 – ПВХ

Поряд з цим найбільше значення змочуваності спостерігається у разі використання ПВХ поверхні та ДОФ. У цьому разі введення ПС у пластифікатор сприяє найістотнішому збільшенню змочуваності.

Висновки. Проведено фізичне модифікування ПВХ пластикатів полістирольними матеріалами: суспензійним ПС, АБС пластиком, яке включає попереднє розчинення модифікатора в диестерфталатному пластифікаторі з подальшим суміщенням з ПВХ. Виявлено, що полімерний модифікатор підвищує сумісність між компонентами досліджуваних матеріалів та істотно знижує значення ступеня мігрування диестерфталатних пластифікаторів з об'єму матеріалу.

Використання як модифікаторів термопластів, які є розчинними в пластифікаторі, крім впливу на ступінь його мігрування з ПВХ матеріалів дасть можливість направлено регулювати експлуатаційні властивості пластикатів.

1. Herman F. Mark *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* / Herman F. Mark. – 3rd Vol. – N. Y.: John Wiley & Sons, 2004. – 165 p.
2. Улки Ч. Подивинилхлорид / Ч. Улки, Дж. Саммерс, Ч. Даниелс; Пер. с англ. под. ред. Г.Е. Заикова. – СПб.: Професия, 2007 г. – 728 с.
3. Patrick S.G. *Practical Guide to Polyvinyl Chloride* / S.G. Patrick. – UK: Rapra Technology Limited, 2005. – 162 p.
4. Пахомов С.И. *Поливинилхлоридные композиции: учеб. пособие* / С.И. Пахомов, И.П. Трифонова, В.А. Бурмистров. – Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2010. – 104 с.
5. Patrick S. *PVC Compounds and Processing* / S. Patrick // *Rapra Review Reports*. – 2004. – Vol. 15, № 3. – P. 3–165.