

А.А. Крючков, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник;
Т.А. Степанова, научный сотрудник;
ОАО «ВНИИКП»



ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ для определения энергии активации термического старения кабельных ПВХ-пластиков

Аннотация. Описано определение эффективной энергии активации термического старения (W) ПВХ-пластиката, содержащего смесь диоктилфталата и диизононилфталата в качестве пластификаторов, с использованием методов жидкостной и газовой хроматографии. Данные, полученные этими методами, согласуются между собой, а также с результатами длительного термического старения сходных по составу ПВХ-пластиков и с результатами испытаний с применением метода термогравиметрического анализа. Авторы предлагают использовать обобщённые данные для проверки правильности результатов определения W ПВХ-пластиков.

Ключевые слова: ПВХ-пластикат; энергия активации; жидкостная хроматография; обращённая газовая хроматография полимеров; термогравиметрический анализ.

Abstract. The paper describes the determination of the apparent activation energy of thermal aging (W) of PVC compounds containing a mixture of dioctyl phthalate and diisononyl phthalate as plasticizers using the liquid and gas chromatography methods. The data obtained by these methods agree with each other, as well as with the results of the long-term thermal aging of similar PVC compounds and with the results of the tests using the thermogravimetric analysis method. The authors propose to use the generalized data to verify the accuracy of the results of determination of W PVC compounds.

Key words: PVC compound; activation energy; liquid chromatography; inverse gas chromatography of polymers; thermogravimetric analysis.

Материал поступил в редакцию 19.02.2019
Крючков А.А. E-mail: a.kryuchkov@vniikp.ru

Определение эффективной энергии активации термического старения W полимерных материалов является ключевым моментом в оценке их долговечности и в прогнозировании срока службы кабельных изделий, изготовленных с их применением.

Как правило, для определения W используют два способа: первый, традиционный, основанный на длительном выдерживании образцов материалов или изделий в термостатах, например, как в [1], второй – на использовании термогравиметрического анализа (ТГА) [2, 3]. Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. Главным недостатком первого является большая трудоёмкость и продолжительность испытаний. Правда, в работе [4] утверждается, что ускоренные испытания на термическое старение ПВХ-пластиков допустимо проводить при температурах более высоких (160 °С), чем считалось ранее. Если эти данные подтвердятся также и для промышленных кабельных пластиков, то это позволит сократить длительность испытаний. Метод ТГА всё же значительно быстрее, однако и здесь следует иметь в виду, что температурная область измерений по методикам [2, 3] приближается к области термического разложения самого ПВХ, что может стать источником

ошибок при определении энергии активации термического старения пластика.

По нашему опыту два рассмотренных способа определения W могут давать заметно разнящиеся результаты, при этом отдать предпочтение тем или иным бывает затруднительно. В таких спорных ситуациях желательно располагать дополнительным независимым способом, позволяющим исследовать процесс старения.

Здесь мы приводим результаты определения W на примере одного из ПВХ-пластиков для оболочек кабелей. Как известно, основным фактором, определяющим термическое старение ПВХ-композиций с низкомолекулярными пластификаторами при температуре до 100 °С, является десорбция пластификаторов [5]. Для исследования кинетики десорбции в качестве аналитической базы мы выбрали метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), отличающийся очень высокой чувствительностью и возможностью исследовать поведение каждого отдельного компонента в случае смесей пластификаторов.

Предварительно был проведён хроматографический анализ пластификаторов в исследуемом ПВХ-пластикате с применением УФ детектора, $\lambda = 275$ нм. Было

установлено, что в пластике присутствуют ди(2-этилгексил)фталат (ДОФ) и диизононилфталат (ДИНФ) в соотношении 14:86.

Образцы ПВХ-пластиката для кинетических исследований помещали в стеклянный плоскодонный контейнер объёмом 4 мл, конструкция и оснастка которого позволяли с помощью термодпары измерять температуру в поверхностном слое образца и способствовали конденсации выделяющегося пластификатора в верхней части контейнера, предотвращая тем самым насыщение его объёма парами пластификатора. Контейнер с образцом помещали в нагревательное устройство и выдерживали при температуре образца 110, 120, 130 и 140 °С в течение от 0,5 до 16 ч. После истечения заданного времени контейнер охлаждали, смывали пластификатор с внутренней поверхности контейнера и проводили хроматографический анализ. Пример хроматограммы приведён на рис. 1.

Количество выделившегося пластификатора рассчитывали по формуле:

$$m_i = S_i \times K_i,$$

где S_i – площадь хроматографического пика пластификатора;

K_i – коэффициент, определяемый путём калибровки хроматографической системы по конкретному пластификатору.

В наших экспериментах значение m_i не превышало 10 мкг.

Кинетика десорбции пластификаторов в рассмотренном эксперименте описывается уравнением реакции первого порядка:

$$\ln [m_{0i} / (m_{0i} - m_i)] = k_i \times t, \quad (1)$$

где m_{0i} – масса пластификатора в образце ПВХ-пластиката; k_i – константа скорости десорбции пластификатора; t – время.

В качестве примера на рис. 2 приведены графики зависимости массы выделившегося пластификатора от времени в координатах уравнения (1). Коэффициент корреляции r при этом находился в пределах 0,994–0,998.

Результаты расчётов параметра k приведены в табл. 1.

В среднем значения констант скорости у ДОФ в температурном диапазоне 110–140 °С примерно в 4 раза больше, чем у ДИНФ; эти данные характеризуют относительную летучесть этих пластификаторов. Полученный результат вполне согласуется с данными

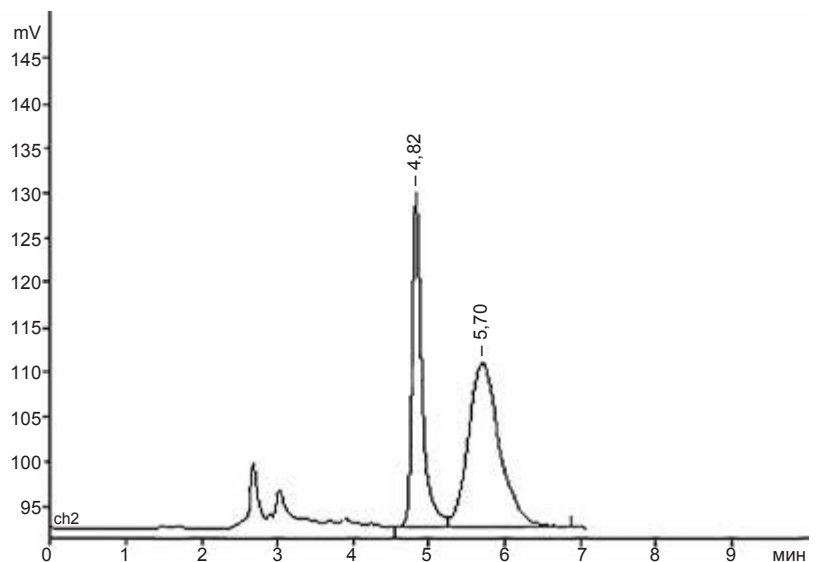


Рис. 1. Хроматограмма смыва с поверхности внутренних стенок контейнера (120 °С, 6 ч). Пики: 4,82 мин – ДОФ; 5,70 мин – ДИНФ

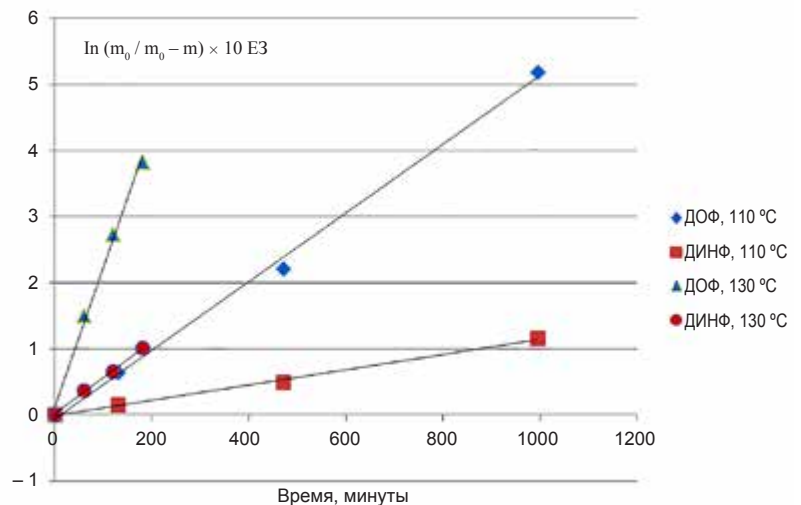


Рис. 2. Кинетические прямые десорбции ДОФ и ДИНФ для температуры 110 и 130 °С

о давлении пара соединений при температуре 150 °С [6]: ДОФ – 6,7Па; ДИНФ – 1,33Па.

Температурные зависимости логарифмов k хорошо описываются линейными уравнениями:

$$\ln k (\text{ДОФ}) = 16,8 - 11070 \times 1/T, \quad r = 0,997 \quad (2)$$

$$\ln k (\text{ДИНФ}) = 18,4 - 12280 \times 1/T, \quad r = 0,999, \quad (3)$$

откуда получаем значения W , равные 92,0 кДж/моль (ДОФ) и 102,0 кДж/моль (ДИНФ).

Заметим, что в конденсате соотношение ДОФ/ДИНФ существенно меняется по сравнению с указанным выше

Таблица 1

Значения константы скорости десорбции ДОФ и ДИНФ

Пластификатор	$k \times 10^6, \text{ мин}^{-1}$			
	110 °С	120 °С	130 °С	140 °С
ДОФ	0,534	1,193	2,16	4,52
ДИНФ	0,117	0,268	0,552	1,23

Таблица 2

Характеристики удерживания пластификаторов на ПВХ

Пластификатор	T, °C	V _R , см ³	ln V _R ⁰	W, кДж/моль	r
ДБФ	150	3020	-13,05	75,4	0,999
	175	892			
	180	675			
	200	300			
	220	143			
ДОФ	175	5600	-16,61	91,8	0,999
	200	1450			
	220	582			

Таблица 3

Энергия активации термического старения ПВХ-пластиков, содержащих фталатные пластификаторы

Пластификатор	W, кДж/моль				
	ВЭЖХ	ОГХ	ТГА [2]	ТГА [3]	Литературные данные
ДОФ	92,0	91,8	88,2±4,0	87,1±3,2	87,3–90,8 [4]; 89,3 [9]
ДИНФ	102,0	–	99,3±2,6	97,9±3,1	–
Смесь ДОФ/ДИНФ 14/86*	–	–	93,9	93,4	–

* Исследуемый пластикат

соотношением в пластике и составляет 40:60 вследствие более высокой летучести ДОФ. Поэтому в реальных условиях термического старения ПВХ-пластика, содержащего смесь пластификаторов, вследствие обогащения пластика менее летучим компонентом величина W будет постепенно изменяться в сторону больших значений. Этот эффект необходимо учитывать при прогнозировании срока службы изделий из подобных пластиков.

Для определения W десорбции пластификаторов удобен и эффективен другой независимый метод определения – обращенная газовая хроматография полимеров (ОГХ) [7, 8]. Если хроматографировать очень малые количества пластификатора на ПВХ в качестве неподвижной фазы, то величина удерживаемого объема (V_R) может служить мерой способности молекул пластификатора взаимодействовать с молекулами полимера. Связь V_R с температурой имеет привычный вид:

$$V_R = V_R^0 \times \exp(W/RT). \quad (4)$$

Результаты серии анализов растворов дибутилфталата (ДБФ) и ДОФ в изотермическом режиме с использова-

нием стальной колонки 300×3 мм, заполненной чистым порошкообразным ПВХ марки С-70, приведены в табл. 2.

В дополнение в табл. 3 приведены результаты наших многочисленных испытаний ПВХ-пластиков за последние 10 лет с применением методик [2, 3], а также данные из литературных источников.

Мы полагаем, что приведённые выше данные можно использовать для оценки правильности результатов определения W тестируемых на долговечность ПВХ-пластиков и отсева маловероятных значений. Кроме того, их можно использовать непосредственно в расчётах при условии, что пластикат содержит указанные выше пластификаторы.

ЛИТЕРАТУРА

- ОСТ 16.0.800.305–76. Изделия электротехнические. Провода и кабели. Надёжность, безотказность, долговечность, сохранность. Общие требования и методы испытаний. – М.: МЭТП, 1984. – 41 с.
- ГОСТ Р 56722–2015. Пластмассы. Термогравиметрия полимеров. Часть 3. Определение энергии активации. – М.: Стандартинформ, 2016. – 6 с.
- РД 16.К00-006–99. Определение показателей долговечности кабелей и проводов с оболочкой (изоляция) из композиций на основе поливинилхлорида. – М.: ВНИИКП, 1999. – 16 с.
- Лямкин Д.И., Жемерикин А.Н., Кобец А.В., Черкашин П.А., Черепенников С.В., Шедько В.М. Влияние условий термического старения на структурно-механические свойства ПВХ пластика // Пластические массы. – 2007. – № 8. – С. 22–25.
- Брагинский Р.П. Диффузионная десорбция пластификаторов – основной фактор старения поливинилхлоридных пластиков // ДАН СССР. – 1983. – Т. 272, № 2. – С. 889–891.
- Барштейн Р.С., Кирилович В.В., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. – М.: Химия, 1982. – 200 с.
- Физико-химическое применение газовой хроматографии. – М.: Химия, 1973. – 256 с.
- Нестеров А.Е. Обращенная газовая хроматография полимеров. – Киев: Наукова думка, 1988. – 184 с.
- Барашков О.К. Некоторые критические замечания относительно методов предсказания сроков службы кабельных ПВХ-пластиков // Кабель-News. – 2008. – № 9. – С. 50–55.

