

Прогнозирование параметров переработки вторичного полиэтилена с карбоксилатами железа при получении добавок прооксидантов

Владимир И. Корчагин ¹	kvi-vgta@rambler.ru
Артём В. Протасов ¹	pav-vgta86@mail.ru
Любовь Н. Студеникина ¹	lubov-churkina@yandex.ru
Себастьян Л. Жан ¹	mimsourir@yandex.ru
Виктория Ю. Кобзарева ¹	kobzarevav@yandex.ru

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

Реферат. В статье рассматривается реологическое поведение добавок – прооксидантов, представляющих собой полимерную матрицу, включающую карбоксилаты железа. В качестве объектов исследования использовали добавки прооксидантов на основе: полиэтилена высокого давления марки ПВД 158030–020, вторичного линейного полиэтилена высокого давления (ЛПВД) и вторичного полиэтилена высокого давления (вторичный ПВД) с содержанием карбоксилатов железа 5,0% (мас.). Исследование проводилось на высокоточном капиллярном реометре Smart RHEO 1000 фирмы Ceast при температуре от 130 до 190 °С с применением двух капилляров диаметром $d = 1$ мм и длиной $l = 5$ и $l = 30$ мм соответственно в диапазоне скоростей сдвига от 100 до 300 s^{-1} с шагом 50 s^{-1} . Исследование показало, что для всех исследуемых добавок-прооксидантов наблюдается линейная зависимость кривых течения в двойных логарифмических координатах в полном скоростном и температурном диапазоне. С увеличением температуры зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига снижаются синхронно, т. е. в двойных логарифмических координатах наблюдается полная инвариантность кривых течения по отношению к конструкции и геометрическим параметрам капилляра независимо от вида полимерной матрицы. Режим неустойчивого течения отмечался для добавок прооксидантов на основе первичных термопластов и происходил при скорости сдвига, превышающей 250 s^{-1} , и температуре ниже 150 °С. Для капилляра большей длины наблюдалось снижение показателей эффективности вязкости и напряжения сдвига, проявлялась идентичность с поведением первичного термопласта, что согласуется с теоретическими представлениями о поведении макроцепи в условиях их формирования на более длинном формирующем инструменте.

Ключевые слова: полиэтилен, прооксидант, карбоксилаты железа, эффективная вязкость, кривые течения

Prediction of processing parameters of secondary polyethylene with iron carboxylates in the preparation of prooxidants' additives

Vladimir I. Korchagin ¹	kvi-vgta@rambler.ru
Artem V. Protasov ¹	pav-vgta86@mail.ru
Ljubov' N. Studenikina ¹	lubov-churkina@yandex.ru
Sebast'en L. Zhan ¹	mimsourir@yandex.ru
Viktorija Ju. Kobzareva ¹	kobzarevav@yandex.ru

¹ Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

Summary. The rheological behavior of additives – pro-oxidants, representing a polymer matrix including iron carboxylates is considered in the article. The additives of prooxidants based on: high-pressure polyethylene (PVD) of PVD 158030-020, secondary linear high-pressure polyethylene (LDPE) and secondary PVD with an iron carboxylate content of 5.0% (by weight) were used as the objects of the research. The study was carried out on a high-power capillary rheometer called Smart RHEO 1000 by the firm Ceast at a temperature of 130 to 190 °C using two capillaries with a diameter $d = 1$ mm and a length $l = 5$ and $l = 30$ mm, respectively, in the shear rate range from 100 to 300 s^{-1} with a step of 50 s^{-1} . The study showed that for all investigated pro-oxidant additives, a linear dependence of the flow curves in double logarithmic coordinates is observed in the full velocity and temperature ranges. With increasing temperature, the dependence of the effective viscosity on the shear rate decreases synchronously, that is, in the double logarithmic coordinates, the flow curves are completely invariant with respect to the construction and the geometric parameters of the capillary irrespective of the form of the polymer matrix. The unstable flow regime was noted for the additives of prooxidants based on primary thermoplastics and occurred at a shear rate exceeding 250 s^{-1} and a temperature below 150 °C. For a longer capillary, the viscosity and shear stress efficiency indicators were reduced, the identity with the behavior of the primary thermoplastic was manifested, consistent with theoretical representations of the behavior of the macrochain under conditions of their formation on a longer forming tool.

Keywords: polyethylene, prooxidant, iron carboxylates, effective viscosity, flow curves

Введение

Удобство, низкая цена и эксплуатационная безопасность изделий из синтетических термопластов явились причиной роста использования их для изготовления упаковочных материалов. Со временем обострилась проблема защиты окружающей среды от накопления «полимерного мусора».

По мнению современных ученых [1–4], даже при условии системы раздельного сбора отходов, особенно отработанных изделий краткосрочного использования (мешки для мусора,

сильно загрязненные упаковочные материалы, и т. д.), наиболее практичным решением этой проблемы является производство материалов из полимеров, подверженных разложению под действием различных факторов окружающей среды с образованием продуктов деградации, легко усваиваемых почвенными микроорганизмами.

Чтобы придать полиэтилену способность к биодеградации, в настоящее время при производстве конечных изделий в рецептурах применяются специальные добавки-прооксиданты, представляющие

Для цитирования

Корчагин В. И., Протасов А. В., Студеникина Л. Н., Жан С. Л., Кобзарева В. Ю. Прогнозирование параметров переработки вторичного полиэтилена с карбоксилатами железа при получении добавок прооксидантов // Вестник ВГУИТ. 2017. Т. 79. № 1. С. 232–236. doi:10.20914/2310-1202-2017-1-232-236

For citation

Korchagin V. I., Protasov A. V., Studenikina L. N., Zhan S. L., Kobzareva V. Ju., Prediction of processing parameters of secondary polyethylene with iron carboxylates in the preparation of prooxidants' additives. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2017. Vol. 79. no. 1. pp. 232–236. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2017-1-232-236

с собой полиолефины, содержащие соответствующие соли металлов переменной валентности. На российском рынке эти добавки представлены различными зарубежными производителями: Symphony (d2w) – Великобритания, EPI (TDPA) – Канада, Tosaf group additives compounds and colors for the plastic industry (Tosaf) – Израиль.

Известно [5], что широко применяемые методы контроля технологических свойств термопластичных материалов, например, измерение ПТР, не могут достаточно точно описать поведения перерабатываемых полимерных композиций в экструзионном оборудовании.

Органические соли металлов переменной валентности, в частности, карбоксилат железа, целесообразно получать при использовании смеси жирных кислот, выделенных из сопутствующих продуктов производства растительных масел. Получаемые таким образом инициаторы окисления синтетических полимеров являются технологичными и эффективными системами при изготовлении добавок для оксобиоразложения термопластов [6].

Цель работы

Разработка технологических рекомендаций по созданию добавок прооксидантов, синтезированных при использовании смеси жирных кислот, выделенных из соапстока производства растительных масел, с учетом совместимости полиэтилена с карбоксилатом железа.

Исследования перерабатываемости в высокоскоростном шнековом оборудовании добавок прооксидантов на основе полиэтилена, содержащего карбоксилаты железа, способствующие каталитической активности окислительной деструкции в полиолефинах при механо-термическом воздействии.

Изучение реологического поведения добавок прооксидантов в широком температурном и скоростном интервале для формирования базы данных полимерных системах, содержащих каталитические агенты термоокисления,

в частности, карбоксилаты железа, что в значительной мере облегчит выбор их технологических параметров процессов переработки в экструзионном оборудовании.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали добавки прооксидантов на основе: полиэтилена высокого давления марки ПВД 158030-020, вторичного линейного полиэтилена высокого давления (ЛПВД) и вторичного полиэтилена высокого давления (вторичный ПВД) с содержанием карбоксилатов железа 5,0% (мас.).

Для изучения реологического поведения использовали высокоточный капиллярный реометр Smart RHEO 1000 фирмы Ceast. Реологические характеристики, в частности, изменение зависимости эффективной вязкости расплава от скорости сдвига, определяли при температуре от 130 до 190 °C с применением двух капилляров диаметром $d = 1$ мм и длиной $l = 5$ и 30 мм соответственно в диапазоне скоростей сдвига от 100 до 250 с^{-1} с шагом 50 с^{-1} . Погрешность при измерении давления в данных испытаниях не превышала 0,1 бар.

Результаты и обсуждение

Изменение эффективной вязкости первичного ПВД 158030-020, содержащего карбоксилаты железа, в зависимости от температуры и скорости сдвига представлено на рисунке 1, а и б.

Для всех исследуемых композиций наблюдается линейная зависимость кривых течения в двойных логарифмических координатах в полном скоростном и температурном диапазоне. С увеличением температуры зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига снижаются синхронно, т. е. в двойных логарифмических координатах наблюдается полная инвариантность кривых течения по отношению к конструкции и геометрическим параметрам капилляра, а также содержанию модификатора в полимере.

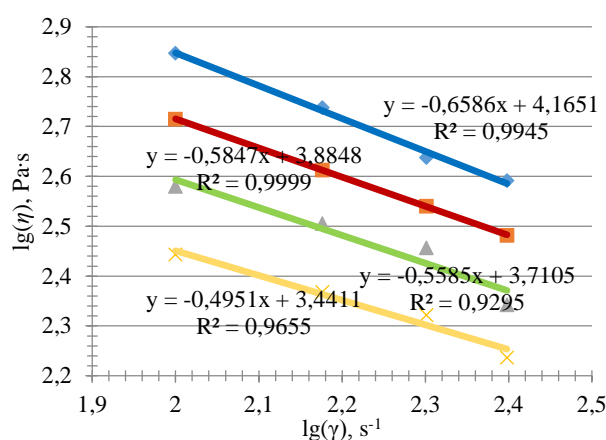
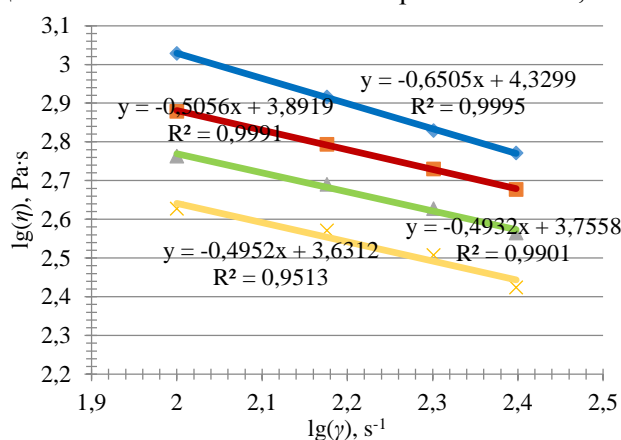


Рисунок 1. Изменение эффективной вязкости первичного ПВД 15803-020, содержащего карбоксилаты железа от скорости сдвига при температурах: ♦ – 130 °C; ■ – 150 °C; ▲ – 170 °C; × – 190 °C при использовании капилляров: а) $d = 1$ мм и $l = 5$ мм, б) $d = 1$ мм и $l = 30$ мм

Figure 1. The change in effective viscosity of the primary LDPE 15803–020 modified by iron carboxylate of shear rate at temperature: ♦ – 130 °C; ■ – 150 °C; ▲ – 170 °C; × – 190 °C when using capillaries: а) $d = 1$ мм и $l = 5$ мм, б) $d = 1$ мм и $l = 30$ мм

Для капилляра большей длины наблюдалось снижение показателей эффективности вязкости и напряжения сдвига, проявлялась идентичность с поведением первичного термопласта, что согласуется с теоретическими представлениями о поведении макроцепи в условиях их формования на более длинном формирующем инструменте.

Минимальные значения вязкости и напряжений сдвига наблюдались при температуре 190 °С, однако переработка при высоких температурах затруднена процессами термоокислительной деструкции в присутствии активных каталитических систем.

Нарушение ламинарного характера течения и, как следствие, перехода к нерегулярному режиму течения было выявлено для добавок

на основе первичных термопластов при скорости сдвига, превышающей 250 с⁻¹ и температуре ниже 150 °С.

Для снижения стоимости добавок, инициирующих оксобиоразложение, которые применяются при изготовлении изделий, не контактирующих с пищевыми продуктами, в качестве матрицы целесообразно использовать вторичные термопласты, а именно вторичный линейный полиэтилен высокого давления (ЛПВД) и вторичный полиэтилен высокого давления (ПВД), полученные путем переработки пленочных материалов.

Изменение эффективной вязкости вторичного ЛПВД, содержащего карбоксилаты железа, в зависимости от температуры и скорости сдвига представлено на рисунке 2, а и б.

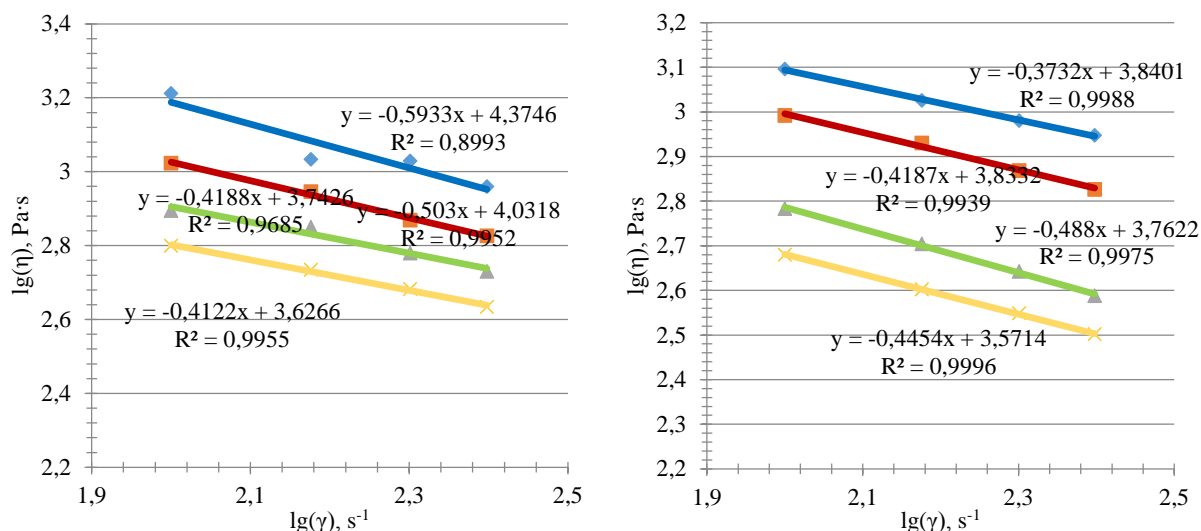


Рисунок 2. Изменение эффективной вязкости вторичного ЛПВД, содержащего карбоксилаты Fe, от скорости сдвига при температурах: ♦ – 130 °С; ■ – 150 °С; ▲ – 170 °С; × – 190 °С при использовании капилляров: а) $d = 1$ мм и $l = 5$ мм, б) $d = 1$ мм и $l = 30$ мм

Figure 2. The change in effective viscosity of the secondary LLDPE modified by iron carboxylate of shear rate at temperature: ♦ – 130 °С; ■ – 150 °С; ▲ – 170 °С; × – 190 °С when using capillaries: а) $d = 1$ мм и $l = 5$ мм, б) $d = 1$ мм и $l = 30$ мм

Реологическое поведение исследуемых образцов соответствует аналогичным композициям на основе первичного полиэтилена, наблюдается полная инвариантность кривых течения; с ростом температуры вязкость и напряжение сдвига в двойных логарифмических координатах снижаются линейно, однако следует отметить более высокие значения вязкости при идентичных скоростях сдвига и температурах по сравнению с композициями на основе первичного термопласта. Например, при $\lg(\dot{\gamma}) = 2$ с⁻¹ значение вязкости для композиции

ПВД 15803-020, модифицированного карбоксилатом железа, при использовании капилляра длиной 5 мм и температуре 150 °С составляет $\lg(\eta) = 2,61$ Па·с, а у композиции на основе ЛПВД $\lg(\eta) = 2,8$ Па·с.

Изменение эффективной вязкости вторичного ПВД, содержащего карбоксилаты железа, в зависимости от температуры и скорости сдвига представлено на рисунках 3, а и б. Композиции характеризовались самыми высокими показателями эффективной вязкости и напряжениями сдвига.

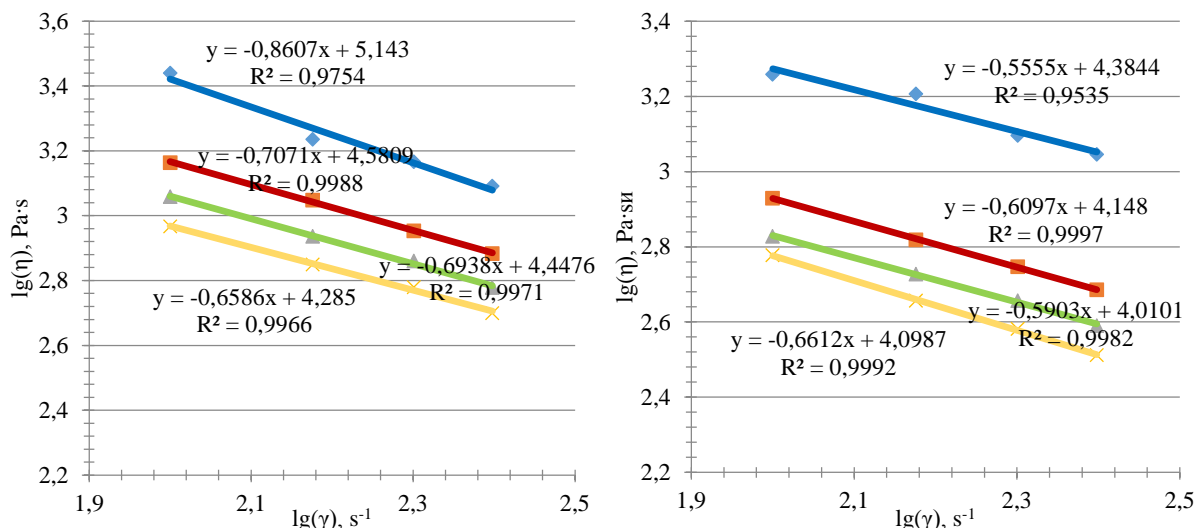


Рисунок 3. Изменение эффективной вязкости вторичного ПВД, содержащего карбоксилаты железа, от скорости сдвига при температурах: ♦ – 130 °C; ■ – 150 °C; ▲ – 170 °C; × – 190 °C при использовании капилляров: а) $d = 1$ мм и $l = 5$ мм, б) $d = 1$ мм и $l = 30$ мм

Figure 3. The change in effective viscosity of the secondary LDPE modified by iron carboxylate of shear rate at temperature: ♦ – 130 °C; ■ – 150 °C; ▲ – 170 °C; × – 190 °C when using capillaries: а) $d = 1$ mm and $l = 5$ mm, б) $d = 1$ mm and $l = 30$ mm

При температуре 130 °C наблюдалось неустойчивое течение, которое сопровождалось искажением поверхности экструдата. Линия тренда изменения вязкости от скорости сдвига располагается непропорционально выше остальных зависимостей. Вследствие этого рекомендуемый температурный интервал переработки 150–190 °C.

Заключение

Представленные экспериментальные данные позволяют подобрать оптимальные технологические режимы получения добавок, инициирующих оксобиодеструкцию термопластов, на современном экструзионном оборудовании

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Волова, Т.Г. Разрушаемый пластик БИОПЛАСТОН / Т.Г. Волова, Е.И. Шишацкая, А.Г. Дегерменджи и др. // Экология и промышленность России. – 2010 спецвыпуск. – С. 24–29.
- 2 Легонькова, О.А. Биотехнология утилизации органических отходов путем создания гибридных композитов: авторефер. дисс. на соискание уч. степ. доктора технич. наук. / Москва. – 2009. – 48 с.
- 3 Потапов, А.Г. Биоразлагаемые полимеры вперед в будущее / А.Г. Потапов, В.Н. Пармон // Экология и промышленность России, спецвыпуск. – 2010. – С. 4–8.
- 4 Студеникина, Л.Н. Оценка эффективности биодеструкции и экотоксичности модифицированных полимерных композиций / Л.Н. Студеникина, Г.П. Шуваева, В.И. Корчагин, М.В. Енютина, А.В. Протасов // Актуальная биотехнология. – 2012. – № 1. – С. 35–39.
- 5 Roy, P.K. Effects of cobalt carboxylates on the thermos-oxydative degradation of LPDE films / P.K. Roy, P. Surekha, C. Rajagopal, V. Choudhary // J. of Appl. Polym. Sci. – 2007. – V. 103. P. 3758–3765.

в зависимости от вида применяемой матрицы полиолефина, скорости и температуры переработки, а также будут полезны при проектировании и выборе перерабатывающего оборудования.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» по соглашению о предоставлении субсидии № 14.577.21.0205 от 27 октября 2015 г. Уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0205.

- 6 Nikolic, M. Antagonism between transition metal pro-oxidants in polyethylene films / M. Nikolic, E. Gauthier, K. George [et al.] // Polymer Degradation and Stability. – 2012. – V. 97, № 7. – P. 1178–1188.
- 7 Suresh, B. Mechanical and surface properties of low-density polyethylene film modified by photooxidation / B. Suresh, S. Maruthamuthu, M. Kannan, A. Chandramohan // Polymer Journal. – 2011. – V. 43. – P. 398–406.
- 8 Maryudi, M.L. Thermo-oxidative Degradation of High Density Polyethylene Containing / M.L. Maryudi, A. Hisyam, R.M. Yunus, M.D. Hossen Bag // International Journal of Engineering Research and Applications. – 2013. – V. 3, № 2. – P. 1156–1165.
- 9 Волков, И.В., Битт В.В., Калугина Е.В., Крючков А.Н., Кимельблат В.И. Реология полиэтиленов и экструзия труб // Полимерные трубы. – 2014. – № 4. – С. 46–50.
- 10 Корчагин, В.И. Реологическое поведение прооксидантов на основе стеарата железа / В.И. Корчагин, А.В. Протасов, Н.В. Ерофеева // Пластические массы. – 2016. – № 9–10. – С. 37–42.

REFERENCES

1 Volova, T.G. Destroyable plastic BIOPLASTON / T.G. Volova, E.I. Shishatskaya, A.G. Degermengi and others // Ecology and industry of Russia. - 2010 special issue. - P. 24-29.

2 Legonkov, O.A. Biotechnology for the utilization of organic waste by creating hybrid composites: autorefer. Diss. For the competition uch. step. Doctor of technical. Sciences. / Moscow. - 2009. - 48 pp.

3 Potapov, A.G. Biodegradable polymers - forward to the future / A.G. Potapov, V.N. Parmon // Ecology and industry of Russia, special issue. - 2010. - P. 4-8.

4 Studenikina, L.N. Estimation of the effectiveness of biodegradation and ecotoxicity of modified polymeric compositions / L. N. Studenikina, G. P. Shuvaeva, V.I. Korchagin, M.V. Enyutina, A.V. Protasov // Actual biotechnology. - 2012. - №1. - P.35 - 39.

5 Roy, P.K. Effects of cobalt carboxylates on the thermos-oxidative degradation of LPDE films / P.K. Roy, P. Surekha, C. Rajagopal, V. Choudhary // J. of Appl. Polym. Sci. - 2007. - V. 103. - P. 3758-3765.

6 Nikolic, M. Antagonism between transition metal pro-oxidants in polyethylene films / M. Nikolic, E. Gauthier, K. George [et al.] // Polymer Degradation and Stability. - 2012. - V. 97, № 7. - P. 1178-1188.

7 Suresh, B. Mechanical and surface properties of low-density polyethylene film modified by photooxidation / B. Suresh, S. Maruthamuthu, M. Kannan, A. Chandramohan // Polymer Journal. - 2011. - V. 43. - P. 398-406.

8 Maryudi, M.L. Thermo-oxidative Degradation of High Density Polyethylene Containing / M.L. Maryudi, A. Hisyam, R.M. Yunus, M.D. Hossen Bag // International Journal of Engineering Research and Applications. - 2013. - V. 3, № 2. - P.1156-1165.

9 Volkov, I.V., Bitt VV, Kalugina EV, Kryuchkov A.N., Kimelblat V.I. Rheology of polyethers and tube extrusion // Polymer pipes. - 2014. - No. 4. - P. 46-50.

10 Korchagin, V.I. The rheological behavior of prooxidants based on iron stearate / V.I. Korchagin, A.V. Protasov, N.V. Erofeeva // Plastic masses. - 2016. - No. 9-10. - P. 37-42.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Владимир И. Корчагин д. т. н., профессор, зав. кафедрой, кафедра инженерной экологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, kvi-vgta@rambler.ru

Артём В. Протасов к. т. н., доцент, кафедра инженерной экологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, pav-vgta86@mail.ru

Любовь Н. Студеникина к. т. н., доцент, кафедра инженерной экологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, lubov-churkina@yandex.ru

Себастьян Л. Жан аспирант, кафедра инженерной экологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, mimsourir@yandex.ru

Виктория Ю. Кобзарева студент, кафедра инженерной экологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, kobzarevav@yandex.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 15.12.2016

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 01.02.2017

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Vladimir I. Korchagin doctor of technical sciences, professor, head of department, engineering ecology department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, kvi-vgta@rambler.ru

Artem V. Protasov candidate of technical sciences, assistant professor, engineering ecology department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, pav-vgta86@mail.ru

Ljubov' N. Studenikina candidate of technical sciences, assistant professor, engineering ecology department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, lubov-churkina@yandex.ru

Sebast'en L. Zhan graduate student, engineering ecology department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, mimsourir@yandex.ru

Viktorija Ju. Kobzareva student, engineering ecology department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, kobzarevav@yandex.ru

CONTRIBUTION

All authors equally took part in writing the manuscript and are responsible for plagiarism

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 12.15.2016

ACCEPTED 2.1.2017