

Влияние структурных характеристик полиэтилена на выделение газовых смесей при экструзионной переработке

Владимир И. Корчагин	¹	kvi-vgta@rambler.ru
Артем В. Протасов	¹	pav-vgta86@mail.ru
Мария С. Мельнова	¹	marie91@mail.ru
Себастьян Л. Жан	¹	mimsourir@yandex.ru
Вячеслав А. Бобровский	¹	nataniel-jonson@mail.ru

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

Реферат. Изучение термического и механо-термического воздействия в инертной и воздушной среде на выделение газовых образований из полиэтилена высокого давления (ПВД) проводилось на капиллярном реометре Smart RHEO 1000 с программным обеспечением CeastView 5.94.4D, с применением капилляров длиной 5 мм и диаметром 1 мм. Изучение состава газовых образований при деформировании через канал капиллярного вискозиметра полиэтиленов различных марок, отличающихся структурными характеристиками, проводили при скоростях сдвига, близких к производственным в интервале от 50 до 300 с-1 при температурах 160, 190 и 220 °С. Объектами исследования были отечественные термопласты марок: ПВД 10803-020; ПВД 15803020; ЛПВД F-03020-S; ПНД 293-285-Д, отличающиеся структурными характеристиками. Установлено, что газообразованию при экструзионной переработке способствует разветвленность полиэтилена, при этом степень деструкционных процессов повышается с увеличением температуры и зависит от реакционной среды рабочего объема оборудования. Возникающие критические напряжения сдвига в отсутствие окислителей и примесей способствуют механодеструкции, сопровождающейся образованием свободных радикалов, которые рекомбинируются с образованием более разветвленной структуры полимера. В свою очередь, высокая температура способствует деструкции в боковых звеньях полимера с образованием легколетучих продуктов, которые выделяются из реакционного объема. Следует отметить, что газовойделению при термическом воздействии способствует воздушная среда, но в меньшей мере, чем при механотермическом воздействии. Меньшая мера воздействия в инертной среде, по-видимому, связана с ограниченным доступом окислителей к центрам деструкции.

Ключевые слова: полиэтилен, структура, критические напряжения сдвига, деструкция, газообразование

The influence of the structural characteristics of polyethylene on the release of gas mixtures for extrusion processing

Vladimir I. Korchagin	¹	kvi-vgta@rambler.ru
Artem V. Protasov	¹	pav-vgta86@mail.ru
Marija S. Mel'nova	¹	marie91@mail.ru
Sebast'en L. Zhan	¹	mimsourir@yandex.ru
Vjacheslav A. Bobrovskij	¹	nataniel-jonson@mail.ru

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

Summary. The study of thermal and mechano-thermal effects in the inert and air environment on the evolution of gas formations from high pressure polyethylene (LDPE) was carried out on a Smart RHEO 1000 capillary rheometer with the CeastView 5.94.4D software, using capillaries 5 mm in length and 1 mm in diameter. Study of composition Gas formations during the deformation of polyethylenes of different grades through the channel of a capillary viscometer. Which were characterized by structural characteristics, were carried out at shear rates close to production in the range from 50 to 300 s-1 at temperatures of 160, 190 and 220 °C. The objects of the study were domestic thermoplastics of the following brands: LDPE 10803-020; LDPE 15803020; LPVD F-03020-S; HDPE 293-285-D, characterized by structural characteristics. It is established that the gasification during extrusion processing is promoted by the branching of polyethylene, while the degree of destruction processes increases with increasing temperature and depends on the reaction medium of the working volume of the equipment. Emerging critical shear stresses in the absence of oxidants and impurities contribute to mechano-destruction, accompanied by the formation of free radicals, which recombine to form a more branched structure of the polymer. In turn, the high temperature promotes degradation in the side parts of the polymer to form volatile products that are released from the reaction volume. It should be noted that the gassing due to thermal exposure is promoted by the air environment, but to a lesser extent than with mechano-thermal action. A smaller measure of the impact in the inertial medium is apparently associated with a limited access of oxidants to the destruction centers.

Keywords: polyethylene, structure, critical shear stresses, destruction, gas formation

Введение

В процессе переработки полиэтилена происходит изменение молекулярно-массового распределения, при этом в зависимости от условий воздействия при переработке могут доминировать как механодеструкция, так и термодеструкция, а в среде кислорода воздуха отмечаться термоокислительная деструкция. Из источника [1] известно,

что реакции окислительного старения полимеров начинаются при более низких температурах, чем реакции чисто термического гомолитического распада, так полиэтилен в присутствии кислорода начинается разлагаться при температуре 160° С, а в отсутствие кислорода – 290° С.

Известно [2], что при многократной экструзии усиливаются деструктивные процессы,

Для цитирования

Корчагин В.И., Протасов А.В., Мельнова М.С., Жан С.Л., Бобровский В.А. Влияние структурных характеристик полиэтилена на выделение газовых смесей при экструзионной переработке // Вестник ВГУИТ. 2017. Т. 79. № 1. С. 237–241. doi:10.20914/2310-1202-2017-1-237-241

For citation

Korchagin V. I., Protasov A. V., Mel'nova M. S., Zhan S. L., Bobrovskij V. A. The influence of the structural characteristics of polyethylene on the release of gas mixtures for extrusion processing. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2017. Vol. 79. no. 1. pp. 237–241. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2017-1-237-241

которые в конечном итоге способствует накоплению низкомолекулярных фракций, в том числе кислородосодержащих реакционных групп, и как следствие, снижение физико-механических показателей полиэтилена.

Переработка в высокоскоростном оборудовании проводится при высокой температуре и максимальных напряжениях сдвига, которые способствуют деструктивным процессам.

Изучение газовой выделенности из полиолефинов в производственных условиях не позволяет выявить доминирующий фактор газообразования при механо-термической переработке из сложности отбора проб и значительного расхода полимера одной партии для исследований.

Цель работы

Изучение механо-термического воздействия на выделение газовых образований при экструзионной переработке полиэтилена с различными структурными характеристиками.

Снижение негативного воздействия на окружающую среду при экструзионной переработке вторичного полиэтилена и полимерных отходов.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны следующие марки отечественных термопластов: а) ПВД 10803-020; б) ПВД 15803020; в) ЛПВД F-03020-S; г) ПНД 293-285-Д.

Реологические исследования проводились на капиллярном реометре Smart RHEO 1000 с программным обеспечением CeastView 5.94.4D, с применением капилляров длиной 5 мм и диаметром 1 мм.

Изучение состава газовых образований при деформировании через канал капиллярного вискозиметра полиэтиленов различных марок, отличающихся структурными характеристиками, проводили при скоростях сдвига, близких к производственным в интервале от 50 до 300 с⁻¹ при температуре 160; 190 и 220 °С.

Отбор газовых проб осуществляли из герметичного объема на выходе из капиллярного вискозиметра для определения их количественного состава на газовом хроматографе ЛХМ-80.

Результаты и обсуждение

Исследования проводили на образцах полиэтилена различных марок, так как механизм механо-термической деструкции зависит не только от вида воздействия, но и структурных характеристик полимера.

Метод капиллярной вискозиметрии [3] является наиболее удобным для изучения поведения полиолефинов при высоких скоростях сдвига, характерных для экструзионной переработки, в том числе и при высокой температуре.

В источнике [4] показано, что использование метода капиллярной вискозиметрии на приборах с высокой разрешающей способностью позволяет спрогнозировать технологическое поведение, т. е. обеспечить измерение при критических параметрах переработки, сравнимых с условиями реального процесса в широком интервале напряжений сдвига. Следует отметить, что при этом доступен отбор газовых проб при течении полимера через капилляр при критических напряжениях сдвига и высокой температуре.

Реологические характеристики полиолефинов при деформировании через капилляр длиной 5 мм
Table 1.

Rheological characteristics of polyolefins during deformation through a 5 mm capillary

Наименование показателя	Скорость сдвига S_{Rap} [1/s]	Марка полиолефина			
		ПВД 10803-020	ПВД 15803020	ЛПВД F-03020-S	ПНД 293-285-Д
Сила продавливания ForceF [N]	50,0	137,5	129,9	140,0	375,0
	100,0	205,0	199,9	217,4	512,5
	150,0	255,0	257,5	279,9	602,4
	200,0	287,3	294,9	327,5	652,4
	250,0	317,4	329,9	367,4	680,0
	300,0	347,4	360,0	404,9	715,0
Напряжение сдвига S_{Sap} [Pa]	50,0	38900	36750	39600	106100
	100,0	58000	56550	61500	145000
	150,0	72150	72850	79200	170450
	200,0	81300	83450	92650	184600
	250,0	89800	93350	103950	192400
	300,0	98300	101850	114550	202300
Вязкость Vis_{Cap} [Pa·s]	50,0	778,00	735,00	792,00	2122,00
	100,0	580,00	565,50	615,00	1450,00
	150,0	481,00	485,67	528,00	1136,33
	200,0	406,50	417,25	463,25	923,00
	250,0	359,20	373,40	415,80	769,60
	300,0	327,67	339,50	381,83	674,33

Из таблицы 1 видно, что максимальные напряжения сдвига в полном диапазоне скоростей наблюдается у ПНД 293-285-Д. Испытания с применением капилляра длиной 5 мм позволили получить при скорости сдвига 300 с^{-1} следующее: значения показателя напряжения сдвига у ПВД 15803020 на 5% ниже по сравнению с аналогичной пленочной маркой ПВД 10803-020, и на 65% по сравнению с ПНД 293-285-Д эффективной вязкости в зависимости от скорости сдвига подтверждает, что полимер ПНД 293-285 в процессе деформирования оказывает наибольшее сопротивление механическому воздействию из-за высокой молекулярной массы и степени кристалличности.

Наименьший показатель эффективной вязкости отмечается при скорости сдвига 300 с^{-1} для полиэтилена марок ПВД 10803-020 и ПВД 15803020 соответственно 327,67 и 339,50 Па·с, а при скорости сдвига $50,0 \text{ с}^{-1}$ для полимера ПВД 15803020 отмечается более низкие значения показателя, в свою очередь при скорости сдвига 150 с^{-1} они имеют близкие значения показателей, что указывает на незначительные различия в структурных характеристиках полиэтилена марки ПВД.

Однако, наибольшее газовыделение (таблица 2) отмечается при деформировании полиэтилена марок ПВД 10803-020 и ПВД 15803020, которые обладают разветвленной структурой полимера.

Таблица 2.

Количественный состав газообразований в зависимости от механо-термического воздействия при температуре $190 \text{ }^\circ\text{C}$ на полиэтилен с различными структурными характеристиками

Table 2.

The quantitative composition of gasses, depending on the mechanical-thermal effect at a temperature of $190 \text{ }^\circ\text{C}$ on polyethylene with different structural characteristics

Марка полимера	Напряжение сдвига, кПа	Содержание газовых компонентов в пробе, мг/м ³
ПВД 10803-020	38,90	8,3 ÷ 9,3
	72,15	8,5 ÷ 9,5
	98,30	8,5 ÷ 9,5
ПВД 15803020	36,75	8,1 ÷ 9,1
	72,85	8,4 ÷ 9,4
	101,85	8,6 ÷ 9,6
ЛПВД F-03020-S	39,60	1,8 ÷ 2,3
	79,20	1,9 ÷ 2,4
	114,55	2,1 ÷ 2,6
ПЭНД 293-285-Д	106100	2,5 ÷ 3,0
	170450	2,7 ÷ 3,2
	202300	2,8 ÷ 3,3

Анализ данных представленных в таблице 2 показывает, что наименьшие значения газовых компонентов в пробах наблюдается при деформировании через капилляр длиной 5 мм и диаметром 1 мм полиэтилена марки ЛПВД F-03020-S, который обладает линейной структурой и молекулярной массой сравнимой с полиэтиленом марок ПВД 10803-020 и ПВД 15803020. Для полиэтилена марки ПЭНД 293-285-Д, для которого характерна высокая молекулярная масса и степень кристалличности, отмечается несколько большее содержание газовых компонентов в пробе.

В процессе механо-термического воздействия на полиэтилен при температуре $190 \text{ }^\circ\text{C}$ лимитирующим фактором газообразования является степень разветвленности полимера, при этом напряжения сдвига, возникающие при деформировании полиэтилена, оказывают незначительное влияние на газообразование.

Известно [5], что возникающие критические напряжения сдвига в отсутствие окислителей и примесей способствуют механодеструкции, сопровождающейся образованием свободных радикалов,

которые рекомбинируются с образованием более разветвленной структуры полимера. В свою очередь, высокая температура способствует деструкции в боковых звеньях полимера с образованием легколетучих продуктов, которые выделяются из реакционного объема.

Из представленных данных в таблице 3 видно, что на газообразование при переработке оказывает сильное влияние структурные характеристики полиэтилена, в частности, наличие боковых заместителей и разветвленность цепей при термическом воздействии в инерционной среде и на воздухе. Следует отметить, что газовыделению при термическом воздействии способствует воздушная среда, но в меньшей мере, чем при механо-термическом воздействии. Меньшая мера воздействия в инерционной среде, по-видимому, связана с ограниченным доступом окислителей к центрам деструкции, так как в источнике [6] отмечено, что микротрещины способствуют проникновению окислителей, в результате повышается объем газовой смеси.

Количественный состав газообразований в зависимости от термического воздействия на полиэтилен в инертной среде и на воздухе

Table 3.

The quantitative composition of gasses depending on the thermal action on polyethylene in an inert medium and in air

Марка полимера	Температура, °С	Содержание газовых компонентов в пробе, мг/м ³	
		инертная среда	воздух
ПВД 10803-020	160	1,4 ÷ 2,4	3,3 ÷ 4,3
	190	2,5 ÷ 3,5	7,9 ÷ 8,9
	220	9,1 ÷ 10,1	18,5 ÷ 19,5
ЛПВД F-03020-S	160	0,1 ÷ 0,6	0,3 ÷ 0,8
	190	0,3 ÷ 0,8	0,4 ÷ 0,9
	220	1,1 ÷ 1,6	1,1 ÷ 1,6

Примечание* Образец выдерживали в камере реометра в течении 20 минут аналогично испытаниям механо-термического воздействия (Перевод)

Заключение

Газообразованию при экструзионной переработке способствует разветвленность полиэтилена, при этом степень деструкционных процессов повышается с увеличением температуры и зависит от реакционной среды рабочего объема оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Технология полимерных материалов / под ред. В.К. Крыжановского – СПб. : Профессия. 2008. – 544 с.
- 2 Аббасов А.М., Билалов Я.М., Аббасова Л.М. Исследование влияния экструзионной переработки полиэтиленов на их молекулярно-массовые и физико-механические характеристики // Пластические массы. – 2010. – № 8. – С. 59 – 62.
- 3 Останов У.Ю. Изучение методом ДТА и ТГА термостабильности ПЭ, стабилизированного производными госсипола/У.Ю. Останов, Х.С. Бекназаров, А.Т. Джалилов // Пластические массы. – 2010. – № 8. – С. 27.
- 4 Denisov E.T., Afanasiev J.B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology // Taylor and Francis, Boca Ration. – 2005. – 981 pp.
- 5 Chenqzhi Chuai, A Study on Melt Grafting of Maleic Anhydride Onto Low-Density Polyethylene and Its Blend with Polyamide 6 / Chenqzhi Chuai, Mahmood Iqbal, Shixiong Tian // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2010. Vol. 48. P. 267-275.
- 6 Mahmood Iqbal. Modification of Low-Density Polyethylene by Graft Mahmood Iqbal, Chengzhi Chuai, Yan Huang, Chinqhao Che // Journal of Applied Polymer Science. 2010. Vol. 116. P. 1558-1565.
- 7 Шрамм, Г. Основы практической реологии и реометрии: перевод с английского кандидата хим. наук И.А. Лавыгина. – М.: Колос. – 2003. – С. 156–158.
- 8 Корчагин В.И., Протасов А.В., Ерофеева Н.В. Реологическое поведение прооксидантов на основе стеарата железа // Пластические массы, 2016, № 9–10, с. 37–42.
- 9 Корчагин В.И. Критические параметры деформирования высоко-наполненных каучуков при течении в канале круглого сечения // Каучук и резина. – 2004. – № 6. – С. 4–6.
- 10 Вторичная переработка пластмасс/ пер. с англ. Под ред. Г.Е. Заикова – СПб. : Профессия. 2007. – 400 с.

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 год» по соглашению о предоставлении субсидии № 14.577.21.0205 от 27 октября 2015 г. Уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0205.

REFERENCES

- 1 Technology of polymer materials / Ed. VC. Kryzhanovsky - St. Petersburg. : Profession. 2008. - 544 p.
- 2 Abbasov AM, Bilalov Ya.M., Abbasova LM Investigation of the effect of extrusion processing of polyethylenes on their molecular-mass and physicomachanical characteristics // Plastic masses. - 2010. - No. 8. - P. 59 - 62.
- 3 Stop U.Yu. Study of the thermal stability of PE stabilized with gossypol derivatives by the DTA and TGA method. Stop, H.S. Beknazarov, A.T. Jalilov // Plastic masses. - 2010. - No. 8. - p. 27.
- 4 Denisov E.T., Afanasiev J.B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology // Taylor and Francis, Boca Ration. - 2005. - 981 pp.
- 5 Chenqzhi Chuai, A Study on Melt Grafting of Maleic Anhydride Onto Low-Density Polyethylene and Its Blend with Polyamide 6 / Chenqzhi Chuai, Mahmood Iqbal, Shixiong Tian // Journal of Polymer Science
- 6 Mahmood Iqbal. Modification of Low-Density Polyethylene by Graft Mahmood Iqbal, Chengzhi Chuai, Yan Huang, Chinqhao Che // Journal of Applied Polymer Science. 2010. Vol. 116. P. 1558-1565.
- 7 Schramm, G. Fundamentals of practical rheology and rheometry: translation from the English candidate of chem. I.A. Lavygina. - Moscow: Kolos. - 2003. - P. 156-158.
- 8 Korchagin VI, Protasov AV, Erofeeva NV The rheological behavior of prooxidants based on iron stearate // Plastic masses, 2016, No. 9-10, p. 37-42.
- 9 Korchagin V.I. Critical parameters of deformation of high-filled rubbers during flow in a circular duct // Rubber and rubber. - 2004. - No. 6. - P. 4-6.
- 10 Recycling of plastics / lane. With the English. Ed. G.E. Zaikov - St. Petersburg. : Profession. 2007. - 400 p..

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Артем 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

Мария С. Мельнова аспирант, кафедра инженерной экологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, marie91@mail.ru

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

Вячеслав А. Бобровский студент, кафедра инженерной экологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, nataniel-jonson@mail.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 08.11.2016

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

Marija S. Mel'nova graduate student, engineering ecology department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, marie91@mail.ru

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

Vjacheslav A. Bobrovskij student, engineering ecology department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, nataniel-jonson@mail.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 11.8.2016

ACCEPTED 2.1.2017