

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.2.10

УДК 678.743.22

Е.М. Готлиб, Д.Г. Милославский, Д.Ф. СадыковаКазанский национальный исследовательский
технологический университет, Казань, Россия**Р.В. Кожевников**

ООО «Комитекс Лин», Сыктывкар, Россия

**ОЦЕНКА СОВМЕСТИМОСТИ ПЛАСТИФИКАТОРА ЭДОС
С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ**

Изучена совместимость пластификатора ЭДОС и поливинилхлорида с использованием параметров растворимости Хансена. Аддитивным методом расчета определены молярный объем и составляющие параметра растворимости для соединений, входящих в состав пластификатора ЭДОС, представляющего смесь производных 1,3 диоксана.

Представлены также табличные данные составляющих параметра растворимости ПВХ. Показано, что присутствие гидроксильных групп в компонентах смеси пластификатора увеличивает составляющую взаимодействия водородных связей, что отрицательно сказывается на растворимости ПВХ в этих компонентах ЭДОС.

В то же время для входящих в состав ЭДОС соединений с метоксиметоксильной группой величина составляющей водородного взаимодействия значительно ниже. А для компонентов пластификатора с третбутоксигруппой имеет место еще большее снижение величины составляющей водородного взаимодействия.

На основании полученных данных по оценке параметров растворимости Хансена можно предположить, что мигрируют из пластифицированной ЭДОС ПВХ композиции гидроксилсодержащие компоненты пластификатора, преимущественно диоксановые спирты.

Таким образом, эффективным способом уменьшения миграции ЭДОС из материалов на основе поливинилхлорида является использование модификаторов, взаимодействующих с этими компонентами смеси пластификатора.

Исходя из этого можно осуществлять направленный выбор антимиграционных модифицирующих добавок для пластифицированных ЭДОС ПВХ материалов. В этом аспекте эффективно использование модификаторов, образующих химические или водородные связи с диоксановыми спиртами, как наиболее легколетучими компонентами ЭДОС, мигрирующими в процессе производства и эксплуатации изделий.

Ключевые слова: совместимость, пластификатор ЭДОС, ПВХ, параметры растворимости.

E.M. Gotlib, D.G. Miloslavskiy, D.F. Sadykova

Kazan National Research Technological University,
Kazan, Russian Federation

R.V. Kozhevnikov

LLC «Komitex Lin», Syktyvkar, Russian Federation

THE ESTIMATION OF THE PLASTICIZER EDOS COMPATIBILITY WITH POLYVINYL CHLORIDE

The compatibility of plasticizer EDOS and polyvinylchloride was studied with using the Hansen solubility parameters. Using the additive calculation method, the molar volume and the components of the solubility parameter for the compounds with the plasticizer EDOS (a mixture of 1,3 dioxane derivatives) were determined.

The tabulated data of the solubility parameter of PVC is also presented in the article. It is shown that the presence of hydroxyl groups in the components of the plasticizer increases the interaction of hydrogen bonds, which adversely affects the solubility of PVC in these components of the EDOS.

At the same time, for the EDOS compounds containing the methoxymethoxy group, the amount of the hydrogen interaction component is much lower. And for components of a plasticizer with a tert-butoxy group, an even greater decrease in the magnitude of the hydrogen interaction component takes place.

Based on the obtained Hansen's solubility data, it can be assumed that the hydroxyl-containing plasticizer components, predominantly dioxane alcohols migrate from the plasticized by EDOS PVC compositions.

Thus, the use of modifiers interacting with these components of a plasticizer is an effective approach to reducing the migration of EDOS from PVC-based materials.

Proceeding from this, it is possible to make a directional choice of antimigration modifying additives for plasticized by EDOS PVC materials. In this aspect, it is effective to use modifiers that form chemical or hydrogen bonds with dioxane alcohols, as the most volatile components of EDOS, migrating in the production and operation of products.

Keywords: *compatibility, plasticizer EDOS, PVC, solubility parameters.*

Введение. Поливинилхлоридные (ПВХ) материалы, как правило, содержат в своей рецептуре пластифицирующие добавки [1]. В связи с этим вопросы оценки совместимости пластификатора с полимером являются актуальными для направленного регулирования их структуры и эксплуатационных свойств [2].

В последнее время в качестве пластификатора ПВХ композиций различного целевого назначения часто применяется ЭДОС, отличающийся от традиционных пластифицирующих добавок – эфиров фталевой кислоты более низкой стоимостью и меньшей токсичностью [3].

В то же время эффективное использование этого пластификатора, в связи с его меньшей термостабильностью и большей летучестью, обуславливающей более высокую вероятность миграции на поверхность изделий [4], по сравнению со сложноэфирными пластификаторами, требует более тщательной оценки степени совместимости его с ПВХ.

Объекты и методы исследования. Изучались композиции на основе пастообразующей эмульсионной ПВХ смолы ПВХ-Е-6250-Ж (ГОСТ 14039–78) и пластификатора ЭДОС – смеси производных 1,3 диоксана (ТУ 2493-003-13004749–93) [5].

Обсуждение результатов. Вследствие относительно высокой летучести пластификатор ЭДОС может мигрировать на поверхность ПВХ материалов в процессе их производства и эксплуатации [6]. Этот фактор оказывает существенное отрицательное влияние на эксплуатационные характеристики [7].

Количественная оценка совместимости пластификатора и полимера может, согласно литературным данным [8], осуществляться с использованием параметров растворимости (δ).

Существует множество теорий растворимости. На данный момент наиболее достоверной считается HSP-теория (Hansen Solubility Parameters) [8], или теория параметров растворимости Хансена, учитывающая влияние на растворимость трех составляющих взаимодействия: полярного (δ_p), за счет водородных связей (δ_h) и дисперсионного (δ_d).

Используя аддитивный метод расчета, мы определили молярный объем (V , м³/моль) и составляющие параметра растворимости для соединений, входящих в состав ЭДОС:

$$\sum \Delta V = \sum n_i \cdot \Delta V_i, \quad (1)$$

$$\delta_p = \left(\sum n_i \Delta V \delta_p^2 / \sum \Delta V \right)^{1/2}, \quad (2)$$

$$\delta_h = \left(\sum n_i \Delta V \delta_h^2 / \sum \Delta V \right)^{1/2}, \quad (3)$$

$$\delta_d = \left(\sum n_i \Delta V \delta_d^2 / \sum \Delta V \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где n_i – количество i -й функциональной группы в молекуле.

Значения $\Delta V \delta_p^2$, $\Delta V \delta_h^2$, $\Delta V \delta_d^2$ и ΔV для соответствующих групп атомов приведены в табл. 1.

В табл. 2 представлены полученные расчетным методом данные растворимости соединений, входящих в состав ЭДОС.

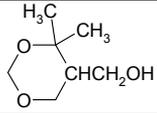
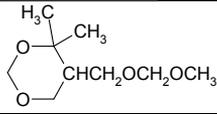
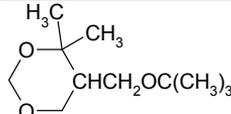
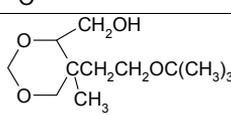
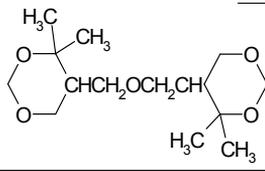
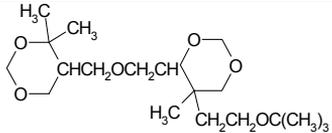
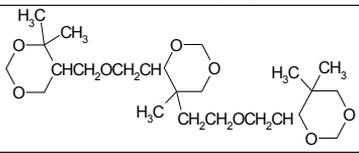
Таблица 1

Значение составляющих параметра растворимости функциональных групп

Функциональная группа	$\Delta V \cdot 10^6$, м ³ /моль	$\Delta V \delta_p^2 \cdot 10^6$, МДж/моль	$\Delta V \delta_h^2 \cdot 10^6$, МДж/моль	$\Delta V \delta_D^2 \cdot 10^6$, МДж/моль
CH ₃ -	33,5	0	0	4710,15
-CH ₂ -	16,1	0	0	4940,42
-CH<	-1,0	0	0	3433,18
-C<	-19,2	0	0	1465,38
-O-	3,8	2093,40	1884,06	0
-O-(цикл)	3,8	2512,08	1884,06	0
-OH	10	2930,76	21143,34	7410,64

Таблица 2

Составляющие параметра растворимости по Хансену соединений, входящих в состав ЭДОС [9]

№ п/п	Соединение	δ_p , (МДж/м ³) ^{1/2}	δ_h , (МДж/м ³) ^{1/2}	δ_D , (МДж/м ³) ^{1/2}	$\Delta V \cdot 10^6$, м ³ /моль
1		8,40	14,87	18,01	112,7
2		7,59	6,86	15,57	159,9
3		6,16	5,49	15,43	187,8
4		7,15	11,68	17,08	196,5
5		7,62	6,71	16,69	209,2
6		6,97	6,21	16,42	293,0
7		7,83	6,92	17,16	314,4

Для ПВХ растворяющая способность описывается областью радиусом $R = 3 \text{ (МДж/м}^3)^{1/2}$ [9], ограниченной растворителями данного полимера. Центр этой области является параметром растворимости ПВХ.

Составляющие параметра растворимости по Хансену ПВХ [8]: $\delta_D = 18,40 \text{ (МДж/м}^3)^{1/2}$; $\delta_p = 6,60 \text{ (МДж/м}^3)^{1/2}$; $\delta_{hb} = 8,00 \text{ (МДж/м}^3)^{1/2}$.

Можно обозначить пределы величин для составляющих параметра растворимости веществ, которые будут совмещаться с ПВХ.

Пределы составляющих параметра растворимости по Хансену для ПВХ: $\delta_D = 15,40\text{--}21,40 \text{ (МДж/м}^3)^{1/2}$; $\delta_p = 3,60\text{--}9,60 \text{ (МДж/м}^3)^{1/2}$; $\delta_h = 5,00\text{--}11,00 \text{ (МДж/м}^3)^{1/2}$.

Полученные расчетным методом данные растворимости соединений, входящих в состав ЭДОС, и табличные данные растворимости ПВХ нанесли на плоскостную модель растворимости ПВХ (рисунок). По этим данным видно, что соединения, вписанные в область растворимости ПВХ – 2, 5, 6, 7, хорошо совмещаются с полимером. В свою очередь присутствие гидроксильных групп в соединениях 1 и 4 увеличивает составляющую взаимодействия водородных связей, что отрицательно сказывается на растворимости ПВХ в этих компонентах пластификатора ЭДОС [10].

Введение в молекулу вместо гидроксильной группы (соединение 1) метоксиметоксильной группы (соединение 2) значительно снижает величину составляющей водородного взаимодействия (14,87 и 6,86 $\text{(МДж/м}^3)^{1/2}$ соответственно). С другой стороны, введение вместо метоксиметоксильной группы (соединение 2) трет-бутоксигруппы (соединение 3) приводит к еще большему снижению величины составляющей водородного взаимодействия до 5,49 $\text{(МДж/м}^3)^{1/2}$.

На основании этого можно предположить, что мигрируют из пластифицированной ЭДОС ПВХ композиции гидроксилсодержащие компоненты пластификатора преимущественно диоксановые спирты 1 и 4 (см. табл. 2).

Таким образом, эффективным способом уменьшения миграции ЭДОС из материалов на основе поливинилхлорида является использование модификаторов, взаимодействующих с этими компонентами смесового пластификатора [11].

Исходя из этого можно осуществлять направленный выбор антимиграционных модифицирующих добавок для пластифицированных ЭДОС ПВХ материалов [12], что обеспечит их высокие потребительские свойства и долговечность в процессе эксплуатации [13].

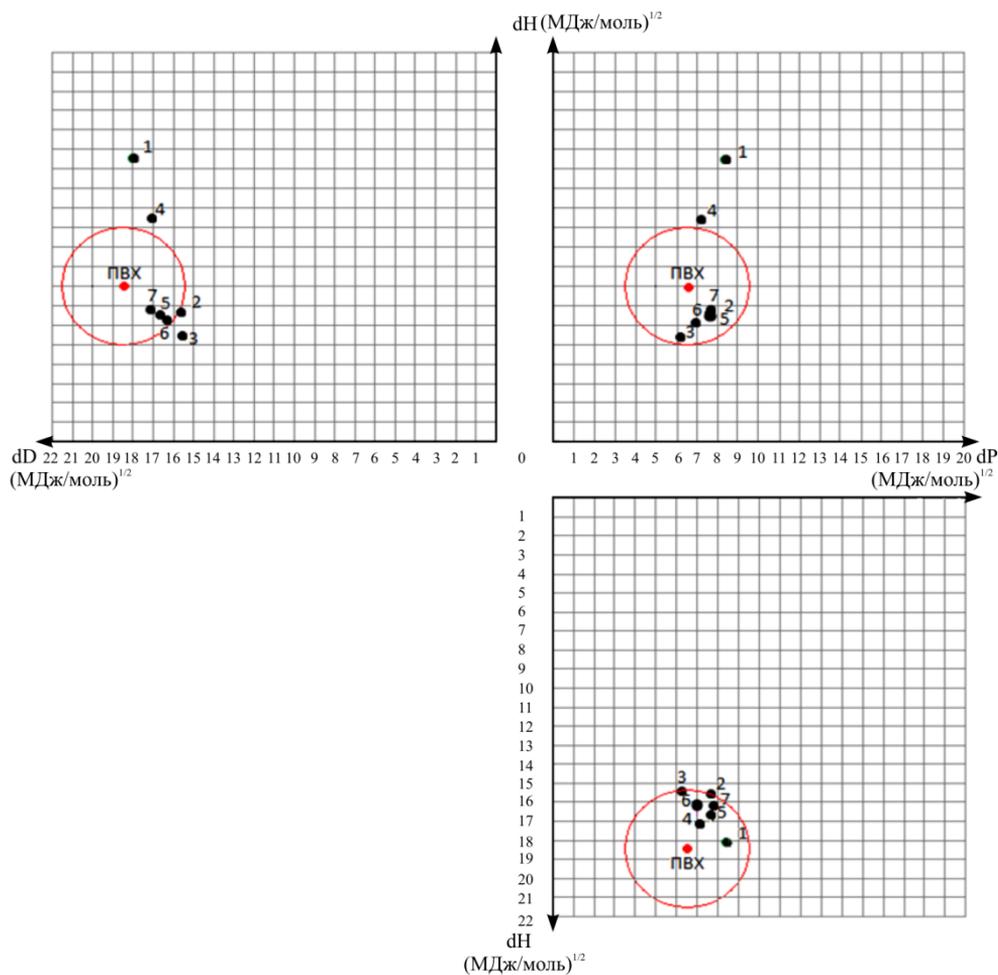


Рис. Плоскостная модель растворимости ПВХ и основных компонентов пластификатора ЭДОС

Заключение. На основании оценки степени совместимости ПВХ и пластификатора ЭДОС, с применением параметров растворимости Хансена, можно сделать вывод, что мигрируют из пластифицированной поливинилхлоридной композиции гидроксилсодержащие компоненты ЭДОС преимущественно диоксановые спирты.

Эти результаты позволяют проводить научно обоснованный выбор модифицирующих добавок, образующих химические или водородные связи с диоксановыми спиртами, как наиболее легколетучими компонентами ЭДОС.

Список литературы

1. Физико-механические свойства пластифицированной композиции на основе поливинилхлорида / С.А. Гуткович, В.В. Шебырев, А.Н. Гришин // *Материаловедение*. – 2007. – № 8. – С. 42–45.
2. ИК-спектроскопическое изучение миграции пластификатора из композиций на основе поливинилхлорида / Б.И. Ливрова, Е.А. Лютикова, А.И. Мельник [и др.] // *Высокомолекулярные соединения*. – 2002. – Т. 44, № 2. – С. 363–368.
3. Готлиб Е.М., Соколова А.Г. Новые пластифицированные поливинилхлоридные и поливинилацетатные материалы: учеб. пособие. – М., 2001. – 113 с
4. Готлиб Е.М., Соколова А.Г. Композиционные материалы, пластифицированные ЭДОСом. – М.: Палеотип, 2012. – 235 с.
5. Новый пластификатор полимерных строительных материалов: учеб. пособие / Е.М. Готлиб [и др.]; ЦМИПКС. – М., 1997. – 33 с.
6. Готлиб Е.М., Кожевников Р.В., Садыкова Д.Ф. ПВХ линолеум: классификация, способы производства, анализ рынка, рецептуры, свойства: моногр. / Казан. нац. исслед. политехн. ун-т. – Казань, 2015. – 135 с.
7. Взаимодействие и миграционные процессы в ПВХ композициях на основе индивидуальных и смесевых пластификаторов / Т.В. Сомова, А.П. Сафронов, Б.И. Лирова, Е.А. Лютикова // *Безопасность биосферы – 2000: тез. докл. Всерос. науч. молодеж. симп.* – Екатеринбург, 2000. – С. 33.
8. Hansen C.M. Hansen solubility parameters: user's handbook. – London: CRC Press, 2007. – 542 p.
9. Строение высококипящих побочных продуктов производства изопрена и химизм их образования / А.С. Дыкман, В.В. Пинсон, А.М. Флегонтов, В.Е. Шефтер // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2013. – № 8. – С. 27–34.
10. Модифицирующие добавки для ПВХ линолеума / Р.В. Кожевников, Е.М. Готлиб, Д.Ф. Садыкова, Е.С. Ямалеева // *Вестник Казан. технол. ун-та*, 2016. – Т. 19, № 6. – С. 64–67.
11. К вопросу модификации рецептур ПВХ линолеумов / Е.М. Готлиб, Р.В. Кожевников, Е.С. Ильичева, А.Г. Соколова // *Вестник Казан. технол. ун-та*, 2013. – Т. 16, № 4. – С. 151–153.
12. ПВХ линолеум для медицинских учреждений / Е.М. Готлиб, Р.В. Кожевников, Д.Ф. Садыкова, Е.С. Ямалеева // *Вестник технологического университета*. – 2016. – Т. 19, № 23. – С. 35–37.
13. Керимов Э.Э. Оценка потребительских свойств и конкурентоспособности ПВХ линолеумов с применением функционально-стоимостного анализа: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2007. – 19 с.

References

1. Gutkovich S.A., Shebyrev V.V., Grishin A.N. Fiziko-mekhanicheskie svoistva plastifitsirovannoi kompozitsii na osnove polivinilkhlorida [Physico-mechanical properties

of a plasticized composition based on polyvinyl chloride]. *Materialovedenie*, 2007, no. 8, pp. 42-45.

2. Livrova B.I., Liutikova E.A., Mel'nik A.I. et al. IK-spektroskopicheskoe izuchenie migratsii plastifikatora iz kompozitsii na osnove polivinilkhlorida [IR spectroscopic study of the migration of a plasticizer from polyvinyl chloride-based compositions]. *Vysokomolekuliarnye soedineniia*, 2002, vol. 44, no. 2, pp. 363-368.

3. Gotlib E.M., Sokolova A.G. Novye plastifitsirovannye polivinilkhlordnye i polivinilatsetatnye materialy [New plasticized polyvinylchloride and polyvinyl acetate materials]. Moscow, 2001, 113 p.

4. Gotlib E. M., Sokolova A. G. Kompozitsionnye materialy, plastifitsirovannye EDOSom [Composite materials, plasticized by EDOOS]. Moscow, Paleotip, 2012, 235 p.

5. Gotlib E.M., Verizhnikov L.V., Grinberg L.P. et al. Novyi plastifikator polimernykh stroitel'nykh materialov [New plasticizer of polymeric building materials: training. allowance]. Moscow, TsMIPKS, 1997, 33 p.

6. Gotlib E.M., Kozhevnikov R.V., Sadykova D.F. PVKh linoleum: klassifikatsiia, sposoby proizvodstva, analiz rynka, retseptury, svoistva [PVC linoleum: classification, production methods, market analysis, recipes, properties]. Kazan', KNITU, 2015, 135 p.

7. Somova T.V., Safronov A.P., Lirova B.I., Liutikova E.A. Vzaimodeistvie i migratsionnye protsessy v PVKh kompozitsiiakh na osnove individual'nykh i smesevykh plastifikatorov [Interaction and migration processes in PVC compositions on the basis of individual and mixed plasticizers]. *Bezopasnost' biosfery – 2000*, 10–12 October, Ekaterinburg, 2000, p. 33.

8. Hansen C. M. Hansen solubility parameters: user's handbook. London, CRC Press, 2007, 542 p.

9. Dykman A.S., Pinson V.V., Flegontov A.M., Shefter V.E. Stroenie vysokokipiashechikh pobochnykh produktov proizvodstva izoprena i khimizm ikh obrazovaniia [The structure of high-boiling by-products of isoprene production and the chemistry of their formation]. *Neftepererabotka i neftekhimiia*, 2013, no. 8, pp. 27-34.

10. Kozhevnikov R.V., Gotlib E.M., Sadykova D.F., Iamaleeva E.S. Modifitsiruiushchie dobavki dlia PVKh linoleuma [Modifying additives for PVC linoleum]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2016, vol. 19, no. 6, pp. 64-67.

11. Gotlib E.M., Kozhevnikov R.V., Il'icheva E.S., Sokolova A.G. K voprosu modifikatsii retseptur PVKh linoleumov [To the question of modification of PVC linoleum formulations]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, vol. 16, no. 4, pp. 151-153.

12. Gotlib E.M., Kozhevnikov R.V., Sadykova D.F., Iamaleeva E.S. PVKh linoleum dlia meditsinskikh uchrezhdenii [PVC linoleum for medical institutions]. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*, 2016, vol.19, no. 23, pp. 35-37

13. Kerimov, E.E. Otsenka potrebitel'skikh svoistv i konkurentosposobnosti PVKh linoleumov s primeneniem funktsional'no-stoimostnogo analiza [Evaluation of consumer properties and competitiveness of PVC linoleum with the use of functional and cost analysis]. Abstract of Ph.D. thesis. Moscow, 2007, 19 p.

Получено 01.05.2018

Об авторах

Готлиб Елена Михайловна (Казань, Россия) – доктор технических наук, профессор кафедры технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета (420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, e-mail: egotlib@yandex.ru).

Милославский Дмитрий Геннадьевич (Казань, Россия) – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета (420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, e-mail: basding@mail.ru).

Садыкова Диляра Фанисовна (Казань, Россия) – бакалавр кафедры инноватики в химической технологии Казанского национального исследовательского технологического университета (420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, e-mail: dilyras@mail.ru).

Кожевников Руслан Валентинович (Сыктывкар, Россия) – кандидат химических наук, заместитель директора по новым технологиям ООО «Комитекс Лин» (167981, г. Сыктывкар, ул. 2-я Промышленная, 10, e-mail: rigel@inbox.ru).

About the authors

Elena M. Gotlib (Kazan, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor of Department of Technology of Synthetic Rubber, Kazan National Research Technological University (68, Karl Marx str., Kazan, 420015, e-mail: egotlib@yandex.ru).

Dmitriy G. Miloslavskiy (Kazan, Russian Federation) – Ph.D. of Chemical Sciences, Senior Scientist of Department of Technology of Synthetic Rubber, Kazan National Research Technological University (68, Karl Marx str., Kazan, 420015, e-mail: basding@mail.ru).

Dilyara F. Sadykova (Kazan, Russian Federation) – Bachelor of Department of Innovation Innovation in Chemical Technology, Kazan National Research Technological University (68, Karl Marx str., Kazan, 420015, e-mail: dilyras@mail.ru).

Ruslan V. Kozhevnikov (Syktyvkar, Russian Federation) – Ph.D. of Chemical Sciences, Deputy Director for New Technologies, LLC «Komitex Lin» (10, 2 Promyshlennaya str., Syktyvkar, e-mail: rigel@inbox.ru).